



**HAL**  
open science

# Perles liquides dans une matrice solide : rhéologie et adhésion d'émulsions solides

Elina Gilbert

► **To cite this version:**

Elina Gilbert. Perles liquides dans une matrice solide : rhéologie et adhésion d'émulsions solides. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP178 . tel-04459885

**HAL Id: tel-04459885**

**<https://theses.hal.science/tel-04459885>**

Submitted on 15 Feb 2024

**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.

Perles liquides dans une matrice solide :  
Rhéologie et adhésion d'émulsions  
solides

*Liquid beads in a solid matrix :  
Rheology and adhesion of solid emulsions*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 564, Physique en Île de France EDPIF  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Christophe POULARD**, professeur des universités, et la co-direction de **Anniina SALONEN**, maître de conférences

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 12 Décembre 2023, par**

**Elina GILBERT**

**Composition du jury**

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Catherine BARENTIN</b> Professeure des universités, Université Claude-Bernard Lyon 1	Présidente
<b>Guillaume OVARLEZ</b> Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Rapporteur & Examineur
<b>Laurence RAMOS</b> Directrice de recherche, Université de Montpellier	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Anke LINDNER</b> Professeure des universités, ESPCI-Paris   PSL	Examinatrice
<b>Marco RAMAIOLI</b> Directeur de recherche, INRAE Paris-Saclay	Examineur



**Titre :** Perles liquides dans une matrice solide : Rhéologie et adhésion d'émulsions solides

**Mots clés :** Viscoélasticité, émulsion, rhéologie, matière molle, adhésion

**Résumé :** Les émulsions solides, c'est-à-dire les systèmes constitués d'une dispersion de gouttelettes liquides encapsulées dans une phase continue solide, ont de multiples applications dans différents domaines de la physique. L'objectif de ce travail de thèse est d'éclairer leur comportement mécanique par des études en rhéologie oscillatoire, qui permettent de prendre en compte à la fois la réponse élastique et les effets dissipatifs du système.

Dans un premier temps, nous détaillons comment générer des émulsions solides composées de deux matériaux « modèles », un élastomère de silicone, liquide lors de la génération puis réticulé, et le polyéthylène glycol (PEG), qui est un polymère liquide à température ambiante, à comportement newtonien. Nous comparons deux grandes méthodes : la microfluidique et la rupture sous cisaillement. La microfluidique nous permet de générer des émulsions de taille de goutte contrôlée, mais à fraction volumique fixée. La rupture sous cisaillement en revanche nous permet de générer des émulsions à fraction volumique contrôlée, mais on observe distribution de taille de gouttes larges, ainsi que les indices d'une inversion de phase pour les fractions volumiques  $\Phi \geq 0,6$ .

Une fois les émulsions générées, on peut étudier leur rhéologie. Les échantillons sont caractérisés en balayage en fréquences, en configuration plan-plan, pour différentes fractions volumiques. On montre l'importance du nombre élastocapillaire  $Ca_E$ , qui compare l'élasticité de la phase continue à la pression capillaire dans les gouttes, en faisant varier l'élasticité de la phase continue ou la taille des gouttes. On montre que lorsque  $Ca_E \approx 1$ , le module de stockage  $G'$ , qui caractérise l'élasticité du matériau, et

le module de perte  $G''$ , qui caractérise les dissipations, évoluent de manière décorrélée lorsque la fraction volumique augmente : le module de stockage reste constant pour  $\Phi \leq 0,4$  et le module de perte augmente. On étudie en détail la viscoélasticité du matériau, en utilisant des modèles de rhéologie fractionnaire inspirés du modèle linéaire de Kelvin-Voigt. Pour toutes les émulsions solides on observe un comportement à deux asymptotes en loi de puissance, une asymptote d'exposant 0,4 à haute fréquence en  $G''$  associée à la viscoélasticité de la phase continue, et une asymptote d'exposant inférieur à 0,1 présente en  $G'$  et  $G''$  à basses fréquences, associée à l'inclusion de gouttelettes. Cet exposant faible témoigne de l'importance des effets capillaires causés par la présence de gouttes dans le composite. Enfin, on a tenté de superposer les résultats en fraction volumique en une courbe maîtresse.

Dans un dernier temps, on cherche à voir si l'inclusion de dissipations visqueuses dans un matériau viscoélastique influence ses propriétés adhésives. On mesure l'énergie d'adhésion de différentes émulsions solides par des tests de compression-traction avec une sonde plane et une sonde sphérique. On montre que la fraction volumique a peu d'influence sur le caractère adhésif des émulsions solides. La taille des gouttelettes, elle, semble avoir une forte influence, avec un maximum d'adhésion pour des gouttes de rayon moyen proche de 1 mm. Cette étude permet de mieux comprendre les mécanismes de dissipation visqueuse due à la présence des gouttes dans la matrice élastomère. Une meilleure compréhension de ces systèmes peut permettre de développer des matériaux avec des propriétés adhésives et rhéologiques spécifiques.

---

**Title :** Liquid beads in a solid matrix : Rheology and adhesion of solid emulsions

**Keywords :** Viscoelasticity, emulsion, rheology, Soft Matter, adhesion

**Abstract:** Solid emulsions, *i.e.*, systems consisting in liquid droplets dispersed in a solid continuous phase, have various applications in many fields of physics. The aim of this work is to learn more about their mechanical behavior through oscillatory rheology characterization. This characterization allows for the simultaneous study of the elastic response and the dissipative effects in the material.

We first describe how to generate solid emulsions made with two model materials : a silicone elastomer that is liquid during the generation then crosslinked, and polyethylene glycol (PEG), which is a Newtonian liquid polymer at room temperature. We compare two generation methods, microfluidics and breakup under shear. Microfluidics allow to generate emulsion with a controlled droplet size, but at a fixed volume fraction. On the other hand, breakup under shear allows to generate emulsions with a well-controlled volume fraction. However, the distribution of droplet sizes is large, and the start of a phase inversion for volume fractions higher than 0.6 can be observed.

Once the emulsions are generated, their rheology can be studied. We characterize the samples at different volume fractions with frequency sweeps in a double plate configuration. We show the importance of the elastocapillary number  $Ca_{E\ell}$ , which compares the effects of continuous phase elasticity to drop capillarity, by changing either the elastic response on the continuous phase or the droplet size. We observe that when  $Ca_{E\ell} \approx 1$ , the storage modulus  $G'$ , corresponding to the elastic response, and the loss

modulus  $G''$ , characterizing the dissipations, show a decoupled behavior when the volume fraction increases. Indeed, the storage modulus is constant for  $\Phi \leq 0.4$  whereas the loss modulus increases. We study in depths the viscoelastic behavior of our solid emulsions, using fractional rheology models inspired by the linear Kelvin-Voigt model. For all of our samples, we observe two asymptotic power-law behaviors. At high frequencies in  $G''$  we observe a power-law of exponent 0.4, which is associated to the viscoelastic behavior of the continuous phase. In  $G'$  and at low frequencies in  $G''$ , we observe a power-law with an exponent lower than 0.1, due to the inclusion of droplets. This low exponent hints at the importance of capillary effects due to the droplets in the response of the composite. Finally, we try to build a master-curve out of the moduli.

Finally, we study the influence of included viscous dissipations in a viscoelastic solid on its adhesive properties. We measure the adhesive energy of different solid emulsions through compression-traction tensile tests, using both a flat probe and a spherical one. We show that the volume fraction seems to have little influence over the adhesive energy compared to the droplet radius. We confirm previous findings of a maximum of adhesion energy for a droplet radius of about 1 mm. This work sheds light on the mechanisms by which viscous droplets introduce dissipation in an elastomeric matrix. Understanding the complex viscoelastic behavior of such systems can allow us to design materials with specific adhesive and rheological properties.

---

## Remerciements

Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans l'aide et les discussions avec un grand nombre de personnes que je voudrais prendre le temps de remercier ici.

Premièrement, je voudrais remercier mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci à mes rapporteurs, Guillaume Ovarlez et Laurence Ramos d'avoir pris le temps de lire en détail mon long manuscrit à la structure un peu originale. Merci à Catherine Barentin d'avoir présidé le jury, à Marco Ramaioli et Anke Lindner pour leur intérêt pour mes travaux, et merci à Emanuela Del Gado d'avoir accepté un peu au dernier moment d'être membre invité. Les discussions avec vous furent passionnantes, et nous donnent matière à réfléchir, pour, comme l'a bien dit Christophe, au moins trois autres thèses !

Ce sujet dont on pensait que la génération serait rapide et l'étude en rhéologie linéaire facile s'est avéré bien plus touffu et complexe que l'on aurait pu croire. Merci à Anniina et Christophe pour leur encadrement et leur soutien face à toutes les difficultés que j'ai eues, aussi bien expérimentales que de compréhension. À chaque réunion, on passait facilement une demie journée à discuter des tenants et aboutissants des comportements que j'observais, et à chaque fois en sortant de la salle de réunion j'avais l'impression que mes expériences, qui me semblaient pourtant souvent lourdingues, amenaient de la compréhension sur ce sujet finalement difficile, et j'étais à nouveau motivée pour m'y remettre.

Merci également à François Lequeux et Giuseppe Foffi, les membres de mon comité de suivi, pour leur intérêt marqué, et leur soutien. En tout particulier merci François de m'avoir, avant même le début de ma thèse, alors que je candidatais aussi à une bourse avec toi, orientée au niveau bibliographie sur le modèle de Palierne ! Merci aussi à Oscar Lopez Pamies et Emanuela Del Gado, avec qui on a eu des discussions hyper intéressantes qui ont fait progresser notre compréhension sur la théorie du matériau, Oscar pour l'importance du nombre élastocapillaire, et Emanuela sur les méthodes de superposition des courbes.

Merci à Sandrine Mariot et Laura Wallon, pour leur aide sur différentes expériences, qui ont abouti ou non. Merci aussi pour les gâteaux et les potins !

Un grand merci à Vincent Klein, qui juste avant sa retraite, a prolongé la durée de vie de notre ancienne machine de traction de deux mois. Sans toi mon dernier chapitre, qui est très court en l'état, n'existerait même pas.

En parlant de déboires expérimentaux, je voudrais remercier Christophe Manquest et Jonathan Laliou, dont j'ai un peu gêné les expériences en été 2021 en squattant leur rhéomètre comme aucun des deux nôtres ne marchaient, puis Thomas Bizien et Aurélien Thureau quand je me suis à nouveau trouvée sans pouvoir faire mon expérience principale en juin 2022.

---

La thèse est un moment intense, qui peut être particulièrement difficile, d'autant plus lorsque l'on passe trois à quatre mois sans pouvoir faire sa manip principale, et encore plus quand les partenaires et fournisseurs ne font pas leur travail. Je pense à ce géant des outils scientifiques qui nous a envoyé un sonicateur déjà cassé et inutilisable, et qui a commencé par demander si on était sûrs de savoir s'en servir, et qui a mis sept mois au total à réparer un bain thermostaté sous garantie car il a été oublié dans un entrepôt, ou à cet autre fournisseur qui a livré un outil essentiel à la mauvaise adresse sans nous le dire, et en confirmant juste la livraison. Heureusement, dans ces moments on n'est jamais seul.

Je voudrais commencer par remercier ma famille qui tout au long des études, pendant la recherche de financements en confinement où ma santé a diminué très vite, tout au long des hauts et des bas de la thèse m'a soutenue. Maman, peut-être que tu as raison et que je suis la meilleure ; Papa, heureusement que tu étais là pour râler sur la vie politique mais aussi la vie de tous les jours avec moi. Dri et Ga, je suis si fière de vous, merci d'être venus à ma soutenance !

Un autre groupe important à remercier : l'équipe MMOI ! Je ne pense pas que j'aurais pu choisir une meilleure équipe pour faire ma thèse. Merci à tous d'avoir été présents et sympas tout du long, pour les pauses cafés avec excès de chocolats, pour les discussions passionnées aussi bien sur la politique de la recherche que sur les spécialités culinaires de différentes régions. Fred, merci pour les covoiturages et les discussions sur la médiation scientifique. Manue, merci pour les covoiturages aux quelques AG où j'ai participé, à l'enthousiasme pour la médiation scientifique aussi, et pour ta bonne humeur constante. François, merci pour le maintien de l'intranet de l'équipe, tes suggestions pour la tâche info, et ton super cours de Python. Merci aux mamies, Dominique et Liliane, à qui j'ai finalement peu parlé de science, mais qui m'ont raconté un tas d'histoires sur la communauté matière molle, la recherche à l'époque de PGG, et pour les bons plans de visite en montagne. Merci à tous les non permanents également, la plus grosse part de l'équipe finalement. Merci à Manon, qui prenait soin à ce que je me sente bien incluse malgré mon sujet très à part, pendant les trois derniers mois de sa thèse, ça m'a fait bien plaisir de te revoir à Séville ! Marina, Julian, Marie, Chiara, merci d'avoir été là avant nous, d'avoir les bonnes astuces pour faire marcher les machines, d'avoir instauré les pauses de l'après-midi... Merci Aymeric, pour les mauvais jeux de mots, et pour nous montrer que même si on ne tenait pas ce n'était pas grave, j'espère que tu es toujours aussi épanoui de ta réorientation. Merci à la team CESFO d'avoir été là presque tous les midis et de rendre les repas funs et intéressants. Merci Alice, Alice, Théophile et Marion, pour la bonne ambiance, pour me supporter quand je rage sur les manips qui ne marchent pas ou les gens qui ne me répondent pas, merci pour les verres le soir aussi ! Victor et Salomé, la relève, on ne s'est pas vus très longtemps mais j'ai confiance que l'équipe soit toujours aussi conviviale grâce à vous. Enfin mes trois co-thésards, Suzanne, Alexis et Tiago, c'était un vrai plaisir de passer ces trois ans et trois mois avec vous, on a passé des bons moments en conf comme au labo, et je suis aussi super fière de vos projets, j'espère qu'on se retrouvera dans les futures conférences ou autour d'un verre à l'occasion ! Merci à tous d'avoir été si enthousiastes pour mes gâteaux à chaque fois. Merci les non permanents non MMOI aussi avec qui je me suis liée d'amitié, Malar, Rahul, Renata, Jaime I sure hope we will stay in contact you guys ! There's many good places to eat in Paris I can show you if you ever needed an incentive :) Antoine, Gauthier, Aurélien, tenez-moi au courant de ce que vous faites, ça me ferait plaisir d'assister à vos soutenances et d'avoir des nouvelles !

Merci à mon autre équipe, celle de la Cité, pour cette expérience fantastique de médiation scientifique pendant trois ans, malgré les soucis de contrat, les inondations et les maladies. Nadège, Laetitia, Olivier, Nico, Marc, JB, Isa, Geoffrey, Marion et tous les autres que j'oublie, vous avez été là tout du long aussi, à me montrer comment rentrer dans le jeu des spectateurs pour les captiver,

à me dire de prendre plus de vacances, à m'encourager à monter mes propres médiations, à me permettre d'avoir un bagage super important sur comment découper un problème scientifique en plus petits problèmes accessibles aux profanes. C'était vraiment génial et j'espère avoir la chance à l'avenir de retravailler avec vous. Merci aux autres copains doctorants et doctorantes de la Cité, trop nombreux pour tous les nommer, c'était trop cool de jouer avec de l'azote liquide ou de faire des tours de maths avec vous.

Et enfin, il y a les autres, les amis faits avant ou pendant la thèse, dont l'amitié me permet aussi d'avancer tous les jours. Théo, merci d'avoir été mon coloc au top pendant cinq? six? ans maintenant, d'accepter mes lubies avec un calme olympien et d'être devenu plus ou moins mon troisième frère. Les Moches, de manière générale, Michella, Arnaud, Gab, Caroff, Lenave, Alice, Tanguy, Maëlle, Miguel, Po, Bibi, Clément, Pierre, Camille, Maxime, Louis, Greg, Nico, Sylvain, ce titre vous va si mal, vous êtes des gens formidables et je suis très fière d'être votre amie. Il va y avoir doublon, mais mes équipes de jeu de rôle, mes joueurs de Monster of the Week qui m'ont offert une magnifique première expérience de MJ, et mon équipe de la Malédiction de Strahd, qui m'a permis de ne pas virer chaotique mauvais dans la vraie vie. Merci Caroline pour ton soutien et ta sévérité quand il faut qu'on prenne soin de soi, ça me fait plaisir que tu appliques aussi tes propres conseils. Merci Caro pour ton amitié toute nouvelle après l'école d'été, et d'avoir été avec moi pour mal parler d'Indianapolis, j'ai hâte de t'applaudir à ta soutenance. Merci Emma de m'envoyer régulièrement des photos de l'Aveyron et de la famille royale, on va finir par réussir à se voir!! Merci Noah de me hyper régulièrement et pour toutes les connaissances en ciné que j'absorbe grâce à toi. Merci Eli d'être aussi cool, et pour ton accueil à Nice, et de me hyper aussi. Merci à tout l'orchestre Tangram, que j'ai pu rejoindre pendant ma dernière année, après une demie décennie à désespérément chercher où jouer de la musique sans avoir à passer d'audition, vous êtes les plus beaux et les plus forts. Merci Jérém et Loïs d'être mes meilleurs amis, je vous aime. Merci à tous ceux que j'oublie, mais qui étaient là d'une manière ou d'une autre pour me rendre la vie plus facile et plus belle pendant ces trois ans et trois mois.

J'ai hâte de voir la suite.

Bonne lecture!



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Lexique</b>	<b>5</b>
<b>I Génération d'émulsions solides</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Émulsions : phases et stabilisation</b>	<b>11</b>
1.1 Paramètres fondamentaux des émulsions . . . . .	11
1.1.1 Écoulements liquides . . . . .	11
1.1.2 Interfaces liquides . . . . .	13
1.1.3 Stabilisation des émulsions et des mélanges de polymères . . . . .	15
1.2 Choix des différentes phases pour les émulsions solides . . . . .	19
1.2.1 Phase continue : élastomère de silicone . . . . .	19
1.2.2 Phase dispersée : polyéthylène glycol . . . . .	20
1.2.3 Agents stabilisants . . . . .	21
1.3 Conclusion . . . . .	23
<b>2 Génération</b>	<b>25</b>
2.1 Montages de micro et millifluidique . . . . .	25
2.1.1 État de l'art . . . . .	26
2.1.2 Résultats expérimentaux . . . . .	30
2.2 Génération par cisaillement . . . . .	38
2.2.1 Éléments de théorie . . . . .	38
2.2.2 Résultats expérimentaux . . . . .	42
2.3 Conclusion . . . . .	48
<b>II Rhéologie des systèmes dispersés complexes</b>	<b>49</b>
<b>Introduction de la partie 2</b>	<b>51</b>
<b>3 Éléments de théorie de rhéologie des matériaux complexes</b>	<b>53</b>
3.1 Bases de rhéologie . . . . .	53
3.1.1 Élasticité, viscosité . . . . .	53
3.1.2 Viscoélasticité . . . . .	56
3.2 Modéliser des matériaux de rhéologie complexe . . . . .	65
3.2.1 Modèle du solide linéaire standard . . . . .	65
3.2.2 Modèles viscoélastiques à $n$ temps caractéristiques . . . . .	67
3.2.3 Modèles fractionnaires . . . . .	68
3.2.4 Modèles de mélange pour les systèmes dispersés . . . . .	72

3.2.5	Vers l'analyse expérimentale . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Rhéologie des émulsions solides</b>	<b>83</b>
4.1	Montage de rhéométrie . . . . .	83
4.2	Choix du système . . . . .	85
4.2.1	Phase continue : mélanges de Sylgard . . . . .	85
4.2.2	Phase dispersée : polyéthylène glycol avec transition de phase . . . . .	89
4.2.3	Variations dues aux agents stabilisants . . . . .	90
4.2.4	Comparaison à une émulsion générée par microfluidique . . . . .	91
4.3	Réponse rhéologique des émulsions solides . . . . .	93
4.3.1	Émulsions solides contenant des inclusions liquides . . . . .	94
4.3.2	Transition de phase dans les émulsions solides . . . . .	97
4.4	Comprendre les émulsions solides : quels modèles? . . . . .	102
4.4.1	Inclusions liquides : modèles de Palierno et de Ghosh . . . . .	102
4.4.2	Inclusions liquides : rhéologie linéaire . . . . .	105
4.4.3	Inclusions liquides : rhéologie fractionnaire . . . . .	106
4.4.4	Inclusions gelées : modèles de Palierno et de Ghosh . . . . .	116
4.4.5	Inclusions gelées : expériences et comparaison au modèle de Krieger-Dougherty . . . . .	116
4.4.6	Inclusions gelées : Kelvin-Voigt fractionnaire . . . . .	118
4.5	Conclusion . . . . .	119
<b>III</b>	<b>Adhésion des émulsions solides</b>	<b>121</b>
	<b>Introduction de la partie 3</b>	<b>123</b>
<b>5</b>	<b>Éléments de théorie des tests d'adhésion</b>	<b>125</b>
5.1	Travail thermodynamique d'adhésion . . . . .	125
5.2	LFEM - Mécanique de fracture élastique et linéaire . . . . .	126
5.3	Dissipations volumiques : adhésion viscoélastique . . . . .	126
5.3.1	Lien entre rhéologie et adhésion des matériaux viscoélastiques . . . . .	126
5.3.2	Tests de caractérisation de l'adhésion . . . . .	128
<b>6</b>	<b>Résultats expérimentaux autour de l'adhésion</b>	<b>135</b>
6.1	Prologue : tests de traction uniaxiale sur le PDMS . . . . .	135
6.2	Adhésion des émulsions solides . . . . .	137
6.2.1	Analyse des courbes contrainte-déformation . . . . .	137
6.2.2	Énergie d'adhésion à température ambiante . . . . .	139
6.2.3	Variation d'adhésion avec la température . . . . .	141
6.2.4	Comparaison des différentes expériences . . . . .	146
6.3	Conclusion . . . . .	147
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>149</b>
	<b>Annexes</b>	<b>167</b>
<b>A</b>	<b>Évolution fréquentielles des modules complexes pour toutes les fractions volumiques</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Caractérisation et rhéologie de tous les échantillons générés en microfluidique</b>	<b>173</b>

<b>C</b>	<b>Méthode d'ajustement des modules de rhéologie</b>	<b>177</b>
<b>D</b>	<b>Valeurs d'ajustement des modèles de rhéologie fractionnaire</b>	<b>181</b>
<b>E</b>	<b>Contact sphérique entre des objets élastiques : le contact de Hertz</b>	<b>185</b>



## Introduction Générale

Les systèmes dispersés, composés d'une phase dispersée (les inclusions) dans une phase continue (la matrice), sont omniprésents dans les matériaux complexes. Suivant l'état de condensation de chacune des phases, on peut les classer dans une des six grandes catégories représentées sur la figure 1.

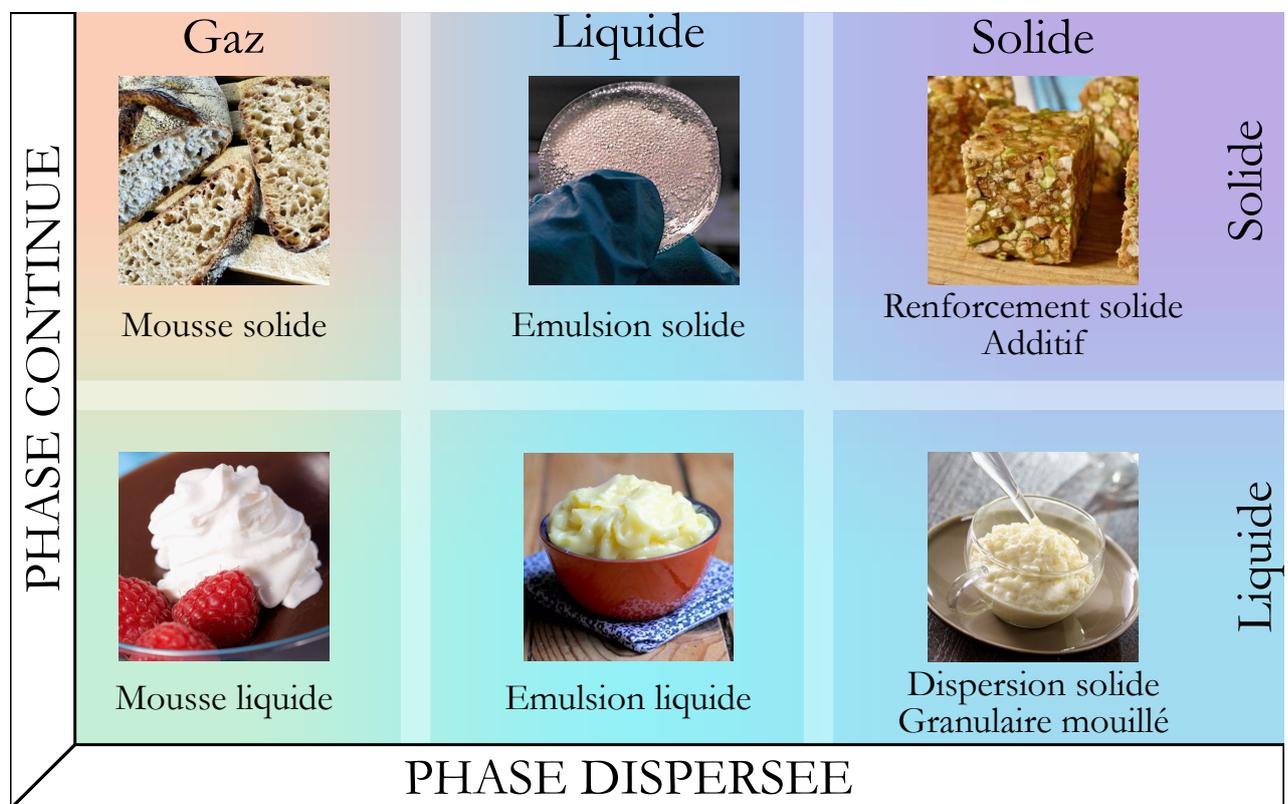


Figure 1 - Représentations de différents systèmes dispersés suivant l'état de chacune des deux phases.

De part leur très grande adaptabilité grâce aux propriétés physico-chimiques des deux phases, mais également de la forme des inclusions, de leur distribution au sein de la matrice et des interactions qu'elles ont entre elles et avec la matrice, les systèmes dispersés ont un très large éventail d'utilisations dans des domaines très variés. On les trouve partout dans le domaine alimentaire, comme on peut le voir sur la figure, avec des propriétés mécaniques spécifiques donnant une grande variété de textures, de comportements à la cuisson, *etc*, mais les systèmes dispersés présentent des propriétés diverses au-delà de leur application en cuisine.

On retrouve par exemple beaucoup de mousses solides dans le domaine du bâtiment et de la construction, car leur résistance mécanique, leur légèreté et leur faible coût sont des avantages majeurs. Les mousses de ciment en particulier sont un grand sujet de recherche, du fait de leurs propriétés supplémentaires d'absorption sonore et de conductivité thermique qui les rendent par-

ticulièrement attractives pour construire des structures isolantes solides [1-5]. Leur structure cellulaire est également intéressante dans les procédés de filtration et de stockage [6].

Les mousses et les émulsions liquides sont particulièrement présentes dans tous les matériaux pâteux : dans l'agro-alimentaire bien sûr, mais aussi beaucoup dans les cosmétiques. En effet, le contrôle de leur structure et de leur stabilité permet de faire émerger des comportements avec une rigidité apparente et un écoulement contrôlé. Le choix de leur structure microscopique permet un contrôle précis de leur texture [7-9], et un meilleur contrôle des produits en contact avec la peau, ce qui est très recherché dans les crèmes et les gels, pour éviter entre autres les irritations [10-13]. On peut d'ailleurs noter que générer des mousses à partir d'émulsions permet encore plus de possibilités de contrôle de la stabilité et de la texture du liquide obtenu [14].

Les suspensions solides et les milieux granulaires sont beaucoup étudiés pour comprendre les flots de lave et les effondrements de terrain [15], ou encore le comportement de grains dans des silos avec le célèbre effet Janssen [16], qui explique le fait que la pression au fond d'un silo soit moindre que la pression due au poids de l'ensemble des grains, à cause des forces exercées sur les murs. Dans un domaine similaire, les milieux granulaires et les suspensions solides sont également utilisés pour modéliser les mouvements géologiques avec précision [17, 18].

Les matériaux renforcés sont extrêmement présents dans les matériaux techniques et de construction, typiquement dans l'asphalte, où leur rhéologie particulière offre à la fois une bonne résistance mécanique et une adhérence satisfaisante aux pneus [19]. Une des principales caractéristiques des renforcements solides est d'ailleurs d'augmenter la résistance à la fatigue et la rigidité des matériaux comme les gommes caoutchoucs [20]. On les retrouve également dans le domaine médical, dans les gélules qui sont des coprécipités de principes actifs et d'excipients [21, 22], ce qui permet une meilleure assimilation des principes actifs, et une conservation plus aisée pour les produits non solubles dans l'eau.

Au cours de la dernière décennie, les émulsions solides ont également attiré l'attention du fait de la variété d'utilisations que l'on peut leur trouver. On trouve ainsi des matériaux très proches des émulsions solides dans la recherche sur le remplacement d'os, pour imiter leur microstructure spongieuse [23]. Dans le domaine de l'agronomie, on trouve des émulsions gélifiées dans de nombreux produits laitiers, et elles sont donc étudiées pour travailler leur texture [24]. Deux revues récentes, par Style *et al.*, et Sheng *et al.*, présentent de nombreuses autres applications des émulsions solides, notamment en utilisant un métal pour les inclusions liquides [25, 26]. Dans ce cas, des composites avec une forte résistance mécanique, et des propriétés intéressantes de conduction électrique et/ou thermique, peuvent être obtenues.

Ces emplois extrêmement variés ne laissent pas présupposer des comportements mécaniques similaires, et pourtant, les ressemblances en structures conduisent bien à des rhéologies comparables dans les bonnes conditions [27, 28]. Cependant, nous n'avons trouvé aucune étude s'intéressant à la fois à la réponse élastique et aux dissipations visqueuses des systèmes dispersés, et en particulier des émulsions solides. Suivant l'état solide ou liquide de la phase continue, les auteurs vont choisir d'étudier plutôt le module de Young ou de stockage, ou le module de perte respectivement.

Dans nos travaux, on s'intéresse donc aux émulsions solides, pour observer l'effet de l'introduction de dissipations visqueuses dans une matrice solide élastique, en étudiant la variation des modules de stockage et de perte avec la structure et la composition de l'émulsion. Dans un premier temps, on va donc chercher à générer des émulsions solides à partir de systèmes modèles bien connus de la littérature, à savoir une phase continue élastomérique et une phase dispersée liquide newtonienne. On détaille dans la partie I les méthodes employées pour générer des émulsions solides, ainsi que la

caractérisation des structures obtenues. On va pouvoir étudier la rhéologie de ces émulsions solides dans la partie II, en se concentrant sur la rhéologie oscillatoire linéaire, afin d'avoir accès à la fois au module de stockage et au module de perte. En particulier, **peut-on faire varier indépendamment la réponse élastique et la réponse visqueuse de ces émulsions solides en modifiant leur structure?** En connaissant la structure des émulsions, on espère expliquer comment la présence de gouttes influence le comportement dissipatif du composite élastomérique. Dans un second temps, on s'intéresse à d'autres propriétés mécaniques des émulsions solides, notamment leur adhésion dans la partie III. **Comment la présence de dissipations visqueuses dans le volume d'un matériau viscoélastique modifie-t-elle les propriétés interfaciales?**

On montre dans cette thèse que les émulsions solides sont des matériaux avec un comportement dissipatif non trivial, qui dépend à la fois fortement de la proportion de liquide contenu dans la matrice, mais également de la physico-chimie de la phase continue.



---

## Lexique

Ces travaux contiennent de nombreuses variables concernant la caractérisation de la génération, de la structure, de la rhéologie et de l'adhésion des échantillons. Comme ces paramètres peuvent changer de notation selon le domaine de la physique où l'on se place pour étudier nos systèmes, on va les définir ici par ordre d'apparition afin de ne pas les confondre.

$\gamma$ Déformation de cisaillement	micro ou millifluidique
$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dz}$ Taux de cisaillement	$Q$ Débit volumique
$\tau$ Contrainte de cisaillement	$Ca$ Nombre capillaire
$\eta$ Viscosité	$Re$ Nombre de Reynolds
$G$ Module de cisaillement	$We$ Nombre de Weber
$G^*$ Module de cisaillement complexe en oscillations	$Wi$ Nombre de Weissenberg
$G'$ Module de stockage : partie réelle du module complexe	$El$ Nombre élastique
$G''$ Module de perte : partie imaginaire du module complexe	$q$ Ratio des débits de phase dispersée sur la phase continue en micro ou millifluidique
$\omega$ Fréquence angulaire d'un mouvement oscillant (pulsation)	$\lambda$ Ratio des viscosités de la phase dispersée et de la phase continue
$\sigma$ Tension interfaciale	$\Phi$ Fraction volumique
$P$ Pression	$F_N$ Force normale
$\rho$ Masse volumique	$\mathcal{S}$ Contrainte de traction
$M_w$ Masse molaire	$E$ Module de Young
$\varepsilon$ Ratio de Sylgard 184 dans la phase continue	$\varepsilon$ Déformation de traction
$w$ Section d'un montage de micro ou millifluidique	$\nu$ Module de Poisson
$L$ Longueur de goutte dans un montage de	$a_T$ Facteur de translation en fréquence pour la superposition temps-température

---

$b_T$ Facteur de translation en module pour la superposition temps-température	$\alpha, \beta$ Exposants fractionnaires
$J$ Module de complaisance	$\Phi_m$ Compacité maximale : fraction volumique maximale avant déformation des gouttes
$\delta$ Angle de déphasage entre le module de stockage et le module de perte en rhéométrie oscillatoire	$\lambda'$ Ratio du module de stockage de la phase dispersée sur celui de la phase continue
$\eta^*$ Viscosité complexe	$\lambda''$ Ratio du module de perte de la phase dispersée sur le module de stockage de la phase continue
$\eta'$ Partie réelle de la viscosité complexe	$Ca_E$ Nombre élastocapillaire
$\eta''$ Partie imaginaire de la viscosité complexe conjuguée	$W$ Travail adhésif ou cohésif surfacique
$\Omega$ Angle de rotation en rhéométrie	$\mathcal{G}$ Taux de restitution de l'énergie
$m$ Couple de torsion, de module complexe $m^*$ en rotation oscillante, de parties réelle et imaginaire respectivement $m'$ , et $m''$	$\Gamma$ Énergie surfacique de rupture
$\mathbb{G}, \mathbb{V}$ Quasi-propriétés en rhéologie fractionnaire	$F_H$ Force normale dans le contact de Hertz

**Première partie**

**Génération d'émulsions solides**



---

## Introduction

Les matériaux composites que l'on veut étudier, avec une dispersion de liquide dans une phase continue solide, ont la structure d'une émulsion, mais solidifiée. Ces émulsions solides sont générées à l'état liquide, en utilisant des méthodes d'émulsification décrites par la littérature, puis la phase continue est solidifiée. Avant de pouvoir les caractériser mécaniquement, il faut donc générer les émulsions avec une reproductibilité et un contrôle sur la structure satisfaisants. On va donc dans cette partie s'intéresser aux méthodes de générations d'émulsions mises en œuvre qui permettent de générer simplement des échantillons en contrôlant des paramètres choisis de la structure, à savoir la fraction volumique de phase dispersée et la taille caractéristique des dispersions. Comme on étudie plus particulièrement des émulsions dont la phase continue est solidifiée, une seconde contrainte de la génération est de garder la structure suffisamment stable sur le temps de solidification.

Pour comprendre comment générer les émulsions, et comment les maintenir stables pendant la réticulation de la phase continue, il faut d'abord s'accorder sur les paramètres physico-chimiques importants en jeu dans la génération et la stabilisation. Ces paramètres physico-chimiques et le choix d'un matériau préalablement liquide qui peut solidifier nous amènent à choisir des produits spécifiques pour la phase continue, la phase dispersée, et la stabilisation de l'émulsion. On présente les paramètres fondamentaux dans la génération des émulsions et les produits choisis en conséquence dans le chapitre 1.

Deux méthodes de génération ont été choisies pour générer des émulsions solides à partir des produits choisis et des paramètres que l'on veut contrôler. La méthode de génération par milli ou microfluidique permet de contrôler la taille des gouttes dans l'émulsion, et la méthode de génération par rupture en cisaillement permet de contrôler la proportion de phase dispersée, ou fraction volumique de l'émulsion. Ces deux méthodes, ainsi que la caractérisation des échantillons obtenus par ces méthodes, sont présentées dans le chapitre 2.



---

## Chapitre 1

# Émulsions : phases et stabilisation

### 1.1 Paramètres fondamentaux des émulsions

Les émulsions sont des dispersions de liquides non miscibles, généralement instables. On appelle de manière transparente « phase continue » la phase externe, et « phase dispersée » la phase interne sous forme de gouttelettes. Pour étudier les émulsions, leur génération, leur stabilité et leur réponse rhéologique, il faut que l'on définisse au préalable les paramètres physico-chimiques des différentes phases et de leur interaction.

#### 1.1.1 Écoulements liquides

Pour générer des émulsions, différentes méthodes de mélange sont mises en place, qui créent des contraintes de cisaillement entre les fluides. Les réponses dites visqueuse et élastique des fluides en jeu, que l'on définit dans cette sous-section, vont donc éclairer les modes de formation des différentes structures au sein des émulsions [29].

Lorsqu'un liquide simple est cisailé à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = dv/dz$  (en  $s^{-1}$ ), comme représenté sur la figure 1.1, il va résister à la contrainte avec une tension  $\tau$  (en Pa) qui y est proportionnelle. Ce coefficient de proportionnalité est la viscosité  $\eta$ . On note donc :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

La viscosité est donc la signature d'une résistance à l'écoulement, qui se mesure uniquement à des vitesses non nulles.

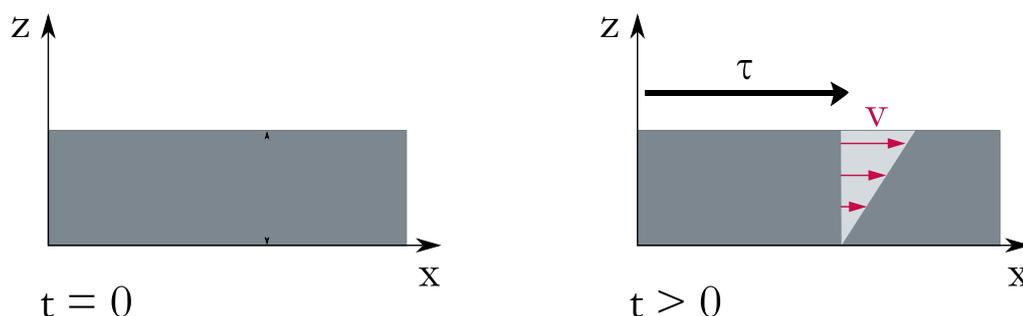


Figure 1.1 – Schéma d'écoulement d'un liquide entre deux plaques. Lorsque la paroi supérieure du tube se déplace, une contrainte de cisaillement  $\tau$  est appliquée au liquide, dans lequel se crée une distribution de vitesse  $v$ .

Pour les liquides dit Newtoniens, la viscosité est constante : elle ne dépend pas du taux de cisaillement. De manière plus générale, les fluides peuvent avoir une grande variété de comportements visqueux (rhéoépaississant, rhéofluidifiant, thixotrope...). La viscosité étant intrinsèquement liée aux interactions à l'échelle moléculaire, elle dépend toujours de la température. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue, comme on peut le voir sur la figure 1.2, pour du miel de Galice (extrait de [30]).

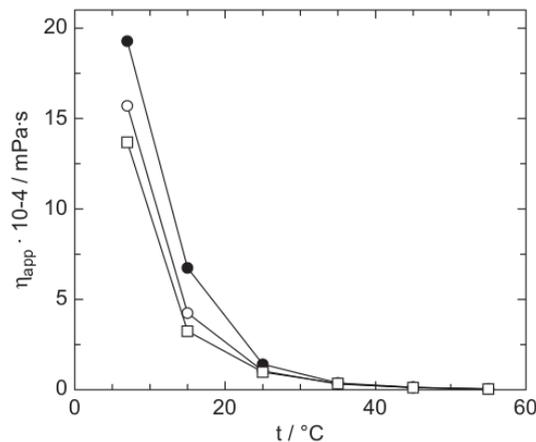


Figure 1.2 – Courbe de viscosité en fonction de la température pour du miel de Galice, extraite de [30]. Lorsque la température augmente de 20 °C, la viscosité du liquide diminue d'un ordre de grandeur.

Pour apporter quelques éléments de comparaison, il est plus aisé de comparer les valeurs de viscosité avec celle de l'eau (égale à 1 mPa.s à 20 °C). On retrouve quelques grandeurs typiques dans le tableau 1.1.

Liquide	$\eta$ [mPa.s]	Comportement
Eau	1	Newtonien
Huile d'olive	80	Newtonien [30]
Miel de Galice	$10^4$	Rhéofluidifiant [31]
Poix <sup>1</sup>	$2.3 \cdot 10^8$	Rhéofluidifiant

Tableau 1.1 – Viscosités et comportements visqueux de quelques matériaux typiques.

Dans le cas des matériaux très visqueux ( $\eta > 1 \text{ kPa.s}$ ) comme la poix, les limites expérimentales peuvent donner une mauvaise compréhension du système et les faire sembler solides. Dans le cas d'autres liquides complexes comme les polymères fondus, le comportement en écoulement n'est pas purement fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , et n'est donc pas purement visqueux. On parle de comportement viscoélastique lorsqu'une réponse élastique apparaît avec la réponse visqueuse du matériau, en faisant apparaître un temps de relaxation caractéristique.

La réponse élastique est la réponse "en direct" à la déformation, représentée sur la figure 1.3. Pour un matériau purement élastique et dans le cas de très petites déformations, la relation permettant de relier la contrainte  $\tau$  à la déformation  $\gamma$  est appelée la loi de Hooke. En cisaillement simple, cette relation s'écrit

$$\tau = G\gamma \tag{1.2}$$

où  $G$  est le module de cisaillement du matériau [33, 34].

Pour caractériser la viscoélasticité, on pourra étudier la réponse des matériaux sous une contrainte

1. Si le terme « poix » peut désigner n'importe quel liquide très visqueux (le bitume, par exemple), on parle ici de l'expérience de la goutte de poix de l'université du Queensland de Brisbane, connue pour être la plus longue expérience de laboratoire, qui a reçu un IgNobel [32]. L'expérience, consistant à observer des gouttes de poix couler à travers un entonnoir, est caractéristique du domaine de la rhéologie puisqu'elle montre qu'un matériau apparemment solide (moins de dix gouttes sont tombées en presque cent ans) est en fait un liquide visqueux.

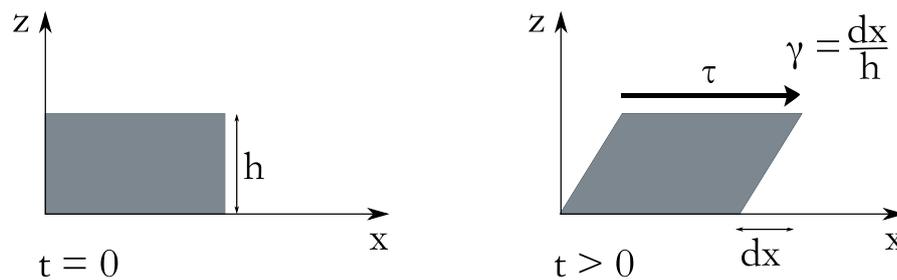


Figure 1.3 – Schéma de cisaillement solide. Lorsqu'une contrainte de cisaillement  $\tau$  est appliquée à un solide de hauteur  $h$ , il se déplace d'une longueur  $dx$ , ce qui donne une déformation de cisaillement  $\gamma = dx/h$ .

oscillante. Dans ce cas-là, on mesure la réponse élastique et la réponse visqueuse grâce au module complexe de cisaillement  $G^*(\omega)$  (tel que  $\tau(\omega) = G^*(\omega)\gamma(\omega)$ ). La réponse élastique, nommée le module de stockage est la partie réelle du module complexe,  $\text{Re}(G^*) = G'$ , et la réponse visqueuse, le module de perte, est sa partie imaginaire  $\text{Im}(G^*) = G''$ . Sous certaines conditions,  $G'$  peut être assimilé à  $G$  le module de cisaillement. On reviendra plus en détails sur ces définitions au chapitre 3.

### 1.1.2 Interfaces liquides

Outre les réponses aux contraintes des différents liquides en jeu, il faut aussi définir leurs interactions aux interfaces qui vont se créer lors de la génération de l'émulsion, à la dispersion d'une phase en gouttelettes. Ces interactions sont également importantes dans la stabilité de ces gouttelettes.

#### 1.1.2.1 Tension interfaciale

Lors de la dispersion qui a lieu au mélange de deux liquides immiscibles, de nouvelles surfaces se créent entre les deux liquides pour former de nombreuses gouttelettes, ce qui coûte de l'énergie au système. En effet, si l'on décrit le phénomène à l'échelle moléculaire, les molécules d'un des deux fluides vont perdre les interactions cohésives avec la moitié de leurs voisins pour créer des interactions avec les molécules de l'autre fluide à l'interface, comme schématisé sur la figure 1.4.

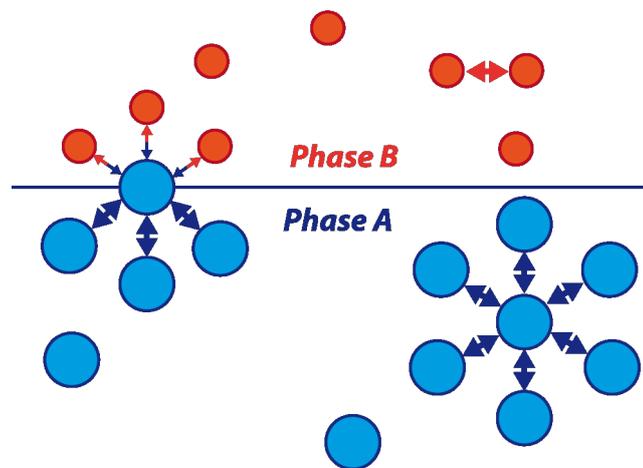


Figure 1.4 – Schéma d'une interface entre deux phases A et B, représentant les interactions entre les molécules de A et de B à l'interface et dans le volume.

Ce changement d'interaction, le plus souvent défavorable, va donc conduire à une minimisation des

surfaces de contacts. La tension interfaciale  $\sigma$ , ou tension de surface<sup>2</sup> décrit cette perte d'énergie par unité de surface. La variation d'énergie libre qui a lieu lors du mélange s'écrit  $dF = dU_W - PdV - SdT$  où  $dU_W$  est le travail nécessaire pour créer une interface entre les deux liquides. On peut réécrire ce travail en fonction de la variation de surface en introduisant la tension interfaciale telle que  $dU_W = \sigma dA$ . Ainsi, on peut définir formellement la tension interfaciale telle que la variation d'énergie libre surfacique à volume et température constants [28] :

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (1.3)$$

Il existe différentes stratégies pour favoriser la dispersion, l'une d'elle consiste à utiliser des molécules tensioactives capables d'abaisser la tension interfaciale entre les deux liquides. Les différentes voies employées pour stabiliser les émulsions sont décrites à la sous-section 1.1.3.

### 1.1.2.2 Pression capillaire

Afin de limiter la perte d'énergie due à la création d'interface, les liquides tendent à réduire leurs aires de contact. À un volume donné, la surface atteignable la plus petite correspond à une forme de sphère. Par conséquent, la minimisation conduira toujours à la création de surfaces courbes, le plus souvent très proches de portions de sphères. Si les interfaces sont courbes, la tension interfaciale va "tirer" les interfaces perpendiculairement, c'est la force capillaire. Cette force orthogonale générée par la tension de surface doit être compensée à l'équilibre par la pression de part et d'autre de l'interface. Si l'on considère une interface  $\Sigma$  séparant un liquide  $A$  d'un liquide  $B$  avec une tension interfaciale  $\sigma_{AB}$ , comme représenté sur la figure 1.5, la loi de Young-Laplace donne

$$\Delta P = P_A - P_B = \sigma_{AB}C \quad (1.4)$$

où  $C$  est la courbure de l'interface, et est égale à  $C = 2/R$  dans le cas d'une sphère de rayon  $R$ .

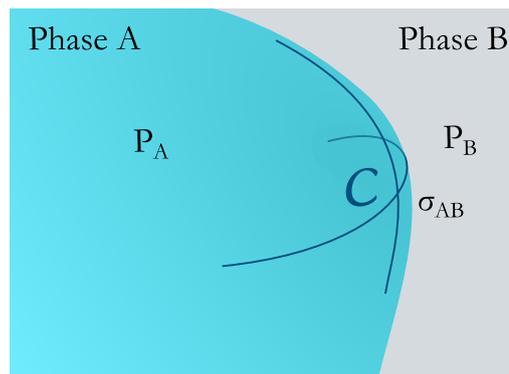


Figure 1.5 – Schéma d'une interface de courbure  $C$  séparant une phase  $A$  d'une phase  $B$  avec une tension interfaciale  $\sigma_{AB}$ . La différence de pression de part et d'autre de l'interface est  $P_A - P_B$ .

Au sein d'une émulsion, la pression capillaire mène donc à la création de gouttelettes parfaitement sphériques, car la différence de pression est minimisée lorsque  $R_1$  et  $R_2$  sont égaux, et alors :

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (1.5)$$

2. Les termes peuvent être utilisés de manière interchangeable, bien que « tension de surface » soit préféré pour les interfaces liquide-air

D'autre part, si la tension interfaciale est élevée, il faut fournir une énergie d'autant plus grande pour former de nouvelles gouttelettes, et la contrainte à fournir doit donc être au moins proportionnelle à  $\sigma/R$  [29].

### 1.1.3 Stabilisation des émulsions et des mélanges de polymères

Les émulsions, comme les *blends* (mélanges non miscibles de polymères) sont le plus souvent thermodynamiquement instables. L'énergie surfacique requise pour maintenir les très nombreuses interfaces entre les liquides est trop élevée. Une démixtion spontanée se fait donc au cours du temps. Sans agents stabilisants, les gouttes se déforment quand elles entrent en contact jusqu'à coalescer [29, 35, 36]. Pour ralentir, voire contrer les mécanismes de déstabilisation des émulsions, on ajoute généralement des tensioactifs, c'est-à-dire des molécules avec des affinités pour les deux liquides qui vont pouvoir diffuser au sein de l'émulsion et se positionner préférentiellement au niveau des interfaces.

Outre la stabilité sur le long terme de ces émulsions, le contrôle des interfaces permet aussi de structurer les émulsions de différentes manières. En jouant sur le type et la concentration de molécules actives à l'interface, on peut par exemple passer d'une émulsion de gouttes sphériques à une microémulsion (dispersion de gouttelettes sub-micrométriques thermodynamiquement stables), ou à une émulsion bicontinue, telles que représentées sur la figure 1.6 [28, 29].

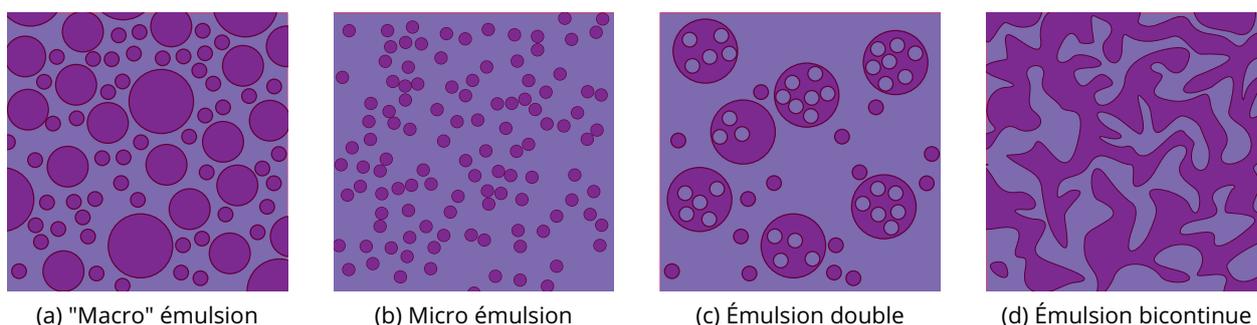


Figure 1.6 – Schémas de différentes structures d'émulsions. Les deux phases sont représentées de couleurs différentes. Les gouttes de microémulsions sont en fait cent à mille fois plus fines que les gouttes d'émulsions classiques, ce qui rend le mélange transparent.

#### 1.1.3.1 Tensioactifs et agents compatibilisants

Dans les émulsions de liquides simples à base de gouttelettes d'huile dans de l'eau (émulsion directe) ou de gouttelettes d'eau dans de l'huile (émulsion inverse), les tensioactifs sont généralement des petites molécules. La structure du tensioactif ainsi que les proportions de chaque phase vont favoriser la génération d'une émulsion directe ou inverse. Les tensioactifs pour les émulsions de liquides simples peuvent être chargés, et présentent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Dans le cas des mélanges de polymères, on va plutôt utiliser des macromolécules avec des structures en blocs, appelées copolymères, où chaque bloc sera plus miscible dans une des phases [29, 37-39]. Les tensioactifs pour les mélanges de polymères sont également appelés « agents compatibilisants ».

Les tensioactifs sont généralement ajoutés à la phase continue du mélange, à travers laquelle ils diffusent jusqu'aux interfaces, où ils vont s'adsorber et diminuer l'énergie totale du système. L'ajout de tensioactifs diminue donc la tension interfaciale, jusqu'à une quantité limite, la concentration micellaire critique (*cmc*), à partir de laquelle la concentration en tensioactifs est suffisamment élevée

pour qu'ils s'autoorganisent en micelles. Pour stabiliser les émulsions, on se place le plus souvent en excès par rapport à la *cmc* afin qu'assez de tensioactif soit en solution pour que toute la surface de phase dispersée sous forme de gouttelettes, de surface spécifique bien plus grande qu'une simple interface plane, soient entièrement recouvertes (figure 1.7).

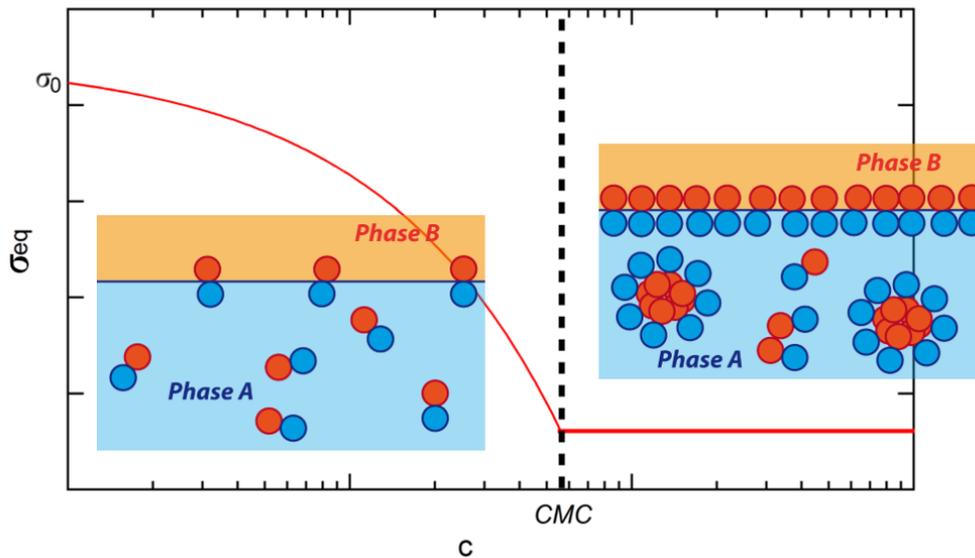


Figure 1.7 – Schéma de l'évolution classique de la tension interfaciale avec la concentration de tensioactif. Dans un premier temps, le tensioactif en petite quantité va être présent majoritairement dans le volume et s'adsorber en faible quantité sur l'interface, ce qui diminue la tension, jusqu'à ce que l'interface soit intégralement recouverte. Dans un second temps, lorsque la concentration est supérieure à la *cmc*, le tensioactif forme des micelles dans le volume et le nombre de molécules de tensioactif libres dans la Phase A se stabilise : la tension interfaciale est minimale et constante.

**Tensioactifs polymériques** L'idée d'utiliser des copolymères à blocs, où les blocs correspondent aux monomères des différentes phases d'un mélange de polymères non miscibles, a plus de 30 ans. La structure du copolymère et l'arrangement des blocs est très spécifique de la chimie des mélanges et de la forme voulue pour l'interface. Généralement, on observe des structures linéaires ou en peigne du copolymère, avec des arrangements diblocs ou triblocs [37, 39-41]. Leibler a montré par le calcul que la proportion de chaque bloc influençait fortement la solubilisation des polymères du mélange ainsi que la taille des gouttelettes [37]. Pour la formation de gouttelettes thermodynamiquement stables dans des mélanges de polymères très peu miscibles, il recommande ainsi des copolymères très symétriques, avec donc des proportions égales de chaque homopolymère constituant les blocs.

La seule chimie des différents matériaux en jeu ne suffit pas toujours à stabiliser de manière satisfaisante les mélanges de polymères lorsque les tensioactifs sont des copolymères à blocs. En effet, dans le cas où tous les produits sont des macromolécules, la stabilisation est gênée à la fois par la cinétique et la thermodynamique. Les temps de diffusion des tensioactifs vers les interfaces sont d'autant plus longs, et il peut être thermodynamiquement favorable pour un copolymère de rester dissout sous forme de micelle plutôt que de migrer vers une interface, même en choisissant habilement les blocs du copolymère [38]. Les effets d'encombrement stérique dus à la présence des copolymères aux interfaces ou en volume permettent en revanche de limiter la coalescence [38, 42].

Dans le cas d'émulsions dites "inverses" de liquide soluble dans l'eau en gouttelettes dans une huile ou un polymère, des tensioactifs à base de silicones branchés peuvent être utilisés. C'est le type de

tensioactifs que l'on va choisir pour le reste de notre étude. Dans le cas de tensioactifs silicones non ioniques, les branches latérales sont le plus souvent des blocs d'oxyde de polyéthylène (PEO) [40, 41, 43, 44]. Le comportement de ce type d'agent stabilisant est très différent au niveau de la cinétique en comparaison aux petites molécules tensioactives. La pénétration des longues chaînes à l'interface ainsi que les réorganisations de la macromolécule entraînent des temps de stabilisation beaucoup plus longs [45, 46].

### 1.1.3.2 Stabilisation réactive

Le plus souvent, dans le cas des mélanges de polymères, on peut aussi envisager de stabiliser les interfaces par une réaction chimique au contact des deux phases. On peut envisager la stabilisation réactive de deux manières : d'une part, la création d'une molécule à blocs à l'interface, en créant des liaisons covalentes avec la phase ne contenant pas l'agent stabilisant lorsque celui-ci s'adsorbe à l'interface (figure 1.8). Une autre méthode consiste à fortement et localement catalyser la polymérisation ou réticulation d'un des polymères à l'interface afin de créer une fine peau solide entre les deux phases [35, 38, 47-49]. Cette dernière méthode nécessite un bon équilibre de concentration pour éviter à la fois une trop forte rigidification, et une peau qui ne serait pas entièrement solidifiée, ou qui prendrait trop de temps à se former à cause de la diffusion de l'agent réactif et de la réaction trop lente par rapport au temps caractéristique de rupture de l'émulsion. L'interface étant solidifiée, on peut avec cette méthode créer des émulsions avec des structures originales, assez différentes des gouttes sphériques ou des structures bicontinues habituelles des émulsions [49].

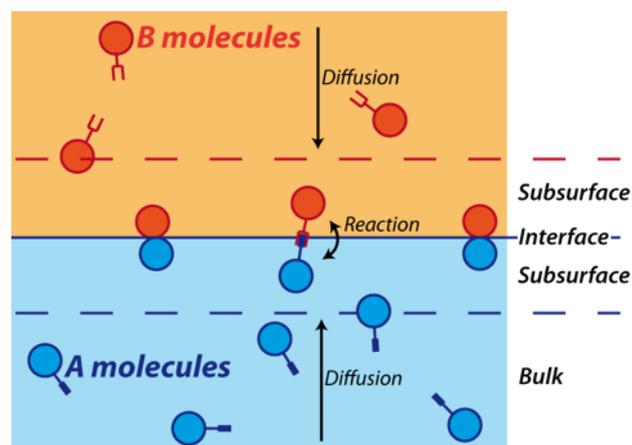


Figure 1.8 – Schéma du principe de la stabilisation réactive. Les deux réactifs sont présents respectivement dans les phases A et B, et réagissent lorsqu'ils sont dans la subsurface pour former une molécule stabilisante adsorbée à l'interface.

Phase associée	Produit	Nom utilisé	$M_w$ [g.mol <sup>-1</sup> ]	$\rho_{20\text{ °C}}$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	$\eta_{20\text{ °C}}$ [mPa.s]	$\sigma$ [mJ.m <sup>-2</sup> ]	Fournisseur	CAS
Phase continue	Poly (diméthyl siloxane) PDMS	Sylgard 184	≈ 50 000	1.11 (base) 1.03 (réticulé)	5100 (sans agent réticulant) 3500 (avec agent réticulant)	9	Dow®	
		Sylgard 527		0.95 (liquide)	700 (mélange A+B)			
Phase dispersée	Polyéthylène glycol PEG	PEG-400	380 – 420	1.128	60 – 70	≈ 40	Sigma Aldrich®	25322-68-3
		PEG-600	570 – 630	1.13	80 – 100			
Phase continue stabilisation méthode 1	Copolymère à blocs diméthyl siloxane et (25 – 30% oxyde d'éthylène)	DBE 224	10000	1.02	400	23.8	Gelest®	68938-54-5
Phase continue stabilisation méthode 2	Lauryl PEG-10 Tris (Triméthylsiloxy) silyl éthyl Diméthicone	Dowsil 5300	> 1000	0.96	1800		Dow®	1365118-01-9
Phase dispersée	Platine(o) - 1, 3 - divinyl 1, 1, 3, 3 tétraméthyl - disiloxane 0.1mol.L <sup>-1</sup> dans poly (diméthyl siloxane), terminé par vinyle	Catalyseur platine	381.48	0.98			Gelest®	

Tableau 1.2 – Produits en jeu lors de la génération des émulsions.

## 1.2 Choix des différentes phases pour les émulsions solides

Les systèmes que l'on souhaite générer afin de pouvoir étudier leurs propriétés rhéologiques sont des émulsions dont la phase continue sera solidifiée et la phase dispersée est soluble dans l'eau. Pour ce faire, les produits choisis, bien connus de la littérature, seront détaillés dans ce chapitre. Il s'agit d'élastomères de silicone commerciaux (Sylgard 184 et Sylgard 527) pour la phase continue, et de polyéthylène glycol (PEG) pour la phase dispersée. Leurs réponses rhéologiques, sous forme de matériaux purs, ont été caractérisées. Différentes méthodes de stabilisation des émulsions à partir de ces deux constituants ont également été testées. On retrouve dans cette section un grand nombre de molécules en jeu dans la génération des émulsions, qui sont répertoriées dans le tableau 1.2.

### 1.2.1 Phase continue : élastomère de silicone

Pour la phase continue des émulsions, on choisit des élastomères de polydiméthylsiloxane (PDMS, représenté sur la figure 1.9a) dont la réticulation est catalysée sous l'action de la chaleur, ce qui permet une génération de l'émulsion à l'état liquide, puis une solidification au repos ou en chauffant l'échantillon. On utilise deux kits d'élastomères de silicones du commerce, le Sylgard™184 et le Sylgard™527, vendus par Dow®. Les deux élastomères, après réticulation complète à température ambiante, ont des modules élastiques très différents, comme on peut le constater sur le graphique de la figure 1.9b. Le module de cisaillement  $G$  du Sylgard 184 est d'environ 2MPa, alors que celui du Sylgard 527 est de l'ordre du kilopascal. En les mélangeant, on peut donc contrôler les propriétés mécaniques de la phase continue de nos émulsions, suivant une variation reportée sur le graphique de la figure 1.9b. Avant réticulation des élastomères de silicone, on observe déjà l'effet de leurs différentes structures sur la viscosité des bases, la base de Sylgard 184 est environ dix fois plus visqueuse que la partie A du Sylgard 527 (dont la viscosité est à peu près équivalente à la partie B selon Dow®), comme on peut le voir sur la figure 1.9c.

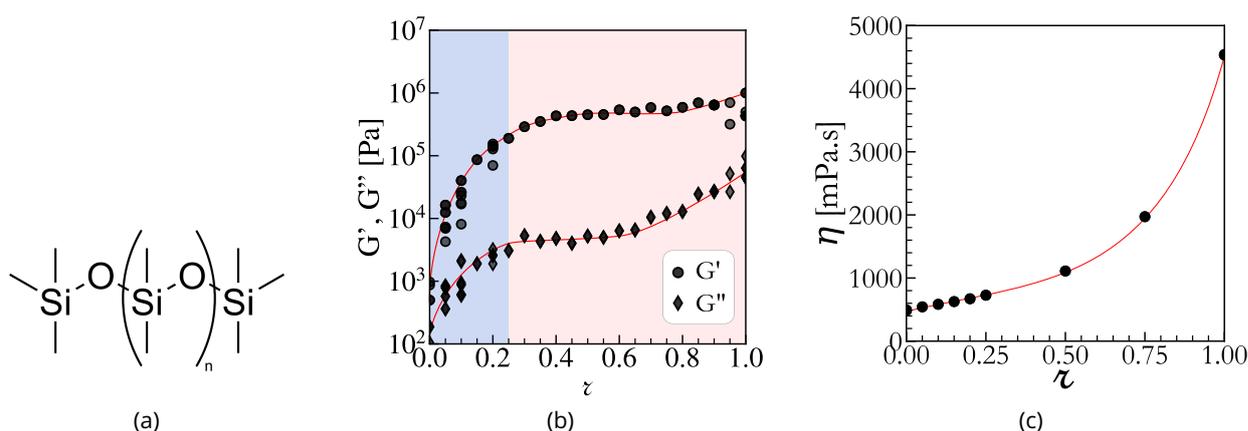


Figure 1.9 – (a) Formule brute du PDMS; (b) Évolution des modules  $G'$  et  $G''$  du mélange de Sylgard après réticulation, avec la proportion  $z$  de Sylgard 184, obtenus en cisaillement oscillant à une fréquence angulaire de  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  et une amplitude de déformation de 0.1%. (c) Évolution de la viscosité à 25 °C des mélanges de base de Sylgard 184 et de partie A de Sylgard 527, avec la proportion  $z$  de base de Sylgard 184, obtenue en cisaillement en configuration cône-plan. Les lignes rouges sont des guides pour les yeux.

On contrôle la réponse mécanique de la phase continue en contrôlant la proportion de chacun des

Sylgard

$$\zeta = \frac{V_{184}}{V_{184} + V_{527}}$$

où  $V_{184}$  et  $V_{527}$  sont les volumes respectivement de Sylgard 184 et Sylgard 527. Les deux PDMS sont préparés selon les indications de Dow®, en mélangeant le Sylgard 184 avec l'agent réticulant en proportions 10 : 1, et le Sylgard 527 en mélangeant en quantités égales les parties A et B. Le Sylgard 184 étant beaucoup plus rigide que le Sylgard 527, on peut donc explorer trois ordres de grandeurs de module élastique en choisissant habilement les proportions du mélange. On notera que la variation de  $G'$  reste relativement faible pour  $\zeta \in [0.35; 1]$  alors que sur ce même intervalle, le module  $G''$  varie d'un ordre de grandeur. Pour  $\zeta \in [0; 0.35]$ , on observe une chute des deux modules rhéologiques avec une diminution plus importante de  $G'$ . Par la suite, nous explorerons cette gamme de  $\zeta \in [0; 0.35]$  en se concentrant souvent sur un ratio correspondant à  $\zeta = 0.2$ .

Pour générer la phase continue des émulsions, on prépare les mélanges de silicones dans des gobelets en polystyrène, afin de ne pas souiller de verrerie. On mesure une masse de base de Sylgard 184, à laquelle on ajoute l'agent réticulant. On déduit de la masse totale du mix de Sylgard 184 le volume à ajouter de Sylgard 527, en parts égales de parties A et B. Enfin, de la masse finale du mélange de silicone, on déduit la masse de tensioactif (les agents stabilisants sont décrits à la sous-section 1.2.3.2) à ajouter. On finit par mélanger vigoureusement à l'aide d'une spatule jetable pendant au moins 5 minutes afin de s'assurer une distribution homogène dans le volume des catalyseurs de la réticulation et du tensioactif. En effet, le mélange est très visqueux, et ce, d'autant plus que la proportion de Sylgard 184 est élevée. On peut voir sur la figure 1.9c que la viscosité du mélange de base de Sylgard™184 et de partie A de Sylgard 527 évolue entre 500 et 5000 mPa.s, il faut donc prendre bien garde à l'homogénéiser correctement. On dégaze ensuite le mélange dans une cloche à vide afin d'empêcher la présence de bulles dans les émulsions.

Le mélange de phase continue en excès peut être conservé au congélateur (qui ralentit fortement la réticulation). Au lieu de solidifier en deux ou trois jours, un gobelet de mélange d'élastomères de silicone, conservé à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , met plus de deux semaines à rigidifier.

### 1.2.2 Phase dispersée : polyéthylène glycol

Afin d'avoir une phase dispersée de viscosité relativement élevée et non miscible avec le PDMS, qui est hydrophobe, on choisit un polymère soluble dans l'eau, à savoir le polyéthylène glycol (PEG, représenté sur la figure 1.10a). On utilisera cependant le PEG pur, et pas en solution aqueuse. On utilise un PEG de relativement petite taille, de masse molaire moyenne  $600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , comptant environ 14 unités de répétition. Ce PEG a la particularité d'avoir une température théorique de fusion  $T_f$  proche de l'ambiante ( $T_f = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ceci se constate très nettement sur la figure 1.10b où la transition est très marquée autour de  $18 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pour  $T \gg T_f$ ,  $G'$  n'est pas mesurable et  $G''$  tend vers un plateau autour de  $0.55\text{ Pa}$  à une fréquence angulaire de  $2\pi\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . En considérant que le liquide a bien un caractère Newtonien, cela correspond bien à une viscosité d'environ  $90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

Pour  $T \ll T_f$ ,  $G'$  et  $G''$  semblent tendre vers deux plateaux distincts. On obtient des valeurs de plateaux  $G' = 1.21\text{ MPa}$  et  $G'' = 110\text{ kPa}$ . On peut donc considérer le PEG 600 comme solide pour  $T \ll T_f$ . Cependant, puisque le module de perte  $G''$  est non négligeable, le PEG 600 est un solide viscoélastique à basse température.

Des essais infructueux ont également été faits pour générer des émulsions avec une phase dispersée de solution d'oxyde de polyéthylène (PEO, du PEG de masse molaire bien plus élevée) dans de

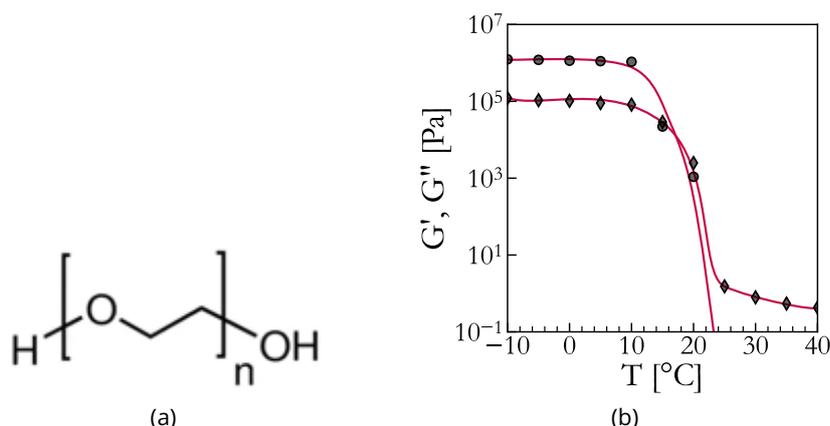


Figure 1.10 – (a) Formule du poly(éthylène glycol), pour le PEG600,  $n \approx 14$ ; (b) Évolution des modules  $G'$  et  $G''$  du PEG 600 en fonction de la température, obtenus en cisaillement oscillant à une fréquence angulaire de  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  et une amplitude de cisaillement de  $\gamma = 0.1\%$ . Les lignes rouges sont des guides pour les yeux.

l'eau, cependant les gels de PDMS étant poreux, l'eau s'est évaporée et le PDMS s'est affaissé sur lui-même en colmatant les inclusions.

### 1.2.3 Agents stabilisants

#### 1.2.3.1 Stabilisation réactive

De précédents travaux sur des systèmes similaires ont été réalisés dans l'équipe, en stabilisant les émulsions par une réaction chimique à l'interface générant une fine peau solide autour des gouttelettes. L'objectif de ces travaux étant de réaliser un matériau adhésif à base de silicone, sans modifier la tension de surface du silicone avec l'air. Pour ce faire, les gouttelettes ont été stabilisées en ajoutant à la phase dispersée un agent catalysant de la réticulation du PDMS au platine [35, 47, 48, 50].

Dans le cadre de notre étude, il n'est pas nécessaire de garder la tension de surface constante, on va donc plutôt se tourner vers l'usage de tensioactifs, solution simple à mettre en œuvre, et offrant une base de littérature plus fournie. Quelques échantillons ont cependant été stabilisés à l'aide de cette réaction pour pouvoir comparer nos résultats aux résultats précédents, on en discutera plus en section 2.1.

#### 1.2.3.2 Tensioactifs

Les tensioactifs choisis pour stabiliser l'émulsion sont des produits du commerce. Ce sont des copolymères à blocs de PDMS et de PEG vendus comme émulsifiants pour cosmétiques. Étant des produits commerciaux, leur structure n'est pas parfaitement connue. Six agents stabilisants ont été testés, quatre copolymères à blocs de Gelest®, les DBE224 (25 à 30% de PEO, insoluble dans l'eau, mais recommandé comme « excellent émulsifiant » par Gelest®<sup>3</sup>), DBE311 (30 à 35% de PEO), DBE621 (50 à 55% de PEO) et DBE821 (80 à 85% de PEO), et deux agents compatibilisants vendus par Dow®, le Dowsil™5200 et le Dowsil™ES-5300. Les formules des deux familles de tensioactifs sont représentées sur la figure 1.11.

Pour les DBE, les proportions de PEO et de silicone sont déterminées à partir des longueurs  $n$ ,  $m$  et

3. <https://technical.gelest.com/brochures/silicone-fluids/hydrophilic-silicones/>

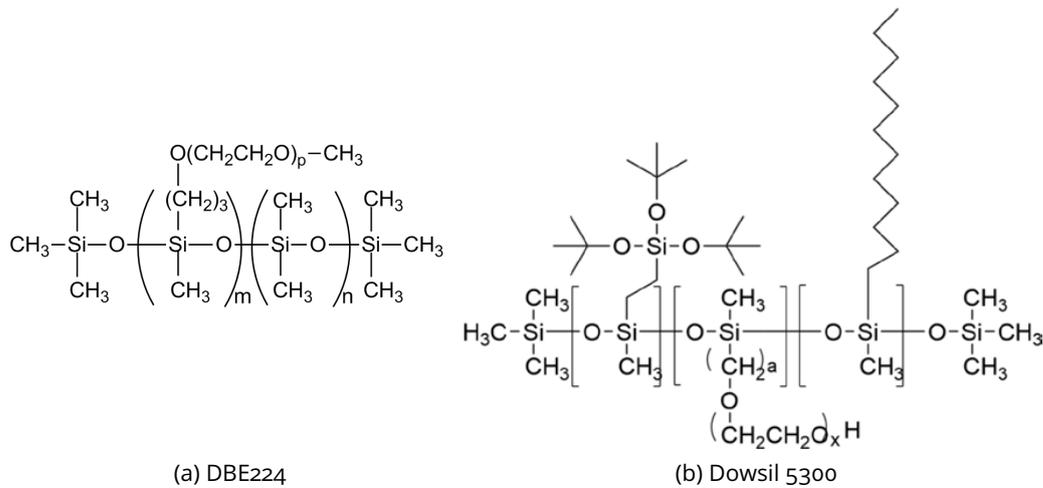


Figure 1.11 – Formule des deux familles de tensioactifs choisies. La formule du Dowsil est issue de [9].

p de chaînes représentées dans la formule 1.11a. Ce sont des copolymères diblocs, très linéaires. Les Dowsil ont quant à eux plutôt une forme de peigne à trois branches, chaque branche préférant un type de phase [9]. La branche triméthylsiloxyle (à gauche sur la figure 1.11b) est soluble dans du silicone, la chaîne centrale de PEG est soluble dans l'eau, et la branche silyléthyle (à droite sur la figure) est plutôt soluble dans les huiles organiques. Cette structure particulière rend leur distribution aux interfaces tout particulièrement favorable.

L'influence de chacun de ces six produits sur la tension interfaciale a été évaluée par la méthode de goutte pendante (figure 1.12), en étudiant la forme d'une goutte de PEG plongée dans la base de Sylgard 184 auquel a été ajouté préalablement une petite quantité de tensioactif, de l'ordre de quelques dizaines de microlitres.

On observe peu de changement de la tension interfaciale entre le PEG et le PDMS avec l'ajout de tensioactifs de la famille des DBE, comme on peut le voir sur la figure 1.13, la tension interfaciale diminue entre  $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Le Dowsil 5300, est, lui, extrêmement efficace : il divise par deux la tension interfaciale, alors que le Dowsil 5200 ne présente pas une grande variation.

Comme tous les produits en solution sont des macromolécules, le temps de relaxation visqueuse de la goutte pendante est très long, on ne conserve que les valeurs de tension interfaciale relevées au bout de plusieurs dizaines de minutes, qui sont représentées sur la figure 1.13. Mis à part le Dowsil 5300 qui divise la tension interfaciale par deux à sa limite de solubilité, les différents produits font peu varier la tension interfaciale. On choisit donc de sélectionner, d'une part, le Dowsil 5300, et d'autre part, le DBE224.

Le DBE224 n'étant pas soluble dans l'eau, il devrait préférentiellement être présent dans la phase continue. Le Dowsil 5300 est quant à lui un tensioactif qui se positionnera préférentiellement à l'interface PDMS/PEG du fait de sa conformation particulière en tribloc. On mélangera donc préalablement les tensioactifs au PDMS afin de respecter également la règle de Bancroft [51], qui mentionne que la phase dans laquelle le tensioactif sera le plus soluble constituera préférentiellement la phase continue. Ces deux tensioactifs possèdent une faible proportion de PEO le long de la chaîne, en comparaison aux quatre autres, ce qui, selon Leibler, les rend moins solubles dans le PEG et influence la taille des gouttelettes [37], mais promeut bien le PDMS comme phase continue.

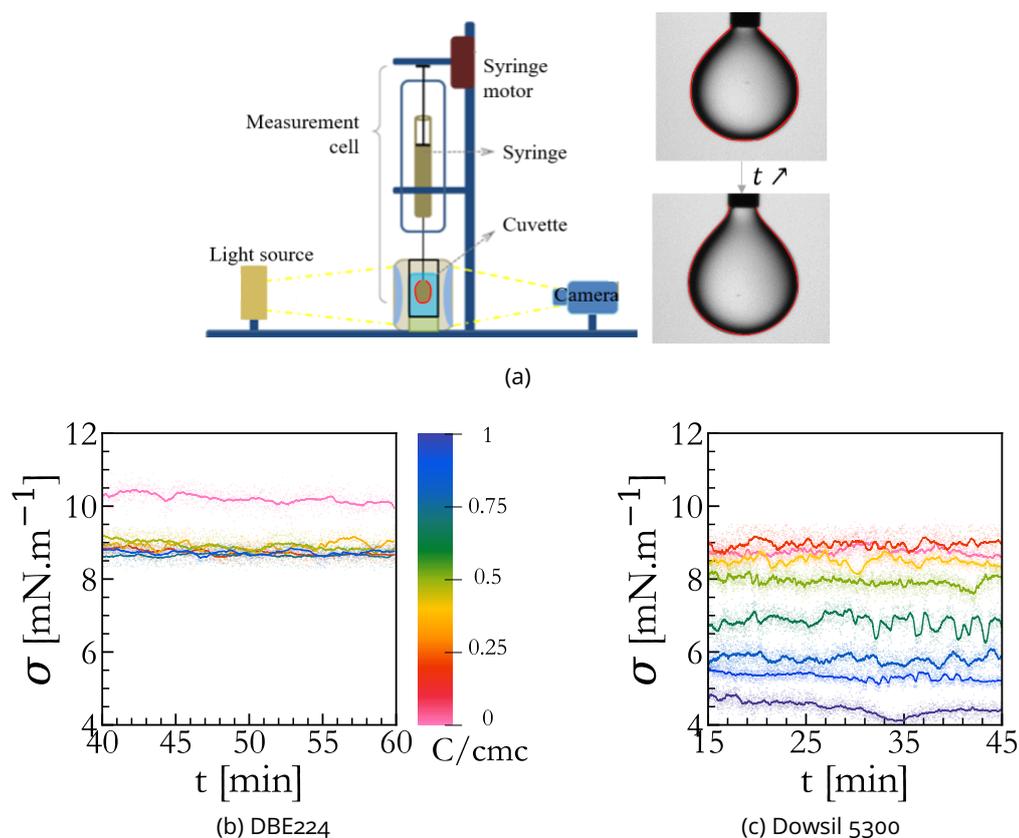


Figure 1.12 - (a) Schéma du montage de mesure de tension interfaciale, adapté depuis [Teclis Instruments](#). Le contour de la goutte, surligné en rouge, est comparé à un modèle prenant en compte la gravité, et Archimède qui sont fixées, et la tension interfaciale comme paramètre ajustable. (b), (c) Évolution avec le temps de la tension interfaciale entre une goutte de PEG et du Sylgard 184 pour une stabilisation au DBE224 et au Dowsil 5300, mesuré à partir d'une heure après l'injection de la goutte.

### 1.3 Conclusion

En conclusion, on a pu décrire les émulsions comme des systèmes intrinsèquement instables du fait de la tension interfaciale entre les deux phases. On a pu commencer à montrer que l'on peut utiliser la pression capillaire issue de cette tension interfaciale en compétition avec un cisaillement pour générer des gouttelettes sphériques. Le cisaillement étire les deux phases et crée une grande interface, qui se courbe du fait de la tension interfaciale, et en modifiant cette tension à l'aide d'agents stabilisants, on peut amener à la formation de gouttelettes sphériques.

Pour avoir une émulsion dont la phase continue peut solidifier après génération à l'état liquide, on a choisi des élastomères commerciaux de silicone, le Sylgard 184 et le Sylgard 527, dont on peut faire des mélanges pour contrôler le module de Young une fois réticulé. Connaissant les paramètres importants à la génération d'une émulsion, on choisit un polymère soluble dans l'eau et donc non miscible dans le silicone, qui est liquide à température ambiante et de comportement newtonien. Pour stabiliser l'émulsion, on choisit des tensioactifs polymériques qui sont des copolymères à blocs, dont les blocs correspondent à chacune des deux phases. Si ces tensioactifs abaissent peu la tension interfaciale entre les deux phases, ils promeuvent bien le silicone comme phase continue de l'émulsion.

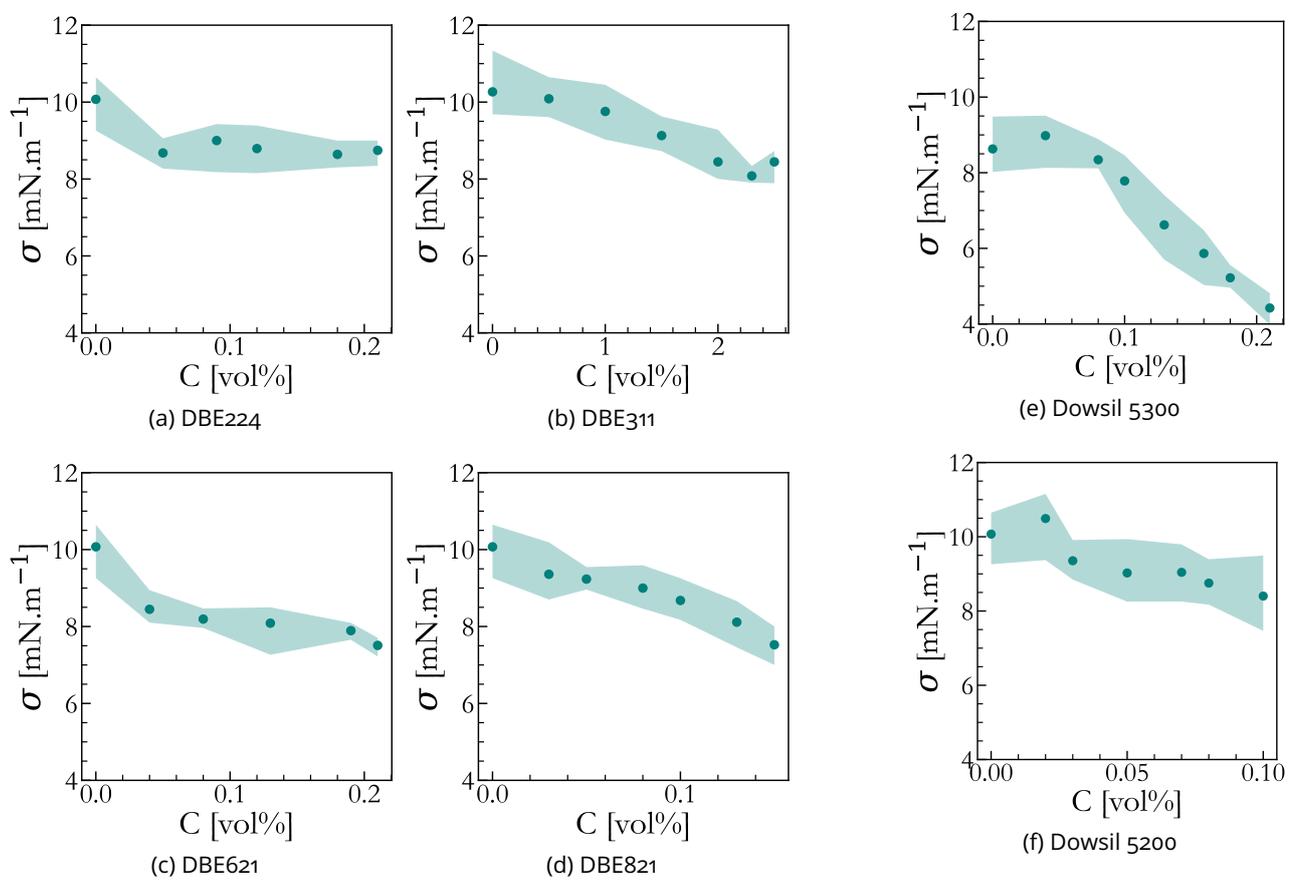


Figure 1.13 - (a), (b), (c), (d), (e), (f) Évolution de la tension interfaciale avec la concentration de tensioactif.

---

## Chapitre 2

# Génération

On a vu au chapitre précédent les paramètres physico-chimiques à prendre en compte lors de la génération d'émulsions et de *blends* de polymères. On va, dans ce chapitre, aborder deux grandes méthodes de générations d'émulsions. On va d'une part s'intéresser à la génération par des méthodes de micro et millifluidique en section 2.1, et l'on va s'intéresser à la génération par rupture sous cisaillement dans la section 2.2.

### 2.1 Montages de micro et millifluidique

La microfluidique permet d'avoir un excellent contrôle sur la taille des gouttes en jouant sur les géométries de puces et les ratios de débits des différentes phases. Avec des liquides suffisamment visqueux, on peut rester dans le domaine laminaire avec des puces de taille millimétrique plutôt que micrométrique, et donc toujours avoir ce bon contrôle à une échelle plus grande.

Il existe un très grand nombre de puces de micro et milli fluidique permettant de générer des émulsions, avec des contrôles par ailleurs sur la fréquence de génération de gouttes ou encore sur la fraction volumique. De part leur simplicité de mise en œuvre au niveau expérimental, les puces que l'on a utilisées sont des puces dites de jonction T, dont les écoulements sont presque exactement les mêmes que les jonctions de *flow-focusing*, toutes deux schématisées sur la figure 2.1, et les puces de génération par une "marche".

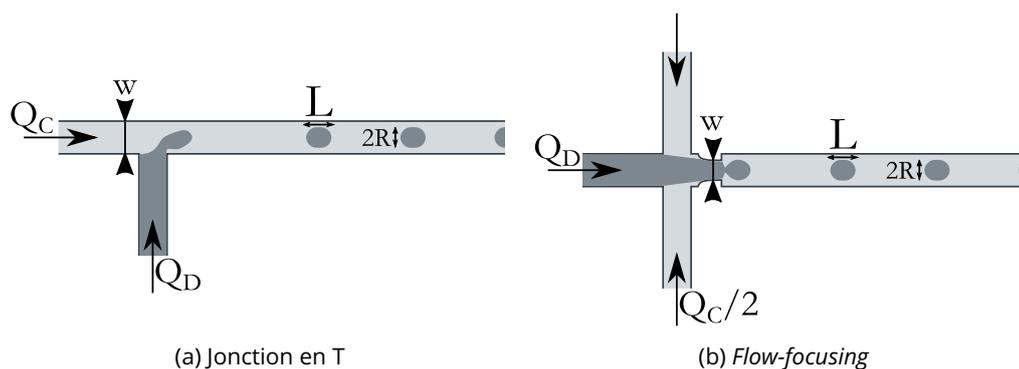


Figure 2.1 – Schémas des jonctions de microfluidique classiques pour la formation d'émulsions.  $Q_C$  est le débit de la phase continue,  $Q_D$  le débit de la phase dispersée,  $w$  la largeur du canal en jonction T, et la largeur du rétrécissement en *flow-focusing*.  $L$  est la longueur des bouchons de phase dispersée et le rayon, pour des gouttelettes sphériques,  $L = 2R$ .

## 2.1.1 État de l'art

### 2.1.1.1 Nombres sans dimensions caractéristiques

Afin de comparer les influences de différentes forces (forces visqueuses, élastiques, inertielles, capillaires...) dans la génération d'émulsion, il est utile de définir quelques nombres sans dimensions caractéristiques, qui sont tous récapitulés dans le tableau 2.1.

Nom	Symbole	Définition
Nombre capillaire	Ca	$v\eta/\sigma$
Nombre de Reynolds	Re	$\rho vL/\eta$
Nombre de Weber	We	$\rho v^2 L/\sigma$
Nombre de Weissenberg	Wi	$2\dot{\gamma}t_{relax} \approx vt_{relax}/L$
Nombre élastique	El	$Wi / Re = \eta t_{relax}/(\rho L^2)$

Tableau 2.1 – Quelques nombres sans dimensions caractéristiques utilisés pour la génération d'émulsions

**Ca** Le nombre capillaire compare les forces visqueuses aux forces capillaires, il est utile pour définir la pression dominante entre les contraintes de cisaillement, et la pression capillaire : lorsqu'il est très faible, les effets capillaires dominent, et il va typiquement être difficile de déformer par cisaillement les objets visqueux étudiés.

**Re** Le nombre de Reynolds est très utilisé en dynamique des fluides, il compare les effets inertiels à la viscosité. Dans les méthodes de génération par micro et millifluidique détaillées en section 2.1, on s'attend à ce qu'il soit très petit, car les systèmes sont dominés par la viscosité. Pour la méthode de génération par cisaillement développée en section 2.2, il est plus difficile de prédire la tendance, comme les effets inertiels créent des turbulences qui contribuent également à la formation de gouttelettes dans le cas de liquides non miscibles.

**We** Le nombre de Weber compare les effets inertiels, cette fois à la pression capillaire. Il est utilisé en microfluidique, et l'on espère encore une fois qu'il soit assez faible, pour que la tension interfaciale domine largement les possibles turbulences.

**Wi** Le nombre de Weissenberg est utilisé pour caractériser la viscoélasticité des liquides. Il compare la différence des contraintes normales, qui caractérisent la réponse élastique, à la contrainte de cisaillement, ce qui fait apparaître un temps caractéristique de relaxation  $t_{relax}$ .

**El** Enfin, le nombre élastique caractérise également les matériaux viscoélastiques, en comparant cette fois la réponse élastique du matériau aux effets inertiels, ce qui permet d'envisager la possibilité d'instabilités élastiques au sein des liquides [52].

### 2.1.1.2 Jonctions typiques

**Jonction de *flow-focusing* et jonction en T** Les méthodes de micro et millifluidiques de gouttes font passer les liquides en mouvement par des canaux de taille  $w$  allant de quelques dizaines de microns au millimètre. À ces échelles, la viscosité et la tension de surface ont des effets au moins comparables à l'inertie. En effet, si l'on calcule les nombres sans dimensions qui permettent de caractériser ces écoulements pour des liquides cent fois plus visqueux que l'eau, avec des vitesses de quelques centimètres par minute et des tensions interfaciales de l'ordre de la dizaine de  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , on trouve  $\text{Re} \approx 10^{-5}$  et  $\text{We} \approx 10^{-7}$ , on est donc dominé par la viscosité et la tension interfaciale. Cela permet de contrôler les écoulements pour, par exemple, les fracturer en gouttelettes.

Dans le cas des deux méthodes de micro et millifluidique abordées dans cette section, à savoir la jonction en T et le *flow-focusing*, on fait se rencontrer les deux phases liquides, en venant "couper" la phase dispersée de part et d'autre par la phase continue, ou dans un croisement en forme de T respectivement. La phase continue cisaille ainsi la phase dispersée au niveau de la jonction, et ce cisaillement conjoint à la tension de surface entre les deux liquides entraîne la dispersion de gouttelettes portées par la phase continue lorsque l'on se place dans les bonnes conditions expérimentales. On observe ainsi quatre régimes d'écoulement différents possibles qui dépendent des propriétés des liquides ainsi que des débits imposés [53-56].

#### Régimes d'écoulement en microfluidique pour la formation d'émulsion

- *Squeezing* : La phase dispersée remplit toute la largeur du conduit, et la phase continue va provoquer une augmentation de pression en remplissant les interstices, et ainsi faire un effet de "pince" sur l'interface. Il se crée alors des "bouchons" de phase dispersée plutôt que des gouttelettes sphériques.
- *Dripping* : La phase dispersée ne remplit pas l'entièreté du conduit. Des gouttelettes sphériques, dont la petite taille dépend de la constriction au niveau de la jonction et de la tension de surface, mais très peu des débit des deux liquides, vont se former au niveau du croisement des deux flux.
- *Jetting* : La phase dispersée s'étire en un filin partant de la jonction, et ne se déstabilise en gouttelettes de tailles peu contrôlées que plus loin. La longueur du filin dépend des débits, des viscosités et de la tension de surface des deux phases.
- *Threading* ou laminaire : Le cisaillement n'est pas suffisant pour casser le flux de la phase dispersée, et on a alors un filin continu de phase dispersée dans la phase continue sans que des gouttelettes ne se forment.

La transition entre les différents régimes dépend principalement du rapport des débits entre la phase continue et la phase dispersée [55]. Afin d'établir des diagrammes de "phases" de ces différents types d'écoulement, on préfère cependant exprimer les paramètres critiques par des nombres adimensionnés définis que l'on peut calculer précisément avec les débits choisis expérimentalement. Soit  $u$  la vitesse d'écoulement dans un tube de diamètre  $w$ ,  $u = Q/w^2$ . Les nombres adimensionnels utilisés sont notamment le nombre capillaire  $\text{Ca}$ , calculé pour la phase continue, et le nombre de Weber  $\text{We}$ , calculé pour la phase dispersée. On peut ainsi construire un diagramme d'existence comme celui représenté sur la figure 2.2.

Pour un débit de phase continue (ou un nombre capillaire) très faible par rapport à la phase dis-

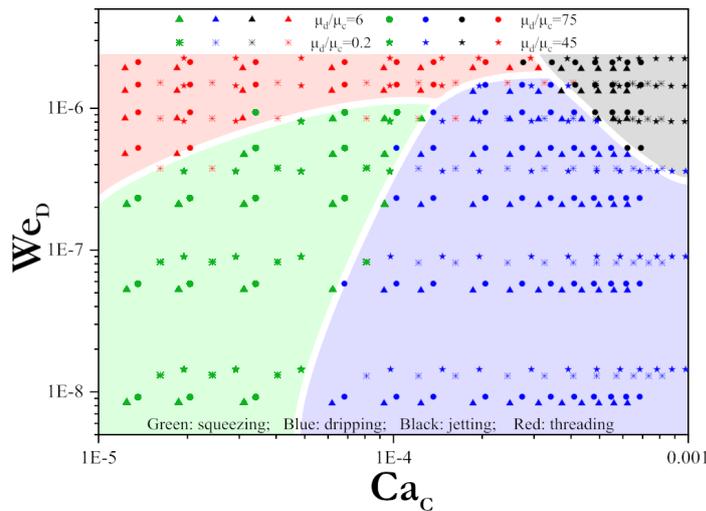


Figure 2.2 – Diagramme de phases des différents régimes d'écoulements dans une puce de *flow-focusing* pour différents ratios de viscosité entre la phase dispersée et la phase continue, adapté de [56].

persée, les gouttes vont avoir le temps de grossir dans les canaux jusqu'à les emplir complètement avant d'être emportées, les gouttes sont donc créées par *squeezing*, c'est la zone verte du diagramme d'existence. Si le débit de la phase dispersée augmente, on observe une transition vers le *threading* : le filet de phase dispersée s'étend sans se briser en gouttelettes. En augmentant au contraire le débit de phase continue, on arrive à un équilibre entre le cisaillement et la pression capillaire qui conduit à la formation de gouttes monodisperses exactement à la jonction en *dripping*. Avec la diminution de la tension interfaciale, ou l'augmentation des débits des deux phases, on peut observer enfin un allongement du filet de phase dispersée, qui se déstabilise en gouttelettes en aval de la jonction en *jetting*.

La taille des gouttelettes produites dans les différents régimes d'écoulement dépend elle-même de différents paramètres, les plus importants étant les différentes vitesses, qui pilotent le cisaillement à l'interface, et la tension de surface entre les deux liquides [57].

En régime de *squeezing*, les gouttes sont des bouchons cylindriques qui remplissent toute la largeur du tube, et dont la longueur dépend de la différence de pression en amont et en aval du tube, ce qui correspond à une proportionnalité avec le ratio des débits [58]. On a pour la longueur des bouchons de phase dispersée

$$L = w(1 + a \frac{Q_D}{Q_C})$$

où  $w$  est la largeur caractéristique du tube au point de rencontre de la phase continue et de la phase dispersée, ou la largeur de la constriction,  $a$  est un facteur de proportionnalité proche de 1, et  $Q_D/Q_C$  est le ratio du débit de la phase dispersée sur celui de la phase continue, que l'on va noter  $q$  par la suite. Le volume typique d'un bouchon est donc  $V^S = \pi w^2 L = \pi w^3(1 + aq)$  d'où la taille caractéristique de goutte en régime de *squeezing*

$$\frac{R^S}{w} \approx (1 + aq)^{1/3} \quad (2.1)$$

Dans ce régime, la taille des gouttes ne dépend a priori pas de la viscosité des deux phases.

Dans le régime de *dripping*, la formation des gouttes est similaire à première vue au régime de *squeezing*, avec une étape de remplissage du canal, puis une élongation suivie par une rupture de la goutte du canal d'arrivée de phase dispersée. Cependant, dans ce régime, les contraintes de cisaillement

sont plus grandes, et vont venir s'opposer à la tension de surface en étirant rapidement l'interface jusqu'à la rupture [56]. La taille caractéristique des gouttes dépend donc du nombre capillaire dans ce régime, ainsi que du ratio des débits [59]. Il a été établi empiriquement

$$\frac{R^D}{w} = 0.75 \frac{q^{1/3}}{Ca_C^{1/5}} \quad (2.2)$$

À la transition entre régimes *dripping* et *jetting*, les gouttelettes sont assez polydisperses, avec la formation de gouttes "satellites" plus petites autour des gouttes principales, ce qui complexifie l'estimation de la distribution de taille, et par conséquent la visualisation précise de la transition [54]. Le régime de *jetting* s'établit lorsque l'augmentation du cisaillement étire le raccordement des gouttelettes en formation à l'entrée de la jonction jusqu'à l'apparition d'un fil de liquide déstabilisé par la tension de surface. La taille des gouttelettes dans ce régime dépend donc à la fois du ratio des débits, de la tension de surface, et du ratio des viscosités de la phase dispersée et de la phase continue de manière non triviale [54, 55].

**Émulsion générée "par marche" (*step emulsification*)** Une autre méthode pour déstabiliser le flux de phase dispersée en gouttelettes, plutôt que de jouer sur le cisaillement avec différents débits, est d'agir sur l'adaptation d'impédance de la puce microfluidique. Pour ce faire, le principe est de faire arriver le canal de phase dispersée dans un canal beaucoup plus large. La pression beaucoup plus basse dans le canal plus large, associé aux hauts débits propres à la microfluidique, entraîne la fracture du jet en gouttelettes lorsque la chute de pression égalise la pression capillaire  $\Delta P \approx 2\sigma/R$ . La taille des gouttelettes est donc contrôlée cette fois par le nombre capillaire, non pas de la phase continue, mais de la phase dispersée de l'émulsion [60-62]. Différentes géométries possibles de marche sont représentées sur la figure 2.3, chacune avec leurs avantages de mise en œuvre, de contrôle du rayon des gouttes ou encore de débit de création de l'émulsion.

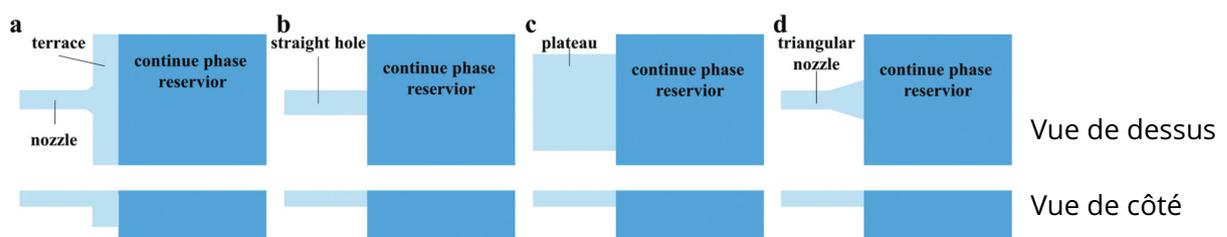


Figure 2.3 – Schémas de différentes géométries de puces pour des émulsions générées par une "marche", extrait de [62]. La première ligne du schéma représente les puces vues du dessus, avec en bleu foncé le réservoir, et la seconde ligne les puces vues de côté pour voir la différence de profondeur du réservoir et de l'arrivée de phase dispersée.

Cette méthode de génération peut également être couplée avec des structures de puces de *flow-focusing*, en créant un canal beaucoup plus large après la constriction [63]. Dans ce cas, c'est un filament de phase dispersée porté par la phase continue qui arrive dans le réservoir, et la taille des gouttelettes est contrôlée par le nombre capillaire et le ratio d'aspect entre la constriction et le réservoir.

### 2.1.1.3 Microfluidique de liquides viscoélastiques

Pour certains liquides, notamment les liquides complexes comme les fondus de polymères, des effets élastiques peuvent apparaître, caractérisés par un nombre de Weissenberg élevé. Dans ce cas, et si l'on est bien dans les limites de la microfluidique où la contrainte inertielle est négligeable (c'est-à-dire le nombre de Reynolds est inférieur à 1), des non-linéarités dues à l'élasticité du liquide peuvent apparaître. Dans ce cas, il peut être utile de considérer le nombre élastique du système tel que défini dans le tableau 2.1, qui compare les effets de l'élasticité à l'inertie [64]. Ces instabilités élastiques dépendent à la fois du nombre de Weissenberg et de la courbure des tubes [65, 66]. Parmi les effets principalement étudiés, on a une influence de la taille des particules dans le flux décuplée [67] qui permet des tris plus précis, et des turbulences qui favorisent le mélange [68].

Ces deux effets peuvent aisément avoir une influence sur la génération d'émulsion, avec d'une part des vitesses de gouttelettes différentes suivant leur taille, pouvant mener à une distribution non homogène, et d'autre part une plus grande difficulté à générer des gouttelettes stables étant les effets de mélange dus aux instabilités élastiques.

## 2.1.2 Résultats expérimentaux

### 2.1.2.1 Montage expérimental

Deux jonctions différentes ont été testées pour générer les échantillons, une jonction en T jetable de section 1/16" soit environ 1.6 mm (référence T210-9 chez Nordson Medical®), et une jonction "marche-T", faite en plantant une aiguille en acier inoxydable de 32 gauge, soit 0.1 mm de diamètre interne et 0.235 mm de diamètre externe fournie par Poly Dispensing Systems® dans un tube Masterflex™ en PVC de 1/16" de diamètre fourni par Cole parmer®. Les deux jonctions expérimentales sont représentées sur la figure 2.4.

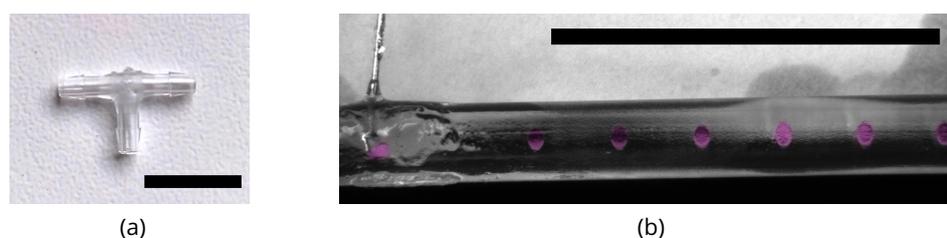


Figure 2.4 – (a) Photographie d'une jonction T. (b) Photographie d'une aiguille formant la jonction T "avec marche", les gouttes ont été superposées à un calque rose pour les rendre plus visibles. L'aiguille est maintenue dans le tube en la collant à l'aide de colle Loctite®Superglue-3, une colle cyanoacrylate. Barres de 1 cm.

Pour la jonction en T, des tests d'émulsions sans réticulation ont été réalisés avec la base du Sylgard 184, de viscosité 5100 mPa.s, et avec une huile silicone de viscosité 600 mPa.s. Les émulsions réticulées ont été réalisées avec pour la phase continue soit du Sylgard 184 seul, de viscosité 3500 mPa.s lorsqu'il est mélangé à l'agent réticulant, soit avec un mélange de Sylgard 184 et 527 à 20% de Sylgard 184, de viscosité égale à environ 700 mPa.s avant réticulation. Les gouttes ont été générées soit sans agent stabilisant, avec du DBE224 comme tensioactif ajouté préalablement au silicone à hauteur de 0.25% en masse, ou par stabilisation réactive en ajoutant préalablement le catalyseur platine au PEG (avec une concentration de  $1.7 \mu\text{L} \cdot \text{g}_{\text{PEG}}^{-1}$ , afin d'être à la proportion préconisée par Giustiniani [48]) afin de comparer les résultats à l'étude précédente réalisée dans l'équipe.

Pour la jonction "marche", les seules phases continues utilisées étaient l'huile silicone de viscosité

## Génération

600 mPa.s, et le mélange de Sylgard. Les gouttelettes ont été réalisées soit sans agent stabilisant, ou en ajoutant au préalable au silicone soit du DBE244 (à 0.25%<sub>masse</sub>), soit du Dowsil 5300 (à 0.20%<sub>masse</sub>).

Dans les deux montages, une large gamme de rapports de débits a été explorée.

Dans les deux cas, une dizaine de jonctions sont en série afin de densifier l'émulsion et la générer plus rapidement. Les gouttes de PDMS liquide contenant des gouttelettes de PEG perlent ensuite au-dessus d'une petite boîte de Petri pour générer un échantillon de forme cylindrique après réticulation. Le PEG étant plus dense que le PDMS, les gouttelettes coulent au fond de la boîte de Petri, ce qui ne permet pas de contrôler sur la fraction volumique dans l'émulsion. Par ailleurs, les gouttes sont adhérentes entre elle, ce qui avait déjà été constaté dans des études précédentes [48, 50], et elles forment donc des petits entassements similaires à des tas de sable mouillé plutôt que de se répartir de manière uniforme sur la surface disponible. Pour obtenir une émulsion uniforme, il faut donc régulièrement déplacer l'arrivée de gouttes au-dessus du récipient.

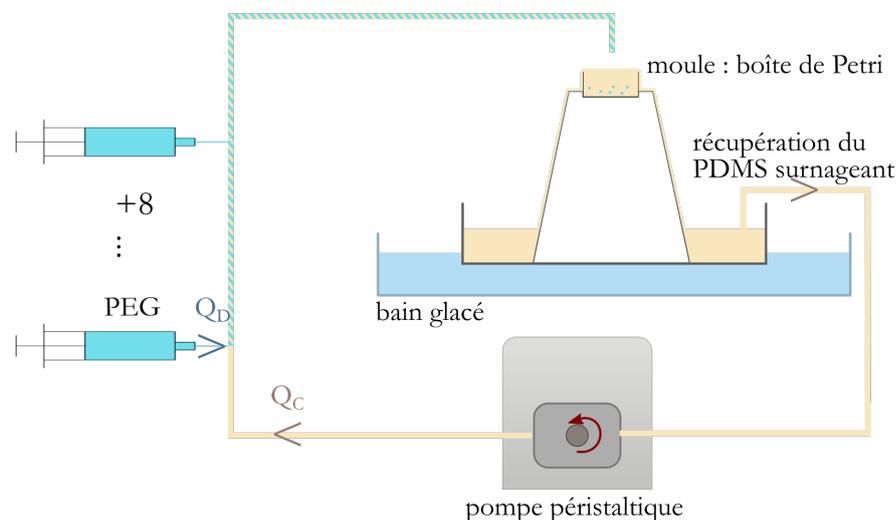


Figure 2.5 – Schéma du circuit utilisé pour les montages de millifluidiques.

Afin d'éviter de surconsommer du PDMS lors de la génération, le silicone surnageant est récupéré dans un récipient placé sous le moule, refroidi à l'aide d'un bain glacé pour limiter la réticulation. Il est remis en circulation dans le montage à l'aide d'une pompe péristaltique de modèle BT100-2] fournie par Darwin microfluidics®, en remplaçant le tube silicone par un tube Masterflex™ en PVC, pour éviter de faire gonfler le tube comme la phase continue de silicone peut le dissoudre, ce qui changerait à la fois les débits et le mouillage du tube. Le montage complet est schématisé sur la figure 2.5.

Après génération de l'émulsion, elle est laissée sur une surface horizontale plane pour réticuler à température ambiante pendant deux ou trois jours.

Une première estimation du rayon des gouttes est faite en photographiant les gouttes dans le montage de microfluidique lors de la génération, puis après réticulation, les échantillons solides sont observés en transmission sur un microscope optique numérique Keyence VHX-2000, monté d'un objectif Keyence VH-Z500R, au grossissement  $\times 500$ . On va comparer les tailles ainsi mesurées à la littérature précédemment décrite dans les prochains paragraphes.

### 2.1.2.2 Caractérisation des tailles de gouttes obtenues avec la jonction T

Pour une gamme de débit classique  $Q_C$  et  $Q_D$  de l'ordre du mL.h<sup>-1</sup>, la viscosité élevée des différentes phases conduit à des valeurs plus élevées de  $Ca$  que pour des liquides simples, de l'ordre de  $10^{-1}$  pour la phase continue. Pour ces mêmes débits, les valeurs de  $We$  dans la phase dispersée étant de l'ordre de  $10^{-8}$  pour ce dispositif, d'après la figure 2.2, on devrait donc majoritairement être dans un mode d'écoulement de *jetting* ou de *dripping*. Expérimentalement, on observe cependant qu'il faut parfois attendre plusieurs heures avant de pouvoir observer des gouttelettes plutôt qu'un régime intermédiaire ressemblant à du *threading*. Étant donné que la réticulation de la phase continue pour la génération d'émulsions solides ne permet pas une attente de plusieurs heures avant même de pouvoir générer l'émulsion, pour pouvoir observer des gouttes, il faut donc réduire la gamme de débits à ses plus faibles valeurs. La marge de variation en débit s'en retrouve assez restreinte. On peut cependant bien observer trois modes de génération des gouttelettes à des débits habilement choisis, capturés sur la figure 2.6. Les modes de *jetting* et *squeezing* sont cependant clairement dominants dans les combinaisons de ratios de débits et de viscosités testées, ce qui rend le contrôle de la taille des gouttes assez compliqué, avec la formation de petites gouttes satellites lorsque la "queue" se brise dans le cas du *jetting*, ou la formation de grosses gouttes peu stables dans le cas du *squeezing*.

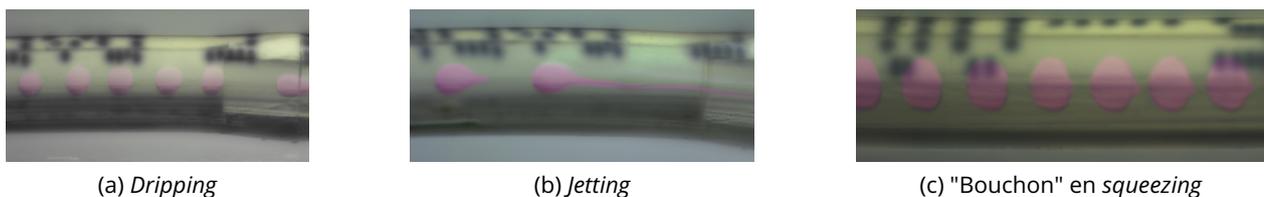


Figure 2.6 – Différents modes d'écoulements pour la génération d'émulsion de PEG400 dans du Sylgard 184 en jonction T. Un filtre rose a été superposé aux gouttes pour les rendre plus visibles.

En aval des jonctions, un autre problème observé en millifluidique est l'influence très forte de la gravité, qui combinée avec les débits assez lents, fait que le moindre changement d'altitude du tube fait ralentir ou accélérer considérablement les gouttes de PEG, parfois même jusqu'à ce que plusieurs gouttes entrent en contact au risque de coalescer. On peut voir sur la figure 2.7 des gouttes fortement déformées par ce type de collision.

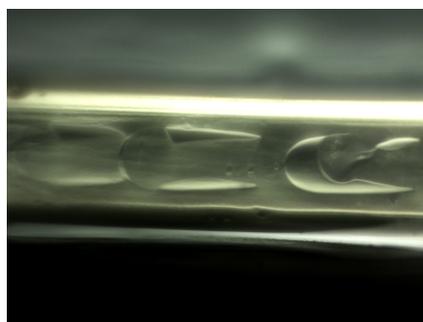


Figure 2.7 – Photographie de trois gouttes générées en jonction T, déformées par les actions conjointes du débit et de la gravité.

Lorsqu'on arrive à générer des gouttes, on peut faire varier les tailles entre quelques centaines de microns et un millimètre. La variation des tailles dépend à la fois du ratio des débits  $q = Q_D/Q_C$ , du

ratio des viscosités  $\lambda = \eta_D/\eta_C$ , et de la tension interfaciale  $\sigma$  comme on peut le voir sur la figure 2.8. En effet, entre les gouttes stabilisées par stabilisation réactive et celles générées sans tensioactif, on a un facteur proche de 3 en taille et en ratio des viscosités, alors que la tension interfaciale est normalement la même dans ces deux méthodes, à savoir  $\sigma \approx 10 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les gouttes stabilisées avec le DBE224 sont plus grandes que celles sans tensioactif pour le même rapport des viscosités : l'abaissement de la tension interfaciale à  $8 \text{ mN.m}^{-1}$  augmente la taille des gouttes pour des contraintes de cisaillement comparables.

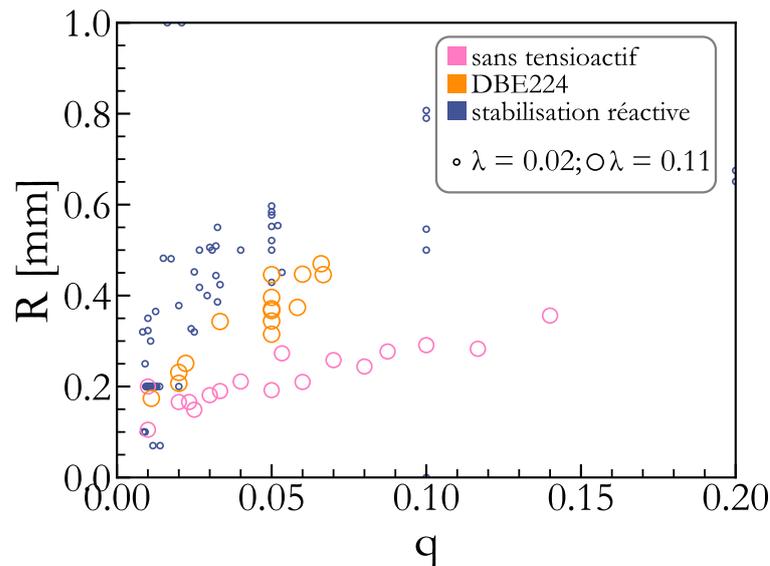


Figure 2.8 – Rayons de gouttelettes obtenues en jonction T en fonction du ratio des débits  $q = Q_D/Q_C$ . On observe une dépendance également du rapport des viscosités  $\lambda = Q_D/Q_C$  et de la stabilisation.

On peut comparer les tailles de gouttes obtenues dans les différents modes de génération aux équations 2.1 et 2.2. Les liquides sont cependant suffisamment visqueux pour sortir du cadre du diagramme d'existence établi par Liu *et al.* [56], et les modes d'écoulement sont difficiles à distinguer les uns des autres étant donné les temps caractéristiques des transitions. On a néanmoins représenté cette comparaison sur la figure 2.9 en traçant le rapport  $R/w$  en fonction des évolutions attendues pour les régimes de *dripping* et de *squeezing*.

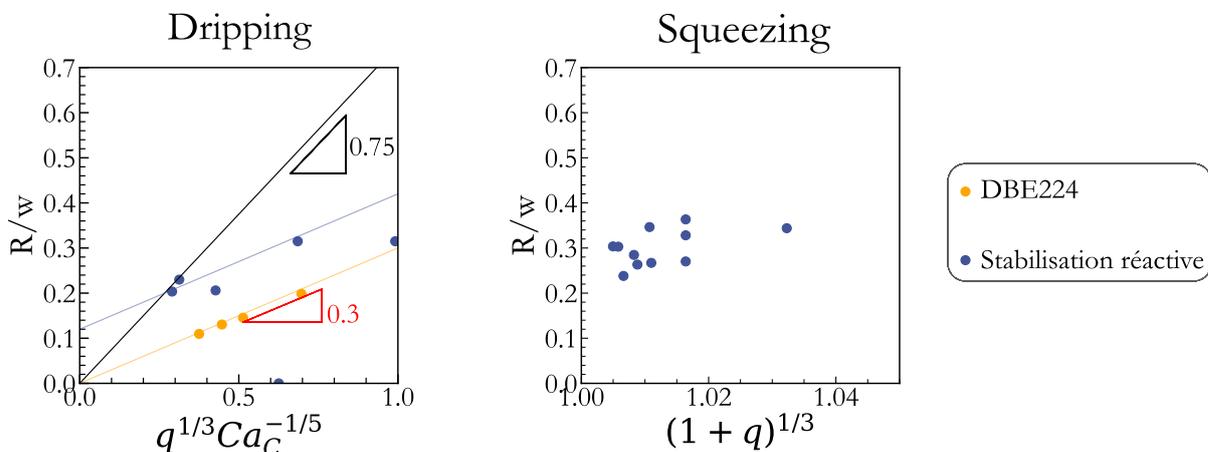


Figure 2.9 – Comparaison des tailles de gouttes obtenues expérimentalement en *dripping* et *squeezing* avec les modèles empiriques de la littérature représentés par les droites noires.

En *dripping*, on obtient bien une évolution a priori linéaire de  $q^{1/3} Ca_C^{-1/5}$ , mais avec une pente de 0.3 plutôt que la pente de 0.75 de la littérature. La méthode de stabilisation semble également avoir un effet non négligeable, puisque qu'on a une ordonnée à l'origine non nulle pour les gouttes stabilisées par catalyse de la réticulation. La formation de fragments de peau élastiques autour des gouttes pourrait imposer une taille minimale aux gouttelettes.

En *squeezing*, la variation en abscisse due à l'évolution des débits est extrêmement faible, ce qui fait que l'on ne voit pas non plus d'évolution dans les points expérimentaux ou dans la courbe théorique. On ne peut donc pas comparer significativement l'évolution des tailles de gouttes obtenues à la littérature. On peut néanmoins remarquer que les rayons des gouttes sont largement inférieurs à la section de la jonction, alors que l'on s'attendrait à ce qu'ils soient très proches d'après l'équation 2.1.

On ne trouve pas de description formelle de l'évolution des tailles de gouttes en *jetting* dans la littérature, étant donné la spécificité de ce mode de génération au système. On cherche donc à trouver les dépendances pour la taille des gouttes en *jetting* dans notre expérience, qui est le mode d'écoulement le plus présent en jonction T. Comme on a déjà pu le voir, le rayon des gouttes dépend fortement du ratio des débits, et on peut également constater une influence inverse du ratio des viscosités des deux phases, ainsi que de la méthode de stabilisation, comme on peut le voir sur la figure 2.10a. En traçant la taille des gouttes normalisée par celle de la jonction T en fonction de  $(q/\lambda)^{1/2}$  (figure 2.10b), on observe une augmentation linéaire du rayon, avec toujours une influence de la tension interfaciale : les gouttes stabilisées par catalyse de la réticulation et sans tensioactif ont *a priori* la même tension interfaciale  $\sigma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ , alors que les gouttes stabilisées par le DBE224 ont une tension interfaciale de  $8 \text{ mN.m}^{-1}$ . On finit par aligner tous les points en *jetting* en traçant en fonction de  $(q/\lambda)^{1/2} \sigma^{-3}$ . Cette dépendance, difficile à expliquer, se retrouve sur tous les modes d'écoulement et pas juste en *jetting*, comme on peut le constater sur la figure 2.10d, où les marqueurs vides correspondants au *dripping* et *squeezing* s'alignent sur les mêmes dépendances.

On note que pour les gouttes stabilisées par catalyse de la réticulation, on a beaucoup plus de dispersion dans les points. Le système étant en cours de réaction chimique lors de l'apparition des gouttelettes, on essaye de caractériser une taille qui peut encore évoluer de manière dynamique comme la peau ne se forme pas instantanément. On peut imaginer que l'élasticité des fragments de la peau réticulée en cours de formation joue aussi un rôle dans la forme des gouttelettes finalement obtenue.

Les échantillons générés en jonction T ont des gouttes finalement plutôt larges, de l'ordre de plusieurs centaines de microns. Un échantillon typique est représenté sur figure 2.11. Ils sont assez difficiles à démouler après réticulation, car les films fins de phase continue entre les gouttelettes sont d'autant plus complaisants et faciles à casser que la phase continue est souple. Cette complaisance rend non seulement le démoulage difficile, mais complique également l'analyse en rhéologie, car il ne faut pas ni écraser l'échantillon avec l'outil de mesure, ni briser les films fins entre les gouttelettes avec les oscillations. On n'a donc pas analysé la réponse rhéologique des échantillons générés avec la jonction T pour le mélange de Sylgard. Les échantillons préférentiellement caractérisés en rhéologie ont été générés avec le montage avec "marche" que l'on va décrire dans le paragraphe suivant.

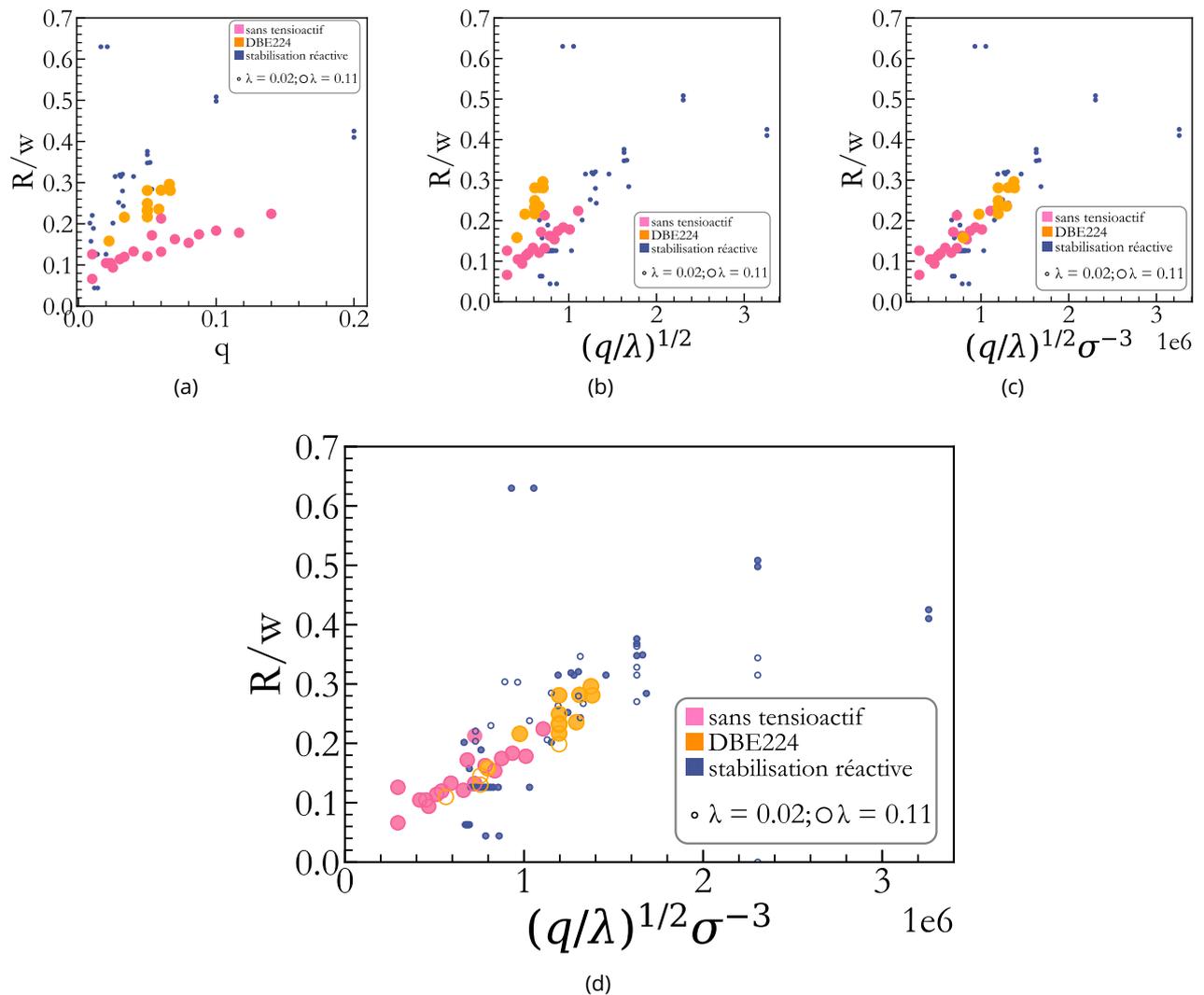


Figure 2.10 – (a) Tailles normalisées de gouttes en fonction du ratio des débits  $q = Q_D/Q_C$  en *jetting*. (b) Tailles normalisées de gouttes en fonction du ratio des débits et du ratio des viscosités  $\lambda = \eta_D/\eta_C$ . On a une évolution linéaire, avec un décalage entre les courbes correspondant à une tension interfaciale de  $10 \text{ mN.m}^{-1}$  et celle de  $8 \text{ mN.m}^{-1}$  correspondant à la stabilisation par le DBE224. (c) Courbe "maîtresse" sur laquelle les tailles de gouttes semblent s'aligner obtenue expérimentalement en *jetting*, (d) toutes les gouttes générées avec la jonction T, les marqueurs pleins correspondent au *jetting*, et les vides aux deux autres modes d'écoulement.

### 2.1.2.3 Caractérisation des tailles de gouttes obtenues avec une "marche"

Dans le cas de la jonction T "avec marche", on n'observe pas le mode de *squeezing*, et les gouttelettes sphériques s'établissent avec un rayon stable bien plus rapidement que dans la jonction T millimétrique. Les rayons, mesurés à la formation des gouttes, sont tracés sur la figure 2.12. Dans ce montage, la taille des gouttes semble assez indépendante du ratio des débits, bien qu'au-delà d'un débit de phase continue donnée, on voit apparaître le mode de *threading*. Lorsque le débit augmente fortement, l'entrée de PEG se "bouche" et crée des surpressions dans le montage. La baisse de la tension interfaciale à l'aide de tensioactif, que ce soit le DBE224 ou le Dowsil5300 permet cependant un meilleur contrôle sur la taille des gouttelettes en jouant uniquement avec les débits. Ainsi, sans tensioactif, le rayon des gouttes varie entre quelques dizaines de microns et  $500\mu\text{m}$ , visiblement sans logique, mais avec un tensioactif, on a des tailles plutôt entre  $150$  et  $200\mu\text{m}$ .

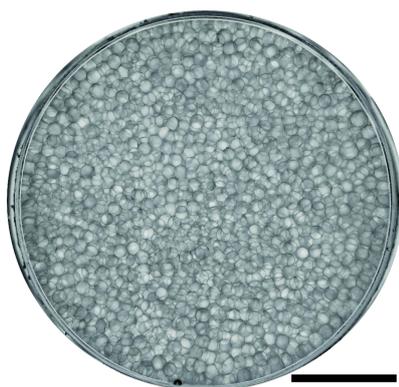


Figure 2.11 – Photographie d'un échantillon généré avec la jonction T, échelle 1cm.

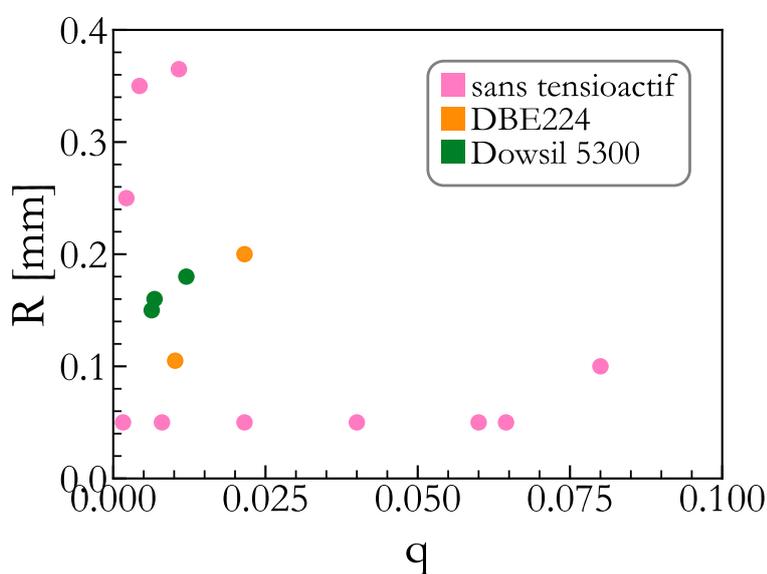


Figure 2.12 – Variation du rayon des gouttes générées avec "marche" en fonction du ratio des débits, mesuré lorsque la phase continue est liquide, en aval de la jonction.

Étant donné la faible taille de la jonction, les taux de cisaillement à l'interface des deux liquides peuvent augmenter de manière dramatique, et faire apparaître des effets viscoélastiques, ce qui expliquerait ce contrôle difficile de la taille des gouttelettes malgré leur formation plus facile qu'avec la jonction millimétrique.

Pour éviter de détruire les échantillons lors du démoulage, un film plastique alimentaire est posé au fond des boîtes de Petri servant de moules avant de générer les émulsions. On peut ainsi sortir les échantillons solides souples simplement en tirant sur les bords du film, sans casser les gouttelettes à la surface. Cette technique a cependant un inconvénient, qui est que la surface de l'échantillon n'est en conséquence pas lisse, mais légèrement texturée à cause des plis du film, comme on peut le voir sur l'image de microscopie en figure 2.13.

On peut également remarquer sur l'agrandissement que la distribution de tailles n'est pas monodisperse, mais plutôt bidisperse, avec quelques gouttelettes deux fois plus petites que les autres, probablement issues de la rupture du jet en *jetting*.

Trois échantillons exploitables pour la caractérisation en rhéologie ont été réalisés avec la méthode par marche, avec trois ratios de débits différents, correspondant à des vitesses de rotation de la

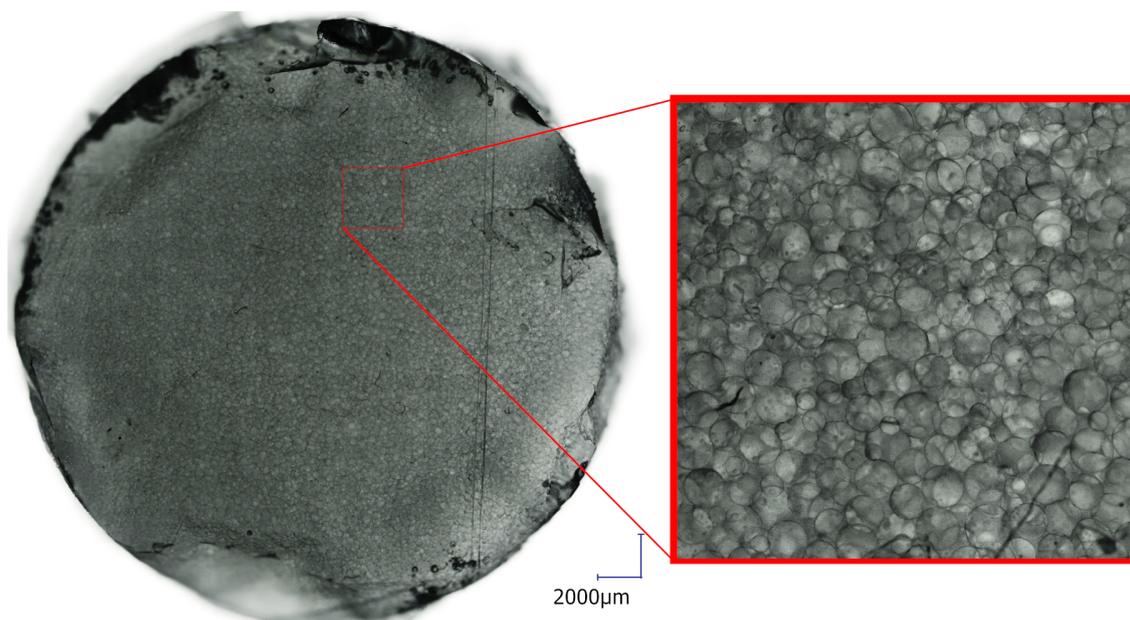


Figure 2.13 – Photographies d'un échantillon réalisé avec la jonction T "avec marche", avec une vitesse de rotation de la pompe péristaltique de 10 rpm. L'échelle représente 2000 µm sur la grande photographie.

pompe péristaltique de 2.5 rpm, 5 rpm, et 10 rpm, pour un débit de la phase dispersée de  $200 \mu\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les distributions de tailles de gouttes mesurées au microscope sur les émulsions réticulées sont représentées sur la figure 2.14.

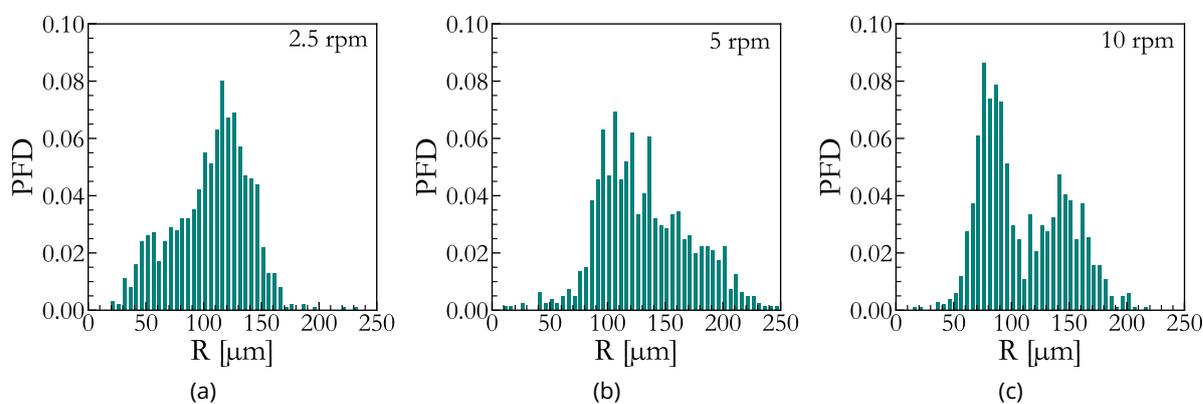


Figure 2.14 – (a) Distribution des rayons de gouttes pour une émulsion solide de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\epsilon = 0.2$ , réalisée en microfluidique avec la méthode par marche, avec une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 2.5 rpm. Les rayons sont mesurés sur une image au microscope optique de l'émulsion réticulée. (b) Distribution des rayons de gouttes, pour une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 5 rpm. (c) Distribution des rayons de gouttes, pour une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 10 rpm.

On a effectivement une distribution de tailles bidisperse pour l'émulsion photographiée sur la figure 2.13, avec un pic assez fin centré sur environ  $80 \mu\text{m}$ , et un pic plus aplati autour de  $150 \mu\text{m}$ . Pour les deux autres émulsions, les pics sont plus superposés l'un sur l'autre : à 2.5 rpm, on a un pic vers  $115 \mu\text{m}$  et l'autre vers  $60 \mu\text{m}$  beaucoup plus aplati, et à 5 rpm le pic marqué est autour de  $110 \mu\text{m}$  et celui aplati est très large, et centré sur  $130 \mu\text{m}$ . En moyenne, la taille des gouttes générées par cette méthode est donc très proche de la centaine de microns.



continu qui peut être viscoélastique, à cause de la présence de longues chaînes comme les tensioactifs, ou des autres gouttes. Les outils typiquement utilisés pour générer des émulsions par cisaillement sont des plongeurs, avec des pales venant créer le cisaillement, ou un confinement entre un rotor et un stator.

**Influence de la viscoélasticité** La viscoélasticité du milieu continu a de nombreuses conséquences sur l'émulsification, notamment lorsque les gouttes sont confinées : les déformations avant rupture sont amplifiées, et l'émulsion est plus monodisperse [76, 77]. Dans le cas des systèmes viscoélastiques, on peut observer trois modes de fracture des gouttes, suivant le ratio des viscosités, menant à des distributions de tailles différentes [78], que l'on peut voir schématisés sur la figure 2.16.

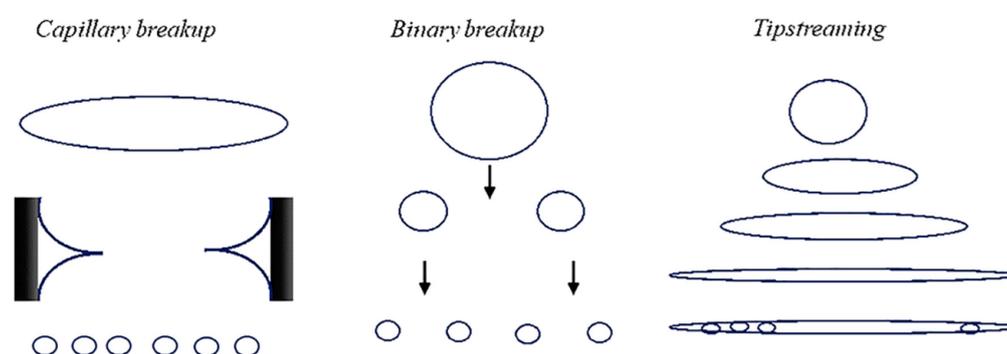


Figure 2.16 – Schéma des trois modes de rupture de goutte, extrait de [78].

Dans le mode de rupture capillaire, qui a lieu généralement lorsque les deux phases ont des viscosités similaires, la goutte s'affine par le centre jusqu'à rupture en deux gouttelettes de même taille et des gouttes satellites beaucoup plus fines. Le mode de fracture binaire s'observe lorsque la phase dispersée est au moins quatre fois plus visqueuse que la phase continue, dans ce cas-là la goutte est simplement fracturée en deux gouttes-filles. Le troisième mode de fracture, par affinage des extrémités, est observé lorsque la phase dispersée est moins visqueuse que la phase continue. Dans ce cas, la goutte est cisailée en une forme sigmoïdale avec des extrémités pointues qui se rompent en de nombreuses fines gouttelettes. Les agents stabilisants ont un rôle fondamental dans la structure de l'émulsion lors de la génération par cisaillement, car ils ont un effet notamment de déplétion sur les gouttes d'après Kapiamba [78], qui mène à des distributions de tailles bimodales.

Dans le cas de nos émulsions, la phase dispersée est toujours moins visqueuse que la phase continue, d'un facteur au moins sept. On s'attend donc à observer le mode de rupture par les pointes.

### 2.2.1.2 Coalescence et inversion de phase dans les émulsions polymériques

Plus on augmente la fraction volumique dans le mélange, plus les gouttes vont interagir entre elles lors du cisaillement. On s'attend donc à une distribution de tailles d'autant plus étendue que la fraction volumique est élevée, car le cisaillement amène à des gouttes assez fines, mais la coalescence est accrue. Dans le cas des émulsions polymériques, Sundararaj et Macosko ont observé que la stabilisation par un polymère à blocs ne diminue généralement pas la tension interfaciale. Elle permet cependant de limiter la coalescence et donc d'abaisser la taille moyenne des gouttelettes dans l'émulsion, par des effets supposés de gêne stérique [35, 38], comme représenté sur la figure 2.17.

La fraction volumique n'est pas le seul facteur de coalescence des gouttelettes. Le taux de cisaillement dans le système (c'est-à-dire, en termes d'expérience, le plus souvent la vitesse de rotation des

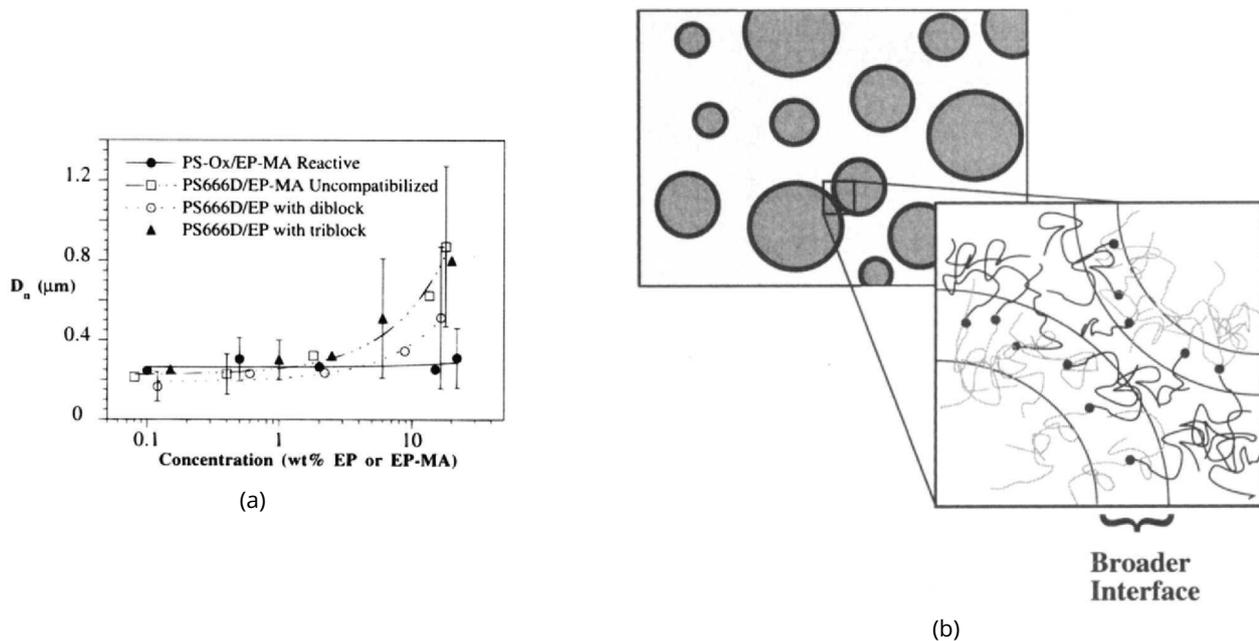


Figure 2.17 – (a) Évolution de la taille des gouttes générées dans un mélangeur à turbine en fonction de la concentration d'agent stabilisant. Dans le cas de la stabilisation par un copolymère dibloc, on peut voir que la taille des gouttes est légèrement plus faible, alors que la tension interfaciale ne change pas. (b) Schéma de la stabilisation d'une émulsion par des copolymères à blocs. Les copolymères viennent faire une "coque" à l'interface qui crée de la gêne stérique et diminue la coalescence. Extraits de [38].

outils de dispersion), passé un certain seuil, augmente d'autant la vitesse d'approche des gouttes. Cela a pour conséquence d'augmenter la probabilité de coalescence par effets stériques. Cet effet n'est cependant pas monotone, car avant de faire augmenter la taille des gouttes par coalescence, l'augmentation du taux de cisaillement fait passer le rayon moyen par un minimum, comme on peut le voir sur la figure 2.18. Dans tous les cas, la taille critique des gouttes est atteinte rapidement à taux de cisaillement constant [42].

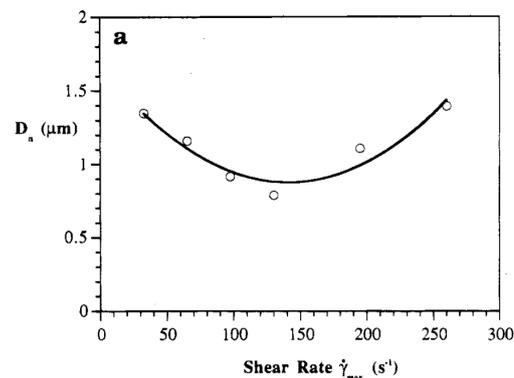


Figure 2.18 – Évolution de la taille des gouttes dans une émulsion de polystyrène dans du polypropylène, en fonction du taux de cisaillement à la génération. Extrait de [38].

Un phénomène fréquemment noté dans le cas d'émulsification par cisaillement est l'inversion de phases. Dans le cas des petites molécules, elle est dite "catastrophique" et est souvent utilisée pour générer des émulsions contrôlées monodisperses, en commençant par un mélange avec une dis-

tribution de tailles assez large, puis en forçant l'inversion de phase par ajout d'un des composés en proportions bien définies [79-81]. Dans le cas des macromolécules, l'inversion n'est pas immédiate et passe par des phases transitoires qui peuvent être cinétiquement bloquées, à cause, entre autres, de la diffusion lente des agents stabilisants dans le système.

On peut, d'une part, observer une transition par une étape d'émulsion multiple, où par exemple les gouttes de phase dispersée contiennent elles-mêmes des gouttes de phase continue [82]. L'apparition de ce système dépend des concentrations en phase continue et dispersée, mais aussi en agent stabilisant. On observe une très grande polydispersité dans la taille des gouttes juste avant l'apparition de l'émulsion multiple puis de l'inversion. Un avant-après inversion est représenté sur la figure 2.19.

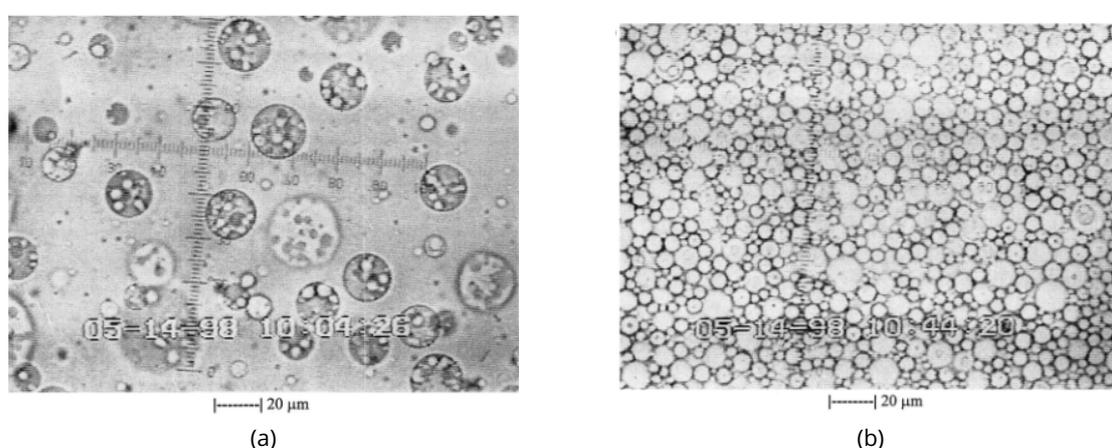


Figure 2.19 – Photographies d'une émulsion d'éther de nonylphényl-polyoxyéthylène (NPE) dans de l'eau (a) juste avant inversion de phase catastrophique, on observe une émulsion multiple NPE/E/NPE et (b) juste après l'inversion, on a une émulsion polydisperse NPE/E. Extraits de [82]

D'autre part, on peut observer l'apparition d'une structure bicontinue (aussi dite cocontinue), où la phase dispersée et la phase continue sont en interdigitation. Il a été reporté par Utracki que l'on peut observer l'apparition de cette structure dès la percolation, autour de  $\Phi = 0.19 \pm 0.09$  [83], qu'il considère donc comme responsable de l'apparition de cette structure.

Lee et Han ont eux identifié de nombreux paramètres expérimentaux comme responsables de l'apparition d'une structure bicontinue. Ces paramètres sont la température du mélange, le taux de cisaillement, les viscosités ainsi que la viscoélasticité du système, et la tension interfaciale [84]. Pour les proportions dans leur étude ( $\Phi$  entre 0.3 et 0.7), les auteurs ont remarqué une structure bicontinue dans le cas  $T < T_g$  pour un des deux polymères, qu'il soit dans la phase dispersée ou continue. Ils ont attribué ce phénomène à l'augmentation de la viscosité. Cette augmentation ferait apparaître une étape transitoire avant l'inversion de phase. En effet, maintenir le cisaillement (pendant plusieurs heures pour certains échantillons) inversait systématiquement l'émulsion. La structure bicontinue est selon eux bloquée cinétiquement, car c'est dans cette configuration que l'émulsion est la plus visqueuse. Le bilan de leur étude est représenté sur la figure 2.20

La génération d'émulsion de polymères en cisaillement est de prime abord plus simple à mettre en œuvre que la microfluidique, cependant l'utilisation de macromolécules peut engendrer des structures complexes, notamment des émulsions bicontinues ou doubles, qui dépendent de la vitesse de rotation de l'outil de mélange, de la température, et de la méthode de stabilisation. Il apparaît par ailleurs très difficile de générer des émulsions de polymères au-delà de la compacité maximale

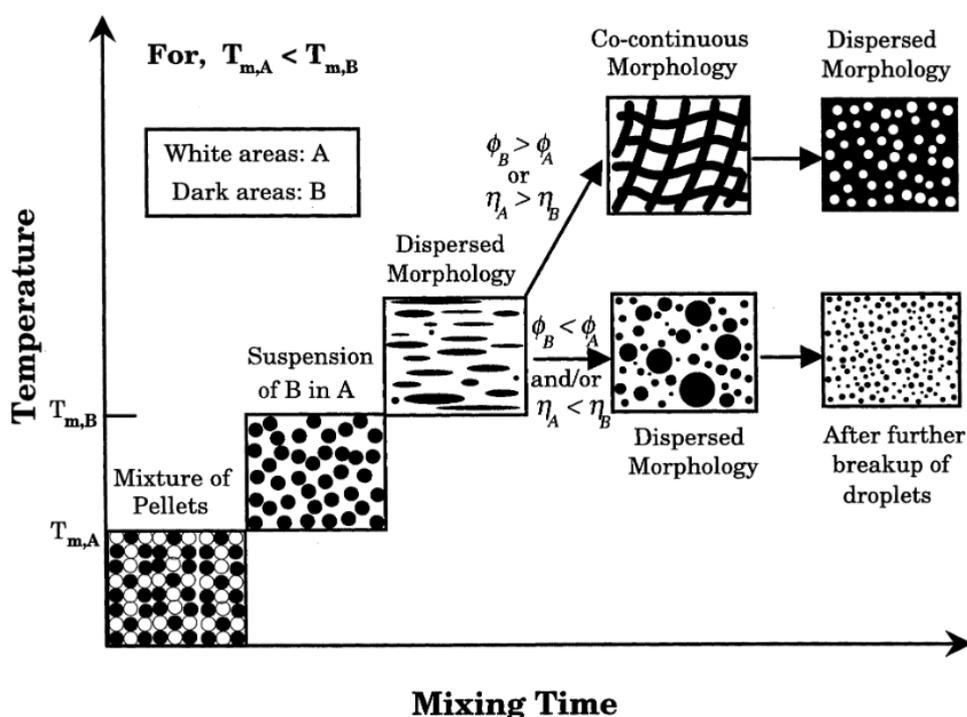


Figure 2.20 – Bilan schématisé des effets conjoints de la température, des viscosités et de la durée de mélange sur un *blend* de polymères A et B. Extrait de [84].

avec cette méthode. Dans le cas de nos échantillons, il s'ajoute une difficulté supplémentaire qui est le contrôle de la température : l'échauffement de l'outil en rotation peut amener à la réticulation prématurée du PDMS, et un trop fort refroidissement peut faire geler le PEG.

## 2.2.2 Résultats expérimentaux

### 2.2.2.1 Protocole expérimental

Toutes les émulsions dans cette section sont réalisées à l'aide d'un outil de dispersion avec plongeur Ultra-Turrax®T18 fourni par IKA, monté d'une sonde S18N-10G (figure 2.21). Le plongeur possède six vitesses de rotation définies par la puissance fournie par son moteur, et qui ne sont donc pas indiquées en rotations par minutes, mais par une échelle de vitesse de 1 à 6.

Il n'est pas possible d'affiner plus la taille des gouttes au sonicateur comme des auteurs précédents ont pu faire [85], du fait du fort chauffage causé par les ultrasons et de l'impossibilité de refroidir le mélange suffisamment sans faire geler le PEG.

Pour générer les émulsions, on fait en premier lieu le mélange de la phase continue selon le protocole décrit à la sous-section 1.2.1. La phase continue et la phase dispersée sont ensuite versées dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL selon les volumes permettant d'atteindre la fraction volumique voulue.

Comme les deux phases sont plutôt visqueuses et la rotation du plongeur est assez rapide, la température peut s'élever fortement. Pour éviter une réticulation trop rapide du PDMS, il faut donc refroidir le mélange. Le refroidissement doit être fait par intervalles réguliers, mais pas de manière constante afin de ne pas non plus faire geler le PEG. Dans un premier temps, on disperse les deux phases à la vitesse 3 de l'Ultra-Turrax. Au bout de deux minutes, on retire le plongeur du tube et homogénéise à la main avec une spatule pour vérifier que l'émulsion a bien commencé à prendre.

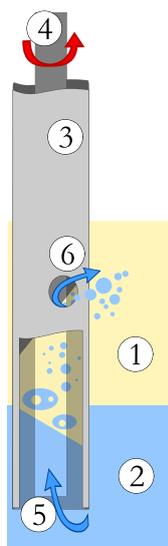


Figure 2.21 - Schéma du fonctionnement d'un outil de dispersion par cisaillement UltraTurrax de IKA :  
 (1) Phase continue; (2) Phase dispersée; (3) Stator;  
 (4) Rotor à vitesse variable; (5) La rotation entraîne l'aspiration des deux phases entre le rotor et le stator, et le cisaillement entre les parois les disperse en gouttelettes de tailles variables; (6) Expulsion de l'émulsion.

Dans un second temps, on disperse à une vitesse 1 pendant une minute. La vitesse est plus faible, car paradoxalement une vitesse élevée risque de faire coalescer les gouttes et de détruire l'émulsion. Pendant tout le processus de mélange avec le plongeur, on refroidit toutes les trente secondes le tube en le plongeant dans un bain d'eau glacée pendant une dizaine de secondes.

Les vitesses et le refroidissement sont schématisés sur la figure 2.22.

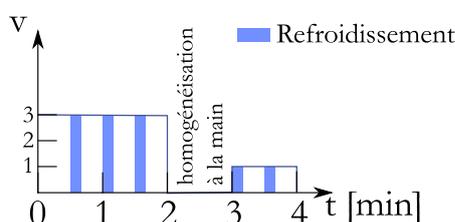


Figure 2.22 - Bilan schématisé du mélange de l'émulsion et du refroidissement.

À l'issue du mélange, l'émulsion est laissée sous une cloche à vide pendant environ deux minutes pour essayer d'en extraire les bulles, puis le mélange est coulé dans une boîte de Petri et laissé à réticuler à température ambiante pendant deux ou trois jours.

### 2.2.2.2 Mesure de rayon de gouttelettes

Les émulsions réalisées par cisaillement sont entièrement blanches, car les gouttes sont de petite taille et dispersent fortement la lumière.

Afin d'observer les émulsions au microscope, on les met au congélateur après réticulation pour rigidifier le PEG afin de faciliter la découpe. Une lamelle de 1 à 2 mm d'épaisseur est ensuite coupée au scalpel. Cette lamelle est plongée dans un bain d'eau sous agitation pendant deux jours afin de laver le PEG des pores, puis séchée à l'étuve à 70°C pendant deux heures. Une fois lavée et séchée, elle peut être observée au microscope optique en réflexion. On observe une structure typique telle que représentée figure sur la 2.23, avec une distribution assez large de tailles de gouttelettes, et de nombreuses gouttelettes extrêmement fines. On peut aussi remarquer que même lorsque l'émulsion n'est pas concentrée, les gouttelettes ne sont pas parfaitement sphériques.

Les tailles de gouttelettes ont été mesurées par deux méthodes. D'une part, en microscopie, en

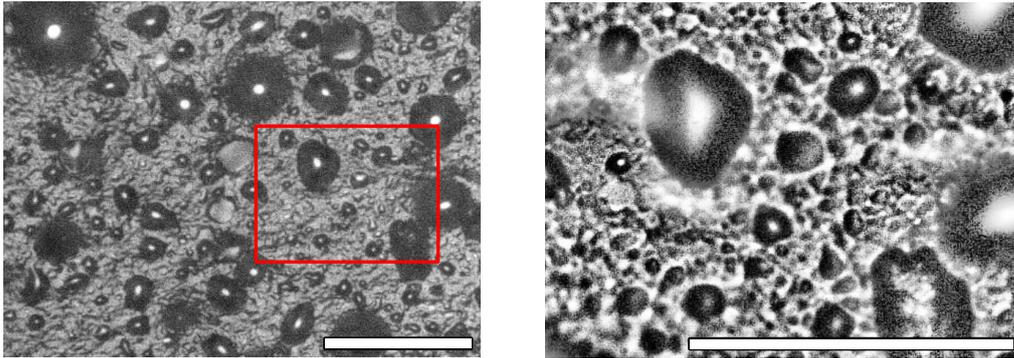


Figure 2.23 – Microscopie d’une émulsion solide de PEG600 dans un mélange de Sylgard stabilisée par du DBE224, de fraction volumique 0.25. La barre est de 40  $\mu\text{m}$  sur les deux photographies, le cadre rouge indique la zone zoomée.

relevant à l’aide d’ImageJ les surfaces  $A$  occupées par les gouttelettes de périmètre  $C$  et en calculant  $R = 2A/C$ . On estime qu’il y a assez de gouttelettes dans l’image pour que la statistique soit juste, même en ayant des gouttes coupées loin de leur milieu (et qui paraissent donc plus petites). D’autre part, des émulsions sans agent réticulant (donc avec juste la base du Sylgard 184 et la partie A du Sylgard 527) ont été réalisées et passées en diffraction LASER sur un Mastersizer3000 de Malvern Panalytical. Les histogrammes des tailles mesurées par ces deux méthodes ont été superposés sur la figure 2.24.

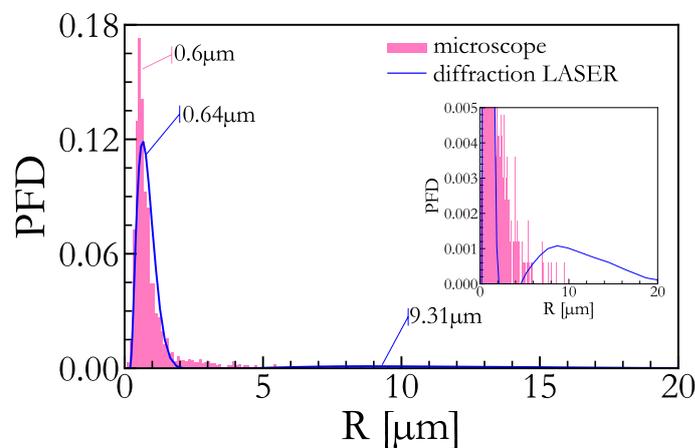


Figure 2.24 – Distribution des tailles de gouttelettes dans une émulsion générée par cisaillement, de fraction volumique 0.25. L’histogramme rose correspond aux mesures sur les images de microscopie sur un millier de gouttelettes, et la courbe bleue aux résultats par diffraction LASER. L’encart est un zoom sur le pic aplati autour de 9  $\mu\text{m}$ . Les rayons correspondants aux différents pics sont indiqués, et on a une bonne superposition entre les deux méthodes de mesure.

On observe une bonne superposition des données pour les deux méthodes de mesure. La distribution de taille est bimodale, composée de deux pics de forme log-normale, un premier très grand pic centré autour d’un rayon de 0.6  $\mu\text{m}$ , et un second beaucoup plus aplati sur des tailles plus élevées autour de 9  $\mu\text{m}$ .

En observant les échantillons en microscopie optique à balayage, on a pu observer des gouttelettes de rayon encore plus petit que dans les mesures optiques. Sur la figure 2.25, on peut voir des gouttelettes avec un rayon de seulement quelques dizaines de nanomètres. Il n’est cependant pas possible de faire des mesures statistiques sur le nombre de très petites gouttelettes présentes dans l’échantillon, étant donné que le PDMS se charge très rapidement en électrons. On ne peut donc pas faire

de longs balayages sur l'échantillon, car le contraste devient rapidement très mauvais.

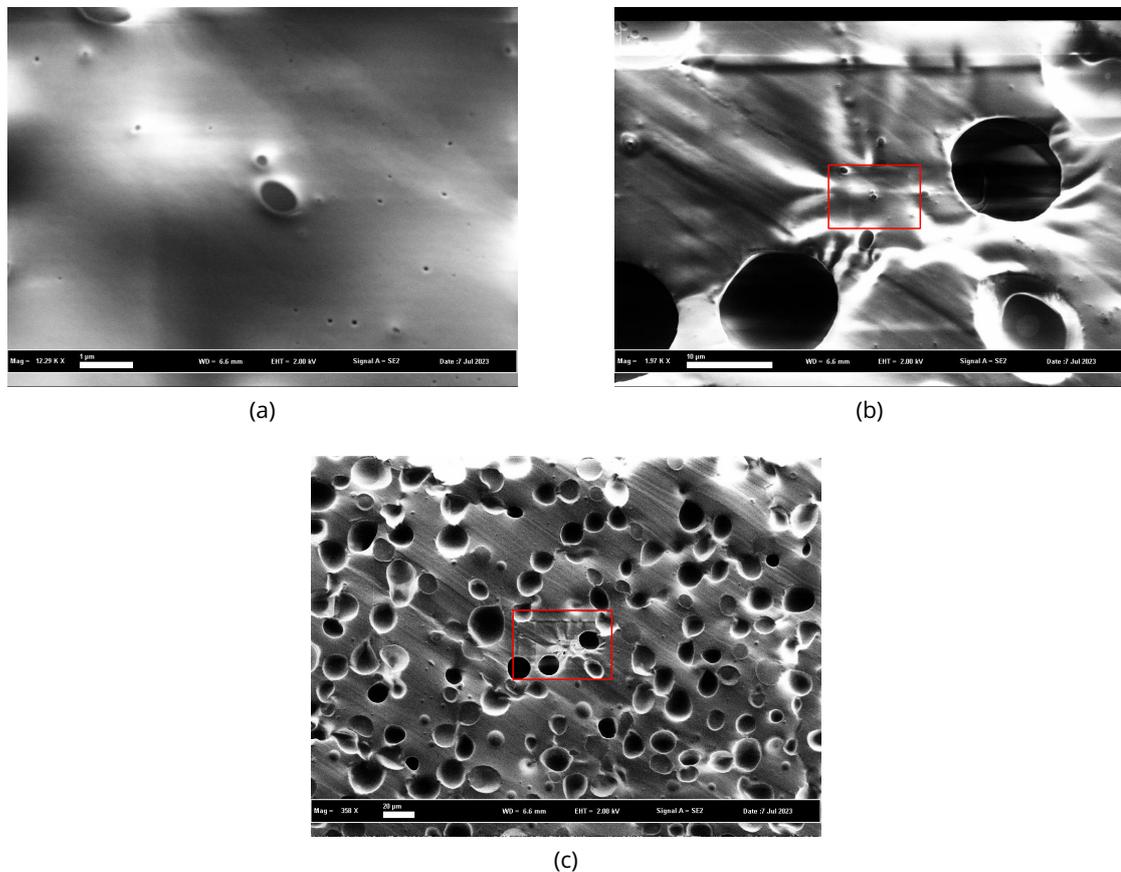


Figure 2.25 – Images en microscopie électronique à balayage d'une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.10$ . Le cadre rouge sur (b) correspond au contour de (a), et le cadre rouge sur (c) correspond au contour de (b). Les effets de plis sur les images viennent du chargement du PDMS en électrons. Les échelles sont respectivement pour (a), (b) et (c) 1  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , et 20  $\mu\text{m}$ .

On peut noter que pour une fraction volumique de 0.1, les gouttes ne sont déjà pas parfaitement sphériques. On pourrait mettre cela sur le compte de la déformation générée par la lame de rasoir en coupant l'échantillon, cependant en observant un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.4$ , représenté sur la figure 2.26, on voit des déformations encore plus marquantes des gouttes, qui font penser aux schémas de gouttelettes cisailées juste avant la fracture de Taylor [70].

On pourrait imaginer qu'avec l'augmentation de la viscosité de l'émulsion avec la fraction volumique, les gouttes ne parviennent plus à atteindre une forme sphérique, à cause des temps de relaxation, ou alors que la phase continue a réticulé autour de gouttes en cours de coalescence. Avec l'accumulation de contraintes que ces déformations doivent engendrer au niveau des gouttes, on comprend qu'il puisse être difficile de générer des émulsions au-delà d'une certaine fraction volumique.

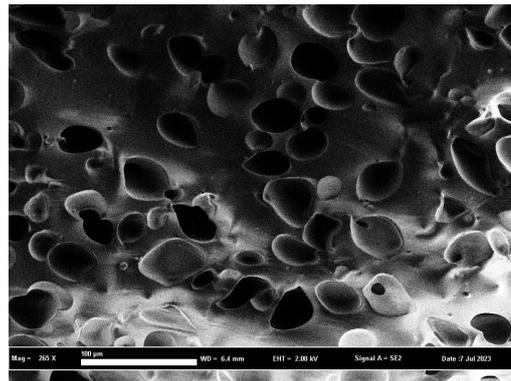


Figure 2.26 – Microscopie électronique à balayage d'une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.40$ . L'échelle est de 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2.3 Limites expérimentales

Outre la gêne liée au réchauffement du PDMS qui le fait réticuler beaucoup plus rapidement et au gel du PEG qui empêche de travailler à froid, d'autres obstacles expérimentaux majoritairement en rapport avec les inversions de phase décrites dans la sous-section 2.2.1 de ce chapitre ont empêché la génération d'émulsions à certaines fractions volumiques ou avec différentes phases dispersées.

**Inversion de phase et structure bicontinue** Pour toutes les émulsions de fraction volumique supérieure à 0.4 on a pu constater une augmentation dramatique de la viscosité pendant la dispersion, menant à des échantillons extrêmement pâteux avec des bulles d'air emprisonnées. D'autre part, il a été impossible de générer des échantillons de fraction volumique supérieure à 0.6 car une inversion de phase avait lieu pendant la réticulation, menant à une partie flocculée d'émulsions de PEG dans du PDMS en petite quantité au-dessus de PEG liquide dans lequel flottent des petites sphères de PDMS. En observant au microscope les émulsions solides de plus haute fraction volumique que l'on a pu réaliser (à savoir  $\Phi = 0.6$ , figure 2.27), on peut observer une structure qui fait penser à du tissu froissé, avec de très nombreux plis et pas une structure de gouttelettes. Il est possible qu'une transition de phase s'opère donc autour de  $\Phi = 0.4$  avec l'apparition d'une phase bicontinue d'abord, puis d'une inversion de phase dans l'émulsion au-delà de  $\Phi \approx 0.65$ , comme décrite par Utracki et Lee et Han [83, 84].

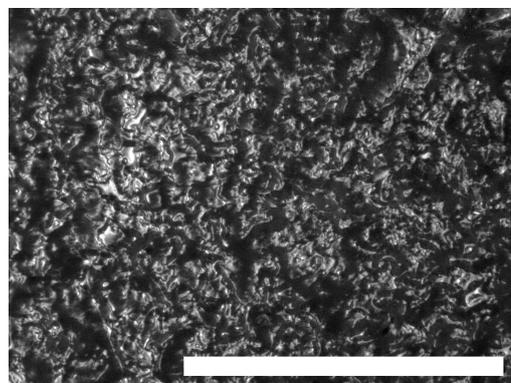


Figure 2.27 – Image de microscopie optique d'un échantillon de fraction volumique 0.6 généré par cisaillement, la barre est de longueur 100  $\mu\text{m}$ .

**Autres phases dispersées, autres stabilisations** Pour varier la viscosité de la phase dispersées, on a essayé de générer des émulsions solides de solution aqueuse de PEO (des polymères similaires à du PEG avec une plus longue chaîne) dans du PDMS, mais le PDMS étant poreux, l'eau s'évaporait des gouttelettes après réticulation, en laissant les chaînes de PEO dans des pores de PDMS effondrés. Les pores étant de taille trop petite [86], il était par ailleurs impossible de les regonfler en plongeant les émulsions dans de l'eau en raison de l'autoadhésion forte du PDMS.

Pour pallier au problème d'évaporation, on a refait les émulsions en ajoutant du glycérol, qui est hygroscopique, à la phase dispersée. Cette fois, on a pu obtenir quelques émulsions, avec des structures d'émulsions multiples pour des fractions volumiques en dessous de  $\Phi = 0.3$ , et une inversion de phase catastrophique au-dessus.

Afin d'avoir des émulsions plus polydisperses, on a tenté d'une part d'ajouter du tensioactif en excès pour stabiliser mieux les interfaces, et d'autre part, d'utiliser des tensioactifs qui abaissaient plus la tension interfaciale, c'est-à-dire le Dowsil 5300. Les structures des émulsions résultantes sont représentées sur la figure 2.28.

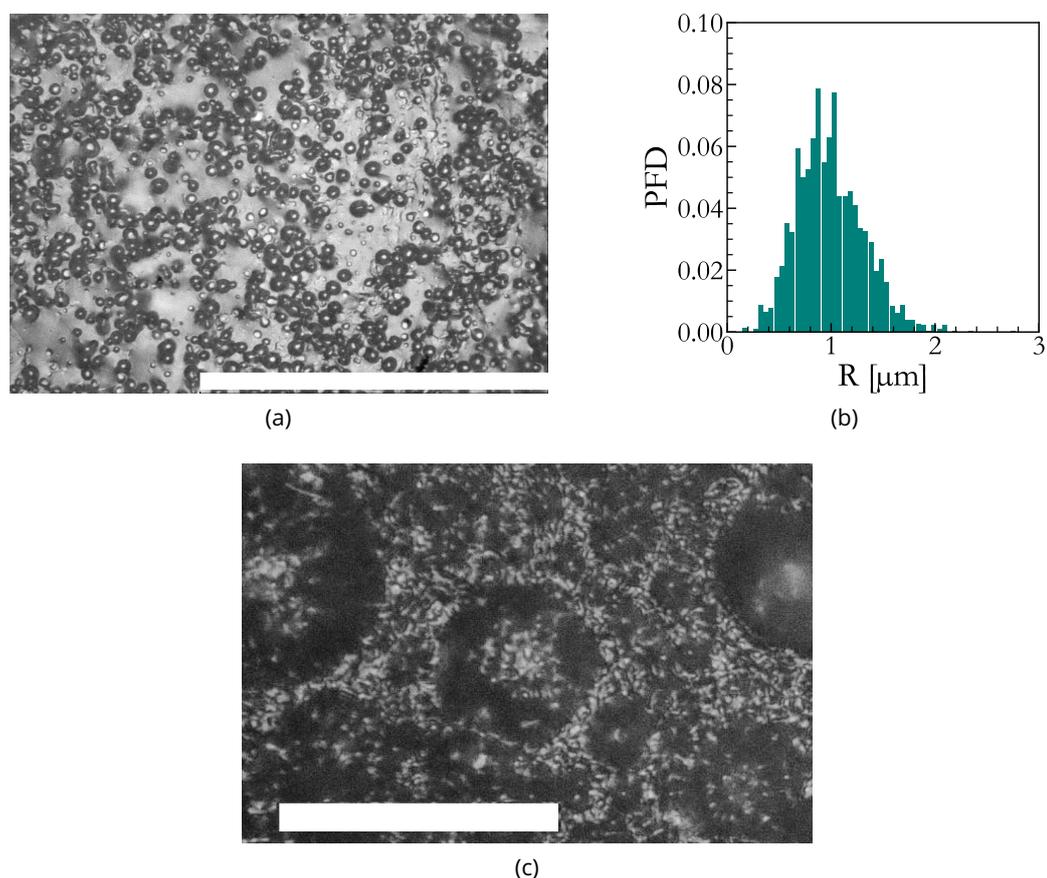


Figure 2.28 – (a) Photographie d'une coupe d'un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.2$  stabilisé avec un excès de DBE224. Échelle 100  $\mu\text{m}$ . (b) Distribution des rayons pour les échantillons réalisés avec un excès de DBE224, mesurés sur les images de microscopie optique. (c) Photographie d'une coupe d'un échantillon stabilisé avec du Dowsil 5300. La structure en émulsion double est bien visible. Échelle 40  $\mu\text{m}$ .

Pour les émulsions générées avec un excès de DBE224, si les gouttes semblent toutes de même taille sur l'image au microscope, on a en fait une distribution gaussienne assez élargie, autour d'un rayon moyen d'environ 1  $\mu\text{m}$ . C'est un rayon moyen plus élevé que celui observé à la figure 2.24.

Toutefois, on peut noter qu'il n'y a aucune goutte de rayon de l'ordre de la dizaine de microns dans cette émulsion, mais également pas de gouttes de quelques nanomètres de large.

Pour les émulsions générées en utilisant du Dowsil 5300, il apparaît une structure d'émulsion double, avec des gouttelettes fines ( $R \approx 2 \mu\text{m}$ ) de PEG dans du PDMS au sein de gouttes beaucoup plus larges ( $R \approx 25 \mu\text{m}$ ) de PEG.

### 2.3 Conclusion

On a généré des émulsions solides de deux matériaux considérés modèles, le PEG 600 dans un élastomère de silicone. On a pu voir que la stabilisation de ces émulsions avant la réticulation du silicone était complexe, du fait de la forte viscosité de tous les liquides en jeu et des temps de diffusion des agents stabilisants choisis, qui sont des copolymères à bloc de silicone et de PEG. Un autre défi pour la génération a été d'éviter la réticulation intempestive du silicone ou la cristallisation du PEG, en refroidissant habilement sur des temps courts où dans des zones localisées du montage.

Pour obtenir des échantillons plutôt monodisperses, mais dont on ne peut pas contrôler la fraction volumique, on choisit de le générer avec une méthode de microfluidique avec une marche. On génère trois échantillons exploitables en rhéologie par cette méthode.

Pour obtenir des échantillons dont on contrôle la fraction volumique, on choisit la méthode de génération par rupture sous cisaillement. On génère une série d'échantillons par cette méthode avec des fractions volumiques entre 0 et 0.65, de proportion de Sylgard 184  $\nu = 0.2$  dans la phase continue, qui est la série que l'on va essentiellement caractériser. On génère quelques autres échantillons en variant la phase continue, que l'on détaillera dans le chapitre suivant.

**Deuxième partie**

**Rhéologie des systèmes dispersés  
complexes**



---

## Introduction de la partie 2

On cherche à générer des matériaux dont on puisse contrôler indépendamment la réponse élastique et la réponse visqueuse. Pour ce faire, on a choisi de générer des échantillons similaires à des émulsions, mais dont la phase continue est solidifiée par réticulation. Dans la partie précédente, on a étudié les méthodes de génération pour de tels matériaux. On a généré quelques échantillons par des méthodes de microfluidique, dont on peut contrôler la taille de gouttes, mais pas la proportion de phase dispersée dans le composite. On a également généré des échantillons de fraction volumique contrôlée par une méthode de rupture en cisaillement, avec un large distribution de taille de gouttes, centrée autour de  $1\ \mu\text{m}$ . On a également pu jouer sur les méthodes de stabilisation de l'émulsion, et la souplesse de la phase continue après réticulation avec cette dernière méthode de génération. Plus précisément, pour les échantillons générés en microfluidique, on a trois distributions de tailles de gouttes, toutes les trois bidisperses :

- un pic marqué à  $120\ \mu\text{m}$  et un plus aplati autour de  $80\ \mu\text{m}$  ;
- un pic plus marqué vers  $100\ \mu\text{m}$  et un beaucoup plus aplati vers  $160\ \mu\text{m}$  ;
- deux pics marqués : un élevé à  $70\ \mu\text{m}$  et un moins grand à  $150\ \mu\text{m}$ .

Pour pouvoir caractériser la rhéologie de ces systèmes complexes, on va dans un premier temps redéfinir en détails les grands concepts de rhéologie au chapitre 3. Ceux-ci nous seront utiles pour établir des modèles pour les systèmes complexes, et en particulier les systèmes dispersés (mousses, émulsions, dispersions...). Avec les outils d'analyse fournis par la littérature, on va pouvoir étudier nos émulsions solides en fonction de grandeurs caractéristiques issues de leur physico-chimie, et qui contrôlent *a priori* leur réponse mécanique.

Dans le chapitre 4 on va donc étudier nos échantillons d'émulsions solides en rhéologie oscillatoire, en s'intéressant à la fois à leur module de stockage et à leur module de perte afin de voir comment les dissipations évoluent. En faisant varier la température des échantillons, on espère pouvoir les comparer à la fois à d'autres études sur les émulsions solides, et aux dispersions solides.



---

## Chapitre 3

# Éléments de théorie de rhéologie des matériaux complexes

### 3.1 Bases de rhéologie

Nous avons déjà brièvement introduit quelques concepts fondamentaux de l'étude des écoulements à la section 1.1, revenons plus en détails sur leur définition.

La rhéologie, définie comme un domaine scientifique à part entière seulement en 1929 lors de la formation de la *Society of Rheology*, est la science des écoulements au sens large, aussi bien des liquides que des matériaux déformables plus complexes. Ainsi, elle fait le pont entre la mécanique des solides et l'hydrodynamique.

Avant de se pencher sur les modèles classiquement utilisés pour décrire ces matériaux, il nous faut définir les relations constitutives étudiées ainsi que les méthodes de mesures communément utilisées.

Cette section est très largement inspiré de *Rheology : Principles, Measurements, and Applications* de Christopher W. Macosko [87], *Rhéophysique : ou Comment Coule la Matière* de Patrick Oswald [88], et de *The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers* de Thomas Mezger [34].

#### 3.1.1 Élasticité, viscosité

##### 3.1.1.1 Solides élastiques

En mécanique, les objets classiquement étudiés sont déformés dans les trois dimensions de l'espace. Pour représenter simplement les contraintes et déformation, on utilise souvent une représentation matricielle à l'aide de tenseurs. Comme on s'intéresse dans cette étude à des matériaux incompressibles, et que les mesures expérimentales sont toutes uniaxiales, on va dans ce chapitre écrire toutes les équations en une seule dimension.

**Réponse élastique linéaire : loi de Hooke** Lorsqu'un matériau solide est déformé en traction, un coefficient de proportionnalité apparaît entre la déformation, définie comme la variation relative de longueur de l'échantillon  $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ , et entre la contrainte de traction  $\mathcal{S}$ , qui est la force normale  $F_N$  mesurée divisée par la surface  $A$  de l'échantillon. Ce coefficient de proportionnalité est le module de Young  $E$ , qui, pour un solide modèle, obéit à la loi de Hooke :

$$\frac{F_N}{A} = \mathcal{S} = E\varepsilon \quad (3.1)$$

Cette loi est valable quel que soit le mode de sollicitation de l'échantillon, pour toutes les contraintes  $\mathcal{S}_{ij}$ <sup>1</sup>. En rhéologie, on s'intéresse plutôt au cisaillement des matériaux pour avoir des données sur

---

1. Dans cette notation tensorielle,  $i$  est la direction perpendiculaire à la face sur laquelle s'applique la contrainte, et  $j$  est la direction de la force associée à la contrainte.

l'écoulement. Dans ce cas, la loi de Hooke décrit la relation entre la contrainte de cisaillement  $\tau = \mathcal{S}_{i \neq j}$  et la déformation en cisaillement  $\gamma \approx \Delta L/h$ , c'est-à-dire à l'angle de déformation, avec pour coefficient de proportionnalité  $G$  le module de cisaillement, défini à l'équation 3.2.

$$\tau = G\gamma \tag{3.2}$$

Les deux modes de déformation et les contraintes associées sont représentés sur la figure 3.1.

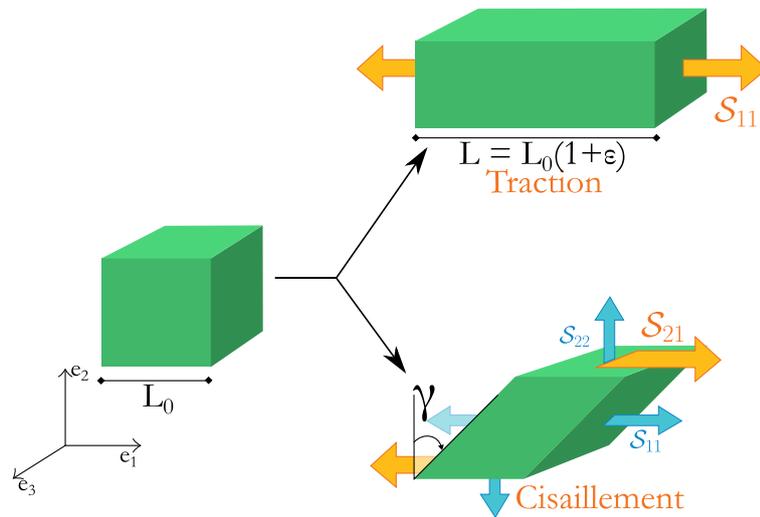


Figure 3.1 – Schéma des déformations en traction uniaxiale et en cisaillement. La contrainte en traction uniaxiale est issue d'une force perpendiculaire à la face de l'échantillon sur laquelle elle s'applique, on la note donc  $\mathcal{S}_{11}$ . En cisaillement, la contrainte  $\tau$  est issue d'une force parallèle à la face à laquelle elle s'applique, dans le tenseur des contraintes, elle est donc notée  $\mathcal{S}_{12}$ . En cisaillement, on mesure également des contraintes issues de forces orthogonales aux faces sur lesquelles la contrainte de cisaillement  $\tau$  est appliquée, et dans la direction de la contrainte de cisaillement, respectivement notées  $\mathcal{S}_{22}$  et  $\mathcal{S}_{11}$ .

On relie le module de cisaillement au module de Young à l'aide du coefficient de Poisson du matériau  $\nu$ , suivant la relation :

$$G = \frac{E}{2(\nu + 1)}$$

**Réponse élastique non linéaire : loi néo-hookéenne** Dans le cas des élastomères, on observe plutôt des comportements hyperélastiques dus à l'organisation spécifique des chaînes qui augmente beaucoup l'entropie. Ce sont des matériaux entièrement élastiques, c'est-à-dire qu'ils retrouvent parfaitement leur forme initiale au relâchement de la contrainte, mais la contrainte n'évolue pas linéairement par rapport à la déformation. En traction uniaxiale, et en considérant le modèle hyperélastique le plus simple qu'est le modèle néo-hookéen, on a :

$$\mathcal{S} = \frac{E}{3} \left( (1 + \varepsilon) - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \right)$$

Il existe de nombreux autres modèles, comme les modèles de Mooney-Rivlin [89, 90], de Yeoh [91], ou de Gent [92] par exemple, mais nous ne les détaillerons pas ici. Ces différents modèles ont essentiellement pour but d'améliorer les descriptions aux grandes déformations et notamment de prendre en compte le durcissement observé expérimentalement dans ce cas.

### 3.1.1.2 Liquides visqueux

**Réponse linéaire : loi de Newton et fluide newtonien** Un fluide simple au repos (purement visqueux) a une contrainte nulle. On observe une résistance au cisaillement uniquement lors d'une déformation. Cette résistance n'est cependant pas proportionnelle à la déformation appliquée comme dans un solide, mais elle est dépendante de la variation de déformation dans le temps. Dans le cas d'un cisaillement simple, cette variation de déformation  $\dot{\gamma}$  appelé taux de cisaillement permet d'obtenir la valeur de la contrainte au travers de la loi de Newton :

$$\tau = \eta \frac{dv_x}{dy} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

où  $\eta$  la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement. Elle dépend cependant toujours de la température : la majorité des matériaux voient leur viscosité diminuer lorsque la température augmente.

**Réponse non linéaire : fluide non newtonien** De manière plus générale, la viscosité des fluides n'est pas une constante du taux de cisaillement. On peut distinguer trois grands cas de liquides visqueux, les liquides newtoniens tels que décrits ci-dessus; les liquides rhéoépaississants, dont la viscosité augmente avec le taux de cisaillement; et les liquides rhéofluidifiants, pour lesquels elle diminue. On peut utiliser le modèle de Cross [93] pour décrire les comportements newtoniens, rhéofluidifiants et rhéoépaississants tels que représentés sur la figure 3.2 :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (k\dot{\gamma})^p} \quad (3.4)$$

où  $\eta_0$  et  $\eta_\infty$  sont respectivement les viscosités à taux de cisaillement nul et à taux de cisaillement infiniment grand, et  $k$  et  $p$  sont des constantes propres au matériau, avec  $p$  typiquement égal à  $2/3$ .

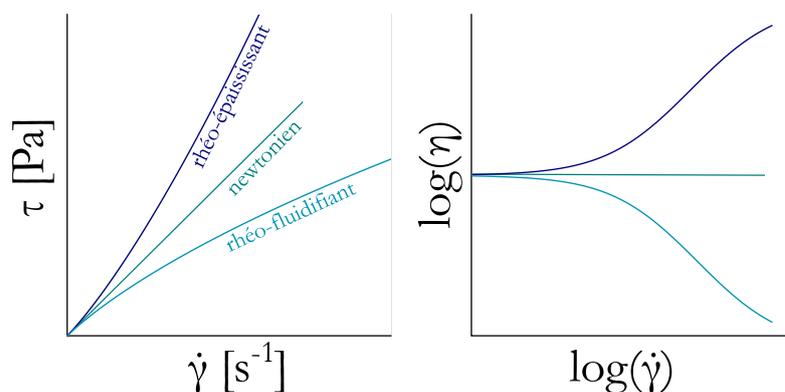


Figure 3.2 – Représentation de comportements décrits par le modèle de Cross (équation 3.4). Pour le liquide newtonien,  $\eta_0 = \eta_\infty$ , ce qui correspond à une évolution linéaire de la contrainte avec le cisaillement. Pour les deux comportements non newtoniens tracés ici, le rhéo-épaississement et la rhéo-fluidification, on a  $p = 2/3$  et respectivement  $\eta_\infty = 10 \times \eta_0$  et  $k = 1$ , et  $\eta_\infty = 0.1 \times \eta_0$  et  $k = 0.04$ .

Tout comme pour les solides, il existe de nombreux autres modèles permettant de rendre compte des comportements non linéaires des fluides visqueux (Bingham, Herschel-Bulkley, etc [94, 95]) mais nous ne les détaillerons pas non plus. Ces modèles permettent de capturer des comportements complexes comme l'apparition d'un seuil en contrainte de mise en mouvement, entre autres.

Dans le cas des polymères, on peut établir une équivalence entre le taux de cisaillement et la température autour de la transition vitreuse. Ainsi, si on compare la viscosité d'un fondu de polymère

à une température  $T$  par rapport à une température  $T_{\text{ref}}$ <sup>2</sup>, on peut retrouver l'évolution de la viscosité avec la température, au moyen du modèle de Williams-Landel et Ferry (WLF) [96] et pour des températures supérieures à la transition vitreuse :

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_{\text{ref}}}}\right) = \frac{-C_1(T - T_{\text{ref}})}{C_2 + T - T_{\text{ref}}} \quad (3.5)$$

où  $a_T$  est un facteur de décalage en fréquence de la viscosité mesurée à la température  $T$ , et  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes intrinsèques au matériau. Pour des températures inférieures à la transition vitreuse, le facteur de translation est plutôt modélisé par une loi d'Arrhenius :

$$\log(a_T) = C \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (3.6)$$

où  $C$  est encore une fois une constante intrinsèque au matériau.

### 3.1.2 Viscoélasticité

Les matériaux polymères classiquement utilisés ont une réponse alliant élasticité et viscosité simultanément, ils sont dits viscoélastiques. On peut distinguer les liquides viscoélastiques des solides viscoélastiques selon la réponse dominante sur le temps de l'expérience. De fait, les liquides viscoélastiques coulent aux temps longs, mais laissent apparaître une réponse élastique aux temps courts, alors que les solides viscoélastiques, s'ils dissipent une partie de l'énergie mécanique, vont tendre à reprendre leur forme initiale sur les temps longs (ou à la garder pour des déformations lentes).

Pour étudier la viscoélasticité des matériaux, on introduit des temps caractéristiques, qui peuvent être des temps de relaxation, c'est-à-dire de retour au repos après relâchement de la contrainte, ou des temps de "retard" à la réponse élastique dans le matériau. On définit ces temps tels que  $t_c \approx \eta/G$ . Pour caractériser les matériaux viscoélastiques, on va donc chercher à définir leurs temps caractéristiques au moyen d'expériences simples dont on va pouvoir comparer les résultats à des modèles.

#### 3.1.2.1 Rhéologie et viscoélasticité stationnaires

Un très grand nombre de mesures en rhéologie se pratiquent en appliquant une déformation ou une contrainte monotone au matériau et en observant sa réponse. C'est typiquement ainsi que l'on obtient la viscosité et le module de cisaillement.

**Géométries classiques en rhéométrie** Les rhéomètres traditionnels consistent en un objet de mesure en rotation dans une géométrie donnée, dont on relève le couple de torsion pour évaluer la résistance des matériaux testés. Le mouvement de rotation peut être contrôlé soit en déformation, auquel cas, on relève la contrainte de l'échantillon, soit en contrainte, auquel cas, on enregistre la déformation.

Suivant la propriété étudiée, mais aussi la texture de l'échantillon testé, on peut choisir dans une variété de géométries, qui vont mener à des calculs de contrainte et déformation différents sur l'échantillon, généralement réalisées par l'instrument de mesure. Les géométries les plus classiquement utilisées sont les géométries de type Couette, cône-plan, et plan-plan.

<sup>2</sup>. On utilise généralement la température de transition vitreuse en référence, mais toute température autour de la transition peut être prise comme référence.

En géométrie Couette, l'échantillon est liquide. Il est contenu dans l'entrefer entre des cylindres concentriques. Suivant la méthode, on peut avoir un ou deux entrefers, et donc deux ou trois cylindres, et le cylindre en mouvement n'est pas toujours le même. Cette méthode est utilisée pour les liquides peu visqueux et avec une faible tension de surface.

Pour les fluides plus visqueux, avec une tension de surface élevée, on préfère une géométrie cône-plan, où l'échantillon est déposé sur une surface plane, et la pointe d'un cône aplati est mise à faible distance du plan par-dessus l'échantillon (pour la configuration cône-plan que nous utilisons la distance est de 0.048 mm). Cette méthode garantit un taux de cisaillement constant dans tout l'échantillon.

Enfin, pour les échantillons particulièrement visqueux ou solides, on se place en plan-plan, ou plans parallèles. Le taux de cisaillement dans l'échantillon dépend de sa position par rapport à l'axe de rotation. Cette géométrie est particulièrement utilisée pour les systèmes colloïdaux comme les gels ou les dispersions solides.

Les trois types de géométries sont représentés sur la figure 3.3.

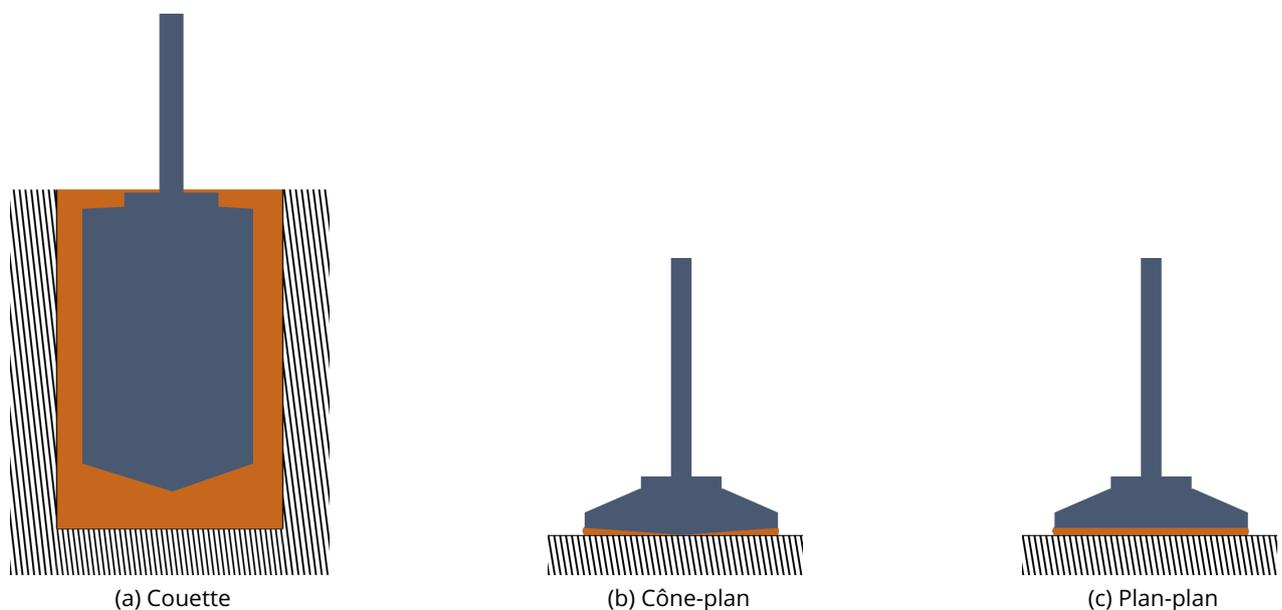


Figure 3.3 - Schémas de différentes géométries "classiques" utilisées en rhéométrie.

Lorsqu'un liquide est soumis à un cisaillement, il ne s'oppose pas à la déformation, mais coule, ce qui entraîne une friction entre les épaisseurs infinitésimales dans le volume. Il en ressort une proportionnalité entre le taux de cisaillement et la contrainte, définissant la viscosité. Ainsi, pour les mesures de viscosimétrie, on va préférer varier la vitesse de rotation des outils que l'amplitude de déformation, afin de changer le taux de cisaillement et mesurer la viscosité aisément.

**Représenter la réponse élastique et la réponse visqueuse** Pour étudier les matériaux visco-élastiques et autres systèmes à une rhéologie complexe, on va bien souvent chercher à les modéliser comme des combinaisons d'éléments plus simples. Une première méthode de modélisation consiste à faire des combinaisons en parallèle ou en série des éléments rhéologiques de base, à savoir le solide Hookéen, représenté par un ressort (figure 3.4a), et le liquide newtonien représenté par un piston (figure 3.4b).



Figure 3.4 – Représentation schématique des éléments rhéologiques de base.

Pour définir les relations constitutives associées à ces modèles, on s'inspire de l'électronique : des branches en parallèle seront soumises à la même déformation  $\gamma_{ii}$ , et la contrainte totale  $\tau_{ii}$  sera la somme de la contrainte de chaque branche  $\tau_{ii} = \sum_i \tau_{iib}$ . Pour des éléments sur une même branche en série, la contrainte  $\tau_i$  est uniforme, et la déformation totale  $\gamma_i$  est la somme des déformations de chaque élément  $\gamma_i = \sum_i \gamma_{ii}$ . Ainsi, retrouver la déformation et la contrainte globale sur tout le système permet d'aboutir à une unique équation différentielle, que l'on peut résoudre en déformation ou en contrainte pour connaître le comportement rhéologique du système, et en déduire des propriétés intrinsèques comme la relaxation ou le fluage.

**Relaxation : modèle de Maxwell** On peut observer la relaxation des matériaux viscoélastiques en maintenant une marche de déformation. La contrainte va alors varier dans le temps, typiquement avec une décroissance exponentielle dans le domaine linéaire, le temps que l'échantillon revienne à la déformation au repos. On relève ainsi un temps caractéristique de relaxation de l'échantillon, qui varie selon la hauteur de la marche.

La représentation la plus simple pour un matériau viscoélastique en relaxation est le modèle de Maxwell, qui consiste en un ressort et un piston en série, tels que représentés sur la figure 3.5a.

Les deux éléments sur une même branche sont soumis à la même contrainte  $\tau$ , et la déformation totale  $\gamma$  est la somme des déformations  $\gamma_G$  et  $\gamma_\eta$  :

$$\begin{cases} \tau(t) = G\gamma_G(t) = \eta\dot{\gamma}_\eta(t) \\ \gamma(t) = \gamma_G(t) + \gamma_\eta(t) \end{cases}$$

En dérivant la déformation, on obtient donc la relation constitutive

$$\tau(t) + \frac{\eta}{G} \frac{d\tau(t)}{dt} = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} \tag{3.7}$$

$t_c = \eta/G$  est un temps de relaxation caractéristique du système. En maintenant une marche de déformation  $\gamma(t=0) = \gamma_0$  on observe la réponse typique du système, en décroissance exponentielle, représentée sur la figure 3.5b :

$$\tau(t) = G\gamma_0 e^{-t/(\eta/G)} = G\gamma_0 e^{-t/t_c}$$

Comme la partie visqueuse du modèle ne revient pas à sa forme initiale, une partie de la déformation totale est permanente : le modèle de Maxwell représente donc le comportement des liquides viscoélastiques.

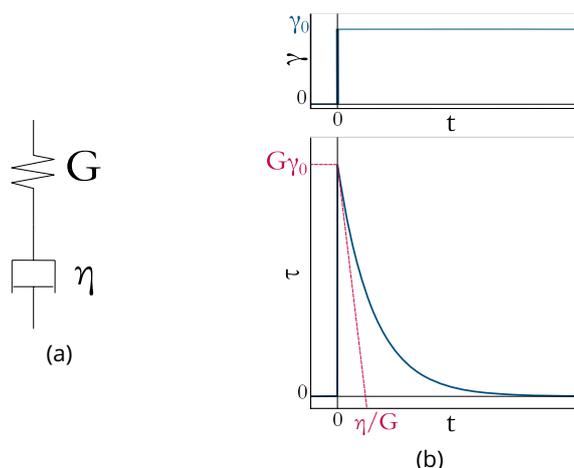


Figure 3.5 – (a) Représentation schématique du modèle de Maxwell. (b) Réponse temporelle d'un modèle de Maxwell en relaxation. La déformation initiale est  $\gamma_0$ , et le temps de relaxation est  $\eta/G$ .

**Fluage : modèle de Kelvin-Voigt** Pour modéliser les solides viscoélastiques à un seul temps caractéristique, on va préférer le modèle de Kelvin-Voigt, qui met en parallèle un ressort et un piston (figure 3.6a). La déformation  $\gamma$  est la même entre les deux branches, et la contrainte  $\tau$  est la somme des contraintes de la branche élastique  $\tau_G$  et de la branche visqueuse  $\tau_\eta$ , on obtient donc immédiatement la relation constitutive :

$$\tau(t) = \tau_G(t) + \tau_\eta(t) = G\gamma(t) + \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} \quad (3.8)$$

que l'on peut réécrire sous la même forme que l'équation 3.7 pour la résoudre :

$$\gamma(t) + \frac{\eta}{G} \frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{\tau(t)}{G}$$

Lorsqu'on applique une contrainte constante  $\tau_0$  au solide viscoélastique modèle, sa réponse en déformation va donc tendre vers le comportement purement hookéen, avec un retard en décroissance exponentielle, représenté sur la figure 3.6b, de temps caractéristique  $t_c = \eta/G$  :

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-t/(\eta/G)}\right) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-t/t_c}\right)$$

On appelle cette déformation retardée, similaire à un écoulement, le fluage. Pour l'étudier, on préfère généralement tracer le module de complaisance  $J(t) = \gamma(t)/\tau(t)$ , plutôt que la déformation. Ce module n'est en fait pas toujours égal à l'inverse du module de cisaillement, à part pour les solides modèles, car il dépend aussi de la viscosité du matériau.

Après avoir appliqué une marche de contrainte, on peut aussi la relâcher et observer comment le matériau se déforme en sens inverse, c'est un test de restitution ou récupération du fluage. Dans les cas stationnaires, le module de complaisance inverse ainsi mesuré est exactement égal au module de complaisance à contrainte nulle.

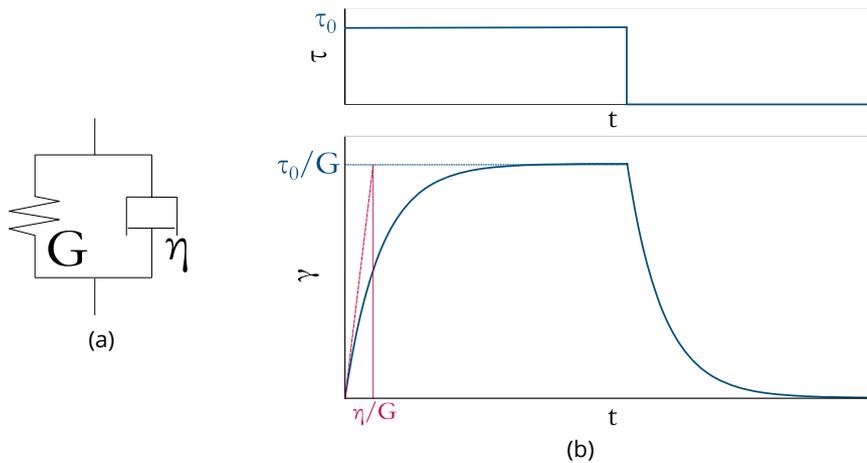


Figure 3.6 – (a) Schéma d'un modèle de Kelvin-Voigt. (b) Évolution temporelle d'un modèle de Kelvin-Voigt soumis à une marche de contrainte  $\tau_0$ .

### 3.1.2.2 Rhéologie oscillatoire

Afin d'étudier les comportements viscoélastiques en détails, il est pratique de faire des tests oscillant au lieu d'une déformation stationnaire. Si on note  $\omega$  la pulsation de déformation, telle que  $\gamma(\omega, t) = \gamma_0 \sin \omega t$ , alors dans le domaine linéaire, la contrainte enregistrée est une sinusoïde de même pulsation avec un déphasage noté  $\delta$ , qui dépend de la pulsation choisie.

$$\tau(\omega, t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

On peut développer ce sinus pour avoir une combinaison linéaire de sinusoïdes en phase et en quadrature de phase :

$$\tau(\omega, t) = \tau_0 (\cos \delta \sin(\omega t) + \sin \delta \cos(\omega t)) \quad (3.9)$$

De la même manière que l'on a défini le module de cisaillement en stationnaire en équation 3.2, on peut définir un module de cisaillement oscillatoire  $G(\omega) = \tau(\omega, t) / \gamma(\omega, t)$  qui dépend alors de la pulsation. Il en ressort un module de cisaillement en deux parties, une partie en phase et une partie en quadrature de phase. On appelle le préfacteur de la partie en phase le module de stockage, noté  $G'$ , et celui de la partie en quadrature de phase le module de perte  $G''$ . Le rapport  $G''/G'$  est le facteur de perte, noté  $\tan \delta$ . L'amplitude de ce module de cisaillement oscillatoire est  $|G(\omega)| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \tau_0 / \gamma_0$ .

Si l'on veut exprimer formellement la contrainte sur l'objet étudié en fonction de l'histoire des sollicitations, on trouve :

$$\tau(t, \omega) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt'$$

Soit une déformation oscillante  $\gamma(\omega, t) = \gamma_0 \sin \omega t$ , il vient donc :

$$\begin{aligned} \tau(t, \omega) &= \gamma_0 \omega \int_{-\infty}^t G(t-t') \cos \omega t' dt' \stackrel{u=t-t'}{=} \gamma_0 \omega \int_0^{\infty} G(u) \cos(\omega(t-u)) du \\ &= \gamma_0 \omega \left( \sin \omega t \int_0^{\infty} G(u) \sin \omega u du + \cos \omega t \int_0^{\infty} G(u) \cos \omega u du \right) \end{aligned}$$

Par identification, il apparait donc :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(u) \sin \omega u du \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(u) \cos \omega u du \end{aligned} \quad (3.10)$$

**Transformée de Fourier des équations d'état** Comme en régime oscillant, on s'intéresse à la réponse aux différentes fréquences, il est intéressant pour simplifier le calcul d'exprimer les différentes grandeurs en notations complexes, autrement dit en prenant la transformée de Fourier des équations d'état<sup>3</sup>. On note donc  $\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ . Ainsi, la contrainte s'écrit en notations complexes :  $\tau^*(\omega) = \tau_0(\cos \delta e^{i\omega t} + i \sin \delta e^{i\omega t})$ , et donc, en reprenant la définition du module de cisaillement :

$$G^*(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (3.11)$$

$$G'(\omega) = \text{Re}(G^*(\omega)) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (3.12)$$

$$G''(\omega) = \text{Im}(G^*(\omega)) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (3.13)$$

En reprenant la définition intégrale des modules en équation 3.10, on retrouve  $G^*$  :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(u) e^{-i\omega u} du \quad (3.14)$$

De manière similaire, on peut définir une viscosité complexe  $\eta^*$  qui va dépendre de la pulsation :

$$\tau^*(\omega) = \eta^* \dot{\gamma}^*(\omega) = \eta^* i\omega \gamma^*(\omega)$$

On définit donc la viscosité complexe  $\eta^* = \eta' - i\eta''$  telle que :

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (3.15)$$

Dont les parties réelle et imaginaire sont égales respectivement à  $\eta' = G''/\omega$  et  $\eta'' = G'/\omega$ . Il est important de souligner que la partie réelle de la viscosité complexe  $\eta'$  est associée au module de perte  $G''$  et la partie imaginaire  $\eta''$  au module de stockage  $G'$ .

Le passage par les notations complexes permet notamment de faciliter la modélisation des matériaux complexes.

---

3. De part leur définition comme parties réelle et imaginaire d'une fonction complexe, les modules de stockage et de perte sont couplés et respectent les relations de Kramers et Kronig :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' G''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ G''(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' G'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{aligned}$$

**Rhéométrie oscillatoire** En pratique, les rhéomètres classiques mesurent les couples de torsion appliqués sur l'outil de mesure pour déformer ou contraindre l'échantillon à la valeur voulue.

En configurations cône-plan et plan-plan, Oswald fournit une démonstration très claire de la méthode de mesure, que l'on va résumer ici.

Soit  $\Omega = \Omega_0 e^{i\omega t}$  l'angle de torsion appliqué à l'outil de mesure. Dans la limite des petits angles, la déformation de cisaillement est alors  $\gamma = \Omega/h(r)$  où  $h$  est l'épaisseur de l'entrefer, qui dépend de la position par rapport au centre en cône-plan. Le couple de torsion s'écrit  $m = \int_0^{2\pi} \int_0^R \tau_{\theta\phi} r^2 dr d\phi$ .

### Configuration cône-plan

Pour un faible angle de cône  $\theta_0$ , l'épaisseur locale du cône est égale à  $r\theta_0$ , le taux de cisaillement vaut donc  $\dot{\gamma} = i\omega/\theta_0 \Omega^*$ .

La contrainte est elle uniforme :  $\tau_{\theta\phi} = \eta^* \dot{\gamma}$ .

On peut donc réécrire le couple

$$\begin{aligned} m^* &= \int_0^{2\pi} \int_0^R \eta^* \dot{\gamma} r^2 dr d\phi \\ &= i\omega \frac{2\pi R^3}{3} \frac{\eta^*}{\theta_0} \Omega^* \\ &= \frac{2\pi R^3}{3} \frac{G^*}{\theta_0} \Omega^* \end{aligned}$$

Ce qui nous donne finalement en identifiant les termes en opposition et en quadrature de phase :

$$\begin{aligned} G' &= \frac{3\theta_0}{2\pi R^3} \frac{M'}{\Omega_0} \\ G'' &= \frac{3\theta_0}{2\pi R^3} \frac{M''}{\Omega_0} \end{aligned}$$

### Configuration plan-plan

En plans parallèles, le taux de cisaillement vaut

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r}{h} i\omega \Omega^*$$

La contrainte de cisaillement varie donc aussi linéairement avec l'écart au centre,

$$\tau_{\theta\phi}(r) = \eta^* \dot{\gamma}(r)$$

On peut en déduire le couple de torsion :

$$\begin{aligned} m^* &= \int_0^{2\pi} \int_0^R \eta^* \dot{\gamma} r^2 dr d\phi \\ &= i\omega \frac{\pi R^4}{2h} \eta^* \Omega^* \\ &= \frac{\pi R^4}{2h} G^* \Omega^* \end{aligned}$$

Donc par identification

$$G' = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{M'}{\Omega_0} \quad (3.16)$$

$$G'' = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{M''}{\Omega_0} \quad (3.17)$$

Ces définitions numériques permettent de corriger le module mesuré lorsque les échantillons ont un rayon plus faible que l'outil de mesure, ce qui peut arriver principalement en configuration plan-plan. Dans ce cas, en considérant les équations 3.16 et 3.17, les modules réels sont :

$$\begin{aligned} G'_{\text{réel}} &= G'_{\text{mesuré}} \left( \frac{R_{\text{instrument}}}{R_{\text{échantillon}}} \right)^4 \\ G''_{\text{réel}} &= G''_{\text{mesuré}} \left( \frac{R_{\text{instrument}}}{R_{\text{échantillon}}} \right)^4 \end{aligned}$$

**Modèles rhéologiques oscillatoires** On peut reprendre les modèle simples définis à la sous-section 3.1.2, et les étudier cette fois en fréquence, en prenant la transformée de Fourier de leurs relations constitutives.

Pour le modèle de Maxwell, la transformée de Fourier de l'équation 3.7 donne

$$\tau^*(\omega)(1 + i\omega\frac{\eta}{G}) = \gamma^*(\omega)\eta i\omega$$

D'où le module complexe du modèle de Maxwell, dont les modules de stockage et de perte, ainsi que la norme du module de cisaillement oscillatoire, sont tracés sur la figure 3.7 :

$$G_M^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{i\omega\eta}{i\omega\frac{\eta}{G} + 1} = \left( \frac{1}{i\omega\eta} + \frac{1}{G} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

À basse fréquence angulaire, le module complexe est donc dominé par la partie dissipative  $|G_M^*| \approx \omega\eta$ . À haute fréquence, il est au contraire dominé par la partie élastique  $|G_M^*| \approx G$ , comme on peut le voir sur la figure 3.7b. Il augmente avec une pente 1 lorsque tracé en log-log, jusqu'à la fréquence de relaxation  $\omega_c = G/\eta$ , où il atteint un plateau.

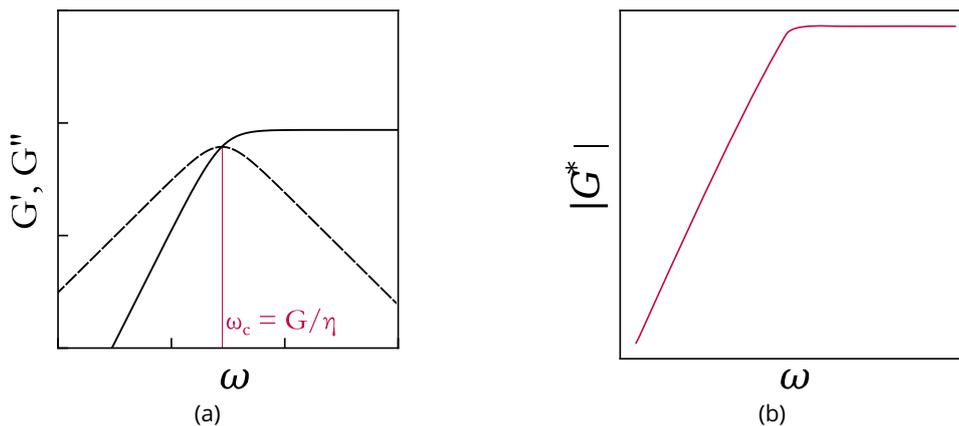


Figure 3.7 - (a) Module de stockage (trait plein) et module de perte (tirets) en fonction de la fréquence angulaire pour un modèle de Maxwell de temps de relaxation  $\eta/G$ . (b) Norme du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence angulaire pour un modèle de Maxwell.

Les modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence angulaire sont donc :

$$G'_M = \frac{G(\omega\frac{\eta}{G})^2}{1 + \omega^2(\frac{\eta}{G})^2}$$

$$G''_M = \frac{\omega\eta}{1 + \omega^2(\frac{\eta}{G})^2}$$

On peut retrouver les asymptotes à haute et basse fréquence angulaire telles que tracées sur la figure 3.7a. Pour le module de stockage, à basse fréquence ( $\omega < \omega_c$ ),  $G'_M \approx G(\omega/\omega_c)^2$ , et à haute fréquence  $G'_M \approx G$ . Il augmente donc avec une pente de 2 en log-log, puis atteint un plateau égal au module de cisaillement présent dans le modèle.

Pour le module de perte, à basse fréquence  $G''_M \approx \omega\eta$ , et à haute fréquence  $G''_M \approx G\omega_c/\omega$ . Il augmente donc linéairement avec une pente 1, dont l'ordonnée à l'origine donne la viscosité du modèle, puis décroît linéairement avec une pente  $-1$  lorsque tracé en log-log.

La transformée de Fourier de la relation constitutive du modèle de Kelvin-Voigt 3.8 donne

$$\tau^*(\omega) = (G + i\omega\eta)\gamma^*(\omega)$$

Ce qui donne un module équivalent

$$G_{KV}^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G + i\omega\eta \quad (3.17)$$

Dont les parties réelle et imaginaire sont immédiatement visibles :  $G'_{KV} = G$  et  $G''_{KV} = \omega\eta$ . On les a tracé, ainsi que la norme du module complexe, en fonction de la fréquence angulaire sur la figure 3.8.

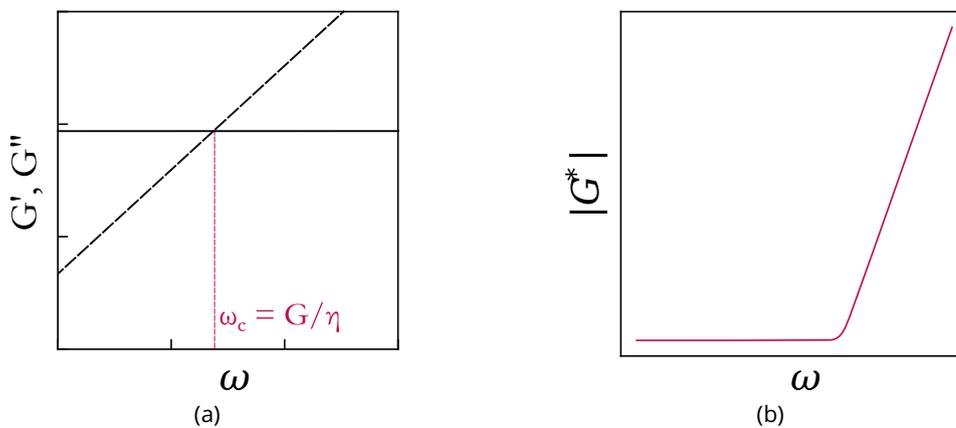


Figure 3.8 – (a) Modules de stockage (traits pleins) et de perte (tirets) du module de Kelvin-Voigt en fonction de la fréquence angulaire. (b) Norme du module de cisaillement complexe du modèle de Kelvin-Voigt.

La transition entre le plateau élastique dominé par le module de stockage, la dissipation visqueuse dominée par le module de perte se voit facilement également. À basse fréquence,  $|G_{KV}^*| \approx G = G'_{KV}$  c'est le plateau élastique, puis les modules se croisent avec l'augmentation de la fréquence angulaire, et  $|G_{KV}^*| \approx \omega\eta = G''_{KV}$ .

### 3.1.2.3 Lien entre rhéologie stationnaire et rhéologie oscillatoire

On serait tenté d'établir des équivalences entre les modules obtenus par rhéométrie oscillatoire, comme le font empiriquement Cox et Merz sur certains fondus de polymères, en remarquant dans le cas de fondus de polystyrènes que

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \text{ quand } \dot{\gamma} = \omega \quad (3.18)$$

Cette relation empirique est cependant fautive pour une majorité de matériaux, des liquides inhomogènes comme les suspensions, aux solides. En revanche, en considérant que les mesures stationnaires se font à fréquence nulle, on obtient des relations qui, bien qu'assez peu utiles étant donné leur application uniquement à très basse fréquence, restent justes [97-99] :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (3.19)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = \frac{\mathcal{S}_{11}(\dot{\gamma}) - \mathcal{S}_{22}(\dot{\gamma})}{2} \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (3.20)$$

Où  $\mathcal{S}_{11}$  et  $\mathcal{S}_{22}$  sont les tensions associées aux forces normales à la face cisillée, et à la face de direction du cisaillement (les flèches bleues figure 3.1).

### 3.2 Modéliser des matériaux de rhéologie complexe

Si les mesures de rhéologie sont très souvent utilisées pour caractériser les matériaux dans les sens ingénierie du terme, on cherche également dans ce manuscrit à comprendre les structures et les événements microscopiques qui aboutissent aux comportements d'écoulement complexes. Dans le chapitre suivant, on va détailler comment utiliser les outils de la rhéologie pour étudier la rhéophysique, c'est-à-dire le lien structurepropriété à l'origine des réponses mécaniques en écoulement; une des méthodes les plus courantes étant de bâtir un modèle à partir des comportements limites du liquide newtonien et du solide élastique rigide.

On retrouve bien sûr des matériaux qui correspondent aux cas simples des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt dans les bonnes conditions expérimentales, mais on rencontre également un très grand nombre de matériaux avec des comportements complexes à plusieurs temps caractéristiques. Parmi les matériaux viscoélastiques de rhéologie complexe, on retrouve par exemple le bitume, qui est un matériau colloïdal dont la réponse élastique et les dissipations sont contrôlées pour permettre une conduite en sécurité [100], les cosmétiques dont la texture est un important sujet de recherche industrielle [101], ou encore de très nombreux produits agro-alimentaires [102].

Pour modéliser ces matériaux, on va donc introduire des temps caractéristiques supplémentaires, soit en construisant de nouveaux modèles, soit en généralisant les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt.

#### 3.2.1 Modèle du solide linéaire standard

Les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt étant très simples, ils ne permettent pas de modéliser tous les comportements des matériaux réels; le modèle de Maxwell ne décrit pas le fluage, et le modèle de Kelvin-Voigt ne permet pas, lui, de comprendre la relaxation de contrainte.

Pour décrire simplement des matériaux viscoélastiques dans lesquels on observe à la fois du fluage et de la relaxation, on peut introduire un temps caractéristique supplémentaire, comme dans le modèle du solide linéaire standard (SLS), ou modèle de Zener. Ce modèle met en parallèle un modèle de Maxwell et un ressort, représenté sur la figure 3.9a, permet de compenser ces manques et de décrire assez correctement de nombreux solides viscoélastiques comme des polymères [103, 104], ou des gels utilisés en médecine [105]. On le trouve même dans les modèles mécaniques pour décrire la colonne vertébrale, car il décrit plutôt bien les hernies discales dans des expériences de fatigue [106], ou encore pour décrire le tassement du ballast des voies ferrées [107].

On a respectivement dans la branche purement élastique, de module de cisaillement  $G_1$ , et dans la branche Maxwell, de module et de viscosité  $G_2$  et  $\eta_2$

$$\begin{aligned} \text{Branche élastique :} & \quad \gamma(t) = \frac{\tau_1(t)}{G_1} \\ \text{Branche Maxwell :} & \quad \frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{\tau_2(t)}{\eta_2} + \frac{1}{G_2} \frac{d\tau_2(t)}{dt} \end{aligned}$$

La contrainte totale étant la somme des contraintes des deux branches, on a

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \tau_1(t) + \tau_2(t) \\ \Rightarrow \frac{d\tau(t)}{dt} &= \frac{d\tau_1(t)}{dt} + \frac{d\tau_2(t)}{dt} \\ &= \left( G_1 \frac{d\gamma(t)}{dt} \right) + \left( G_2 \frac{d\gamma(t)}{dt} - \frac{G_2}{\eta_2} \tau_2(t) \right) \\ &= (G_1 + G_2) \frac{d\gamma(t)}{dt} - \frac{G_2}{\eta_2} (\tau(t) - G_1 \gamma(t)) \end{aligned}$$

D'où finalement l'équation constitutive :

$$\frac{d\tau(t)}{dt} + \frac{G_2}{\eta_2} \tau(t) = (G_1 + G_2) \frac{d\gamma(t)}{dt} + \frac{G_1 G_2}{\eta_2} \gamma(t) \quad (3.21)$$

Si l'on résout cette équation pour le cas d'une marche de déformation, on retrouve la même résolution que pour le modèle de Maxwell en 3.1.2, avec une relaxation exponentielle, de temps de relaxation  $t_{c2} = \eta_2/G_2$ , de la forme

$$\tau_{SLS} = G_1 \gamma_0 e^{-t/(\eta_2/G_2)}$$

Et lorsqu'on applique une marche de contrainte, on retrouve l'équation du fluage définie pour le modèle de Kelvin-Voigt, avec pour réponse

$$\gamma_{SLS} = \frac{\tau_0}{G_1} \left( 1 - \exp \frac{-t}{\eta_2 (G_1 + G_2) / (G_1 G_2)} \right)$$

Le temps de retard est donc

$$\frac{\eta_2 (G_1 + G_2)}{G_1 G_2} = \eta_2 \left( \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right)$$

Comme pour les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt, on peut étudier le modèle du SLS en oscillatoire en prenant la transformée de Fourier de sa relation constitutive :

$$\tau^*(\omega) \left( i\omega + \frac{G_2}{\eta_2} \right) = \gamma^*(\omega) \left( (G_1 + G_2)i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta_2} \right)$$

Ce qui amène au module complexe

$$G_{SLS}^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G_1 + \frac{i\omega\eta_2}{1 + i\omega\frac{\eta_2}{G_2}} \quad (3.22)$$

Les modules de stockage et de perte du SLS sont représentés sur la figure 3.9b. On peut voir assez aisément, en étudiant le module complexe, que le module de perte du SLS est le même que le module de perte d'un modèle de Maxwell, et le module de stockage est une combinaison d'une réponse élastique et d'un modèle de Maxwell. Le module de stockage présente donc une double transition, avec deux plateaux, un à basses fréquences angulaires, et un à hautes fréquences.

Le SLS étant plus complet, on le retrouve, ainsi que des modèles équivalents comme les modèles de Weibull ou de Burgers, pour modéliser la relaxation de nombreux polymères et fluides complexes [104, 105, 108-111]. Il devient cependant insuffisant dès que le nombre de temps caractéristiques dans le système est difficile à évaluer. Dans ce cas, on va plutôt définir des modèles à  $n$  temps.

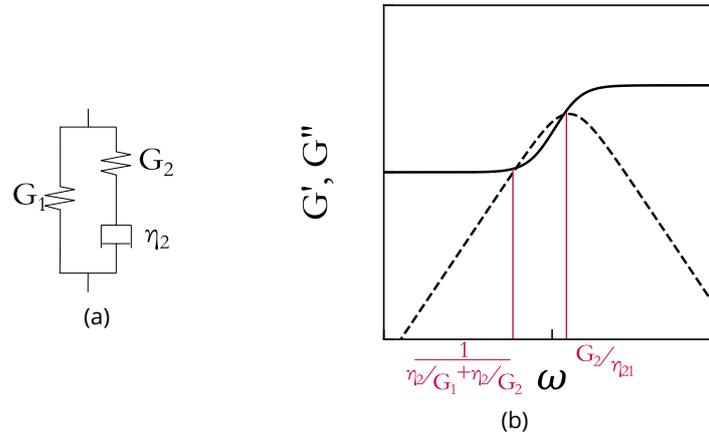


Figure 3.9 – (a) Schéma d'un modèle de Zener, ou solide linéaire standard, comportant une branche élastique de module  $G_1$ , et une branche Maxwell de module et de viscosité  $G_2$  et  $\eta_2$ . (b) Modules de stockage et de perte du SLS en fonction de la fréquence angulaire. Les deux temps caractéristiques du modèle  $\eta_2/G_2$  et  $\eta_2/G_1 + \eta_2/G_2$  sont associés aux deux fréquences angulaires pour lesquelles les modules se croisent.

### 3.2.2 Modèles viscoélastiques à $n$ temps caractéristiques

#### 3.2.2.1 Modèle de Maxwell généralisé

On peut étendre le modèle de Maxwell afin de représenter des matériaux avec un plus grand nombre de temps de relaxations, en ajoutant des branches parallèles, comme schématisé sur la figure 3.10a. On a alors le modèle de Maxwell généralisé. Chaque branche  $i$  du modèle suit une équation similaire à 3.7, chacune étant soumise à la même déformation :

$$\frac{d\gamma(t)}{dt} = \frac{1}{G_i} \frac{d\tau_i(t)}{dt} + \frac{\tau_i(t)}{\eta_i} \quad (3.23)$$

La relation constitutive temporelle n'est pas facile à obtenir, on préfère plutôt analyser les modèles généralisés en fréquence directement.

La relation de la déformation de chaque branche  $i$  en fréquentiel est :

$$i\omega\gamma^*(\omega) = \tau_i^*(\omega) \left( \frac{i\omega}{G_i} + \frac{1}{\eta_i} \right)$$

Donc la contrainte dans chaque branche est

$$\tau_i^*(\omega) = \gamma^*(\omega) \frac{i\omega\eta_i G_i}{i\omega\eta_i + G_i}$$

La contrainte totale étant la somme des contraintes de chaque branche, on obtient immédiatement le module complexe (représenté sur la figure 3.10 pour un modèle à quatre branches) :

$$G_{MG}^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \sum_i^n \frac{i\omega\eta_i G_i}{i\omega\frac{\eta_i}{G_i} + 1} \quad (3.24)$$

En accumulant un nombre de branches suffisant, on peut faire apparaître des zones de loi de puissance d'exposant apparent inférieur à 1 comme on peut commencer à le voir sur la figure 3.10b, où l'exposant de la loi de puissance entre deux pics de relaxation rapprochés est plus proche de 0.5.

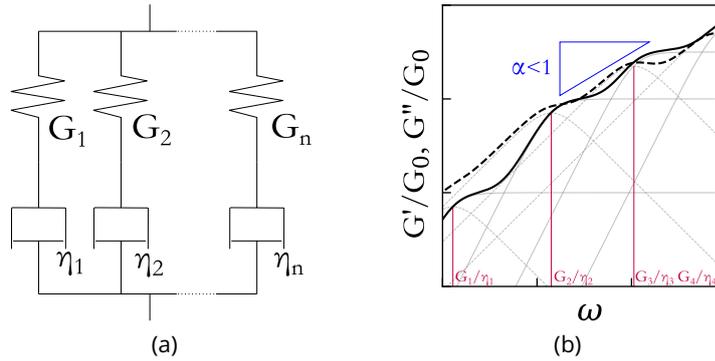


Figure 3.10 – (a) Schéma d'un modèle de Maxwell généralisé à  $n$  branches. (b) Réponse fréquentielle d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches. Les branches indépendantes sont représentées en gris, et le modèle résultant en noir. On peut déjà remarquer qu'avec un très grand nombre de branches, l'exposant effectif  $\alpha$  de loi de puissance (visible comme une pente en log-log) du modèle résultant sera inférieur à l'unité.

### 3.2.2.2 Modèle de Kelvin-Voigt

De la même manière que pour le modèle de Maxwell, on peut étendre le modèle de Kelvin-Voigt pour faire apparaître différentes relaxations, en mettant en série plusieurs branches, comme schématisé sur la figure 3.11a, soumises à la même contrainte et de déformations additives.

Dans chaque branche  $i$ , on a donc :

$$\tau(t) = G_i \gamma_i(t) + \eta_i \frac{d\gamma_i(t)}{dt}$$

Encore une fois, il est plus simple de passer à l'étude oscillatoire que de chercher à obtenir la relation constitutive temporelle :

$$\tau^*(\omega) = \gamma_i^*(\omega) (G_i + i\omega\eta_i)$$

Et la déformation totale est la somme des déformations

$$\gamma^*(\omega) = \sum_i^n \gamma_i^*(\omega) = \tau^*(\omega) \sum_i^n \frac{1}{G_i + i\omega\eta_i}$$

d'où le module complexe :

$$G_{\text{KVG}}^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{G_i + i\omega\eta_i}} = \frac{\prod_{k \neq i}^n (1 + i\omega \frac{\eta_k}{G_k})}{\prod_i (1 + i\omega \frac{\eta_i}{G_i})} \quad (3.25)$$

Les modules de stockage et de perte pour un modèle de Kelvin-Voigt généralisé à quatre temps sont représentés sur la figure 3.11b.

## 3.2.3 Modèles fractionnaires

### 3.2.3.1 Définition de la rhéologie fractionnaire

De nombreux matériaux, dont notamment les colloïdes, ne présentent pas une réponse en exponentielle à l'application d'une marche de déformation ou de contrainte, mais plutôt en loi de puissance avec un exposant proche de 0.5 [112]. Sollich par exemple, décrit la transition vitreuse des polymères avec un modèle en loi de puissance [113, 114], Hébraud, Lequeux et Palierne ont remarqué

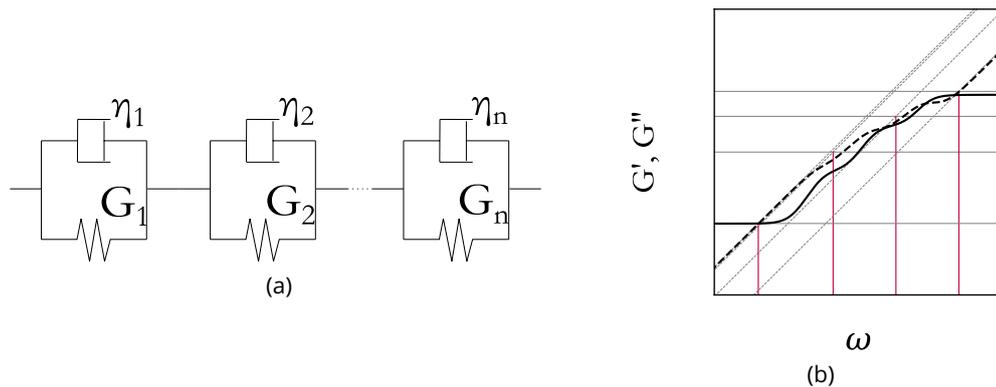


Figure 3.11 – (a) Schéma d'un modèle de Kelvin-Voigt généralisé à  $n$  branches. (b) Évolution fréquentielle d'un modèle de Kelvin-Voigt généralisé à 4 branches. Le comportement entre les temps caractéristiques, représentés en rouge, de chaque branche est très similaire au modèle de Maxwell.

que le module de perte pour des émulsions évoluait en racine de la fréquence [115]. Ces comportements "aplatis" peuvent être expliqués par de nombreux temps de relaxation dans le matériau, que l'on peut alors modéliser par un modèle généralisé, mais le très grand nombre de paramètres variables rend peu évidente la compréhension du système.

Une manière plus compacte de procéder à l'analyse des matériaux en loi de puissance consiste à les représenter par un élément à l'intermédiaire du ressort et du piston, le *spring-pot* en anglais, contraction de *spring* le ressort, et *dash-pot* le piston. Ce "ressort-piston" est représenté sur la figure 3.12.

La relation constitutive d'un tel élément a été proposée par Scott Blair, qui étudiait les ressentis de textures, notamment du fromage, qui est un gel colloïdal naturel. En effet, la texture dépend fortement de la microstructure, et la viscosité et les simples modules de cisaillement et fluage n'étaient pas satisfaisants pour la décrire [116]. Il a donc cherché dans les années 40 à la décrire par une dérivée non-entière, ou dérivée fractionnaire [116-119] :

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \mathbb{G} \frac{d^\alpha \gamma(t)}{dt^\alpha}, \quad \alpha \in [0, 1] \\ \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} &= \mathbb{G}(i\omega)^\alpha, \quad \alpha \in [0, 1] \text{ en notations complexes} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Où  $\mathbb{G}$ , aussi noté  $\mathbb{V}$ , est défini par Blair comme la "quasi-propriété" de l'élément, c'est-à-dire non pas une propriété à l'équilibre, comme le module de cisaillement ou la viscosité, mais un ensemble de phénomènes de relaxations dynamiques propres au matériau.  $\alpha$  caractérise la dissipation du système, et peut être vu comme une proportion de viscosité du système. En effet,  $\mathbb{G}$  est homogène à des  $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-\alpha}$ , donc, si  $\alpha = 0$  le matériau est purement élastique, et si  $\alpha = 1$  il est purement visqueux.



Figure 3.12 – Représentation schématique d'un "ressort-piston" fractionnaire.  $\mathbb{V}$  et  $\alpha$  sont ses paramètres constitutifs.

La définition formelle de la dérivée fractionnaire est donnée par Caputo vingt ans plus tard [120] :

$$\frac{d^\alpha f}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \int_0^t \frac{f(x)}{(t-x)^\alpha} dx \quad (3.27)$$

où la fonction gamma est décrite par  $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-z} dz$ .

### 3.2.3.2 Approches de Zener fractionnaire

Si le modèle fractionnaire est très pratique pour modéliser les matériaux à rhéologie en loi de puissance, il se pose quand même la question de justification physique du modèle, et de correspondance à la thermodynamique. Bagley et Torvik ont développé un modèle moléculaire pour la rhéologie des polymères à partir du modèle de Rouse [121]. En représentant chaque segment du modèle de Rouse par un modèle de Maxwell, ils en ont déduit un modèle de Maxwell étendu, avec autant de temps de relaxation que de segments dans la chaîne. Pour un très grand nombre de branches, on arrive finalement sur un modèle approximé en loi de puissance, avec un exposant 0.5, et une quasi-propiété dépendant du nombre de segments. Ils se sont d'autre part intéressés à la validité thermodynamique du modèle fractionnaire, en réécrivant une relation constitutive "classique" mais en remplaçant les dérivées par des dérivées fractionnaires [122].

En partant d'une relation constitutive à la fois la plus générale et la plus simple possible,

$$\tau(t) + \mathbb{V} \frac{d^\beta \tau}{dt^\beta} = G_0 \gamma(t) + \mathbb{G}_1 \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} \quad (3.28)$$

où  $\mathbb{V}$  et  $\mathbb{G}_1$  sont des quasi-propiétés, et  $\alpha$  et  $\beta$  sont des exposants non entiers, on a en oscillatoire la relation

$$\tau^*(\omega) \left( 1 + \mathbb{V}(i\omega)^\beta \right) = \gamma^*(\omega) (G_0 + \mathbb{G}_1(i\omega)^\alpha)$$

qui aboutit au module complexe

$$G^*(\omega) = \frac{G_0 + \mathbb{G}_1(i\omega)^\alpha}{1 + \mathbb{V}(i\omega)^\beta} \quad (3.29)$$

Et en étudiant les comportements asymptotiques à haute et basse fréquence, ils ont déterminé des conditions de validité pour le modèle.

$$\begin{aligned} G_0 \geq 0; \quad \mathbb{G}_1 \geq 0; \quad \mathbb{V} \geq 0; \\ \alpha = \beta; \quad \mathbb{G}_1/\mathbb{V} \geq G_0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

$\mathbb{V}$  qui est positif est équivalent à un temps caractéristique à la puissance  $\alpha$ . Le module vitreux du matériau en loi de puissance  $\mathbb{G}_1/\mathbb{V}$  est donc supérieur à son module de plateau élastomérique  $G_0$ , qui tend asymptotiquement vers la valeur  $\mathbb{G}_1/\mathbb{V}$  à haute fréquence. C'est finalement un modèle de Zener comme vu en sous-section 3.2.1, où le piston a été remplacé par un élément fractionnel, tel que représenté sur la figure 3.13.

On peut cependant remarquer dans le schéma que le "ressort" sur la branche de Maxwell fractionnaire a un module qui est en fait une quasi-propiété, mais avec un exposant nul. Les conditions trouvées par Bagley et Torvik sont donc nécessaires mais pas suffisantes à l'existence du modèle fractionnaire. Gloeckle et Nonnenmacher se sont eux aussi intéressés à l'équation du solide linéaire standard, et ont choisi une méthode par intégration fractionnaire [123, 124], qui permet d'aboutir à une description plus "correcte" avec des exposants non-nuls associés à toutes les quasi-propiétés.

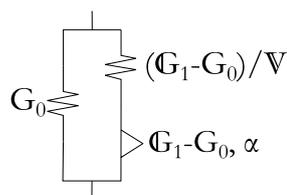


Figure 3.13 – Schéma d'un modèle de Zener fractionnaire, avec les valeurs des différents éléments de l'équation 3.28.

Dans leur étude, l'exposant fractionnaire permet de déterminer une fonction de relaxation en loi de puissance qui peut être comparée à une dimension fractale temporelle [125].

Il ressort que l'on peut utiliser les éléments fractionnaires dans les modèles graphiques comme on utiliserait un piston ou un ressort, avec le préfacteur et l'exposant comme paramètres ajustables positifs afin de respecter la thermodynamique. On essaiera de limiter le nombre d'éléments fractionnaires dans les modèles, que l'on développera par la suite, comme ils sont eux-mêmes des simplifications mathématiques d'ensemble d'éléments.

### 3.2.3.3 Approche en cascade

Dans la même idée d'objet fractal que Glocckle et Nonnenmacher, Schiessel a établi une comparaison entre un *spring-pot* et un genre de modèle de Maxwell étendu en cascade qui aboutit à une définition récursive des différentes branches, représenté figure 3.14, avec les modules associés pour 50 branches :

$$\begin{aligned}
 G^* &= \frac{G_0(i\omega\eta_0 + G_1^*)}{G_0 + i\omega\eta_0 + G_1^*} \\
 G_1^* &= \frac{G_1(i\omega\eta_1 + G_2^*)}{G_1 + i\omega\eta_1 + G_2^*} \\
 &\vdots \\
 G_{n-1}^* &= \frac{G_{n-1}(i\omega\eta_{n-1} + G_n)}{G_{n-1} + i\omega\eta_{n-1} + G_n} \tag{3.31}
 \end{aligned}$$

Pour un très grand nombre de branches, et à basses fréquences, ce modèle s'approche du modèle fractionnaire le plus simple  $G^*(\omega) = V(i\omega)^\alpha$ , où  $V \approx \eta_0^\alpha G_0^{1-\alpha}$  [126]. À plus haute fréquence, ce modèle approxime en fait un ressort en série avec un piston et un élément fractionnaire en parallèle, en vert figure 3.14, de module équivalent

$$G^*(\omega) = \frac{G_0(i\omega\eta + V(i\omega)^\alpha)}{G_0 + i\omega\eta + V(i\omega)^\alpha}$$

En partant de cette définition, on peut finalement arranger entre eux des éléments fractionnaires pour modéliser au mieux des comportements réels. En choisissant habilement les arrangements d'éléments hookéens, newtoniens, et fractionnaires, la forme fréquentielle du modèle ne devrait pas dépendre des échelles de temps d'observation [127-130].

Bien que la recherche sur la rhéologie fractionnaire a plus de cent ans, il n'existe pas de consensus général sur les "bons" modèles et leur lien avec la microstructure des matériaux étudiés. On peut cependant s'accorder à dire que l'exposant fractionnaire caractérise la dissipation visqueuse, et donc la dépendance temporelle du matériau, et la quasi-propiété donne la résistance, c'est-à-dire l'aspect solide ou liquide [131, 132]. On peut toutefois noter une première tentative de lien formel entre le

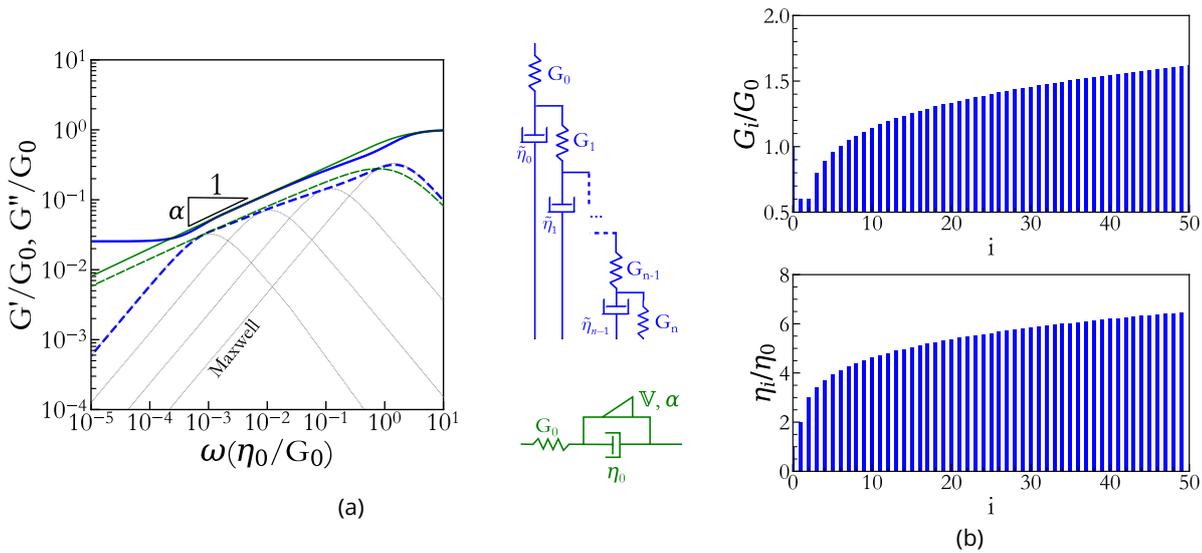


Figure 3.14 – (a) Réponse fréquentielle d'un modèle en cascade (en bleu) avec 50 éléments fractals, dont quatre sont dessinés en gris, et de son approximation fractionnaire (en vert). (b) Valeurs des modules de cisaillement et des viscosités de chaque branche du modèle en cascade.

modèle et la microstructure dans le cas des gels colloïdaux, où l'exposant fractionnaire a été relié au degré fractal des gels en établissant un modèle équivalent au modèle en cascade [133, 134].

La rhéologie fractionnaire semble être un outil utile pour décrire le comportement en rhéologie des matériaux complexes en se basant sur les données expérimentales. La difficulté d'utilisation de ce type de modèle réside dans la rhéophysique, c'est-à-dire précisément l'éclairage des comportements microscopiques qui donnent leurs caractéristiques aux matériaux. La comparaison de modèles les plus simples possibles constitue cependant une bonne piste de départ pour comprendre ce lien structure-propriétés.

### 3.2.4 Modèles de mélange pour les systèmes dispersés

On parle de systèmes dispersés, ou de systèmes à inclusions, pour tous les matériaux comprenant au moins deux phases dispersées l'une dans l'autre. Suivant l'état de chacune des phases, on va plutôt parler de mousses, d'émulsions, ou de dispersion solide. En partant du principe que l'on connaît la rhéologie et les interactions entre les phases, dans le cas d'inclusions sphériques, on peut construire des modèles de mélange pour ces matériaux, que l'on peut comparer à leur rhéologie réelle. On a donc une approche complémentaire de la méthode fractionnaire, où au lieu d'expliquer le matériau par la forme des *fits*, on construit un modèle à partir des données connues pour se rapprocher le plus possible des résultats expérimentaux.

On s'intéresse dans ce cas non pas à l'évolution en fréquence, mais en changeant un paramètre entre des dispersions de même nature, typiquement la fraction volumique.

Du fait de leurs structures très similaires, d'autant plus si les inclusions sont sphériques, les systèmes dispersés vont avoir des lois de comportement rhéologique très proches, du moins à faible fraction volumique. Derkach en 2009 a par exemple fait une longue revue comparant la rhéologie des émulsions liquides et des dispersions [27].

### 3.2.4.1 Empilement de sphères

Pour tous les systèmes dispersés, un paramètre important lié à la fraction volumique est à prendre en compte : c'est la compacité maximale, c'est-à-dire la fraction volumique maximale après laquelle les inclusions se déforiment et ne sont plus sphériques. En effet, les forces en jeu dans les systèmes dilués, où les inclusions ne "se voient pas" et n'ont donc pas d'interactions, et celles dans les systèmes dans lesquels les inclusions sont en contact direct sont assez différentes.

Comme la distribution spatiale des inclusions n'est généralement pas contrôlée, il faut envisager la compacité maximale dans le cas d'un empilement aléatoire, qui est nécessairement plus faible que celle dans un réseau cristallin. Initialement envisagée pour des sphères dures avec un contact élastique, elle a été calculée à  $\Phi_m = 0.63$  en calculant la transition entre une phase vitreuse (soit un empilement aléatoire compact, et donc "gelé"), et une phase liquide [135], et expérimentalement trouvée entre 0.50 et 0.63 pour une dispersion de sphères de PMMA [136].

Plus récemment, des études ont été faites sur les empilements de sphères souples ou d'objets non parfaitement sphériques. Martin et Bordia ont montré notamment que pour les systèmes attractifs, c'est-à-dire pour des inclusions sphériques adhésives entre elles, la compacité maximale était plus proche de 0.58, et Song *et al.* ont établi à l'aide de simulations que quel que soit le système, pour des inclusions sphériques la compacité maximale serait comprise entre 0.54 et 0.635 [137, 138] (figure 3.15).

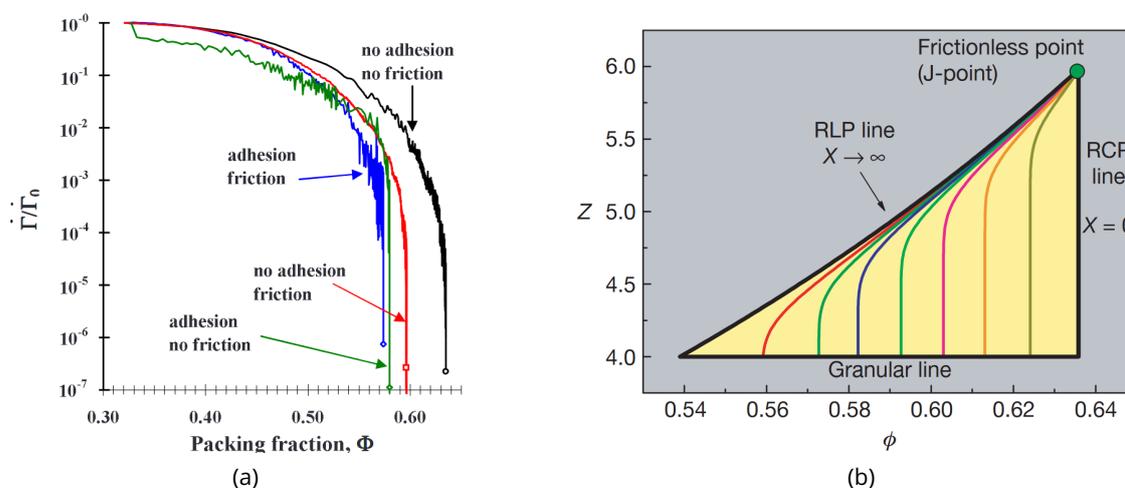


Figure 3.15 – (a) Évolution du taux de densification pour des dispersions de sphères souples ( $E \approx 20$  GPa). Le taux de densification est défini comme la variation relative de pression dans le temps. Lorsque le taux de densification diverge vers 0, il n'est pas possible de comprimer plus le système en ajoutant des inclusions. On est donc à la fraction volumique maximale. Si la dispersion est attractive, c'est-à-dire que les inclusions frottent ou collent entre elles, la fraction volumique maximale diminue par rapport à 0.635. Extrait de [137]. (b) Coordination mécanique (généralement plus faible que le nombre de proches voisins) en fonction de la fraction volumique maximale.  $X$  caractérise la capacité des sphères à s'arranger de manière compacte, des sphères rugueuses par exemple seront moins compactées, et  $X$  sera alors plus élevé que pour des sphères parfaitement dures et lisses (où  $X = 0$ ). Cette simulation permet d'étudier les états de matière au *jamming*. Extrait de [138].

Dans le cas de systèmes polydispersés, il est plus difficile de calculer la compacité maximale, d'autant plus pour une distribution de tailles étendue. Ouchiyama et Tanaka ont tenté d'établir un modèle simplifié d'empilement compact, et ont montré que pour un système polydisperse, on pouvait établir une équivalence avec un système bidisperse où les deux tailles d'inclusions dans l'empilement sont choisies en prenant compte de la distribution de tailles réelle [139].

### 3.2.4.2 Dispersions de solides, modèle de Krieger et Dougherty

Dès le début des années 1900, la question de l'évolution de la viscosité d'une dispersion avec la fraction volumique se pose. Einstein pose en 1905 une équation linéarisée très simple pour les suspensions de petite taille à faible fraction volumique, avec le bien connu coefficient de 2.5 [69] :

$$\frac{\eta}{\eta_C} = 1 + 2.5\Phi$$

Cette relation est étendue par Krieger et Dougherty, qui se sont focalisés sur les interactions entre les particules [140], à concentrations un peu plus élevées, pour aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{\eta}{\eta_C} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2.5\Phi_m} \quad (3.32)$$

$\eta_C$  est la viscosité de la phase continue liquide,  $\Phi_m$  est la fraction volumique maximale atteignable, qui vaut environ 0.63 dans le cas d'un arrangement aléatoire de dispersions rigides [138].

La loi de Krieger et Dougherty reste sensiblement vraie, dans des milieux viscoélastiques, en étant exprimée dans ce cas en élasticité, avec une compacité maximale un peu plus faible, à 0.57 [141].

On peut trouver de nombreux autres modèles similaires à celui de Krieger et Dougherty, en modifiant la définition de la compacité maximale pour une compacité prenant en compte une "peau" limitant l'interaction entre les inclusions par exemple [142], en comparant les taux de déformation [143], en étudiant plutôt les suspensions non browniennes concentrées [144], ou en prenant en compte le glissement sur les particules dispersées [145, 146]. À faible fraction volumique ( $\Phi \leq 0.3$ ), tous ces modèles ont des développements au premier ordre très proches. Quelques uns de ces modèles ont été représentés sur la figure 3.16, pour l'intervalle de *random close packing* décrit par Song *et al.*

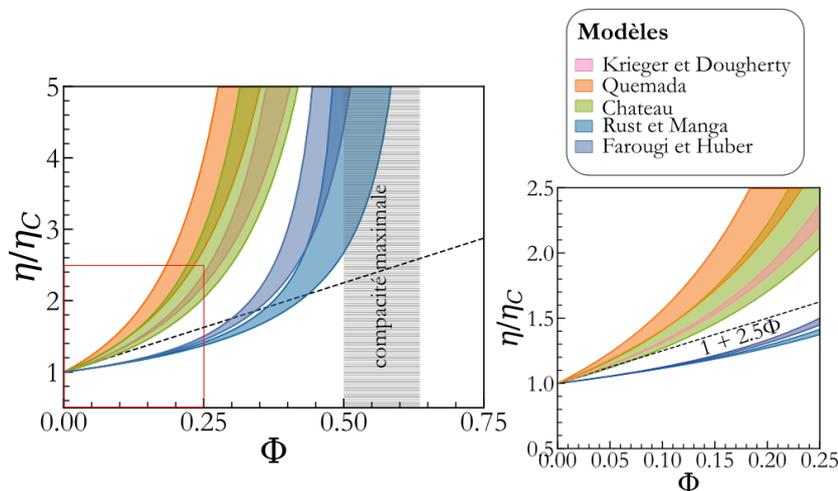


Figure 3.16 – Différents modèles de rhéologie pour les suspensions solides avec différentes conditions de surface ou définitions de la compacité maximale. Chaque trace colorée correspond à toutes les courbes possibles pour  $\Phi_m \in [0.54, 0.634]$  la gamme définie par Song *et al.* [138]. À basse fraction volumique (encadré rouge, graphe de droite), on a deux groupes de modèles suivant si les inclusions présentent du glissement ou non.

### 3.2.4.3 Prise en compte de la tension interfaciale

**Mélanges de liquides visqueux** Taylor a été le premier à étendre la formule d'Einstein pour des inclusions liquides, en se débarrassant des problèmes de conditions aux interfaces en étudiant uniquement des gouttes de nombre capillaire suffisamment faible pour toujours rester sphériques [147]. Il aboutit à un facteur de multiplication de l'expression d'Einstein, qui dépend du ratio des viscosités entre la phase dispersée et la phase continue  $\lambda$  :

$$\frac{\eta}{\eta_C} = 1 + 2.5\Phi \frac{\lambda + 2/5}{\lambda + 1} \quad (3.33)$$

La difficulté dans le cas d'inclusions liquides est en effet leur déformation, et la variété de déformations qui peuvent avoir lieu simultanément dû au très grand nombre de gouttelettes. Pour décrire cela précisément, il faut faire intervenir la tension interfaciale entre les inclusions et la matrice. Frankel et Acrivos ont étendu la relation à toute dispersion diluée de deux liquides newtoniens en se basant sur les précédents papiers de Oldroyd pour établir la relation constitutive [148-150]. En comparant la rhéologie pour une unique goutte dans une phase continue, puis un milieu uniforme dans lequel sont dispersées de très nombreuses gouttes, ils obtiennent une équation intégrée sur tout le milieu, qui dépend à la fois du ratio des viscosités  $\lambda$ , mais aussi du nombre capillaire  $Ca$  [151] :

$$\frac{\eta}{\eta_C} = 1 + \Phi \left[ \frac{5\lambda + 2}{2\lambda + 2} - \frac{19\lambda + 16}{(2\lambda + 2)(2\lambda + 3)} \left( 1 - \frac{40^2(\lambda + 1)^2}{40^2(\lambda + 1)^2 + Ca(19\lambda + 16)^2(2\lambda + 3)^2} \right) \right] \quad (3.34)$$

Dans le cas de gouttelettes très fines, le nombre capillaire s'annule, et on retrouve l'équation 3.33 de Taylor, comme on peut le voir sur la figure 3.17.

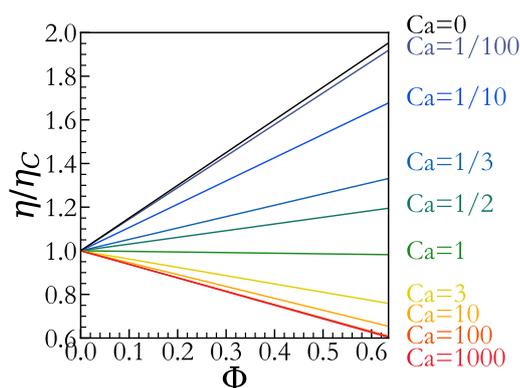


Figure 3.17 – Modèle de Frankel et Acrivos calculé pour différents nombres capillaires.

**Mélanges de matériaux viscoélastiques : modèle de Palierne** Palierne en 1990 [152] s'intéresse aux mélanges de polymères, qui sont rarement des liquides newtoniens. Il fait une étude en cisaillement oscillant avec la méthode de Oldroyd pour un mélange de matériaux viscoélastiques incompressibles formant une émulsion diluée. Les inclusions sont donc considérées comme initialement sphériques, sans interaction entre elles, et les déformations considérées sont de faible amplitude

de manière à rester dans le domaine linéaire. Il dérive l'équation suivante :

$$G^* = G_C^* \frac{1 + 3\Phi \frac{E}{D}}{1 - 2\Phi \frac{E}{D}} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} E &= 2(G_D^* - G_C^*)(19G_D^* + 16G_C^*) + 48 \frac{\beta' \sigma}{R^2} + 32 \frac{\beta''}{R^2} (\sigma + \beta') \\ &\quad + 4 \frac{\sigma}{R} (5G_D^* + 2G_C^*) + 2 \frac{\beta'}{R} (23G_D^* - 16G_C^*) + 4 \frac{\beta''}{R} (13G_D^* + 8G_C^*) \\ D &= (2G_D^* + 3G_C^*)((19G_D^* + 16G_C^*) + 48 \frac{\beta' \sigma}{R^2} + 32 \frac{\beta''}{R^2} (\sigma + \beta')) \\ &\quad + 40 \frac{\sigma}{R} (G_D^* + G_C^*) + 2 \frac{\beta'}{R} (23G_D^* + 32G_C^*) + 4 \frac{\beta''}{R} (13G_D^* + 12G_C^*) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Où  $G^*$  est le module complexe du composite,  $G_C^*$  et  $G_D^*$  les modules complexes respectivement de la phase continue et de la phase dispersée,  $R$  le rayon des gouttes,  $\Phi$  la fraction volumique d'inclusions dans la matrice,  $\sigma$  la tension interfaciale entre les deux phases, et  $\beta'$  et  $\beta''$  sont les modules complexes respectivement de dilatation et de cisaillement interfacial.

La rhéologie des interfaces étant difficilement accessible et généralement négligeable dans l'étude du comportement en volume, les équations plus communément utilisées pour  $E$  et  $D$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} E &= 2(G_D^* - G_C^*)(19G_D^* + 16G_C^*) + 4 \frac{\sigma}{R} (5G_D^* + 2G_C^*) \\ D &= (2G_D^* + 3G_C^*)(19G_D^* + 16G_C^*) + 40 \frac{\sigma}{R} (G_D^* + G_C^*) \end{aligned} \quad (3.37)$$

On peut réécrire le modèle de Palierne de manière adimensionnée qui peut être plus pratique d'utilisation pour ajuster des données expérimentales :

$$\begin{aligned} H^* &= \frac{2(\lambda' + i\lambda'' - (1 + i \tan \delta))(19(\lambda' + i\lambda'') + 16(1 + i \tan \delta)) + \frac{4}{\text{Ca}_{\text{El}}} (5(\lambda' + i\lambda'') + 2(1 + i \tan \delta))}{(2(\lambda' + i\lambda'') + 3(1 + i \tan \delta))(19(\lambda' + i\lambda'') + 16(1 + i \tan \delta)) + \frac{40}{\text{Ca}_{\text{El}}} ((\lambda' + i\lambda'') + 1 + i \tan \delta)} \\ G^* &= G_C^* \frac{1 + 3\Phi H^*}{1 - 2\Phi H^*} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Où  $\lambda'$  et  $\lambda''$  sont respectivement les ratios des modules de stockage et de perte de la phase dispersée avec le module de stockage de la phase continue,  $\lambda' = G_D'/G_C'$  et  $\lambda'' = G_D''/G_C'$ . On fait de cette manière apparaître le nombre élastocapillaire, qui par analogie avec le nombre capillaire  $\text{Ca}$  compare la réponse élastique de la phase continue à la tension interfaciale :

$$\text{Ca}_{\text{El}} = \frac{G_C' R}{\sigma} \quad (3.39)$$

où  $G_C'$  est ici le module de stockage de la phase continue. On compare ainsi les deux réponses élastiques. On peut aussi trouver des études qui comparent le module de Young, ou le module de cisaillement  $G_C$  à la tension interfaciale, comme ils sont du même ordre de grandeur et caractérisent la réponse élastique du matériau. Le module le plus facilement accessible dans notre étude est le module de stockage, donc c'est celui que l'on utilisera.

Ce dernier nombre est particulièrement important, car comme pour le nombre capillaire précédemment, il définit l'influence de l'ajout de gouttelettes dans la phase continue : si le nombre élastocapillaire est très grand devant 1, les gouttelettes sont pratiquement indéformables, et leur ajout va donc renforcer le matériau, comme montré sur la figure 3.18 pour un mélange avec une phase continue deux fois plus visqueuse que la phase dispersée.

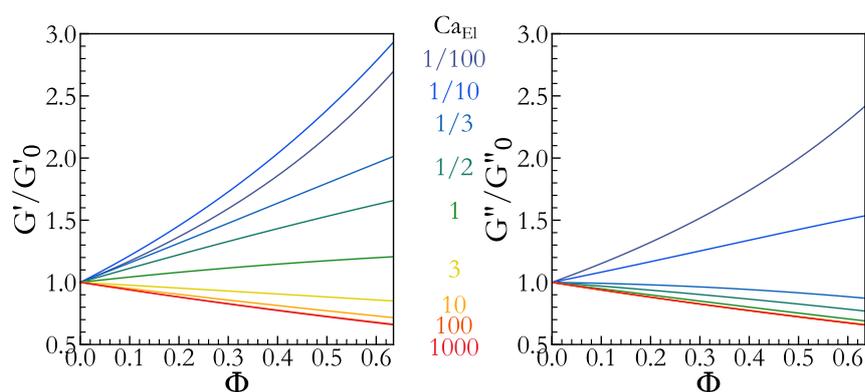


Figure 3.18 - Modèle de Palierne établi pour  $G'_D/G'_C = 2$ ,  $G'_D/G'_C = 1/2$  et  $G''_D = G''_C$ , à différents nombres élastocapillaires.

Ce modèle, bien que très complet au niveau des paramètres pris en compte, n'est valide que dans le domaine dilué, et ne rend pas compte des divergences à fraction volumique élevée.

Pal a proposé une correction empirique [153, 154], en remplaçant la fraction volumique  $\Phi$  par la fraction corrigée  $\Psi$  dans l'équation 3.35, inspirée du modèle de Krieger et Dougherty équation 3.32, qui permet d'avoir une divergence du module lorsque la fraction volumique s'approche de la compacité maximale :

$$\Psi = 1 - \exp\left(\frac{-\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}}\right)$$

Cette correction n'explique cependant pas les interactions entre gouttelettes à haute fraction volumique, elle permet juste d'avoir une meilleure correspondance entre le modèle et les données expérimentales.

Bousmina a étendu le modèle de Palierne aux très basses fréquences, de manière à pouvoir l'utiliser pour étudier en détail la rhéologie interfaciale [155], en l'appliquant à des gouttes non parfaitement sphériques. Les deux modèles ne sont sensiblement différents qu'à très forte tension interfaciale, ou à très basse fréquence angulaire ( $f = 10^{-3}$  Hz).

Il ressort du modèle de Palierne et des nombreux modèles similaires établis pour des cas particuliers que **les paramètres principaux qui régissent l'interaction de la phase dispersée et de la phase continue dans le domaine linéaire sont la fraction volumique, et le nombre élastocapillaire.**

**Inclusions dans un solide** Dans le cas d'inclusions dans une phase continue solide, on retrouve l'importance du nombre élastocapillaire dans le calcul du module élastique du composite. Pour une matrice solide très rigide, on peut établir un modèle dilué où la taille des inclusions n'a pas d'influence [156]. Cependant, lorsque l'on augmente la complaisance de la matrice, ou que les inclusions sont de taille suffisamment fine pour que la tension interfaciale soit de l'ordre de la contrainte, il faut prendre la physique de l'interface en compte [157-160], comme on peut le voir en figure 3.19a.

En appliquant la méthode de Mori et Tanaka [162] pour calculer le module de cisaillement d'une mousse dans un fluide à seuil, avec un comportement de solide élastique dans le domaine linéaire, Ducloué *et al.* ont retrouvé le modèle de Palierne, du moins son module de stockage, en choisissant des modules de stockage et de perte nuls pour la phase dispersée (figure 3.19b) [161, 163].

Aucune étude à notre connaissance n'a cependant été faite sur conjointement le module de stockage

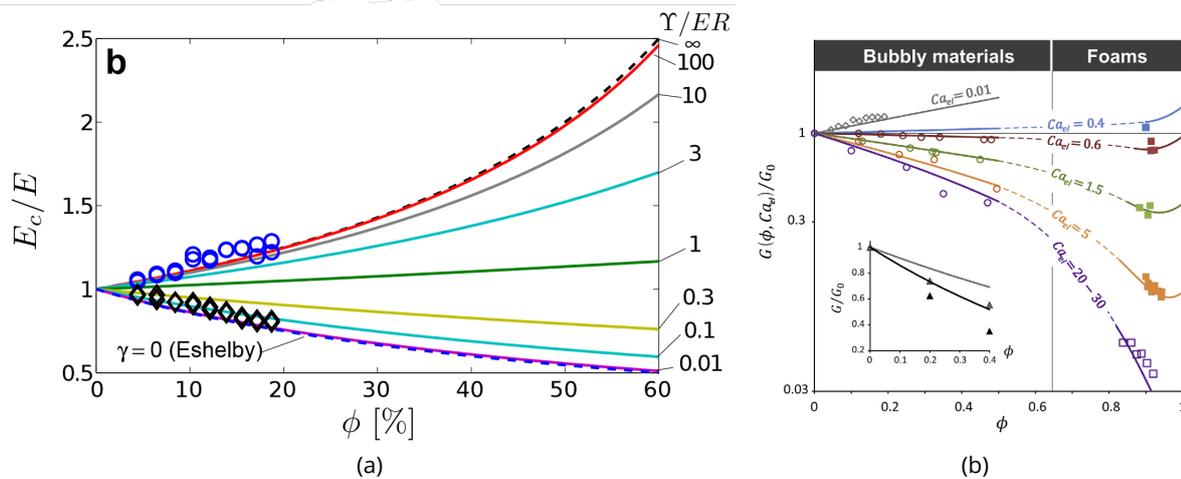


Figure 3.19 – (a) Module de Young expérimental pour deux séries d'émulsions solides à très bas et très haut nombre capillaire, et module calculé pour des nombres intermédiaires, extrait de [157]. (b) Module de cisaillement en fonction de la fraction volumique pour des matériaux mousseux souples, avec différents nombres capillaires, extrait de [161].

(ou le module de cisaillement stationnaire) et le module de perte des systèmes dispersés d'inclusions liquides dans une matrice solide.

### 3.2.4.4 Systèmes concentrés

Les modèles précédemment présentés sont valables lorsque les inclusions sont elliptiques, donc pour des concentrations toujours inférieures à la compacité maximale, voire inférieures à la fraction volumique à laquelle on observe des interactions entre les inclusions.

La physique des matériaux souples dans lesquels sont dispersées des inclusions (soit des gouttes dans des émulsions, soit des inclusions plus souples dans une matrice solide) dans le cas de fraction volumique supérieure à la compacité maximale a été détaillée pour la première fois il y a plus de quarante ans dans une longue série d'articles de Princen, et Mason *et al.* [164-172]. Dans ces articles, ils s'intéressent à la fois à la stabilité et à la rhéologie linéaire et non linéaire des mousses et des émulsions concentrées.

**Phase continue liquide** Dans le cas des émulsions, on peut distinguer deux types d'émulsions à fraction volumique élevée. D'une part les émulsions comprimées, auxquelles il faut donner de l'énergie en les comprimant d'une pression typique proche de la pression osmotique pour les maintenir à une fraction volumique extrêmement élevée (généralement  $\Phi_{compr} \geq 0.9$ ). Cette "pression osmotique stabilisante" est bien sûr très dépendante de la tension interfaciale, de sorte qu'en 2D elle s'écrit :

$$\Pi = \frac{\sigma}{R} \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{1 - \Phi_m}{1 - \Phi} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

D'autre part, on a les émulsions non comprimées, à l'équilibre avec la phase continue, malgré leur fraction volumique élevée<sup>4</sup>.

Au niveau de la rhéologie, les émulsions concentrées comme les mousses se comportent en fluides à seuil, dont à la fois le module de cisaillement et le seuil d'écoulement sont encore une fois extrê-

4. mais toutefois limitée, car il est très difficile expérimentalement de générer une émulsion à l'équilibre de fraction volumique supérieure à 0.91

mement dépendants de la tension de surface :

$$G \propto \frac{\sigma}{R_{32}} \Phi^{1/3} (\Phi - \Phi_m)$$

$$\tau_0 = \frac{\sigma}{R_{32}} \Phi^{1/3} f(\Phi)$$

où l'on prend le  $R_{32}$  comme meilleure estimation du rayon étant donné l'importance de la capillarité dans ces systèmes, et  $f$  est une fonction de la fraction volumique obtenue expérimentalement.

**Phase continue solide** On trouve cependant très peu de papiers sur les inclusions concentrées dans une matrice solide souple. Dans ce cas en effet, si les inclusions sont des trous, il n'y a pas de tension interfaciale à prendre en compte, mais seulement la complaisance des films minces du solide. Heitkam *et al.* ont développé un modèle montrant que la distribution des inclusions ne changeait pas la réponse élastique, qui semble dépendre entièrement de la fraction volumique dans ce cas [173]. On trouve une dépendance empirique en

$$E(\Phi) \approx 0.74\Phi^2 - 1.77\Phi + 1 \quad (3.40)$$

où  $\Phi$  est ici la fraction volumique de vide dans la mousse solide.

Dans le cas d'inclusions liquides, deux nouveaux paramètres sont à prendre en compte, d'une part l'incompressibilité du liquide dans les inclusions, et à nouveau la tension de surface du liquide, qui va définir la contrainte à appliquer pour déformer les inclusions. Ghosh *et al.* ont très récemment publié une étude sur un modèle d'inclusions dans un élastomère avec des fractions volumiques allant jusqu'à la limite de percolation de la phase continue  $\Phi = \pi/2\sqrt{3}$ , grâce à une distribution de tailles bidisperse. Dans ce cas, le module de cisaillement est inversement proportionnel au nombre élastocapillaire [174, 175], tel que

$$G \approx 0.97 \frac{\sigma G_0}{2R}$$

à la limite de percolation. Ils n'étudient cependant pas le cas où les gouttes sont polyédrales, mais définissent un arrangement cristallin pour les conserver elliptiques. On peut noter que ce modèle a originellement été établi pour estimer le module de cisaillement d'un composite constitué d'inclusions liquides monodisperses dans un élastomère, à des fractions volumiques plus faibles :

$$\frac{G}{G_0} = \left( \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right) \left( 1 + a \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^2 + 0.4034 \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^4 \right) + f(\text{Ca}_{\text{EI}})^{-\frac{3 \text{Ca}_{\text{EI}} + 5}{5\Phi_m(1-\text{Ca}_{\text{EI}})}} \left( \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^5 \right)^{-\frac{5\Phi_m(1-\text{Ca}_{\text{EI}})}{3 \text{Ca}_{\text{EI}} + 5}} \quad (3.41)$$

avec

$$f(\text{Ca}_{\text{EI}}) = \frac{0.18}{1 + 0.0017 \text{Ca}_{\text{EI}}^{-9}} + \frac{1.7878 \left( 1 - \frac{0.18}{1 + 0.0017 \text{Ca}_{\text{EI}}^{-9}} \right) + 0.0169 \left( \frac{1}{\text{Ca}_{\text{EI}}} - 1 \right)}{0.7878 \text{Ca}_{\text{EI}} + 1}$$

$$a = \frac{0.0016 \text{Ca}_{\text{EI}} + 0.817}{0.01 \text{Ca}_{\text{EI}} + 1.2252}$$

Si l'on compare ce résultat aux cas limites connus, on observe cependant des différences avec la littérature précédemment présentée. Dans le cas d'inclusions solides par exemple, c'est-à-dire pour  $\text{Ca}_{\text{EI}} = 0$ , dans la limite diluée, on espère retrouver le modèle de Krieger et Dougherty [140] en étudiant l'équation de  $G/G_0$  au premier ordre en  $\Phi/\Phi_m$ . Or ici, le modèle se simplifie en

$$\frac{G}{G_0} = \left( 1 - \frac{\Phi}{\Phi_m} \right)^{-\Phi_m}$$

Ce résultat a par ailleurs été également remarqué par les auteurs, qui considèrent que les forces capillaires à l'interface solide souple-liquide sont plus faibles que les forces à la surface d'inclusions rigides.

Les résultats pour les systèmes concentrés, et la représentation graphique du modèle original sont représentés sur la figure 3.20.

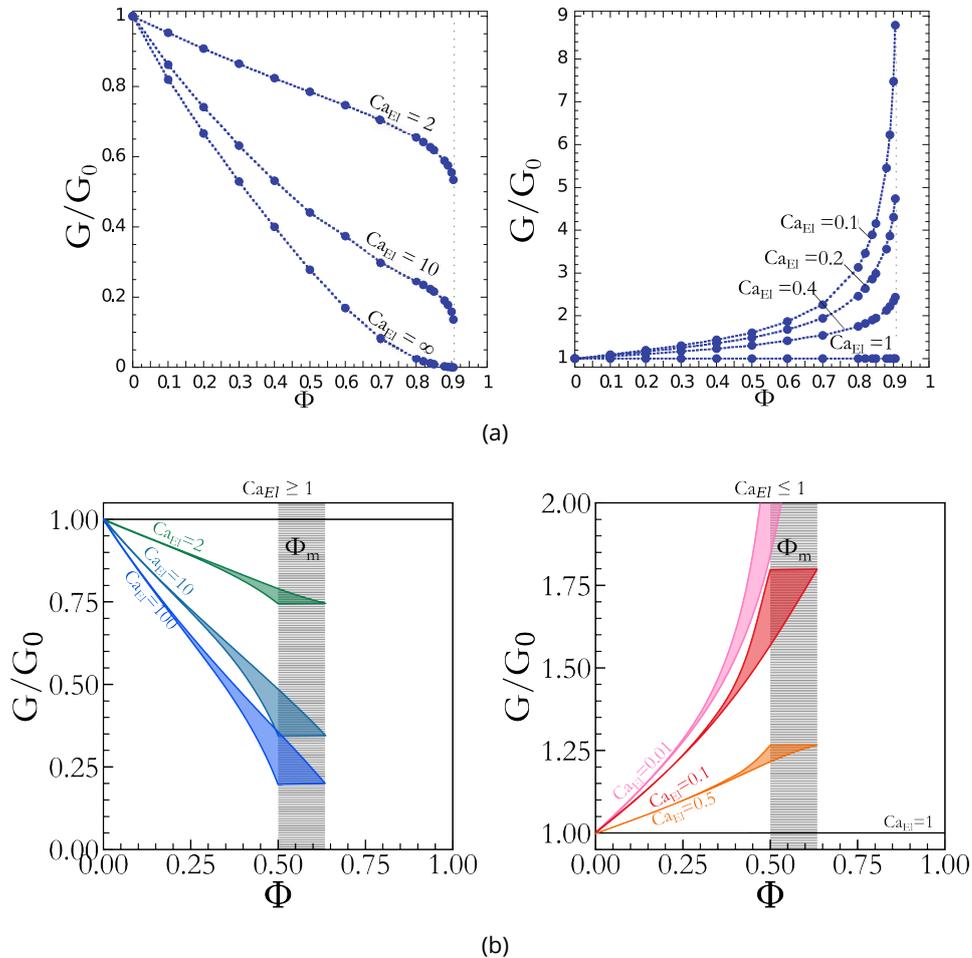


Figure 3.20 – (a) Module de stockage normalisé par le module de la phase continue pour des simulations d'émulsions solides bidisperse à différents nombres capillaires, extrait de [175]. (b) Évolution du module de stockage d'émulsions solides de différents nombres capillaires calculée selon [175], sur tout l'intervalle des compacités maximales défini par [138].

### 3.2.5 Vers l'analyse expérimentale

On a différentes pistes pour modéliser et essayer de comprendre le comportement en rhéologie des émulsions solides, en se basant sur des modèles simples de pistons et de ressorts ou leurs combinaisons, ou en s'inspirant des travaux de Jaishankar *et al.* pour développer un modèle de rhéologie fractionnaire afin de comprendre les influences en viscoélasticité de la phase continue et de la phase dispersée.

On peut également s'inspirer de travaux récents pour élaborer un modèle de mélange. Cependant, il faut encore souligner que ces modèles ne s'intéressent à notre connaissance toujours qu'à une seule des deux parties du module complexe, à part le modèle de Palierne, établi pour les mélanges

de polymères *a priori* liquides. Néanmoins, la littérature, d'une part sur les dissipations en liquide, et d'autre part sur la réponse élastique des systèmes solides avec des inclusions, est une première piste de travail pour comprendre le comportement en rhéologie linéaire de nos systèmes.

Il en ressort un certain nombre de paramètres qui contrôlent la rhéologie des systèmes dispersés : la **fraction volumique**  $\Phi$  bien sûr, mais également le **nombre élastocapillaire**  $Ca_E$  qui va influencer la tendance en fraction volumique, ainsi que la **compacité maximale**  $\Phi_m$  de gouttes autour de laquelle on espère voir une divergence des modules.



---

## Chapitre 4

# Rhéologie des émulsions solides

Maintenant que l'on connaît les paramètres qui régissent la rhéologie des émulsions et des suspensions, à savoir la fraction volumique  $\Phi$ , le nombre élastocapillaire  $Ca_E$ , et la compacité maximale  $\Phi_m$ , on peut s'intéresser aux échantillons que nous avons générés selon les méthodes décrites dans la partie I. On s'intéresse en particulier aux émulsions générées par rupture en cisaillement, de proportion  $\tau = 0.2$  de Sylgard 184 dans la phase continue, stabilisées avec de DBE224 à hauteur de 0.25% de la masse de phase continue. On génère des émulsions de cette phase continue avec des fractions volumiques entre 0.05 et 0.65, que l'on compare à quelques autres émulsions solides, de phase continue différente, décrites précisément dans le tableau 4.1.

### 4.1 Montage de rhéométrie

Toutes les mesures de rhéométrie ont été réalisées sur des rhéomètres MCR-301 et MCR-302 fournis par Anton Paar®. Les échantillons liquides ont été testés en géométrie cône-plan, sur une plaque Peltier TEK-150P, elle-même refroidie à l'aide d'un bain thermostaté, avec un outil de mesure CP50 de longueur de cône 48  $\mu\text{m}$ . Les mesures sur les échantillons solides ont été réalisées en géométrie plan-plan. Deux dimensions d'échantillons, de même rapport d'aspect, ont été réalisées. La géométrie de mesure a été accordée pour être au plus proche. Pour les échantillons de diamètre 35 mm et de hauteur 9 mm, on a choisi un outil de mesure PP50, de diamètre 50 mm, et corrigé les modules à l'aide des formules en équations 3.16 et 3.17. Pour les échantillons de diamètre 25 mm et de hauteur 6 mm, on a choisi un outil de mesure PP25, de diamètre 25 mm qui ne nécessitait donc pas de corriger les modules. Un certain nombre d'échantillons ont été générés dans les deux dimensions, et testés avec ces géométries. La correction du rayon permettait bien de superposer les modules mesurés. Un échantillon prêt à être caractérisé est visible sur la figure 4.1.



Figure 4.1 – Photographie d'un échantillon sur le rhéomètre en configuration plan-plan.

Pour assurer le contact au sommet des échantillons solides, l'instrument de mesure est stabilisé avec la force normale sur les échantillons. Trois forces normales ont été testées pour les échantillons réalisés à l'UltraTurrax, 0.5 N, 2 N et 5 N, en faisant des tests de répétabilité. À la force la plus

élevée,  $F_N = 5$  N, on peut relever une dégradation des échantillons avec la répétition des mesures, comme montré sur la figure 4.2, avec une diminution des modules mesurés. On déduit de cette diminution que des films fins de PDMS ont pu se rompre au sein de l'échantillon, et qu'une partie du PEG a pu être expulsée. Pour les deux forces normales les plus faibles, les valeurs mesurées se superposent parfaitement à chaque répétition. De plus, comme le sommet de tous les échantillons n'était pas parfaitement plan, on avait rarement un contact sur tout le diamètre de l'échantillon à 0.5 N. Une approche avec une force normale de 2 N a donc été choisie pour les échantillons réalisés à l'UltraTurrax. Pour les échantillons réalisés en microfluidique, beaucoup plus souples, avec une analyse similaire, une force normale de 0.25 N a été choisie.

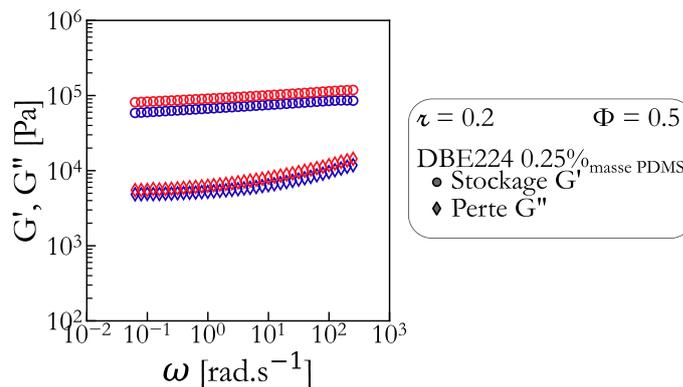


Figure 4.2 – Test de répétabilité sur un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.5$ , à une force normale  $F_N = 5$  N. Les modules diminuent entre le premier test (en rouge) et le dernier test au bout d'une heure (en bleu), ce qui témoigne d'une dégradation.

Afin d'avoir un contact sans glissement entre les échantillons solides et l'outil de mesure tout au long de la mesure, une fine couche du même mélange de Sylgard que dans l'échantillon testé est réticulée entre les deux plans et l'échantillon à 70 °C pendant quatre heures. L'épaisseur du film de PDMS correspond au dépôt d'une goutte d'environ 5 mm de diamètre, couvrant une surface d'une trentaine de millimètres dont l'excédent est ensuite retiré. On a donc une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de microns, soit un millième de l'épaisseur de l'échantillon.

Avant de réaliser des balayages en fréquences sur les échantillons, il fallait encore s'assurer de ne pas les détruire au cours de la mesure avec une trop grande déformation angulaire. En se basant sur l'analyse de Giustiniani [48], on a testé trois amplitudes de cisaillement, 0.01%, 0.1% et 1%, qui ne montraient aucune différence entre les mesures de module de cisaillement complexe. On choisit une amplitude de 0.1%, afin de s'assurer que la déformation n'abime pas les échantillons, mais est largement supérieur à la limite basse du rhéomètre, pour ne pas avoir d'erreur de mesure. En effet, pour un MCR 301, la limite basse en vitesse de mesure est de  $10^{-6} \text{ min}^{-1}$  soit  $1.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ , à la fréquence la plus basse testée de  $10^{-1} \text{ Hz}$ , pour une amplitude de déformation de 0.1% on est 600 fois supérieur à la vitesse minimale. Cette déformation angulaire correspond à un mouvement à la périphérie des échantillons de 70  $\mu\text{m}$ .

Dans l'absolu, cette déformation imposée est beaucoup plus grande que la taille des gouttes. Cependant, localement, c'est la déformation relative qui compte pour la déformation des gouttes. Les gouttes voient donc une déformation de 0.1% soit environ 10 nm pour les plus grosses ( $R \approx 10 \mu\text{m}$ ).

Une fois posés sur la géométrie plan-plan, mis au contact, et réticulés sur le rhéomètre, les échantillons peuvent donc être testés par un balayage en fréquence entre 0.01 Hz et 100 Hz ce qui correspond en fréquence angulaire à  $0.02\pi \text{ rad.s}^{-1}$  et  $200\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . Pour ne pas perturber la mesure

en cisaillement par une variation de la force normale au cours du test, le contrôle de la force normale est relâché pendant les balayages en fréquences. On effectue successivement deux balayages en fréquences à deux températures différentes sur tous les échantillons. Pour essayer de garder la température uniforme au-dessus de la plaque Peltier, une boîte imprimée en 3D dont l'intérieur a été recouvert de pâte à modeler et de film aluminium est posée autour de l'instrument de mesure et de l'échantillon. Un premier balayage en fréquence est réalisé à une température de 25 °C, puis on refroidit l'échantillon à -10 °C pendant deux jours, en rétablissant le contrôle de la force normale afin de garder un bon contact même si l'échantillon se contracte en refroidissant. Une fois la température bien homogène au sein de l'échantillon, un nouveau balayage en fréquence est réalisé. Pour quelques échantillons, notamment les échantillons réalisés en microfluidique, des tests additionnels sont réalisés en remontant la température par pas de 1 °C ou 2 °C. Le protocole en température est représenté sur la figure 4.3.

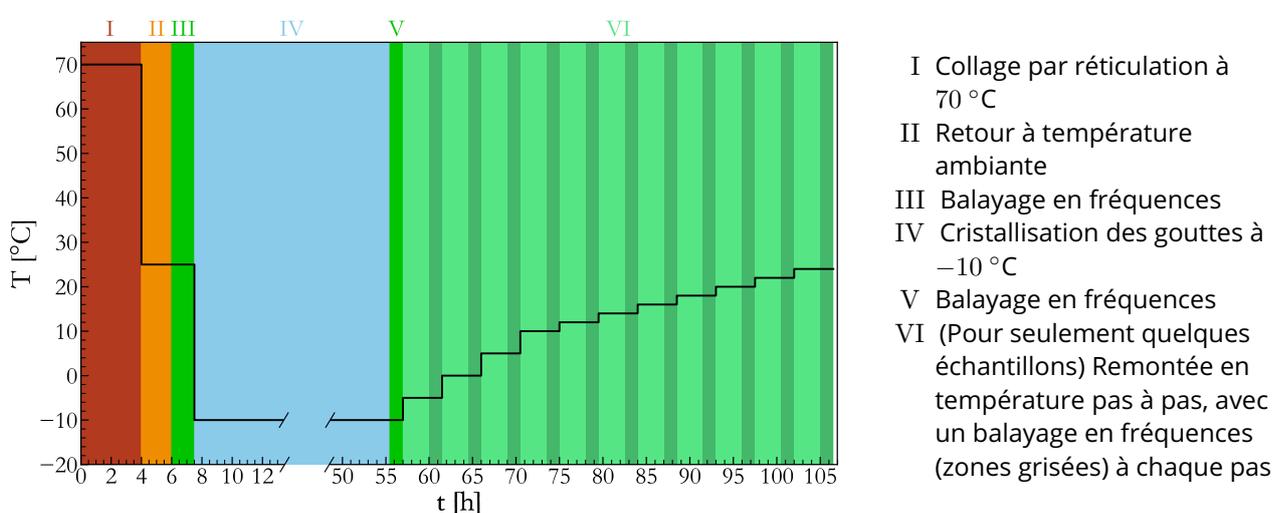


Figure 4.3 – Protocole en température de caractérisation rhéologique des émulsions solides. Suivant le nombre de points choisi, les balayages en fréquence peuvent prendre entre 1 h 15 min et 3 h.

## 4.2 Choix du système

### 4.2.1 Phase continue : mélanges de Sylgard

#### 4.2.1.1 Motivation

Dans la précédente étude réalisée par Anais Giustiniani [48], la phase continue des émulsions solides était constituée purement de Sylgard 184, un élastomère silicone très rigide. Des couches successives de gouttelettes millimétriques de PEG400 étaient ajoutées dans les échantillons. Des mesures de rhéométrie ont été réalisées pour des échantillons contenant différentes hauteurs de gouttes. Il s'est avéré en conclusion que l'inclusion de gouttelettes, même de grande taille, influençait très peu la rhéologie du massif, comme on peut le voir sur la figure 4.4. En effet, dans le cas du Sylgard 184, même avec des gouttelettes micrométriques, le nombre élastocapillaire va être proche de  $Ca_{E1} \approx 100$  étant donné la tension interfaciale autour de  $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Avec des gouttes millimétriques, il sera encore mille fois plus grand, et on s'attend donc à ce que les gouttes agissent comme des trous dans la matrice élastique. Comme le Sylgard 184 est par ailleurs très rigide (son module de cisaillement est proche de 2 MPa), on obtient donc un matériau qui reste très rigide, malgré l'apparition de films

fins plus complaisants.

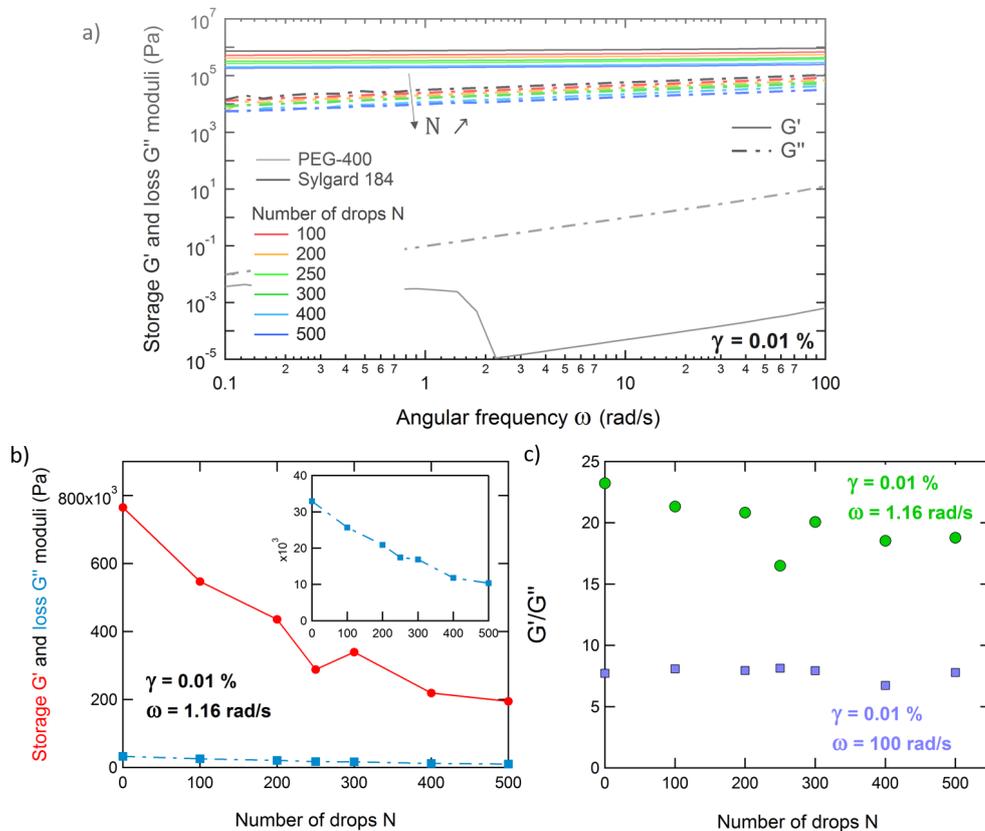


Figure 4.4 – Expérience préliminaire réalisée dans l'équipe [48]. a) Modules de perte et de stockage d'émulsions solides contenant différentes hauteurs de couches de gouttes, en fonction de la pulsation. Les mesures ont été réalisées à une déformation  $\gamma = 0.01\%$ . Les modules sont extrêmement proches du module de la phase continue pure, et diminuent lorsque la hauteur de gouttes augmente. b) Variation des modules de stockage et de perte en fonction du nombre de gouttes dans les échantillons (et donc de la hauteur du massif de gouttes), évaluée à une fréquence de  $1.16 \text{ rad.s}^{-1}$ . c) Variation du ratio du module de stockage sur le module de perte en fonction du nombre de gouttelettes, évalué à deux pulsations différentes,  $1.16 \text{ rad.s}^{-1}$  et  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . Le rapport est plus élevé à basse fréquence, car le module de perte pour tous les échantillons augmente avec la pulsation. Le rapport est néanmoins constant avec le nombre de gouttes, les deux modules évoluent de la même manière lorsque la structure des émulsions est modifiée, et ne permettent pas de voir l'influence de la viscoélasticité des gouttes. Cette figure est reproduite avec l'aimable autorisation des auteurs.

Dans notre étude, on désire rendre plus visible l'influence des gouttelettes sur la viscoélasticité du matériau, on cherche donc à créer une phase continue plus souple, afin d'abaisser le nombre élasto-capillaire. La solution choisie pour ce faire est de mélanger le Sylgard 184 avec un autre élastomère silicone plus souple : le Sylgard 527. Le protocole de mélange et la rhéologie des différents élastomères résultants sont décrits à la sous-section 1.2.1. On aurait aussi pu envisager par exemple de diminuer la quantité d'agent réticulant dans la matrice, et donc le nombre de réticulations. Cependant, le risque aurait été dans ce cas d'augmenter fortement les dissipations au sein de l'élastomère et de ne plus avoir une phase continue purement élastique, ce qui pourrait compliquer encore plus l'analyse.

#### 4.2.1.2 Rhéologie des différents mélanges de silicone

Comme on l'a déjà rapidement vu à la sous-section 1.2.1, les élastomères de silicone commerciaux utilisés ont des rigidités très différentes. Le Sylgard 184 a un module de stockage environ mille fois plus élevée que le Sylgard 527. Leurs réponses rhéologiques en fréquence, ainsi que les réponses des mélanges, représentées sur la figure 4.5a sont également caractéristiques de leur structure. En effet, le Sylgard 527 présente près de deux tiers de chaînes libres dans le volume après réticulation [176] pour 5% dans le Sylgard 184 [177], ce qui entraîne plus de dissipations visqueuses et donc une plus grande dépendance en la fréquence angulaire. Or, on peut remarquer que la loi de puissance en module de perte  $G''$  a un exposant plus élevé pour les mélanges de Sylgard contenant une grande majorité de Sylgard 527, c'est-à-dire pour  $\varepsilon \in [0; 0.15]$ .

Comme on l'a déjà mentionné, en relevant les modules en fonction de la proportion  $\varepsilon$  de Sylgard 184, tels que représentés sur la figure 4.5b, on peut voir que les modules de stockage et de perte des mélanges augmentent brusquement de plus de deux ordres de grandeurs pour  $\varepsilon \in [0; 0.2]$ . Au-delà de  $\varepsilon = 0.2$ , le module de stockage augmente très lentement, alors que le module de perte augmente de plus d'un ordre de grandeur pour  $\varepsilon \in [0.7; 1]$ . Cette dernière augmentation entraîne une augmentation du facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  qui peut paraître paradoxale aux plus grandes proportions de Sylgard 184, comme on peut le voir sur la figure 4.5c.

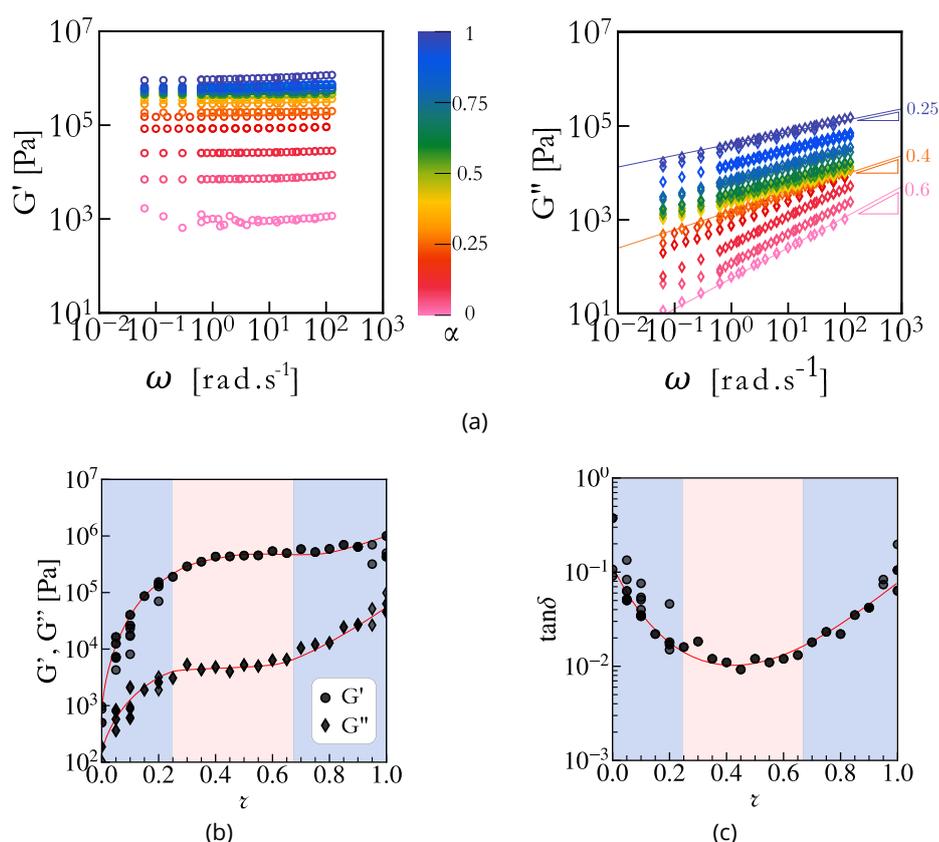


Figure 4.5 - (a) Modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  de mélanges de Sylgard 184 et 527 de différentes proportions  $\varepsilon$  en fonction de la pulsation, mesurés à température ambiante, pour une déformation  $\gamma = 0.1\%$ . Outre la variation de hauteur de plateau sur trois ordres de grandeurs en module de stockage  $G'$ , on peut remarquer un changement de la loi de puissance en module de perte  $G''$ . Celui-ci est marqué par une variation de l'exposant en fonction de la proportion. La dépendance en fréquence est plus marquée pour les mélanges à faibles proportions de Sylgard 184. (b) Variation des modules de stockage et de perte en fonction de la proportion de Sylgard 184  $\varepsilon$ , évaluée à la pulsation  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . (c) Variation du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la proportion de Sylgard 184  $\varepsilon$ , évaluée à la pulsation  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ .

En jouant sur les proportions de Sylgard 184 et 527, on a donc possibilité de jouer sur la réponse viscoélastique de la phase continue, tout en restant dans la limite d'une réponse élastique largement supérieure aux dissipations visqueuses  $G' \geq 10G''$ . Ainsi, on peut notamment diminuer les modules de la phase continue par rapport au Sylgard 184 seul, afin de faire apparaître la réponse viscoélastique des inclusions de gouttelettes. En prenant donc en compte un module de stockage  $G'$  et un facteur de perte  $\tan \delta$  les plus bas possibles, le ratio idéal est d'environ 0.2.

### 4.2.1.3 Influence de la viscoélasticité de la phase continue sur les émulsions solides

Pour étudier l'influence de la phase continue, on compare différentes émulsions solides de même fraction volumique  $\Phi$ , générées avec des phases continues de proportion  $\tau$  en Sylgard 184 différentes. Les modules des trois émulsions, de fraction volumique  $\Phi = 0.2$  et de proportions en Sylgard 184 dans la phase continue  $\tau = 0.05, 0.2, \text{ et } 1$  sont représentés sur la figure 4.6.

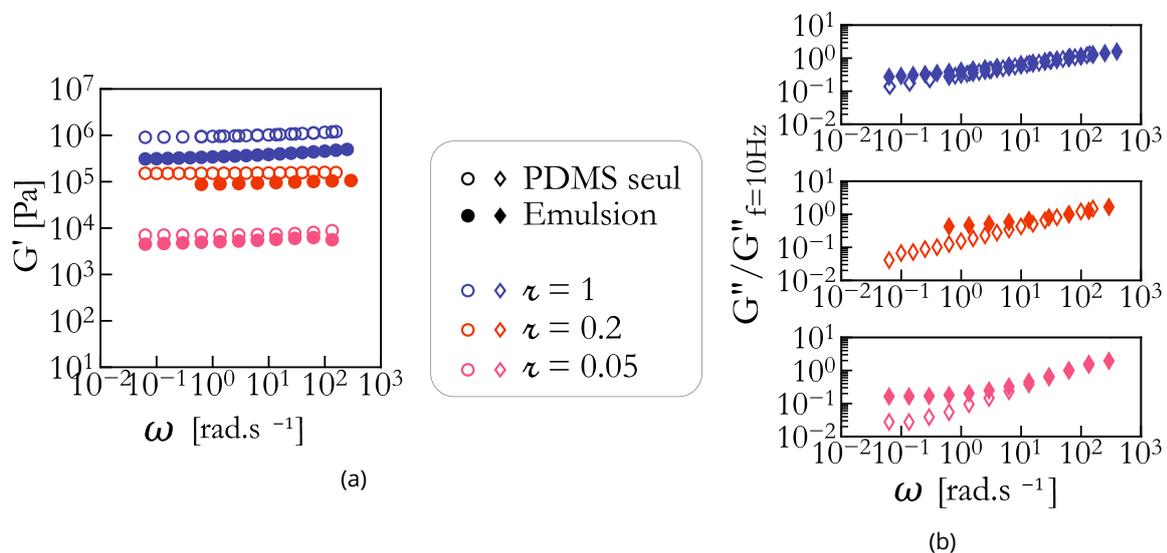


Figure 4.6 - (a) Modules de stockage  $G'$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  pour trois émulsions solides (marqueurs pleins) de même fraction volumique  $\Phi = 0.2$  de PEG600, et de proportions  $\tau$  de Sylgard 184 dans la phase continue différentes. Les marqueurs vides correspondent aux modules des phases continues pures correspondantes. (b) Modules de pertes normalisés par leur valeur à 10 Hz (correspondant à une fréquence angulaire de  $20\pi$  rad.s<sup>-1</sup>), pour les émulsions et les phases continues correspondantes. On peut ainsi comparer les comportements en fréquence plus facilement.

Les modules de stockage et de perte de l'émulsion avec une phase continue en Sylgard 184 ( $\tau = 1$ ) sont tous les deux inférieurs aux modules de la phase continue pure. Le module de perte montre une évolution en loi de puissance d'exposant plus faible que celui de la phase continue, que l'on ne retrouve pas sur l'expérience précédente en figure 4.4. Les échantillons sont cependant très différents, étant donné que l'on a ici une distribution *a priori* homogène de petites gouttes dans l'émulsion, alors que dans l'expérience de Giustiniani, les échantillons sont des bicouches de gouttes, avec une épaisseur d'émulsion et une épaisseur de phase continue pure. Les ordres de grandeurs des modules relevés sont néanmoins similaires.

Dans le cas des deux émulsions réalisées avec une faible proportion  $\tau$  de Sylgard 184, les valeurs de plateau des modules de stockage sont très proches de celles de la phase continue pure. On observe également (sans entrer trop dans les détails que l'on abordera plus à la section 4.3) des évolutions similaires en fonction de la fréquence angulaire pour les modules de perte, à hautes fréquences .

Pour les trois émulsions, on observe une divergence par rapport à la phase continue aux basses fréquences, plus marquée pour les ratios  $\epsilon$  plus faibles.

En diminuant la proportion de Sylgard 184 dans la phase continue, on fait donc bien apparaître la partie de la réponse viscoélastique due à l'inclusion de gouttelettes dans l'émulsion solide, tout en conservant une phase continue dans la limite purement élastique. En jouant uniquement sur les proportions de Sylgard 184 et 527 dans la phase continue, et en considérant que le rayon moyen de gouttes reste constant autour de  $1 \mu\text{m}$ , on peut faire varier le nombre élastocapillaire  $Ca_{\text{E}}$  entre  $10^{-1}$  (avec une phase continue uniquement de Sylgard 527) et  $10^2$  (avec uniquement du Sylgard 184). Pour les ratios étudiés plus en détails,  $\epsilon = 0.05$  et  $\epsilon = 0.2$ , on a respectivement  $Ca_{\text{E}} \approx 1.3$  et  $13$ .

### 4.2.2 Phase dispersée : polyéthylène glycol avec transition de phase

Afin de rendre plus visible l'influence des gouttelettes dans l'émulsion, on peut aussi envisager de choisir une phase dispersée plus visqueuse. Pour avoir une phase dispersée newtonienne, on choisit de réutiliser le même polymère que dans l'étude de Giustiniani [48], avec une masse molaire plus grande pour augmenter sa viscosité. On est limité dans la valeur de masse molaire que l'on peut choisir, car au-delà de  $8000 \text{ g.mol}^{-1}$ , le polymère est solide à température ambiante. On compare sur la figure 4.7 les modules de perte et donc les viscosités de deux polyéthylènes glycols de masses molaires différentes, à savoir  $400 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $600 \text{ g.mol}^{-1}$ .

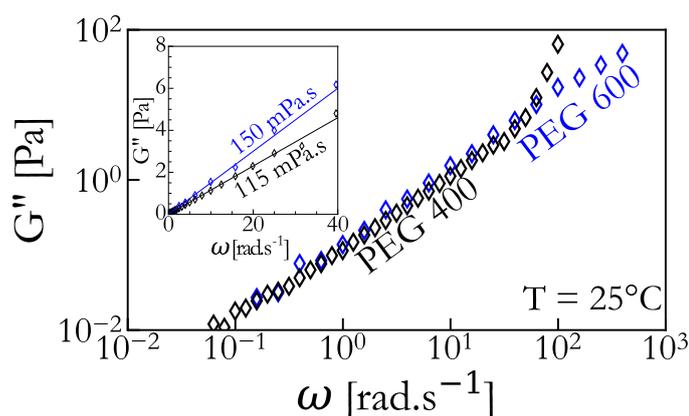


Figure 4.7 – Modules de perte du PEG400 (noir) et du PEG600 (bleu) mesurés à température ambiante en configuration cône-plan, avec une déformation  $\gamma = 5\%$ . L'encart est un zoom sur les modules tracé en linéaire à petite fréquence angulaire pour faire apparaître la pente, qui devrait correspondre à la viscosité  $\eta' \approx \eta$  d'après l'équation 3.15.

Les deux liquides respectent bien une loi de puissance d'exposant 1, ce sont des liquides newtoniens. La déviation que l'on peut observer à haute fréquence est due à l'inertie de l'outil de mesure ainsi que des "bruits" parasites qui peuvent cacher la mesure à haute fréquence. On relève des viscosités de  $115 \text{ mPa.s}$  pour le PEG400 et  $150 \text{ mPa.s}$  pour le PEG600 en calculant la pente des modules de perte  $\eta = G''/\omega$ . On peut donc augmenter un peu la viscosité de la phase dispersée en changeant le PEG400 pour du PEG600, sans que cela soit significatif.

Cependant, on peut avoir un contrôle d'autant plus grand sur les modules de la phase dispersée. Comme on l'a déjà vu en sous-section 1.2.2, le PEG600 a sa température de fusion entre  $18$  et  $22^\circ\text{C}$ . En changeant de quelques degrés la température au cours de la caractérisation, on espère donc pouvoir faire solidifier les gouttelettes, ou les amener dans un état intermédiaire entre complètement liquides et complètement cristallisées, ce qui permet de jouer d'autant plus avec les modules de la phase dispersée.

### 4.2.3 Variations dues aux agents stabilisants

On a vu, à la sous-section 1.2.3.2, six tensioactifs différents pour des émulsions de PEG dans du PDMS, parmi lesquels on en a choisi deux, le DBE224 pour promouvoir le silicone comme phase continue, et le Dowsil 5300 qui divise par deux la tension interfaciale. Les différentes émulsions solides générées avec différentes proportions  $\varepsilon$  de Sylgard 184 dans la phase continue, et différents tensioactifs à différentes concentrations, sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Proportion de Sylgard 184 $\varepsilon$	Tensioactif utilisé	Concentration de tensioactif dans la phase continue [%masse PDMS]	Phase dispersée
1	DBE 224	0.25	PEG 600
0.2	DBE 224	0.25	PEG 600
0.2	DBE 224	2.50	PEG 600
0.1	DBE 224	2.50	PEG 600
0.1	Dowsil 5300	2.00	PEG 600
0.05	DBE 224	2.50	PEG 600

Tableau 4.1 – Récapitulatif des mélanges de Sylgard et de tensioactifs utilisés pour générer des émulsions solides

L'objectif initial de l'utilisation du Dowsil 5300 était de s'approcher au plus proche d'un nombre élastocapillaire  $Ca_{EJ} = 1$  avec des émulsions monodisperses, en abaissant la tension interfaciale. Les émulsions générées ont cependant montré des structures un peu particulières avec des grosses gouttes, et des émulsions doubles, plus compliquées à analyser au niveau du lien entre la structure de l'émulsion et sa rhéologie. Par manque de temps, une seule série d'échantillons a été générée.

On compare l'influence de la concentration de tensioactif pour le DBE224, en se plaçant à la concentration estimée de saturation dans la phase continue 0.25% en masse de la phase continue, et en excès 2.50%. On vérifie que le module de la phase continue est inchangé sur la figure 4.8a, et on étudie l'influence sur l'émulsion sur la figure 4.8b.

Les modules des élastomères sans inclusions sont très peu changés avec l'ajout de tensioactif. Pour les émulsions, on a encore peu de variation du module de stockage, mais un fort aplatissement du module de perte, avec cependant peu de différence en dépendance fréquentielle entre les deux concentrations de tensioactif.

On peut également comparer les tensioactifs, pour des émulsions dont la phase continue contient une proportion  $\varepsilon = 0.1$  de Sylgard 184. On compare les phases continues sans inclusion et les émulsions de mêmes phases continues sur la figure 4.9.

De la même manière qu'en augmentant la concentration de tensioactif, changer le tensioactif utilisé pour stabiliser les émulsions ne modifie que très peu la réponse viscoélastique de la phase continue sans inclusion. Dans le cas des émulsions, on a des modules de perte et de stockage encore une fois très similaires pour les deux tensioactifs en excès. On peut toutefois noter que le module de perte pour l'émulsion stabilisée par le DBE224 est légèrement plus élevé que pour la stabilisation par le Dowsil 5300.

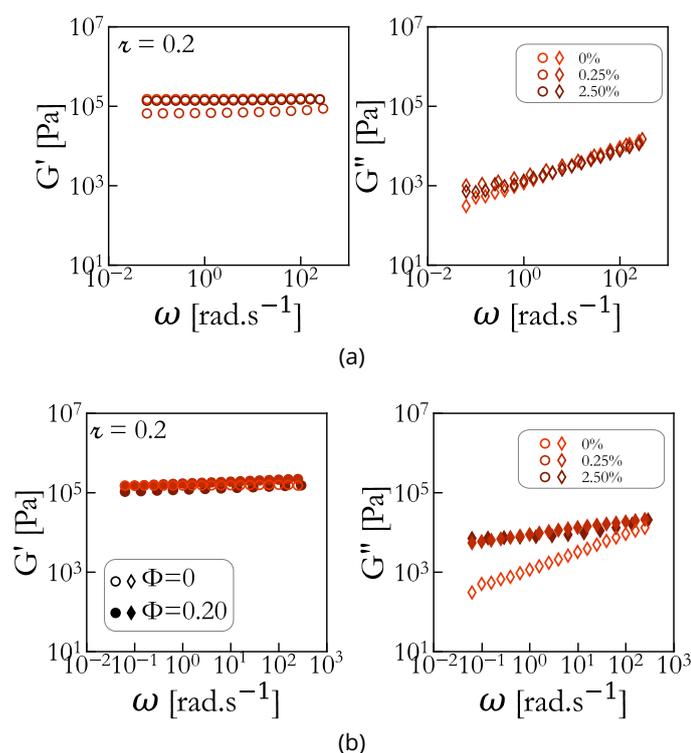


Figure 4.8 – (a) Modules de stockage et de perte de trois élastomères de silicone de proportion en Sylgard 184  $\varepsilon = 0.2$ , à trois concentrations massiques en tensioactif DBE224 différentes, à savoir 0%, 0.25% et 2.50%. (b) Modules de stockage et de perte de deux émulsions de fraction volumique  $\Phi = 0.2$  à deux concentrations massiques de tensioactif dans la phase continue différentes, 0.25% et 2.50% (marqueurs pleins), et phase continue pure sans tensioactif (marqueurs vides).

### 4.2.4 Comparaison à une émulsion générée par microfluidique

Si l'on a cherché à optimiser le système généré par cisaillement afin d'approcher le nombre élastocapillaire de  $Ca_{E1} \approx 1$ , on peut également comparer les échantillons à ceux avec un très grand nombre élastocapillaire, à savoir les échantillons réalisés par microfluidique. En effet, pour la même phase continue, la stabilisation ne changeant la tension interfaciale que d'un facteur 2, alors que la taille des gouttes s'approche plus de la centaine de microns que du micron, le nombre élastocapillaire est donc deux ordres de grandeur supérieurs.

On compare les modules de stockage et de perte de deux émulsions de proportion  $\varepsilon = 0.2$  de Sylgard 184 dans la phase continue, dont les modules sont reportés sur la figure 4.10.

- La première de fraction volumique  $\Phi = 0.2$  réalisé par cisaillement à l'UltraTurrax, stabilisée par du DBE224 à hauteur de 0.25% de la masse de PDMS dans la phase continue.
- La seconde émulsion est générée par microfluidique, avec la même phase continue, mais stabilisée par du Dowsil 5300 à 0.2% en masse de PDMS. Il est difficile d'estimer la fraction volumique exacte sans faire une analyse de tomographie par rayon X sur cet échantillon, cependant comme on a laissé couler et s'empiler les gouttes, on peut estimer que la fraction volumique est proche de la compacité maximale  $\Phi \in [0.4, 0.63]$ .

Les valeurs de plateau de l'émulsion réalisé en microfluidique sont un ordre de grandeur plus faibles que celles de l'émulsion générée par cisaillement, ce qui est cohérent avec la plus faible résistance mécanique des gouttelettes de grande taille : la pression capillaire y est moins forte, et on observe donc la réponse d'un bloc de PDMS "troué". Les modules semblent évoluer de manière similaire avec la fréquence, avec un plateau à basse fréquence, et une évolution en loi de puissance d'exposant

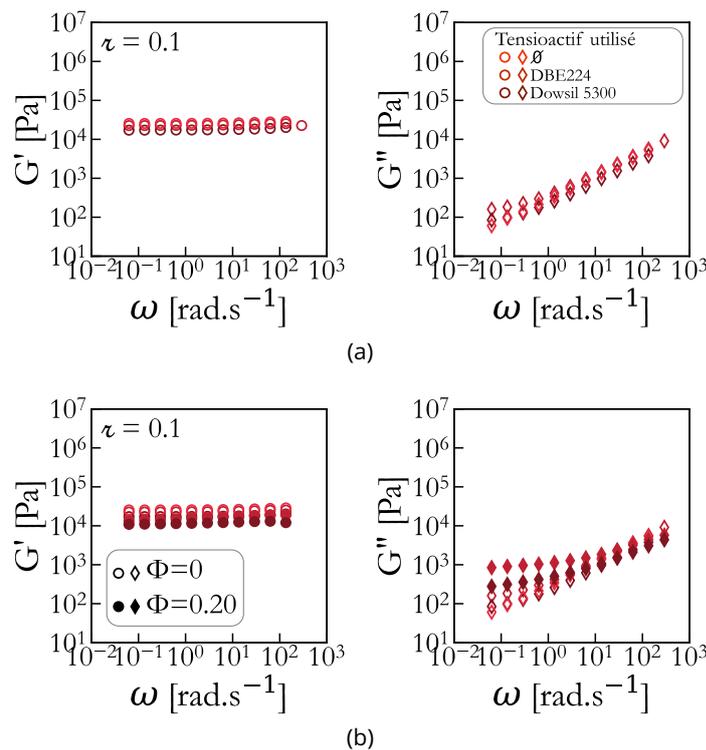


Figure 4.9 – (a) Modules de stockage et de perte d'élastomères de silicone avec une proportion  $\varepsilon = 0.1$  de Sylgard 184, avec ajout en excès de différents tensioactifs. À savoir, les concentrations sont respectivement 2.5% de la masse de phase continue pour le DBE224, et 2% de la masse de phase continue pour le Dowsil 5300. (b) Modules de stockage et de perte des émulsions solides à une fraction volumique en PEG600  $\Phi = 0.2$  (marqueurs pleins) des mêmes élastomères (marqueurs vides).

environ 0.4 à hautes fréquences. Cependant, en observant le facteur de perte, on peut voir que si les deux émulsions ont bien des comportements très proches à hautes fréquences, l'émulsion générée par cisaillement a son inflexion vers le plateau à fréquence plus élevée, et a un facteur de perte plus élevé à basses fréquences. Elle a donc un comportement plus dissipatif que l'émulsion générée par microfluidique à basse fréquence. À haute fréquence, le facteur de perte de l'émulsion générée par microfluidique croise celui de l'émulsion générée par cisaillement, puis les deux ont une augmentation très similaire. On pourrait considérer ce comportement comme inattendu, comme l'inclusion de grosses gouttes abaisse les modules, mais le nombre élastocapillaire étant très élevé,  $Ca_{E1} \approx 10^3$  pour les émulsions générées par microfluidiques, leur comportement est dominé par celui de la phase continue élastomérique. Pour les émulsions générées à l'UltraTurrax, le nombre capillaire est autour de 1, la contribution de la phase dispersée au comportement viscoélastique est donc *a priori* plus forte.

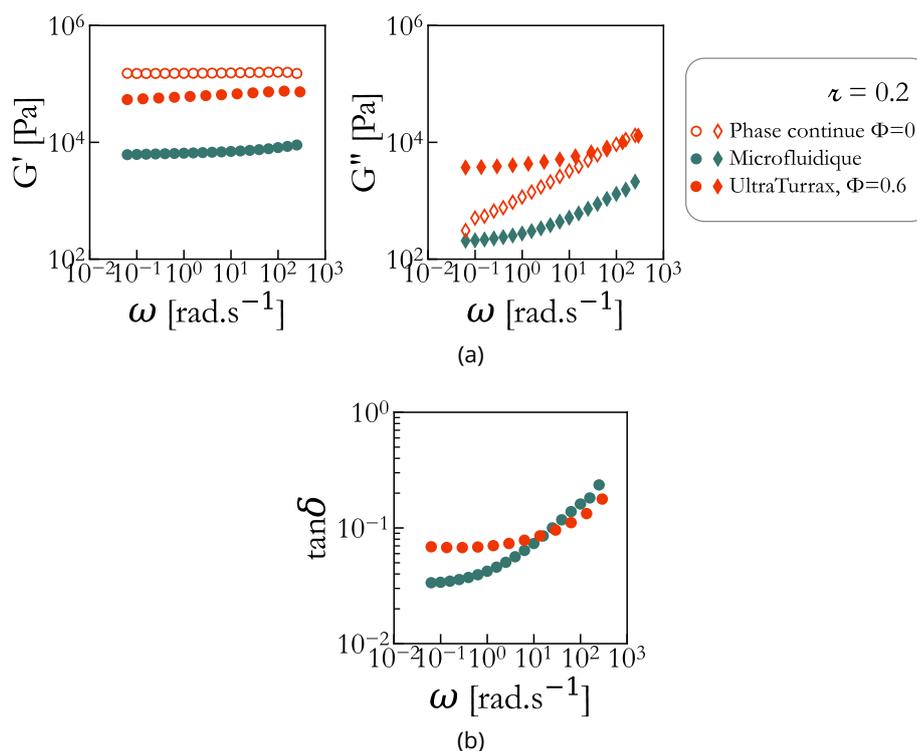


Figure 4.10 – (a) Modules de stockage et de perte d'émulsions solides (marqueurs pleins) générées par cisaillement, de fraction volumique  $\Phi = 0.6$ , ou en microfluidique, et de l'élastomère de silicone correspondant (marqueurs vides). (b) Facteurs de perte  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence pour les émulsions générées par cisaillement et en microfluidique.

### 4.3 Réponse rhéologique des émulsions solides

On a pu souligner l'importance du choix à la fois de la phase continue pour créer un composite élastomérique (qui laisse néanmoins visible l'effet de la phase dispersée sur la viscoélasticité), et de la phase dispersée pour moduler la réponse des inclusions. On choisit de s'intéresser pour la suite de l'étude principalement aux émulsions solides dont la phase continue contient une proportion  $\zeta = 0.2$  de Sylgard 184, qui est donc purement élastique avec un écart de pratiquement deux ordres de grandeur entre son module de stockage et son module de perte, mais dont le module de stockage est dix fois plus faible que le module du Sylgard 184 seul. On diminue ainsi le nombre élastocapillaire de l'émulsion tout en gardant une phase continue dont la réponse sera majoritairement élastique. Pour stabiliser l'émulsion, on choisit d'ajouter du DBE224 à 0.25% en masse au mélange de silicone, afin de promouvoir le PDMS comme phase continue en respectant la règle de Bancroft [51]. Comme phase dispersée, on choisit d'utiliser du PEG600, à la fois un peu plus visqueux que le PEG400, et qui permet également de geler les gouttes *in situ*, et donc de modifier la réponse des échantillons simplement en changeant la température durant la caractérisation rhéologique.

On peut maintenant étudier l'influence des inclusions, à la fois en fréquence pour voir comment les dissipations dans le composite évoluent, et en fraction volumique de PEG pour voir comment la rhéologie est contrôlée par l'inclusion de gouttelettes.

### 4.3.1 Émulsions solides contenant des inclusions liquides

#### 4.3.1.1 Dépendance en fréquence

On génère des émulsions de fractions volumiques  $\Phi$  entre 0.05 et 0.65. L'évolution en fonction de la fréquence angulaire pour une émulsion de fraction volumique  $\Phi = 0.25$  est représentée sur la figure 4.11.

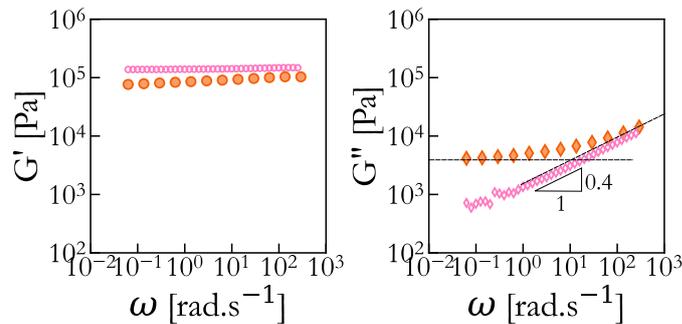


Figure 4.11 – Évolution typique des modules de stockage et de perte des émulsions solides visualisée ici sur un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.25$  (marqueurs pleins), comparé à la phase continue sans gouttelettes de proportion  $\tau = 0.2$  de Sylgard 184, stabilisée avec 0.25% de DBE224 (marqueurs vides). On a représenté en noir les deux asymptotes du module de perte de l'émulsion.

Le module de stockage est très proche du module de stockage de la phase continue, avec cependant une évolution en loi de puissance d'exposant faible plutôt qu'un véritable plateau élastomérique. Le module de perte présente deux asymptotes, une apparemment constante pour les basses fréquences, puis à plus haute fréquence une loi de puissance similaire à la loi de puissance du module de perte de la phase continue, c'est-à-dire  $G'' \propto \omega^{0.4}$ . L'inclusion de gouttes dans la matrice est donc visible à la fois par l'apparition d'une loi de puissance d'exposant faible dans le module de stockage, mais aussi par cette constante à basses fréquences angulaires. Ce comportement aux basses fréquences est assez surprenant, car en comparant aux modèles habituels de solides viscoélastiques comme le modèle de Kelvin-Voigt, présenté en sous-section 3.1.2, on s'attendrait à voir la partie "visqueuse" de la réponse plutôt à haute fréquence, et pas sous la forme d'une constante, mais plutôt d'une évolution linéaire.

On observe des évolutions similaires à toutes les fractions volumiques, représentées sur la figure A.1 en annexe. La valeur de plateau des modules de stockage et de perte semble varier entre les échantillons, et la fréquence de croisement des asymptotes du module de perte semble également dépendre de la fraction volumique.

#### 4.3.1.2 Influence de la fraction volumique

Pour mieux faire ressortir l'effet de la fraction volumique sur la réponse rhéologique des émulsions solides, on peut comparer les modules à une fréquence donnée de 1 Hz soit  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , normalisés par les modules de la phase continue sans inclusion. Ces modules normalisés sont représentés sur la figure 4.12a. On a également remarqué que les asymptotes du module de perte des émulsions ne se croisaient pas à la même fréquence selon la fraction volumique. On a donc relevé et tracé les fréquences de croisement sur la figure 4.12b.

Pour les fractions volumiques  $\Phi < 0.5$ , le module de stockage paraît constant, bien que bruité, alors que le module de perte augmente. Le bruit sur le module de stockage peut venir de paramètres expérimentaux qui sont difficiles à contrôler précisément. D'une part, il est possible que le mélange

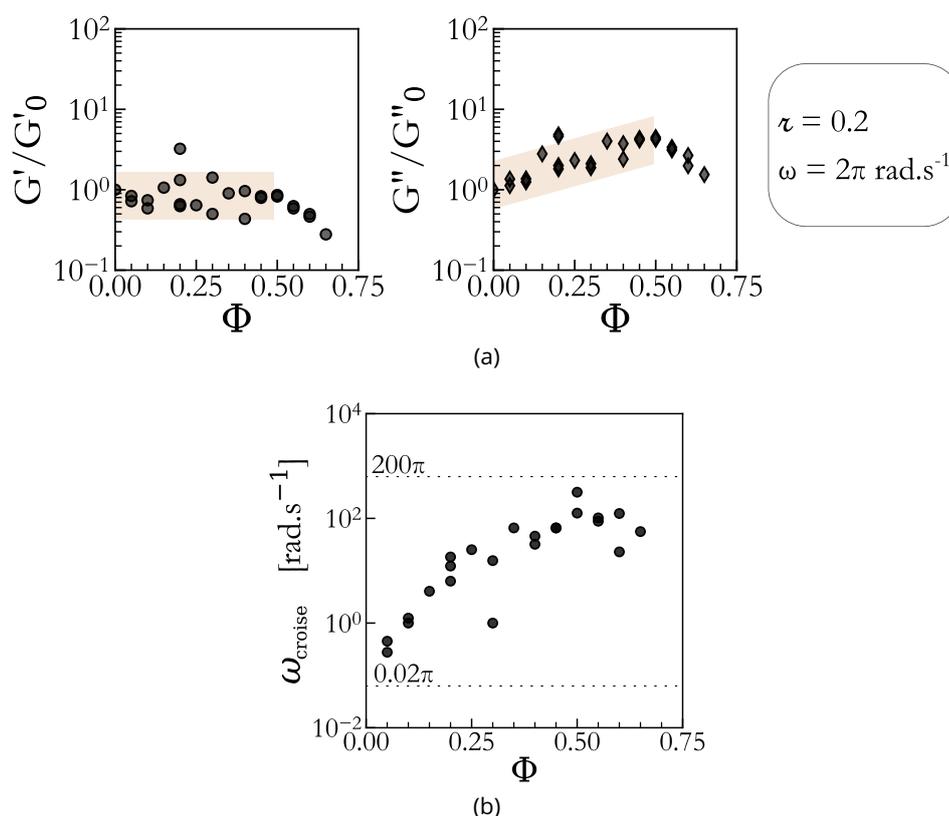


Figure 4.12 – Évolution avec la fraction volumique pour des émulsions dont le ratio de Sylgard 184 dans la phase continue est  $\tau = 0.2$ , stabilisées avec du DBE224 à 0.25% en masse de la phase continue. (a) Module de stockage et module de perte normalisés respectivement par les modules de stockage et de perte de la phase continue sans inclusion relevés à une fréquence angulaire de  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  à toutes les fractions volumiques. Les parallélogrammes oranges sont des guides pour les yeux, pour souligner le module de stockage constant et l’augmentation apparente du module de perte pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.5$ . (b) Évolution de la fréquence de croisement des asymptotes des modules de perte en fonction de la fraction volumique. Les pointillés horizontaux représentent les limites de fréquence angulaire de l’étude.

de Sylgard 184 et 527 ne soit pas exactement à la proportion  $\tau = 0.2$ , et si le mélange contient quelques pourcents de plus ou de moins de Sylgard 184, le module de stockage peut varier brusquement, comme on s’est placé dans l’augmentation du module du mélange. Cette variation peut être présente à la fois dans la phase continue des émulsions, mais aussi dans les échantillons de phase continue pure dont le ratio  $\tau$  peut ne pas correspondre exactement à celui dans les émulsions. D’autre part, il est possible que des bulles d’air aient été entraînées dans le mélange à la génération de l’émulsion et n’aient pas pu être évacuées. Enfin, suivant les conditions expérimentales lors de la génération des émulsions, il est possible que l’on ait décalé en fraction volumique la transition entre gouttes sphériques et émulsion bicontinue évoquée à la section 2.2. L’ordre de grandeur des modules de stockage ne varie cependant pas, alors que le module de perte augmente d’un facteur  $\sim 4$  entre  $\Phi = 0$  ( $G'' = 2.57 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ) et  $\Phi = 0.5$  ( $G'' = 1.15 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ). On a donc une décorrélation du module de stockage et du module de perte par rapport à la fraction volumique pour les fractions  $\Phi \in [0; 0.5[$ , comme on observe des évolutions différentes des deux modules dans cet intervalle.

Pour les fractions volumiques  $\Phi \geq 0.5$ , le module de stockage et le module de perte diminuent du même ordre de grandeur. On peut cependant noter qu’à ces fractions volumiques, le module de stockage est inférieur au module de stockage de la phase continue sans inclusions, alors que le module de perte est supérieur.

On peut relier l’évolution du module de stockage au nombre élastocapillaire pour cette série d’émul-

sions. En effet, on a montré à la sous-section 2.2.2 que cette série d'émulsions était polydispense, avec des gouttelettes de taille moyenne autour du micron, mais comprenant également des gouttes d'une dizaine de nanomètres de rayon, et quelques grosses gouttes de rayon proche de la dizaine de micromètres. Le nombre élastocapillaire  $Ca_{E\Omega}$  associé à une goutte de rayon 10 nm est 0.1, ce qui est associé à un comportement de renforcement de la matrice, alors que pour une goutte de rayon 10  $\mu\text{m}$ , on a  $Ca_{E\Omega} = 100$ , ce qui correspond à un assouplissement. On peut donc avoir des réponses mécaniques en compétition au sein de l'émulsion, qui aboutiraient à un module de stockage constant.

La fréquence de croisement des deux asymptotes du module de perte augmente sur quatre ordres de grandeur pour les fractions volumiques  $\Phi < 0.5$ , puis semble rester constante autour de  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette stagnation peut être due à une transition dans la structure ou à la limite expérimentale en fréquence. Il est un peu surprenant que la signature en fréquence de l'inclusion de gouttelettes reviennent à faire apparaître une partie du module indépendante de la fréquence, d'autant plus dans les dissipations, où l'on s'attendrait plutôt à une loi de puissance d'exposant plus proche de 1, caractéristique d'une signature visqueuse.

### 4.3.1.3 Comparaison à des émulsions de nombre élastocapillaire différent

Pour souligner l'importance du nombre élastocapillaire dans la rhéologie des émulsions solides encore une fois, on peut comparer ces résultats à ceux obtenus pour des émulsions avec des nombres élastocapillaires bien supérieurs, comme du PEG400 dans du Sylgard 184, ou inférieurs, comme une émulsion avec une proportion de Sylgard 184 de seulement  $\nu = 0.05$ , représentés sur la figure 4.13. On peut noter que ces émulsions ne sont pas stabilisées avec les mêmes proportions de DBE224, cependant, on a pu voir à la section précédente que cela n'influait pas de manière significative la rhéologie des émulsions.

Pour un très grand nombre élastocapillaire, les modules de stockage et de perte diminuent avec la fraction volumique, ce qui est cohérent avec la littérature. La diminution est plus faible pour le module de perte que pour le module de stockage. Pour les émulsions de phase continue à faible proportion de Sylgard 184, on s'attend à ce que les modules augmentent avec la fraction volumique, cependant ils semblent également constants, du moins pour  $\Phi < 0.3$ . À plus haute fraction volumique, on a toutefois une augmentation des modules d'un ordre de grandeur, ce qui est cohérent avec l'abaissement du nombre élastocapillaire attendu. Pour ces échantillons, on observe également que le module de perte varie de la même manière que le module de stockage avec la fraction volumique.

Le choix de la phase continue ainsi que la méthode de génération ont permis de découpler la variation du module de stockage et du module de perte par rapport à la structure de l'émulsion : la souplesse de la phase continue associée à la polydispersité dans l'émulsion mènent à des comportements compétitifs des très petites gouttes, qui renforcent la matrice, et des grosses gouttes qui l'assouplissent. D'autre part, les choix de la phase continue et de la phase dispersée ont permis de faire apparaître clairement l'influence de la phase dispersée dans la viscoélasticité du système, que l'on observe dans les variations en fréquence des modules de perte.

Étant donné que l'on peut identifier la viscoélasticité des gouttelettes dans l'échantillon, on veut jouer avec la température pour les geler et étudier des inclusions *a priori* solides dans une matrice souple.

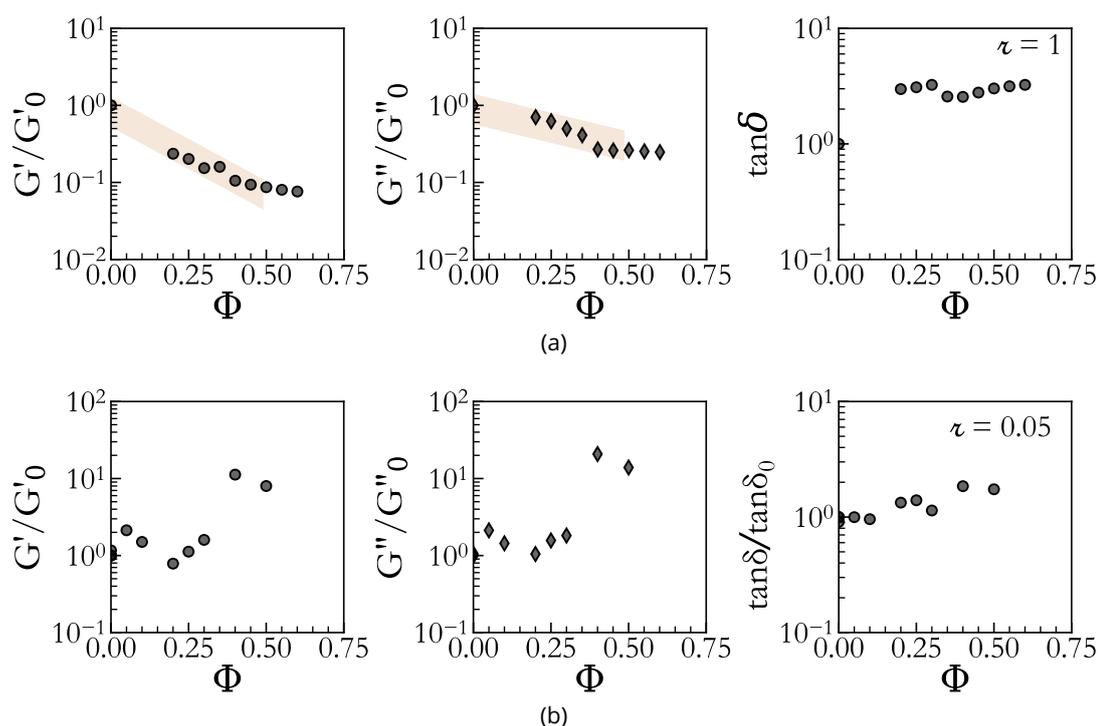


Figure 4.13 – (a) Modules de stockage et de perte, et facteur de perte, normalisés par ceux de la phase continue relevés à une fréquence  $f = 1$  Hz soit  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , pour des émulsions solides de phase continue uniquement en Sylgard 184, stabilisées avec du DBE224 à hauteur de 0.25% en masse de phase continue. Les parallélogrammes sont des guides pour les yeux. (b) Modules de stockage et de perte, et facteur de perte, normalisés par ceux de la phase continue pour des émulsions solides de proportion  $\varepsilon = 0.05$  en Sylgard 184, stabilisées avec du DBE224 à hauteur de 2.50% en masse de phase continue. Pour les deux séries d'émulsions, le facteur de perte normalisé n'évolue pratiquement pas avec la fraction volumique : les modules de stockage et de perte ont toujours la même contribution à la viscoélasticité quelle que soit la fraction volumique.

## 4.3.2 Transition de phase dans les émulsions solides

### 4.3.2.1 Dépendances en fréquence

L'évolution avec la fréquence varie peu lorsque les gouttes sont *a priori* gelées à  $-10^\circ\text{C}$ , comme on peut le voir à deux fractions volumiques différentes sur la figure 4.14.

On observe toujours un module de stockage avec une loi de puissance d'exposant faible, de valeur de plateau proche du module de la phase continue, et un module de perte avec deux asymptotes, une constante à base fréquence, puis une augmentation en loi de puissance. On peut toutefois voir qu'à partir de la fraction volumique  $\Phi = 0.4$ , les modules augmentent clairement avec la fraction volumique, à l'inverse de lorsque la phase dispersée est liquide. Toutes les fractions volumiques sont représentées sur la figure A.2, en annexe, on peut voir qu'elles ont des évolutions similaires.

Afin de voir l'effet de la solidification de la phase dispersée sur la viscoélasticité du composite, on peut à nouveau tracer l'évolution de la fréquence de croisement des asymptotes des phases dispersées en fonction de la fraction volumique, représentée sur la figure 4.15b.

On remarque que pour les faibles fractions volumiques ( $\Phi \leq 0.3$ ), l'évolution est la même à froid qu'à chaud, ce qui laisse supposer que les gouttes ne sont pas gelées, ou en quantité trop faible pour voir un effet de leur viscoélasticité. Pour les fractions volumiques plus élevées, on observe cette fois une augmentation de la fréquence de croisement, plutôt qu'un plateau.

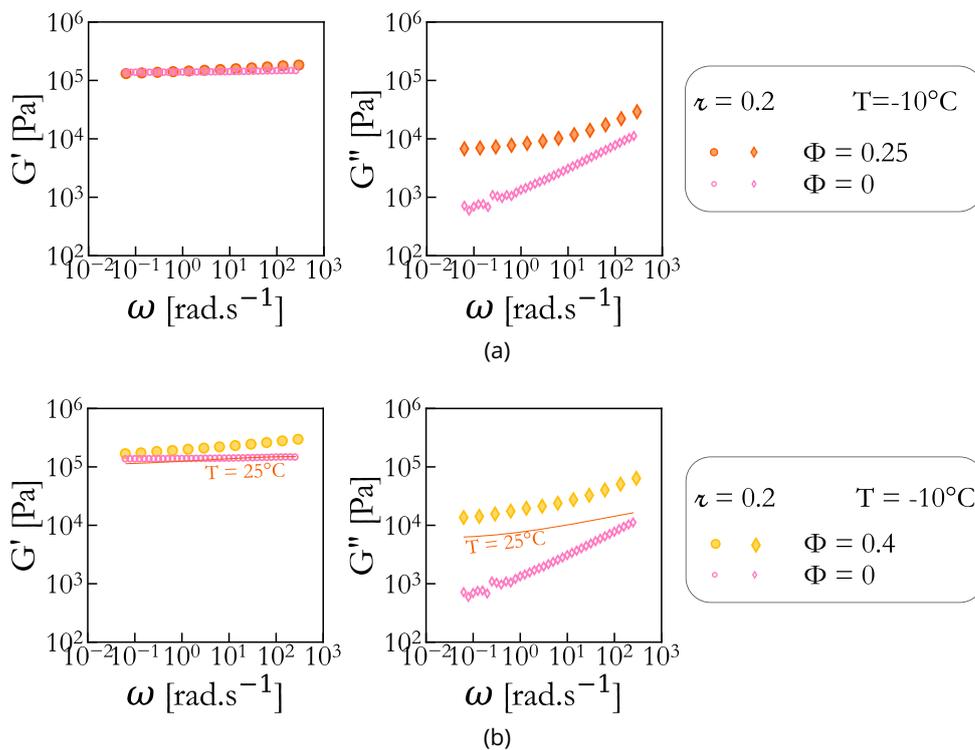


Figure 4.14 – Études de l'évolution en fréquences pour des émulsions de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\tau = 0.2$ , stabilisées par du DBE224 à hauteur de 0.25% en masse de la phase continue. (a) Modules de stockage et de perte en fréquence d'une émulsion de fraction volumique  $\Phi = 0.25$ , à une température de  $-10^\circ\text{C}$ . Les modules de la phase continue sans inclusion sont également représentés. (b) Modules de stockage et de perte en fréquence d'une émulsion de fraction volumique  $\Phi = 0.4$ , à une température de  $-10^\circ\text{C}$ . Les modules de la phase continue sans inclusion, et d'une émulsion de fraction volumique  $\Phi = 0.25$  sont également représentés pour comparaison, afin de souligner l'effet de la température à plus haute fraction volumique.

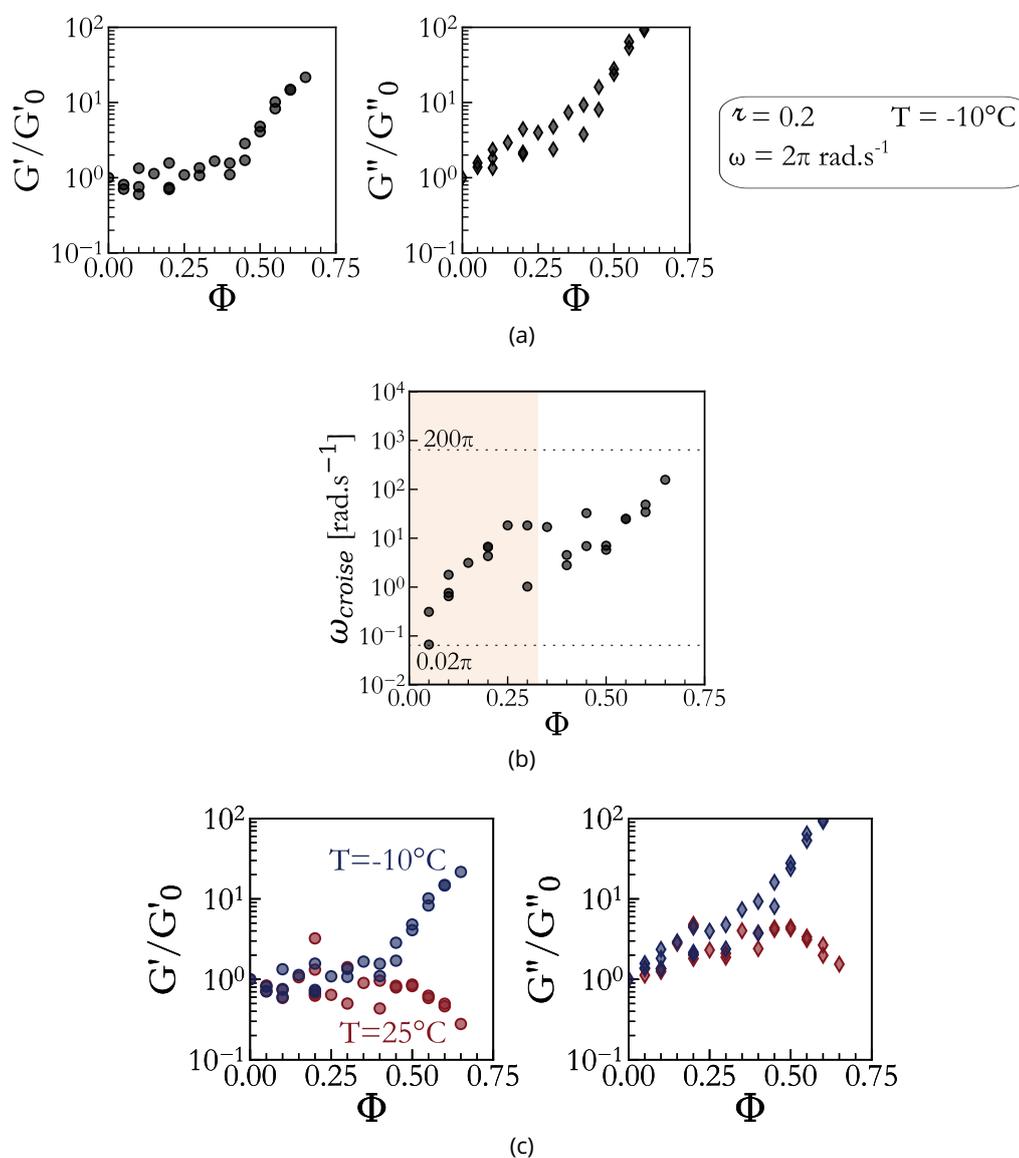


Figure 4.15 – Études en fraction volumique pour une série d'émulsions de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\tau = 0.2$ , stabilisées par du DBE224 à hauteur de 0.25% en masse de la phase continue, à froid. (a) Évolution des modules de stockage et de perte normalisés par les modules de la phase continue sans inclusion relevés à une fréquence  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , et mesurés à une température de  $-10^\circ\text{C}$ . (b) Évolution de la fréquence de croisement des asymptotes des modules de perte en fonction de la fraction volumique, à basse température  $T = -10^\circ\text{C}$ . Les pointillés horizontaux représentent les limites de fréquence angulaire de l'étude. Le rectangle orange représente la zone sur laquelle la tendance à froid est la même qu'à chaud, pour  $T = 25^\circ\text{C}$ . (c) Comparaison des modules de stockages et de perte normalisés à chaud (rouge) et à froid (bleu).

En relevant les modules à une fréquence pour comparer l'évolution avec la fraction volumique, tels que représenté sur la figure 4.15, on peut à nouveau voir deux tendances distinctes à basses et hautes fractions volumiques.

On peut de prime abord remarquer que les modules évoluent cette fois de manière monotone, en augmentant tous les deux. L'augmentation est plus marquée en module de perte qu'en module de stockage, avec deux ordres de grandeurs entiers entre  $\Phi = 0.65$  et la phase continue sans inclusion. Si l'on compare l'évolution à froid et l'évolution à chaud, on constate néanmoins que les tendances sont très similaires si ce n'est superposées pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.3$ .

Il est possible que dans ce domaine de fractions volumiques, les gouttes soient en surfusion ou en tout cas dans un état pâteux intermédiaire, étant donné leur faible taille : il est possible qu'il y ait très peu de nucléation de cristaux de PEG. D'autres auteurs ont déjà constaté des retards à la cristallisation et à la transition vitreuse pour des polymères confinés [178, 179]. À plus haute fraction volumique, la claire augmentation des modules observée pourrait alors être expliquée par le changement de structure observé à la sous-section 2.2.2, une structure bicontinue offre plus de possibilité de nucléation ce qui permettrait bien au PEG de cristalliser dans tout l'échantillon.

Pour les échantillons dans lesquels on observe bien la cristallisation en rhéologie, on peut faire des balayages en fréquences à des températures intermédiaires entre 25 °C et -10 °C, afin de voir l'effet de la phase dispersée en cours de cristallisation sur la viscoélasticité du composite, et observer plus en détails l'influence du confinement sur la cinétique de cristallisation. On étudie un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.6$  sur la figure 4.16.

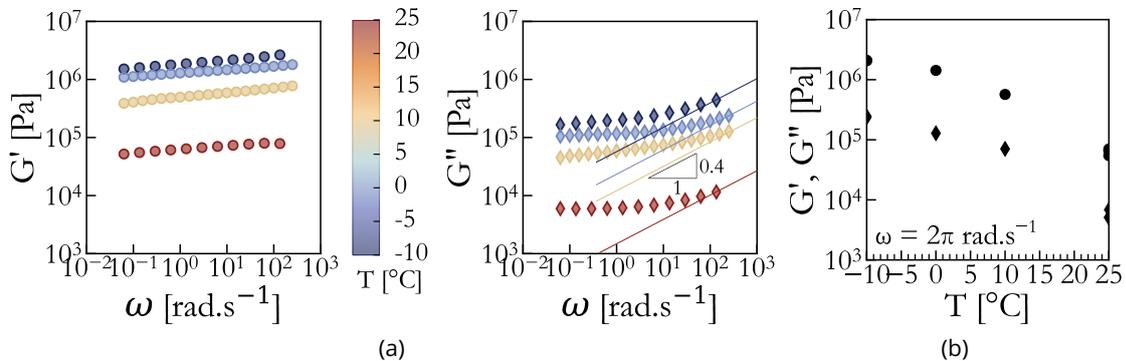


Figure 4.16 - (a) Modules de stockage et de perte en fréquence d'une émulsion de fraction volumique  $\Phi = 0.6$ . Des balayages en fréquence ont été réalisés à des températures entre -10 °C et 25 °C. On peut ainsi voir la transition d'état des gouttes dans la matrice, et son effet sur la viscoélasticité du composite. (b) Variation des modules de stockage (●) et de perte (◆) de la même émulsion en température, relevée à  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ .

On peut voir l'effet de la cristallisation en cours sur les valeurs de plateau des deux modules sur la figure 4.16a. La tendance en fréquence ne change pas sur le module de stockage : le faible exposant de la loi de puissance semble rester le même quelle que soit la température. La loi de puissance aux hautes fréquences ne semble pas varier. Comme on peut le voir sur la figure 4.16b, l'écart entre le module de stockage et le module de perte semble constant tout au long de la transition.

### 4.3.2.2 Influence de la température pour des gouttes millimétriques

Pour étudier en détails l'effet de la solidification des gouttes, il nous faut donc des échantillons de gouttes plus grandes, afin d'être sûrs de bien avoir de la nucléation de cristaux. On va donc s'intéresser aux émulsions générées en microfluidique dans la sous-section suivante.

On s'intéresse à une émulsion générée en microfluidique avec le montage de "marche", de proportion de Sylgard 184 dans la phase continue  $\varepsilon = 0.2$ , stabilisée avec du Dowsil 5300 à hauteur de 0.20% en masse de la phase continue, de taille caractéristique de goutte 110  $\mu\text{m}$ . On réalise des balayages en fréquence sur cet échantillon en variant la température autour de la transition du PEG600, tracées sur la figure 4.17. La caractérisation de deux autres émulsions réalisées par microfluidique est représentée en annexe B.

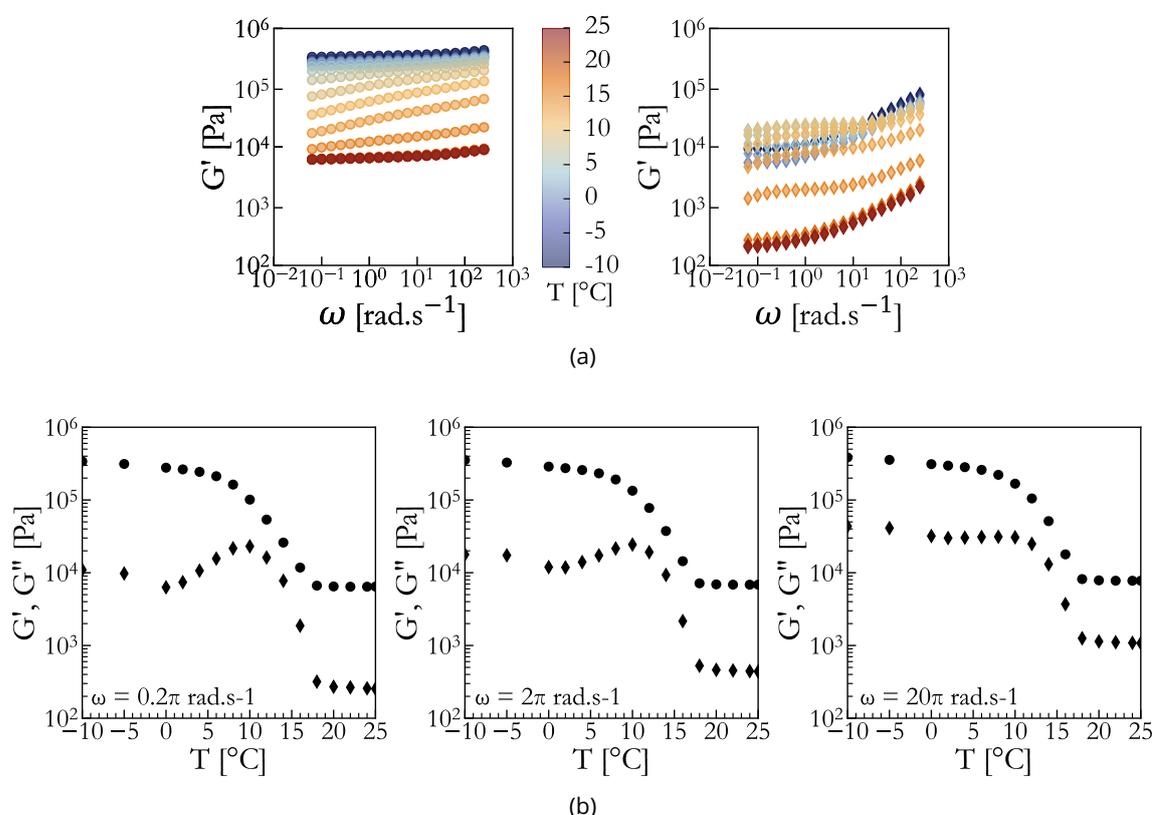


Figure 4.17 - (a) Modules de stockage et de perte en fréquence d'une émulsion de phase continue de proportion en Sylgard 184  $\varepsilon = 0.2$  générée en microfluidique dans un montage de "marche". Des balayages en fréquence ont été réalisés à des températures entre  $-10$  °C et  $25$  °C. On peut ainsi voir la transition d'état des gouttes dans la matrice, et son effet sur la viscoélasticité du composite. (b) Variation des modules de stockage (●) et de perte (◆) de la même émulsion en température, relevée à trois fréquences angulaires différentes :  $\omega = 2 \cdot 10^{-1} \pi$  rad.s<sup>-1</sup>,  $2\pi$  rad.s<sup>-1</sup>, et  $2 \cdot 10^1 \pi$  rad.s<sup>-1</sup>.

Sur les modules de perte, on voit à nouveau apparaître l'évolution en loi de puissance à basse fréquence pour les états intermédiaires, qui font même passer les modules de perte aux températures entre  $13$  °C et  $4$  °C au-dessus du module pour les gouttes complètement cristallisées à  $-10$  °C, aux fréquences angulaires  $\omega \leq 10^1$  rad.s<sup>-1</sup>. Au niveau des modules de stockage, on a une évolution différente des échantillons générés par cisaillement pour les balayages en fréquences aux températures intermédiaires entre  $10$  °C et  $14$  °C : on observe deux asymptotes en loi de puissance, une d'exposant 0.2 aux basses fréquences, puis une plus plate d'exposant 0.15 aux plus hautes fréquences. On a donc un comportement viscoélastique très particulier au cours de la transition de phase des gouttelettes, que l'on peut également voir en observant l'évolution des modules en température à

fréquence fixe.

Il est possible que ce comportement viscoélastique soit issu de l'état intermédiaire pâteux du PEG600 à ces températures. On peut aussi noter que le PEG600 peut être dans un état transitoire à ces valeurs de température intermédiaires, le temps d'équilibrage entre chaque pas étant de trois heures, alors qu'on attend préalablement plusieurs jours pour s'assurer que les gouttes soient bien froides.

On peut voir sur la figure 4.17b que suivant la fréquence angulaire à laquelle on relève les modules, on semble observer des comportements très différents en température. Aux basses fréquences, le module de perte semble notamment augmenter avant de diminuer brusquement lorsque les gouttes fondent, à cause de l'apparition de la seconde loi de puissance décrite ci-dessus. On peut noter qu'au cours de la transition, autour de 10 °C, le module de perte de l'échantillon est extrêmement proche du module de stockage, avec un facteur 2 entre les deux modules.

Ainsi, même sans jouer sur la fraction volumique, on peut changer la réponse rhéologique des émulsions solides en modifiant la température, à condition que les gouttes soient suffisamment grandes pour garantir la cristallisation.

### 4.4 Comprendre les émulsions solides : quels modèles?

En ayant caractérisé en rhéologie une série habilement choisie d'émulsions solides, on observe des comportements *a priori* nouveaux : une variation différente du module de stockage et du module de perte lorsque la fraction volumique varie, et une influence des gouttes sur la viscoélasticité du composite, visible dans les dissipations à basse fréquence. Pour essayer de comprendre le comportement rhéologique des émulsions solides, il est naturel de chercher à comparer les données expérimentales détaillées au début de ce chapitre à des modèles en se basant sur la littérature étudiée au chapitre 3. On espère ainsi obtenir plus d'informations sur les couplages entre la matrice élastomérique et les gouttelettes.

Sauf mention explicite contraire, on va se focaliser ici sur les émulsions de PEG600 dans une phase continue de proportion  $\nu = 0.2$  en Sylgard 184, stabilisée avec du DBE224 à hauteur de 0.25% en masse de phase continue. On distinguera dans notre analyse les émulsions avec des inclusions à l'état liquide ou à l'état gelé.

#### 4.4.1 Inclusions liquides : modèles de Palierne et de Ghosh

Avant d'étudier l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la réponse viscoélastique des émulsions solides, on étudie la réponse en fréquence de chaque échantillon individuellement. La méthode d'ajustement des données expérimentales par les modèles en fréquence est détaillée dans l'annexe C.

Étant donné que les émulsions solides sont des mélanges d'un liquide newtonien dans un élastomère viscoélastique, tous deux modèles, décrits aux sous-sections 4.2.1 et 4.2.2, on s'attendrait à ce que leurs réponses rhéologiques soient bien décrites par le modèle de Palierne [152].

4.4.1.1 Cas d'un nombre élastocapillaire  $Ca_{E1} \gg 1$ 

On s'intéresse dans un premier temps à la réponse rhéologique des émulsions solides pour des valeurs élevées de  $Ca_{E1}$  pour vérifier la correspondance avec le cas limite  $Ca_{E1} \gg 1$ . Pour cela, on a représenté, sur la figure 4.18a, l'ajustement du modèle de Palierne sur des données obtenues en fréquences et en fractions volumiques avec des échantillons ayant une phase dispersée de PEG600 liquide à  $T = 25^\circ\text{C}$  et une phase continue pure en Sylgard 184.

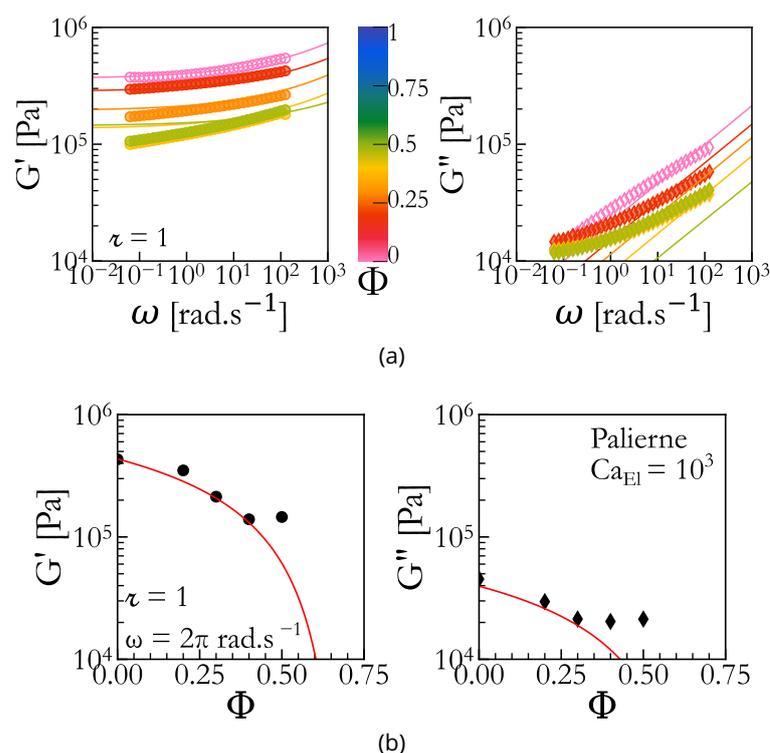


Figure 4.18 – (a) Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire pour des émulsions solides dont la phase continue est seulement composée de Sylgard 184 et à différentes fractions volumiques  $\Phi$ ; (b) Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  relevés à  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  pour des émulsions solides dont la phase continue est seulement composée de Sylgard 184; Dans les deux cas, les points correspondent aux données expérimentales et les traits continus correspondent aux ajustements théoriques avec un modèle de Palierne (équation 3.35) pour lequel le nombre élastocapillaire est  $Ca_{E1} = 10^3$ .

Pour  $G'$ , on obtient une bonne superposition entre les données expérimentales et le modèle pour des fractions volumiques allant jusqu'à  $\Phi \approx 0.3$ . Au-delà, le modèle de Palierne ne semble cependant pas parfaitement capturer le comportement en  $G'$  aux basses fréquences angulaires.

Concernant  $G''$ , les paramètres d'ajustement aboutissent à des ajustements moins fidèles aux données expérimentales sans en être trop éloignés. Le comportement asymptotique aux hautes fréquences reste présent, et tout comme pour le module de stockage, un écart notable est observé aux basses fréquences pour des fractions volumiques au-delà de  $\Phi \approx 0.3$ . Ce type de modèle ne peut donc pas, par construction, rendre compte de la présence d'un plateau aux basses fréquences.

Si l'on trace ces mêmes données en fonction de la fraction volumique, à une fréquence particulière  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , on constate encore une bonne correspondance entre les valeurs de module de stockage ou de perte et le modèle, pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.3$ , avec une décroissance des deux modules (voir figure 4.18b). Les modules expérimentaux présentent alors un plateau indépendant de la fraction volumique pour les fractions volumiques supérieures à  $\Phi \approx 0.3$ . Le nombre

élastocapillaire, correspondant au paramètre d'ajustement du modèle, est alors de  $Ca_{E1} = 10^3$ , ce qui correspond à un rayon moyen de gouttelettes de l'ordre du micromètre, ce qui est bien cohérent avec les tailles mesurées expérimentalement.

#### 4.4.1.2 Cas d'un nombre élastocapillaire $Ca_{E1} \approx 1$

On a représenté sur la figure 4.19 l'ajustement du modèle de Palierne (équation 3.35), avec une phase dispersée de PEG600 liquide à  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et une phase continue de proportion  $\varepsilon = 0.2$  en Sylgard 184 pour un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.25$ . Le seul paramètre d'ajustement restant dans le modèle de Palierne est  $\sigma/R$ , c'est-à-dire la pression capillaire. Le meilleur ajustement de nos données expérimentales donne une pression capillaire de 10 Pa correspondant à un nombre élastocapillaire  $Ca_{E1} = 3 \cdot 10^4$ , correspondant à un rayon moyen de gouttelettes de l'ordre de 700  $\mu\text{m}$ , soit un rayon cent fois plus grand que le plus grand rayon mesuré expérimentalement.

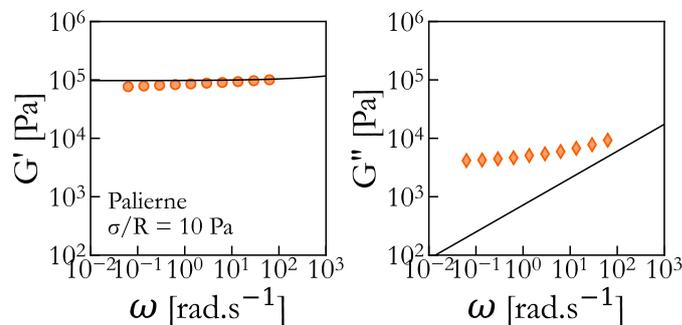


Figure 4.19 – Évolution en fréquence des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  pour un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.25$ . Les points correspondent aux données expérimentales et les traits continus correspondent aux ajustements théoriques avec un modèle de Palierne (équation 3.35) pour lequel le nombre élastocapillaire est  $Ca_{E1} = 3 \cdot 10^4$ .

On peut remarquer sur la figure 4.19, tout comme pour les données à  $Ca_{E1}$  élevé, que le module de stockage de l'ajustement est bien superposé aux données expérimentales, mais l'ajustement du module de perte ne saisit que le comportement asymptotique en loi de puissance aux très hautes fréquences.

Par ailleurs, le nombre élastocapillaire obtenu,  $Ca_{E1} = 3 \cdot 10^4$ , est largement supérieur aux nombres élastocapillaires qu'il est a priori possible d'atteindre. En effet, la distribution de tailles des gouttelettes entre la dizaine de nanomètres et la dizaine de micromètres ainsi que la tension interfaciale  $\sigma$  comprise entre 1  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  et 10  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (voir section 2.2) aboutissent à des valeurs de nombre élastocapillaires comprises dans l'intervalle  $Ca_{E1} \in [10^{-1}; 10^3]$ . De plus, avec la large distribution de tailles de gouttes, on s'attendrait plutôt à avoir un nombre élastocapillaire moyen sur l'échantillon proche de 1, la distribution de tailles de gouttes étant centrée autour du micron (voir figures 2.24 et 2.28b).

On peut comparer, à nouveau, le modèle de Palierne à ces données représentées en fonction de la fraction volumique et à une fréquence donnée ( $\omega = 2\pi \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Les résultats pour la comparaison au modèle à deux nombres élastocapillaires différents sont représentés sur la figure 4.20a.

Si le module de stockage des émulsions solides est bien compris entre les deux estimations du modèle de Palierne pour  $Ca_{E1} = 10^{-1}$  et  $Ca_{E1} = 10^2$ , le module de perte reste, lui, sous-estimé par le modèle, même pour un faible nombre élastocapillaire. Si l'on considère que l'estimation en module de stockage est néanmoins correcte, on pourrait en déduire que l'on a bien des comportements compétitifs entre les petites gouttes qui tendent à renforcer la matrice, et les grosses gouttes qui vont plutôt avoir comme effet de l'assouplir.

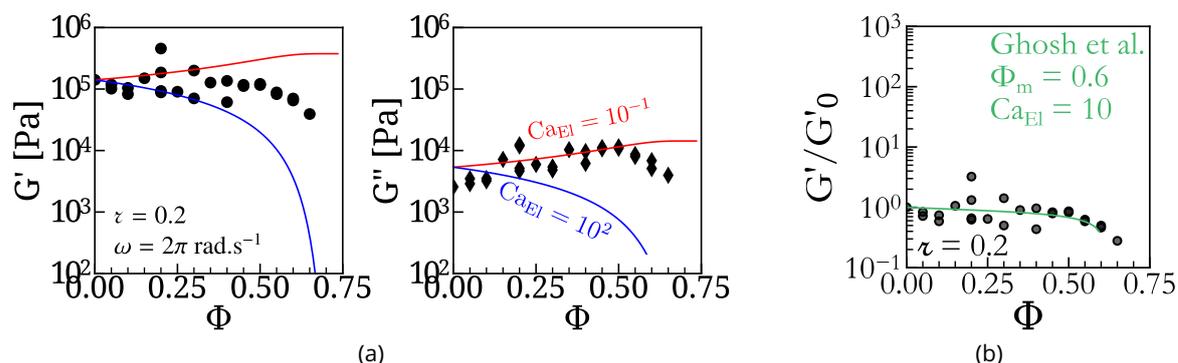


Figure 4.20 – (a) Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fraction volumique. Les points correspondent aux données expérimentales relevées à une fréquence angulaire de  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . Les traits continus correspondent au modèle de Palierne, en prenant en compte la correction empirique de Pal [152-154], calculé pour un nombre élastocapillaire  $Ca_{EI} = 10^2$  (bleu), et  $Ca_{EI} = 10^{-1}$  (rouge). (b) Évolution du module de stockage des émulsions solides normalisé par le module de stockage de la phase continue relevés à une fréquence angulaire  $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ . Le trait continu correspond au modèle de Ghosh (équation 3.41), pour un nombre élastocapillaire  $Ca_{EI} = 10$ , et une fraction volumique maximale  $\Phi_m = 0.6$ .

On compare également les valeurs du module de stockage au modèle de Ghosh (équation 3.41), qui concerne explicitement des inclusions liquides dans un matériau solide souple, et prend en compte l'incompressibilité du liquide dans les inclusions, ainsi que des contraintes résiduelles causées par la tension interfaciale. Ce modèle ne prend cependant pas en compte les dissipations dans le matériau et ne concerne que le module de cisaillement stationnaire  $G'$ . Si on ajuste un modèle de Ghosh *et al.* sur les modules de stockage, on trouve dans ce cas un nombre élastocapillaire moyen plus cohérent de  $Ca_{EI} = 10$ .

Le modèle de Palierne, ou d'autres modèles similaires qui permettent normalement de détailler les cas limites comme démontré dans la littérature [157, 161], ne sont donc pas en mesure de décrire la réponse rhéologique complète des émulsions solides pour des nombres élastocapillaires intermédiaires. Il faut donc trouver d'autres modèles pour essayer de comprendre cette réponse rhéologique du système.

### 4.4.2 Inclusions liquides : rhéologie linéaire

Avant de partir vers des modèles complexes, on peut s'appuyer sur des modèles simples à un ou deux temps caractéristiques pour essayer de décrire nos émulsions solides. Comme on peut le voir sur la figure 4.21 avec des ajustements pour un modèle de Kelvin-Voigt, ou un modèle de SLS, ce type de modèle est insuffisant pour rendre compte des données expérimentales.

En effet, un modèle de Kelvin-Voigt, possède, par construction, un plateau en  $G'$  et un comportement linéaire de  $G''$  en fonction de la fréquence  $\omega$ . Le modèle SLS, quant à lui, pourrait rendre compte de la légère inflexion observée expérimentalement dans le module de stockage  $G'$  mais à nouveau, on obtient un comportement en  $G''$  inadéquat incapable de représenter les mesures.

Dans les deux cas, si le module de stockage est relativement bien ajusté, le module de perte ne correspond absolument pas aux modèles. En effet, le faible nombre de temps caractéristiques aboutit à un comportement en loi de puissance d'exposant 1, alors que notre système présente un comportement asymptotique en loi de puissance, mais avec un exposant non entier d'environ 0.4 à hautes fréquences angulaires, et un plateau autour de  $G'' \approx 4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  aux basses fréquences.

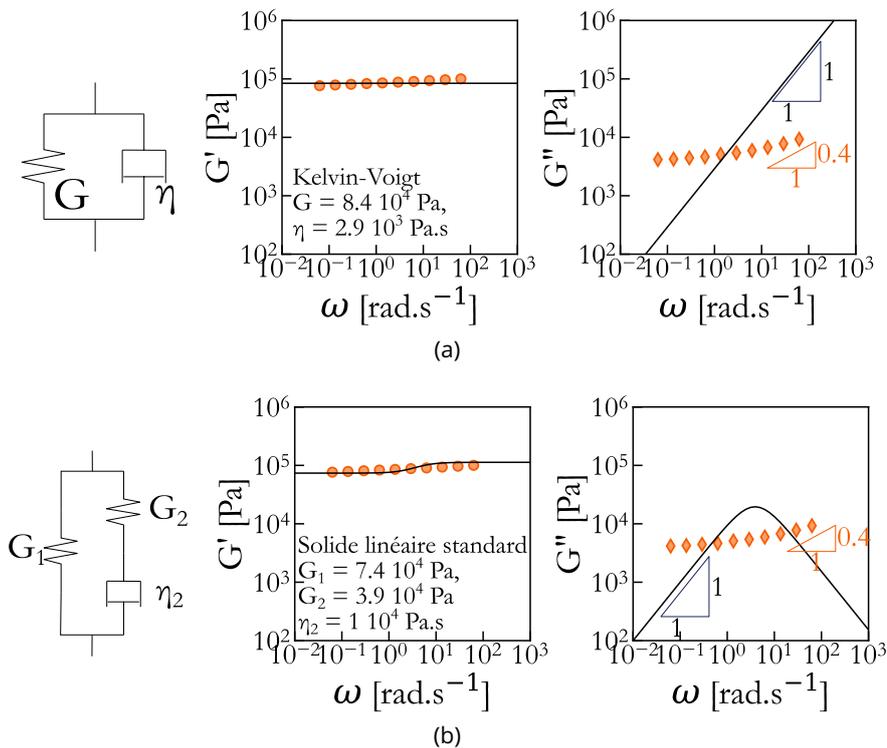


Figure 4.21 – (a) À gauche : Schéma d'un modèle de Kelvin-Voigt avec deux branches parallèles. À droite : Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  pour un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.25$ . Les traits continus sont des ajustements d'un modèle de Kelvin-Voigt sur les données expérimentales. Les paramètres ajustables sont le module de cisaillement  $G_0 = 8.4 \cdot 10^4$  Pa et la viscosité  $\eta = 2.9 \cdot 10^3$  Pa.s. (b) À gauche : Schéma d'un modèle de solide linéaire standard (SLS). À droite : Évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence. Les traits continus sont des ajustements des données expérimentales par un modèle SLS. Les paramètres de l'ajustement sont les deux modules de cisaillement  $G_1 = 7.4 \cdot 10^4$  Pa et  $G_2 = 3.9 \cdot 10^4$  Pa, et la viscosité  $\eta = 1 \cdot 10^4$  Pa.s. Pour les deux ajustements en  $G''$ , on a souligné les différences entre la loi de puissance expérimentale d'exposant  $\approx 0.4$  à haute fréquence et les comportements linéaires des deux modèles.

Pour modéliser correctement le système, il faudrait donc augmenter le nombre de temps caractéristiques pour pouvoir ajuster cet exposant non entier. Pour cela, on pourrait utiliser des modèles généralisés, comme le modèle de Maxwell généralisé (équation 3.24), mais le très grand nombre de branches à prendre en compte rend difficile, voire impossible, la compréhension du système. On va donc immédiatement préférer des modèles fractionnaires, qui approchent les très nombreuses relaxations dynamiques par des lois de puissances d'exposant non entier.

### 4.4.3 Inclusions liquides : rhéologie fractionnaire

#### 4.4.3.1 Prologue : rhéologie d'un élastomère de silicone

Le Sylgard 184, le Sylgard 527, et leurs mélanges sont des élastomères qui présentent une évolution en fréquence de leurs modules rhéologiques, et notamment du module de perte  $G''$ , en loi de puissance, avec des exposants inférieurs à 1. Ce comportement peut être attribué, par exemple, à la "mauvaise" réticulation du réseau de polymère. Ceci engendre la présence de chaînes pendantes, ou même de chaînes libres, de longueur pouvant être extrêmement variable au sein du matériau. Cette distribution de tailles définit donc une multitude de temps caractéristiques pour ces élastomères.

Dans la littérature, notamment pour l'ingénierie mécanique, on trouve des modèles fractionnaires pour les élastomères, notamment des modèles de Kelvin-Voigt fractionnaires [180, 181] qui rendent

compte du caractère de solides viscoélastiques des élastomères au-dessus de leur point de gel. Sur les modules de stockage et de perte de nos mélanges de Sylgard, on peut ainsi, de même, ajuster un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire, avec une branche purement élastique de module  $G_0$  et une branche fractionnaire, de préfacteur  $V_0$  et d'exposant  $\alpha_0$ , comme défini sur la figure 4.22a et pour lequel le module complexe est défini par :

$$G_{\text{PDMS}}^*(\omega) = G_0 + V_0 (i\omega)^{\alpha_0} \quad (4.1)$$

Les modules de stockage et de perte associés sont respectivement :

$$G'_{\text{PDMS}} = G_0 + V_0 \omega^{\alpha_0} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_0$$

$$G''_{\text{PDMS}} = V_0 \omega^{\alpha_0} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_0$$

et sont utilisés pour ajuster les données expérimentales représentées sur la figure 4.22b en fonction de la fréquence. Les valeurs d'ajustement obtenues sont de  $G_0 = 1.37 \cdot 10^5$  Pa,  $V_0 = 2.08 \cdot 10^3$  Pa.s $^{\alpha_0}$  et de  $\alpha_0 = 0.40$ .

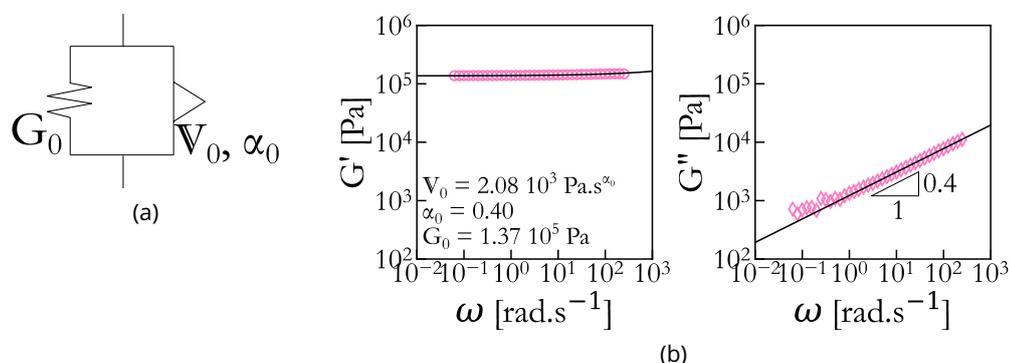


Figure 4.22 - (a) Schéma du modèle fractionnaire utilisé pour représenter le mélange de silicone utilisé pour la phase continue. On a en parallèle un ressort pur et un ressort-piston de module  $V_0$  et d'exposant  $\alpha_0$ . (b) Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$ . Les traits continus sont des ajustements des données expérimentales par le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire. Les paramètres de l'ajustement sont  $G_0 = 1.37 \cdot 10^5$  Pa,  $V_0 = 2.08 \cdot 10^3$  Pa.s $^{\alpha_0}$ , et  $\alpha_0 = 0.40$ .

Ce modèle capture à la fois le fait que le module de stockage évolue très faiblement avec la fréquence et la dépendance en loi de puissance d'exposant 0.4 du module de perte.

### 4.4.3.2 Modèle Kelvin-Voigt fractionnaire (KVF-1)

Pour modéliser les émulsions, une première approche consisterait donc à ajuster les valeurs par un modèle équivalent, avec cette fois-ci une seconde branche fractionnaire, de préfacteur  $V_1$  et d'exposant  $\alpha_1$ , en lieu et place du caractère purement élastique, qui représenterait alors l'impact des relaxations dynamiques dues à la présence de l'ensemble des inclusions. Ce modèle, référencé KVF-1 par la suite, est représenté sur la figure 4.23.

Le module complexe associé est :

$$G^*(\omega) = V_0 (i\omega)^{\alpha_0} + V_1 (i\omega)^{\alpha_1} \quad (4.2)$$

correspondant à un module de stockage et un de module de perte :

$$G'(\omega) = V_0 \omega^{\alpha_0} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_0 + V_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1$$

$$G''(\omega) = V_0 \omega^{\alpha_0} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_0 + V_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1$$

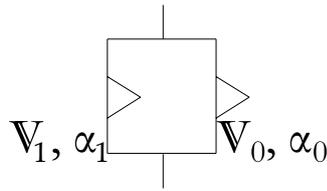


Figure 4.23 – Schéma du modèle de Kelvin-Voigt à deux branches fractionnaires pour les émulsions solides KVF-1.

En conservant les valeurs de  $V_0$ , et  $\alpha_0$  obtenues à la section 4.4.3.1 pour la phase continue pure, les paramètres d'ajustement sont donc uniquement  $V_1$  et  $\alpha_1$ . Puisque le caractère fractionnaire de l'élastomère est toujours présent, on s'attend à un préfacteur  $V_1$  proche de  $G_0$  et à un exposant  $\alpha_1$  relativement faible pour conserver le caractère élastique dominant de l'émulsion. Les ajustements, et les valeurs obtenues sont représentés sur la figure 4.24.

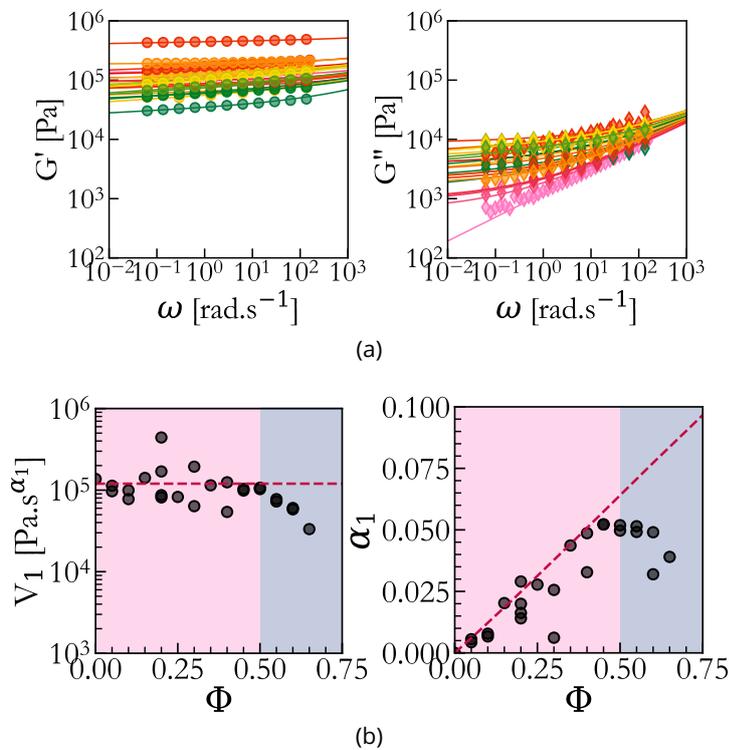


Figure 4.24 – (a) Évolution des modules de stockage  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques  $\Phi$ . Les traits continus sont des ajustements des données expérimentales à chaque fraction volumique par un modèle KVF-1. (b) Résultat de l'ajustement du modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1 pour  $V_0 = 2.08 \cdot 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{\alpha_0}$  et  $\alpha_0 = 0.4$ , en fonction de la fraction volumique. On remarque deux évolutions différentes sur la branche correspondant aux inclusions selon si la fraction volumique est inférieure ou supérieure à  $\Phi = 0.5$  (zones roses et bleues). Les valeurs des paramètres d'ajustement sont reportées dans le tableau D.1 en annexe.

On peut noter que ce premier modèle se superpose très bien aux données expérimentales, contrairement aux essais précédents. Les paramètres d'ajustement  $V_1$ , et  $\alpha_1$  évoluent avec la fraction volumique avec une transition dans leur comportement à  $\Phi \approx 0.5$  :

- Pour  $\Phi \leq 0.5$ , le préfacteur  $V_1$  semble constant et de l'ordre de grandeur du module  $G_0$ , comme attendu. L'exposant  $\alpha_1$  semble quant à lui augmenter linéairement avec la fraction volumique, suivant une loi  $\alpha_1 \approx \Phi/8$ . On obtient donc un caractère dissipatif porté par l'exposant  $\alpha_1$  et directement proportionnel avec la fraction volumique  $\Phi$  des inclusions dans l'émulsion.

- Pour  $\Phi \geq 0.5$ , le préfacteur  $\mathbb{V}_1$  semble diminuer continument avec  $\Phi$ . L'exposant  $\alpha_1$  semble quant à lui constant avec une valeur proche de 0.06.

On peut remarquer également que le comportement  $\mathbb{V}_1$  n'est pas sans rappeler celui de l'évolution de  $G'/G'_0$  en fonction de  $\Phi$ , relevé expérimentalement sur la figure 4.12. Cela caractérise le fait que ce paramètre est fortement lié au caractère élastique du matériau.

De plus, bien que l'exposant  $\alpha_1$  soit très faible, il est important qu'il soit non nul pour capturer le comportement dissipatif des inclusions, qui est visible dans l'évolution du module de perte aux basses fréquences. Sans cela, on aurait une unique loi de puissance d'exposant  $\alpha_0 = 0.4$ , présente ici aux hautes fréquences uniquement.

La présence de gouttes dans le massif, de diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres, associée à des nombres élastocapillaires entre  $10^{-1}$  et 1, conduit à ce que la pression capillaire domine le comportement de ces gouttes, ce qui explique la très faible dissipation associée à l'ensemble des inclusions. Pour les échantillons de plus grande fraction volumique, la coalescence lors de la génération augmente progressivement la taille des gouttes, ce qui amène à une augmentation du nombre élastocapillaire associé, et donc de leur comportement dissipatif.

On pourrait aller plus loin en ajoutant une troisième branche permettant de conserver intégralement le caractère fractionnaire de la phase continue (définie par  $G_0$ ,  $\mathbb{V}_0$  et  $\alpha_0$  en parallèle avec une branche fractionnaire) mais cela n'apporterait pas d'information supplémentaire quant aux variations de  $\mathbb{V}_1$  et  $\alpha_1$ . Notamment,  $\alpha_1$  conserverait sa dépendance en  $\Phi$  afin de pouvoir rendre compte de la diminution de  $G'$  avec  $\Phi$ . On préférera s'orienter vers un modèle de mélange fractionnaire comme décrit à la section suivante afin de pouvoir décorréler  $\alpha$  et  $\Phi$ .

### 4.4.3.3 Kelvin-Voigt fractionnaire avec loi des mélanges (KVF-2)

Si le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1 s'ajuste très bien sur les données expérimentales, il est difficile de l'interpréter quant à la structure et la rhéologie des différentes phases des émulsions.

En effet, avoir une évolution linéaire de l'exposant  $\alpha_1$  avec  $\Phi$  dans une branche fractionnaire n'est pas trivial à comprendre. On pourrait alors envisager un modèle légèrement plus complexe, similaire à une loi des mélanges représenté sur la figure 4.25a et que l'on référencera KVF-2.

On définit donc un nouveau modèle, basé sur le modèle de type Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1, avec cette fois une branche qui correspond exactement à l'ajustement de la phase continue réalisé à la figure 4.22 et pondérée par une fonction de la fraction volumique  $f(\Phi)$ . La seconde branche est un élément fractionnaire de préfacteur  $\mathbb{V}_2$  et d'exposant  $\alpha_2$ , pondéré par une fonction de la fraction volumique  $g(\Phi)$ . On a donc le module complexe suivant :

$$G^*(\omega) = f(\Phi) (G_0 + \mathbb{V}_0 (i\omega)^{\alpha_0}) + g(\Phi) (\mathbb{V}_2 (i\omega)^{\alpha_2}) \quad (4.3)$$

et donc les modules de stockage et de perte respectivement :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= f(\Phi) \left( G_0 + \mathbb{V}_0 \omega^{\alpha_0} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_0 \right) + g(\Phi) \left( \mathbb{V}_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2 \right) \\ G''(\omega) &= f(\Phi) \left( \mathbb{V}_0 \omega^{\alpha_0} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_0 \right) + g(\Phi) \left( \mathbb{V}_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2 \right) \end{aligned}$$

En comparant les évolutions fréquentielles des modules de perte des différents échantillons, on s'attend à ce que les deux lois de puissance en  $\alpha_0$  et en  $\alpha_2$  évoluent peu avec la fraction volumique puisque cela correspondrait respectivement à des comportements asymptotiques à hautes

et basses fréquences avec des décalages portés par les fonctions  $f(\Phi)$  et  $g(\Phi)$ . De fait, avec  $G_0 = 1.37 \cdot 10^5$  Pa,  $V_0 = 2.08 \cdot 10^3$  Pa.s $^{\alpha_0}$ , et  $\alpha_0 = 0.40$  fixés, on obtient un  $\alpha_2 = 0.077 \pm 0.001$  remarquablement constant pour toute la gamme de fréquences testée alors qu'il était laissé comme paramètre ajustable dans un premier temps.

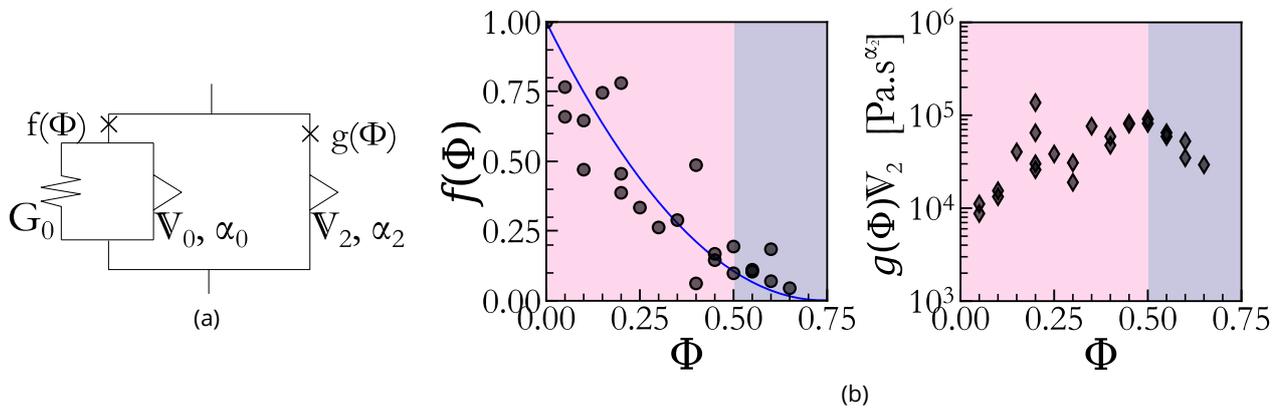


Figure 4.25 - (a) Schéma du modèle fractionnaire KVF-2 inspiré d'un modèle de mélange. On a en parallèle la branche PDMS, telle que définie sur la figure 4.22, et un piston-ressort de paramètres  $V_2$  et  $\alpha_2$ . Les modules des deux branches sont multipliés par des fonctions de la fraction volumique,  $f(\Phi)$  pour la branche de la phase continue, et  $g(\Phi)$  pour la branche des inclusions. (b) Résultats de l'ajustement en fonction de la fraction volumique. Les valeurs des paramètres d'ajustement sont reportées dans le tableau D.2 en annexe.  $f(\Phi)$  semble décroître selon une fonction quadratique de la fraction volumique  $y = (x - 0.74)^2/0.74^2$ . On remarque sur  $g(\Phi)V_2$  deux comportements différents en fonction de la fraction volumique, avec une transition autour de  $\Phi = 0.5$ . Cette transition est cependant peu visible sur  $f(\Phi)$ .

En imposant donc un exposant  $\alpha_2$  constant, les paramètres d'ajustement restants sont donc uniquement  $f(\Phi)$  et  $g(\Phi)V_2$ . Leurs évolutions avec la fréquence sont représentées sur la figure 4.25.  $f(\Phi)$  semble décroître de manière quadratique avec la fraction volumique, avec une limite pour  $\Phi \approx 0.74$ .

Pour le comportement de la branche  $g(\Phi)$ , on observe à nouveau une transition autour de  $\Phi = 0.5$ . Pour les basses fractions volumiques, le préfacteur  $g(\Phi)V_2$  augmente, puis il diminue à plus hautes fractions volumiques. Cette évolution n'est pas sans rappeler celle de  $G''$  en fonction de la fraction volumique (voir figure 4.12a) indiquant que le caractère dissipatif est complètement corrélé à la présence des inclusions.

Pour aller un peu plus loin dans cette analyse, on peut s'intéresser au comportement de la branche correspondant aux inclusions  $g(\Phi)V_2$  de deux manières différentes :

- soit on a une réelle loi de mélange applicable à nos échantillons, c'est-à-dire que pour toute fraction volumique  $\Phi$ ,  $f(\Phi) + g(\Phi) = 1$ ;
- soit on considère que la quasi-propriété des inclusions  $V_2$  est indépendante de la fraction volumique  $\Phi$  et que les fonctions  $f(\Phi)$  et  $g(\Phi)$  sont décorréées.

Dans le premier cas, si l'on considère que l'on a bien une loi des mélanges,  $g(\Phi) = 1 - f(\Phi)$ . On peut donc en déduire l'évolution du préfacteur  $V_2$  en fonction de  $\Phi$ . Ce préfacteur, représenté sur la figure 4.26 n'est pas constant avec la fraction volumique, car c'est lui qui va porter le caractère non monotone initialement observé de l'évolution de  $g(\Phi)V_2$  avec  $\Phi$ . Dans ce cas, cela signifie que les interactions entre gouttelettes, et les interactions entre les gouttelettes et la phase continue évoluent avec la fraction volumique, sinon le module de l'ensemble "inclusions" serait constant, et la seule variation serait issue de  $g(\Phi)$ .  $V_2$  augmente sur presque un ordre de grandeur pour  $\Phi \leq 0.5$ , avec une transition autour  $\Phi \approx 0.5$  qui conduit à une diminution de  $V_2$  aux plus hautes fréquences.

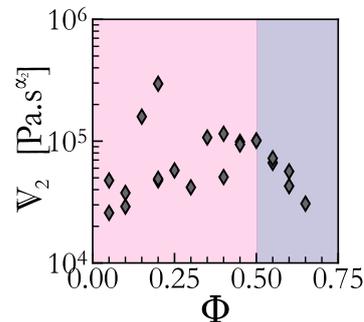


Figure 4.26 – Évolution de la quasi-propriété  $V_2$  en fonction de la fraction volumique si on considère que  $g(\Phi) = 1 - f(\Phi)$ .

Comme l'exposant  $\alpha_2$  associé aux inclusions est constant, le facteur de perte  $\tan \delta_2$  des inclusions n'évolue pas avec la fraction volumique. En effet, on a :

$$G_2^*(\omega) = V_2(i\omega)^{\alpha_2} = V_2\omega^{\alpha_2} \left( \cos \frac{\pi}{2}\alpha_2 + i \sin \frac{\pi}{2}\alpha_2 \right)$$

et donc le facteur de perte :

$$\tan \delta_2 = \frac{\sin \frac{\pi}{2}\alpha_2}{\cos \frac{\pi}{2}\alpha_2} = \tan \frac{\pi}{2}\alpha_2$$

qui ne dépend donc pas de la fraction volumique. Autrement dit, le caractère dissipatif des inclusions n'évolue pas avec la fraction volumique, mais seulement la valeur de plateau de ses modules. Cette distinction signifie que l'évolution de la dissipation dans le matériau dans l'ensemble, qui est portée par  $V_2$ , ne serait pas issue d'une évolution de la dissipation de l'ensemble des gouttes, mais seulement due à la quantité des inclusions. On aurait ainsi deux ensembles découplés, d'un côté la matrice, et de l'autre l'ensemble "inclusions" dont le caractère dissipatif ne montre aucun couplage avec la phase continue ou entre les gouttes puisque l'exposant  $\alpha_2$  est indépendant de la fraction volumique.

Comme pour notre premier modèle KVF-1, on a un exposant associé aux inclusions de très faible valeur  $\alpha_1, \alpha_2 \ll 1$ . Bien qu'associé principalement à une évolution du module de perte, l'inclusion de gouttelettes est donc ici corrélée à un caractère majoritairement élastique, qui peut être lié soit à l'élasticité sur tout le volume de la matrice, ou très localement à l'élasticité capillaire d'une goutte.

La seconde interprétation possible de ce modèle est que  $V_2$  ne change pas, et c'est en fait  $g(\Phi)$  qui évolue avec la fraction volumique. On n'a dans ce cas pas un modèle de mélange, mais deux branches dont les préfacteurs dépendent de  $\Phi$  de manière non couplée.

Dans ce cas, on peut estimer l'évolution de  $g(\Phi)$  en divisant le paramètre d'ajustement  $g(\Phi)V_2$  par une constante de la fraction volumique. Cette évolution est représentée sur la figure 4.27. Aucune justification ne permet de choisir une valeur définie de cette constante de normalisation. On choisit donc de représenter l'évolution de  $g(\Phi)$  en prenant une valeur de  $V_2$  proche de la moyenne des  $g(\Phi)V_2 \approx 4 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}^{\alpha_2}$ . Pour les basses fractions volumiques, l'influence des inclusions augmente donc avec la fraction volumique, puis diminue pour les hautes fractions volumiques. Il reste cependant difficile d'obtenir une tendance claire dans ces deux régimes.

Bien sûr, il est possible que le comportement des émulsions soit en fait mixte. On peut avoir à la fois une évolution de l'influence des inclusions sur l'ensemble du matériau, et un changement du comportement rhéologique des inclusions. Ce changement de comportement rhéologique est probable,

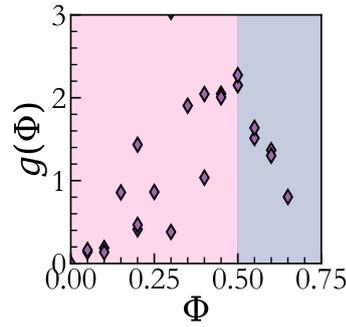


Figure 4.27 – Évolution de  $g(\Phi)$  en fonction de la fraction volumique si on considère que la quasi-propriété  $V_2$  des inclusions est constante avec une valeur proche de la moyenne des  $\langle g(\Phi)V_2 \rangle$ .

notamment au niveau de la transition à haute fraction volumique, qui correspond à l'apparente transition dans la structure décrite à la section 2.2.

On peut donc essayer d'expliquer le comportement viscoélastique des échantillons par une variété de modèles prenant en compte le large éventail de temps caractéristiques issus à la fois des chaînes libres dans la matrice élastomère, et des relaxations au niveau des gouttelettes liquides. Ces différents modèles apportent des informations complémentaires : l'inclusion de gouttelettes augmente la dissipation dans l'échantillon, que l'on voit dans l'apparition d'une loi de puissance très faible, mais que l'on ne peut pas négliger, dans le modèle de Kelvin-Voigt KVF-1. D'autre part, le modèle inspiré d'une loi des mélanges KVF-2 montre bien la variation de l'influence de la phase continue, qui diminue au profit de l'élastocapillarité de la phase dispersée en conservant des exposants fractionnaires constants dans toutes les branches et en modifiant uniquement les préfacteurs de ces lois.

#### 4.4.3.4 Recherche de courbe maîtresse

On peut remarquer que les émulsions solides ont des réponses rhéologiques asymptotiques qui semblent suivre des lois de puissance aux basses et hautes fréquences. On pourrait donc a priori chercher à les renormaliser sur une courbe maîtresse en utilisant des facteurs de translation  $a_\Phi$  et  $b_\Phi$ , respectivement pour  $\omega$  et  $G^*$ .

En reprenant le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1 (équation 4.2), qui n'a pas de dépendance explicite avec la fraction volumique, on obtient :

$$b_\Phi G^*(\omega) = \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_0}} V_0 (ia_\Phi \omega)^{\alpha_0} + \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_1}} V_1 (ia_\Phi \omega)^{\alpha_1} \quad (4.4)$$

Et donc en posant  $X = a_\Phi \omega$ , et  $Y^* = b_\Phi G^*(\omega)$ , on obtient l'équation renormalisée suivante :

$$Y^* = \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_0}} V_0 i^{\alpha_0} X^{\alpha_0} + \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_1}} V_1 i^{\alpha_1} X^{\alpha_1}$$

soit, pour les parties réelle et imaginaire :

$$\begin{aligned} Y' &= \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_0}} V_0 X^{\alpha_0} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_0 + \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_1}} V_1 X^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 \\ Y'' &= \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_0}} V_0 X^{\alpha_0} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_0 + \frac{b_\Phi}{a_\Phi^{\alpha_1}} V_1 X^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 \end{aligned} \quad (4.5)$$

On retrouve donc, au niveau de l'équation 4.5, des évolutions de  $Y'$  et de  $Y''$  avec deux lois de puissances asymptotiques dont les préfacteurs sont tous les deux proportionnels à  $b_\Phi$  et inversement

proportionnels, soit à  $a_\Phi^{\alpha_0}$ , soit à  $a_\Phi^{\alpha_1}$ , pour chaque asymptote. On a donc une influence très différenciée des deux paramètres  $a_\Phi$  et  $b_\Phi$  sur les deux composantes de chaque terme en raison des valeurs des exposants  $\alpha_0 \approx 0.4$  et  $\alpha_1 \approx 0.05$  portés par  $a_\Phi$ . Les variations avec ces paramètres sont représentées sur la figure 4.28 pour  $Y'$  et  $Y''$ .

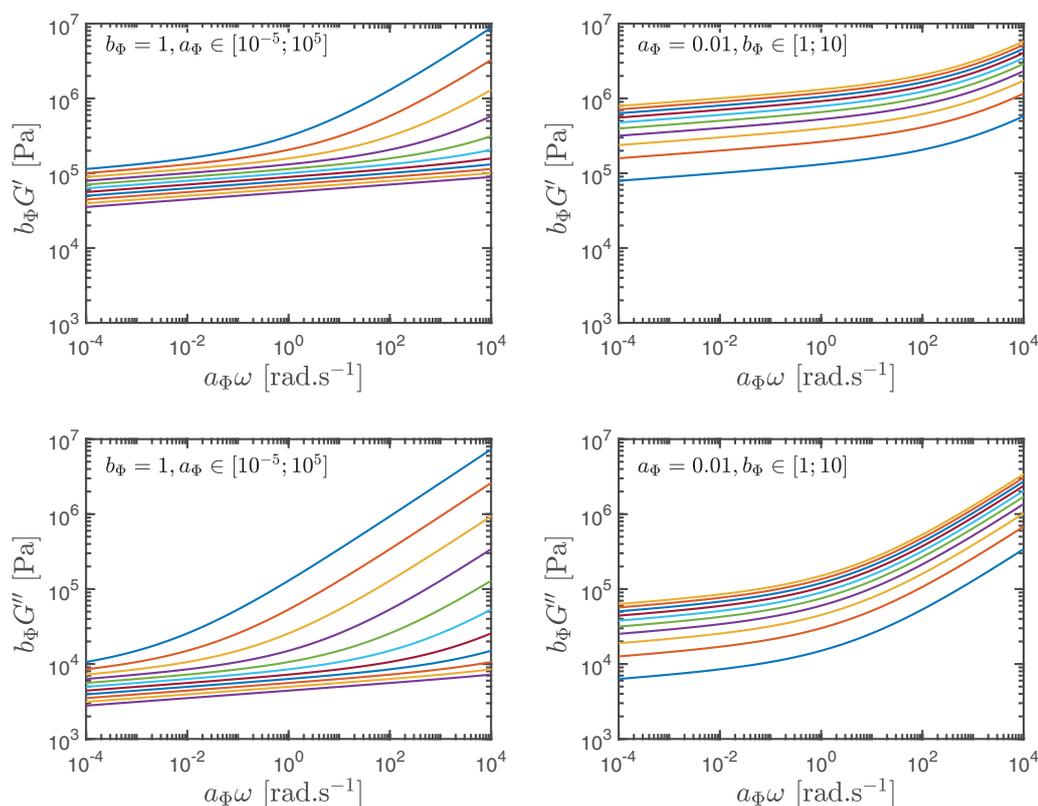


Figure 4.28 – Évolutions de  $b_\Phi G'$  et  $b_\Phi G''$  en fonction de  $a_\Phi \omega$  pour différents jeux de paramètres  $a_\Phi$  et  $b_\Phi$ .

On constate sur cette figure que l'asymptote quasi-horizontale aux basses fréquences conduit à des décalages  $a_\Phi$  pouvant varier sur plusieurs décades pour amener à une variation significative du module, contrairement à la dépendance linéaire attendue avec  $b_\Phi$ .

Cette normalisation peut être recherchée expérimentalement à partir de nos données. On prend indépendamment les modules de stockage et de perte de chaque échantillon en fonction de la fréquence angulaire, et on multiplie l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées par des facteurs de décalage pour que les modules à chaque fraction volumique soient superposés en une unique courbe. La courbe servant de référence est celle à  $\Phi = 0$ .

La renormalisation de  $G'$  et de  $G''$ , pilotée par un ajustement optimal du module de stockage  $G'$ , ainsi que les facteurs de translation  $a'_\Phi$  et  $b'_\Phi$  associés sont représentés sur la figure 4.29.

Les modules de stockage sont apparemment bien superposés avec une tendance ressemblant à la courbe théorique. On observe dans ce cas un décalage vers les hautes fréquences pour les grandes fractions volumiques. Cette translation permet *a priori* d'explorer dix ordres de grandeur en fréquence, avec moins d'un ordre de grandeur en valeur de module. Cependant, en ajustant de manière optimale les décalages en  $G'$ , les décalages en  $G''$  ne semblent pas suivre la même courbe maîtresse (ni même une autre courbe maîtresse : les courbes ne se superposent pas).

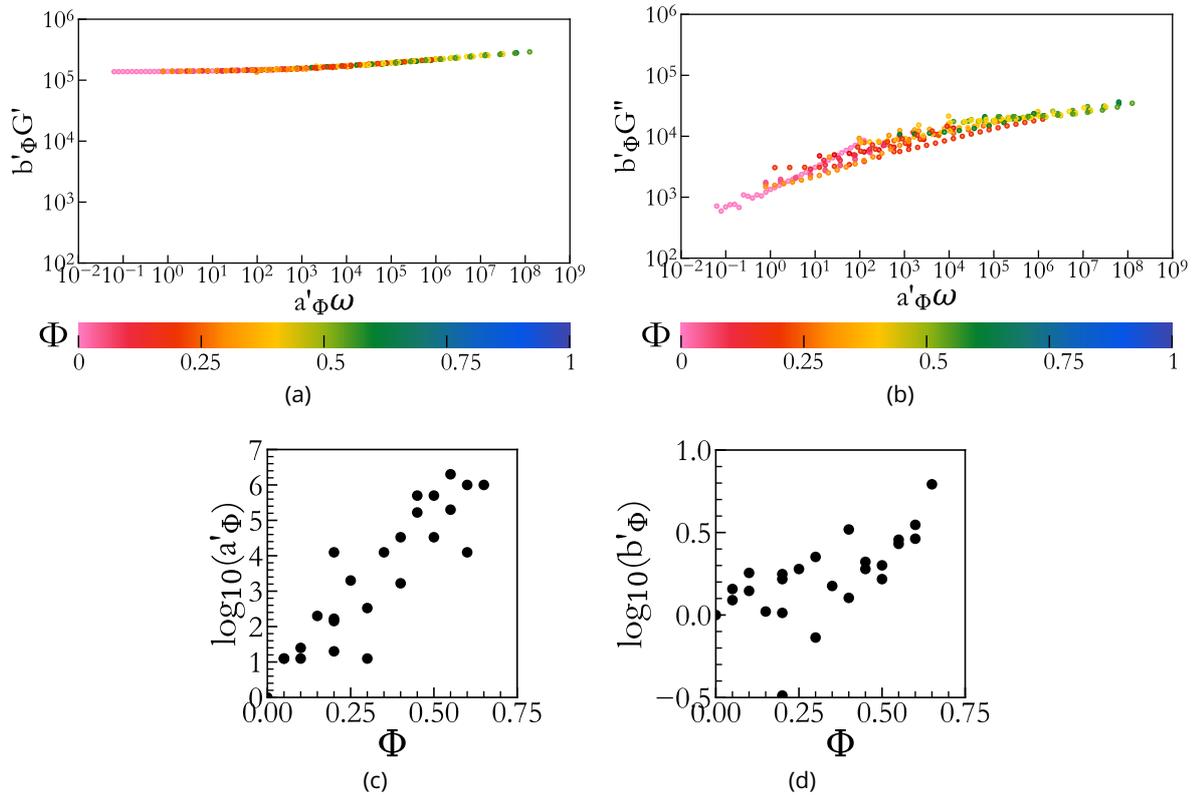


Figure 4.29 – (a) Superposition des modules de stockage  $G'$  des émulsions solides à toutes les fractions volumiques en opérant un décalage en fréquence  $a'_\Phi$  et un décalage en module  $b'_\Phi$ . (b) Tracé des modules de perte  $G''$  à toutes les fractions volumiques en utilisant les facteurs de décalage trouvé pour les modules de stockage  $G'$ . (c) Logarithme décimal du facteur de décalage en fréquence  $a'_\Phi$ . (d) Logarithme décimal du facteur de décalage en module de stockage  $b'_\Phi$ .

Pour tester autrement la courbe maîtresse théorique (équation 4.5), on répète donc le même procédé, mais cette fois-ci en pilotant un ajustement optimal du module de perte  $G''$ . La superposition et les facteurs de translation  $a''_\Phi$  et  $b''_\Phi$  sont représentés sur la figure 4.30.

Tout comme lors de l'ajustement optimal pour  $G'$ , en ajustant de manière optimale les décalages en  $G''$ , on observe cette fois que les plus hautes fractions volumiques sont décalées vers les basses fréquences, et font diminuer le module. Les décalages en  $G'$ , quant à eux, ne semblent pas du tout cohérents avec une courbe maitresse dans ce cas.

Si l'on s'intéresse aux facteurs de translations : en fréquence pour  $a_\Phi$ , on a cette fois une décroissance avec la fraction volumique sur deux décades uniquement; et en module pour  $b_\Phi$ , on observe une diminution très bruitée sur une décade.

Pour essayer de comprendre cette difficulté de renormalisation, on peut s'intéresser aux variations des préfacteurs de la courbe maitresse théorique appliquée à  $G'$  et à  $G''$ .

Pour les basses fréquences notamment, où l'on retrouve bien la loi de puissance en  $\alpha_1$  en module de stockage et en module de perte sur tous les échantillons, on s'attend à avoir

$$\begin{cases} C' = \frac{b'_\Phi V_1}{a'_\Phi \alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 \\ C'' = \frac{b''_\Phi V_1}{a''_\Phi \alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 \end{cases}$$

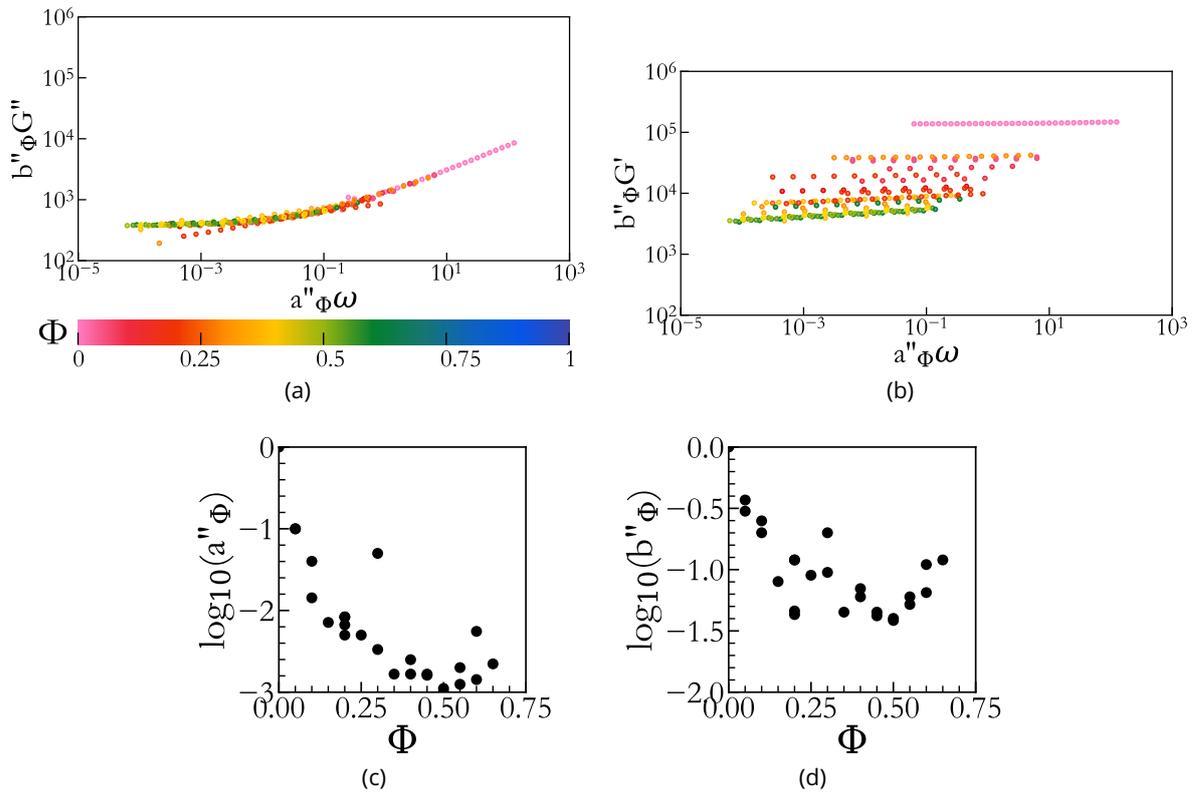


Figure 4.30 - (a) Superposition des modules de perte  $G''$  des émulsions solides à toutes les fractions volumiques en opérant un décalage en fréquence  $a''_{\Phi}$  et un décalage en module  $b''_{\Phi}$ . (b) Tracé des modules de stockage  $G'$  à toutes les fractions volumiques en utilisant les facteurs de décalage trouvés pour les modules de perte  $G''$ . (c) Logarithme décimal du facteur de décalage en fréquence  $a''_{\Phi}$ . (d) Logarithme décimal du facteur de décalage en module de stockage  $b''_{\Phi}$ .

Où  $C'$  et  $C''$  correspondent à l'asymptote de la courbe maîtresse aux basses fréquences estimée dans les deux cas d'ajustement réalisés. Autrement dit, avec  $C' \propto C''$ , on a :

$$\frac{a'_{\Phi} \alpha_1}{b'_{\Phi} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1} \propto \frac{a''_{\Phi} \alpha_1}{b''_{\Phi} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1} \quad (4.6)$$

Lorsque l'on essaye de tracer la relation de proportionnalité de l'équation 4.6 comme on peut le voir sur la figure 4.31, il semblerait que l'on ait deux relations de proportionnalité distinctes, bien que bruitées : une pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.4$ , et une pour les fractions  $\Phi \geq 0.4$ .

Pour conclure, les deux comportements asymptotiques mis en évidence par les deux lois de comportement fractionnaires avec des exposants  $\alpha_0$  et  $\alpha_2$  ne sont pas si triviaux à retrouver. En effet, l'allure de la courbe maîtresse proposée à l'équation 4.6 peut être retrouvée pour  $G'$  ou  $G''$  indépendamment l'un de l'autre, mais pas pour les deux à la fois. Les valeurs obtenues pour les décalages  $a_{\Phi}$  et  $b_{\Phi}$  sont également difficilement interprétables.

Pour aller plus loin dans ce type d'analyse, il faudrait sûrement élargir la gamme expérimentale de fréquences afin de s'assurer qu'un des deux comportements asymptotiques remarqués ne corresponde pas uniquement à un comportement transitoire, pour lequel on ne verrait pas la signature asymptotique finale.

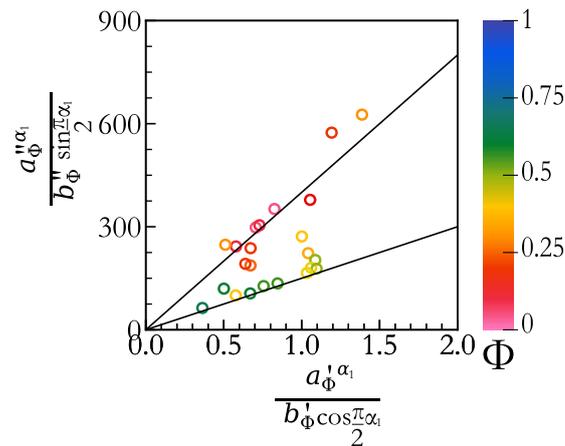


Figure 4.31 – Relation de proportionnalité entre les facteurs de translation de l'équation 4.6. Les droites ont pour équations  $y = 400x$  et  $y = 150x$ .

#### 4.4.4 Inclusions gelées : modèles de Palierne et de Ghosh

On peut répéter les ajustements sur les émulsions solides à froid ( $T = -10\text{ °C}$ ) pour observer l'influence des gouttes solidifiées, et comparer à des systèmes modèles d'inclusions rigides.

Tout comme dans le cas des inclusions liquides, on peut comparer les modules des émulsions à froid à un modèle de Palierne, en prenant le PEG600 gelé pour la phase dispersée. On retrouve les valeurs des variables d'ajustements du modèle de Palierne en fonction de la fréquence et de la fraction volumique sur la figure 4.32. On peut noter qu'avec le PEG600 gelé comme phase dispersée, le modèle ne dépend que très légèrement du nombre élastocapillaire, avec une variation d'au plus un facteur 2 entre deux modules de nombres élastocapillaires  $Ca_{E1} = 10^{-3}$  et  $10^3$  à une fraction volumique  $\Phi = 0.5$ . Cette variation est faible en comparaison à l'ordre de grandeur de différence entre les modèles à  $Ca_{E1} = 10^2$  et  $10^{-1}$  représentés sur la figure 4.20. Le modèle avec le PEG600 gelé donne également des modules théoriques toujours supérieurs aux modules de la phase continue.

On obtient à nouveau une bonne superposition du modèle de Palierne avec les modules de perte, pour les fractions volumiques inférieures à  $\Phi = 0.5$ , mais le modèle, prédisant une augmentation du module élastique, surestime les modules de stockage qui, expérimentalement, semblent constants jusqu'à  $\Phi \approx 0.4$ . Les modules de stockage de l'émulsion à froid sont cependant correctement représentés par le modèle de Ghosh *et al.* normalement établi pour une phase dispersée liquide [175]. On a vu à la section précédente que le module était effectivement inférieur au cas du modèle de Palierne, du fait de l'interface liquide-solide. On peut donc supposer que les gouttelettes pour les basses fractions volumiques ne sont pas entièrement cristallisées.

#### 4.4.5 Inclusions gelées : expériences et comparaison au modèle de Krieger-Dougherty

Pour vérifier que les gouttes sont bien cristallisées (ou non), on peut réaliser des suspensions rigides de billes de silice de rayon moyen  $\langle R \rangle = 9 - 13\ \mu\text{m}$  dans la même phase continue que les émulsions solides précédentes, à savoir le mélange de Sylgard en proportion  $\varepsilon = 0.2$  de Sylgard 184.

Sur la figure 4.33, on compare les modules  $G'$  et  $G''$ , relevés à une fréquence angulaire  $\omega = 2\pi\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , de l'émulsion à froid et de la suspension, ainsi que le modèle de Krieger et Dougherty (KD) [140, 141], qui est censé représenter le comportement d'inclusions rigides dispersées dans un liquide visco-

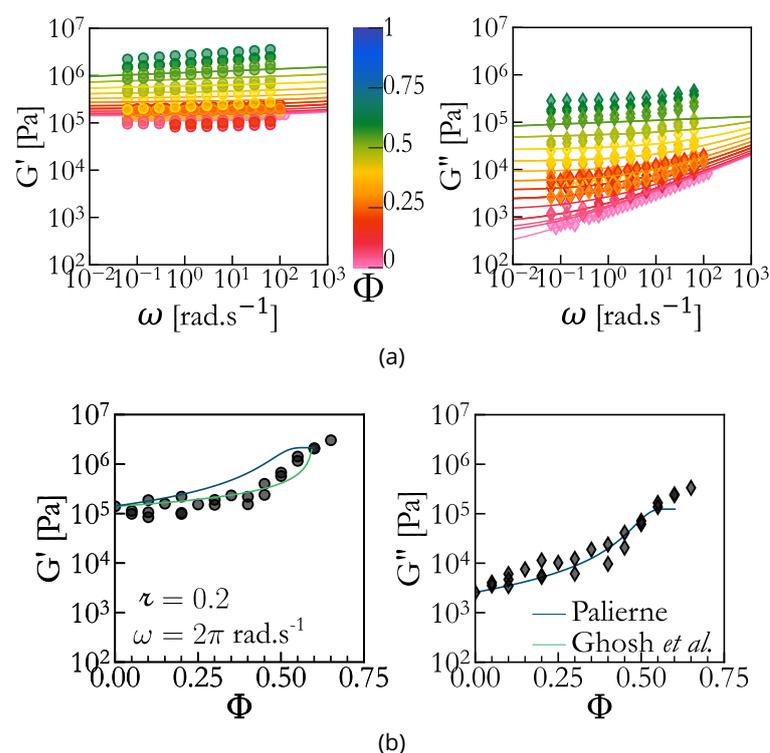


Figure 4.32 – (a) Ajustement des modules de stockage et de perte des émulsions solides à froid ( $T = -10^\circ\text{C}$ ) par un modèle de Palierne corrigé [152-154]. On a un ajustement correct (bien qu'un peu élevé en module de stockage) en fonction de la fréquence pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.4$ , puis le modèle atteint une valeur de saturation. (b) Ajustement sur l'évolution des modules en fonction de la fraction volumique d'un modèle de Palierne, où on a pris le PEG600 gelé pour la phase dispersée, qui est un solide rigide. Le résultat de l'ajustement est presque indépendant du nombre élastocapillaire. Ajustement sur le module de stockage du modèle de Ghosh *et al.* pour le cas limite  $C_{aE1} = 0$ .

élastique ou non.

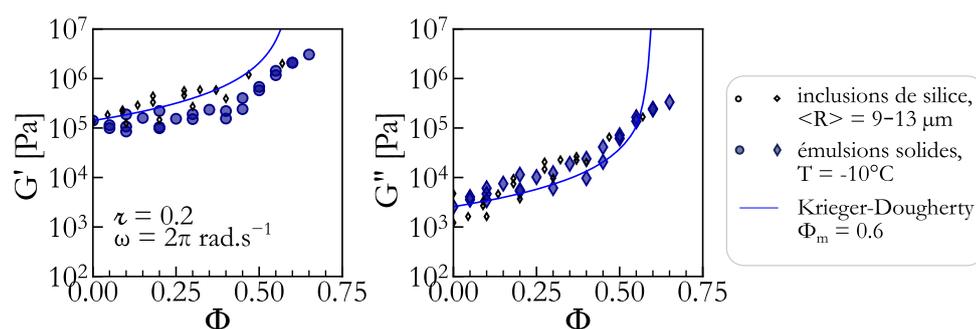


Figure 4.33 – Évolution des modules de stockage et de perte des émulsions solides à froid ( $T = -10^\circ\text{C}$ ), relevés à une fréquence angulaire  $\omega = 2\pi$  rad.s $^{-1}$ . On compare cette évolution à celle un système d'inclusions solides "modèle", de billes de silice de rayon  $R \in [9; 13] \mu\text{m}$  dans la même phase continue de proportion de Sylgard 184  $\tau = 0.2$ . Les valeurs sont également comparées au modèle théorique de Krieger et Dougherty [140, 141].

En module de perte, les données de l'émulsion, de la suspension rigide, et du modèle de Krieger et Dougherty sont plutôt bien superposées, jusqu'à des fractions volumiques  $\Phi \approx 0.4$ . Le paramètre d'ajustement du modèle de Krieger et Dougherty est la compacité maximale, évaluée à  $\Phi_m = 0.6$ .

En module de stockage, cependant, si le système modèle de billes de silice est bien ajusté sur le modèle de Krieger et Dougherty, les valeurs restent également au moins deux fois plus élevées que

les modules de l'émulsion à froid pour des fractions volumiques inférieures à  $\Phi \approx 0.4$ .

On a donc ici la confirmation que les gouttelettes, dans les émulsions aux basses fractions volumiques, ne sont pas entièrement cristallisées malgré l'attente de deux jours à  $T = -10\text{ °C}$ , et conservent probablement un caractère liquide au moins à proximité de l'interface avec la phase continue.

#### 4.4.6 Inclusions gelées : Kelvin-Voigt fractionnaire

Tout comme dans le cas des inclusions liquides, les courbes de rhéologie en fréquence présentent des inflexions (et des lois de puissance locales) pouvant être ajustées par des modèles de rhéologie fractionnaire. En ajustant les données par le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1 dont les résultats sont sur la figure 4.34, on remarque, comme on l'a noté à la sous-section précédente, que les émulsions à froid ont exactement le même comportement qu'à chaud pour les fractions volumiques inférieures à  $\Phi = 0.4$ .

On s'attend à ce que les gouttes dans l'émulsion soient gelées, mais aux fractions volumiques  $\Phi \leq 0.3$  (zones oranges), les valeurs d'ajustement sont les mêmes qu'à chaud. On peut remarquer qu'à hautes fractions volumiques, même si l'exposant fractionnaire de la branche "PDMS" ne change pas, le préfacteur semble augmenter avec la fraction volumique.

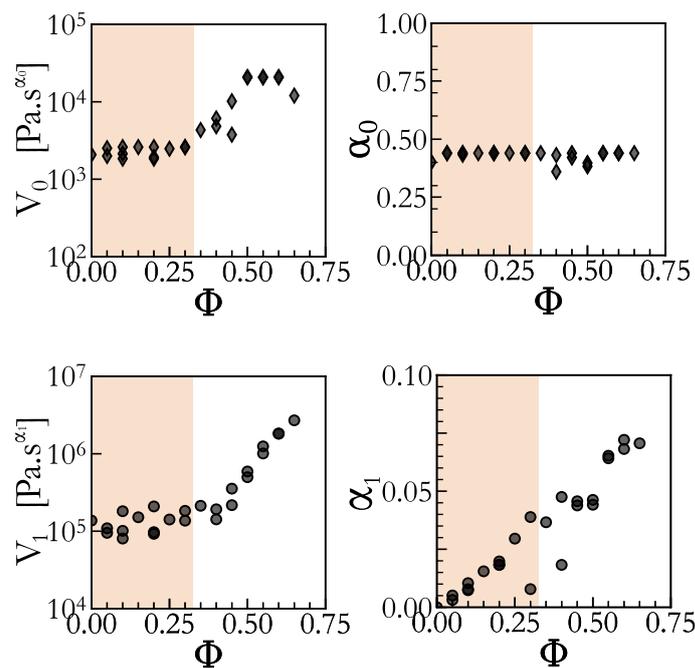


Figure 4.34 – Valeurs des variables d'ajustement pour le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire KVF-1 représenté sur la figure 4.23, à toutes les fractions volumiques pour les émulsions solides à une température de  $-10\text{ °C}$ . On peut remarquer un changement de comportement autour de  $\Phi \approx 0.3$  uniquement pour les préfacteurs  $V_0$  et  $V_1$ . Les valeurs des paramètres d'ajustement sont dans le tableau D.3 en annexe.

À haute fraction volumique ( $\Phi \geq 0.4$ ), les préfacteurs des branches PDMS et des inclusions augmentent d'environ une décade, et l'exposant associé aux inclusions augmente au lieu d'atteindre un plateau comme on a pu l'observer pour les inclusions liquides (figure 4.24). On a donc à la fois une augmentation des valeurs de plateau, mais aussi de la dissipation causée par les inclusions. De plus, comme le préfacteur  $V_0$  associé à la phase continue augmente pour ces valeurs de  $\Phi$ , ajuster les données expérimentales par le modèle KVF-2, inspiré des lois de mélanges n'apporterait pas grand-

chose vis-à-vis d'une interprétation cohérente des résultats. Pour les basses fractions volumiques ( $\Phi \leq 0.4$ ), comme le comportement ne change pas par rapport aux émulsions à température ambiante, on peut s'appuyer à nouveau sur le fait que les gouttes ne sont pas cristallisées. Les gouttes, malgré la température inférieure à la température de fusion du PEG, conservent la réponse rhéologique d'un liquide.

### 4.5 Conclusion

On a pu montrer premièrement que dans le cas d'une émulsion solide, même si la phase continue est considérée comme purement élastique, son module de stockage est à prendre en compte dans la description du comportement viscoélastique. En effet, on a pu systématiquement retrouver l'asymptote en loi de puissance d'exposant 0.4 du mélange de PDMS dans le module de perte des émulsions aux hautes fréquences angulaires.

Le comportement dissipatif des émulsions solides n'est par ailleurs pas instinctif : l'influence des gouttelettes est visible sur le module de perte à basses fréquences angulaires, c'est-à-dire pour les sollicitations sur les temps longs, alors que le matériau est un solide viscoélastique. Cette contribution des gouttelettes apparaît par ailleurs comme une loi de puissance d'exposant très faible, alors que l'on s'attendrait plutôt à une évolution linéaire. La contribution des gouttelettes révèle donc le rôle important du nombre élastocapillaire, qui apporte une contribution plutôt élastique, que l'on retrouve aussi sur le module de stockage des émulsions.

Si de prime abord les variations des modules de stockage et de perte des émulsions avec la fraction volumique semblent complètement décorrélées, on a également pu voir que l'on peut établir des courbes maîtresses respectivement en module de stockage et en module de perte avec une corrélation entre les facteurs de translation respectifs en fonction de la fraction volumique, sans pour autant pouvoir établir une unique courbe maîtresse.

Enfin, on a pu montrer que la littérature, si elle modélise plutôt bien les comportements en module de stockage des émulsions solides, ne permet pas de décrire le module de perte lorsque les gouttes sont liquides : au contraire, c'est la littérature pour les inclusions solides qui décrit correctement la dissipation des gouttes liquides.

On s'est restreint à étudier la rhéologie linéaire pour les émulsions solides, en choisissant une phase dispersée newtonienne, mais on pourrait s'intéresser à la réponse élastique et dissipative d'une émulsion solide avec une phase dispersée non newtonienne, ou hors du domaine linéaire. Est-il par exemple possible de diminuer le module de perte dans la zone fréquentielle de réponse du PDMS en utilisant des solutions de polymères rhéofluidifiantes comme le polyacrylamide dans de l'eau [182], ou au contraire de les rigidifier sélectivement sous les bonnes contraintes, en utilisant par exemple des cristaux liquides polymères, ou des suspensions à transition de *jamming* [183, 184]?



## **Troisième partie**

# **Adhésion des émulsions solides**



---

## Introduction de la partie 3

Au toucher, les échantillons d'émulsions solides semblent légèrement collants : ils adhèrent au doigt pendant quelques secondes. Dans la continuité de l'étude réalisée précédemment au sein de l'équipe sur des systèmes similaires [35, 47, 48], on va étudier l'adhésion de nos systèmes, afin de voir si l'insertion de dissipations dans la matrice solide influence l'adhésion, et quels sont les paramètres qui la contrôlent le cas échéant.

On va commencer par redéfinir quelques grands concepts en traction uniaxiale et en adhésion, afin de comprendre comment la viscoélasticité des matériaux peut influencer les interactions interfaciales. On va également définir les principales expériences qui peuvent être faites sur nos échantillons dans le chapitre 5.

Dans le chapitre 6, on va réaliser différentes expériences de compression-traction sur nos échantillons, afin de déterminer quels paramètres sont importants dans l'adhésion des émulsions solides, entre la fraction volumique et le rayon de gouttes. Pour déterminer l'influence de la viscoélasticité, et notamment de l'insertion de dissipations grâce à la phase dispersée, on va faire les expériences en variant à la fois la vitesse et la température. Ces expériences, en faible nombre par manque de temps, offrent des résultats préliminaires qui permettront de choisir sur quel paramètre se focaliser pour étudier plus en détail les propriétés d'adhésion des émulsions solides à l'avenir.



---

## Chapitre 5

# Éléments de théorie des tests d'adhésion

Au chapitre 1, pour décrire la dispersion en gouttelettes dans une émulsion, nous avons déjà évoqué la tension interfaciale, liée au coût en énergie pour la création de surface entre deux matériaux. Nous allons ici revenir sur sa définition, dans le cadre cette fois de l'adhésion des matériaux, et voir comment l'action conjointe de la tension interfaciale et de la rhéologie des matériaux jouent dans leurs propriétés adhésives.

### 5.1 Travail thermodynamique d'adhésion

Lorsque l'on met en contact deux surfaces, on paye un coût en énergie surfacique  $W = \partial U / \partial A$  appelé travail cohésif si les deux surfaces sont du même matériau (noté alors  $W_{AA}$  pour un matériau  $A$ ), ou travail adhésif si elles sont de matériaux différents ( $W_{AB}$ ). La séparation de surfaces du même matériau revient donc à diviser par deux le coût en énergie surfacique, on peut ainsi relier la tension surfacique dans le vide  $\sigma_A$  à ce travail :

$$\sigma_A = \frac{1}{2} W_{AA}$$

Le travail surfacique pour mettre en contact deux surfaces de matériaux différents, représentés sur la figure 5.1 est donc  $(W_{AA} + W_{BB})/2$  et pour séparer ces surfaces  $W_{AB}$  [185], d'où la tension interfaciale :

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \underbrace{\sigma_A + \sigma_B}_{\text{Énergie surfacique finale : interfaces séparées}} - \underbrace{\sigma_{AB}}_{\text{Énergie surfacique initiale}} \\ \Rightarrow \sigma_{AB} &= \frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} - W_{AB} \end{aligned} \quad (5.1)$$

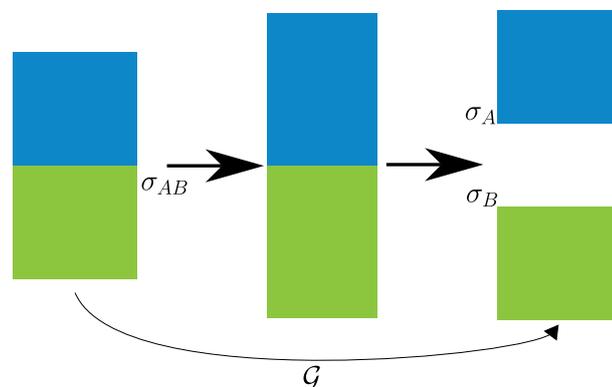


Figure 5.1 – Schéma de la séparation de deux surfaces, de coût énergétique  $\mathcal{G} = W_{AB}$ .

C'est l'équation de Dupré, valable aussi bien pour les liquides que pour les solides.

## 5.2 LFEM - Mécanique de fracture élastique et linéaire

Dans les solides purement élastiques, lorsque l'on crée une fissure dans le matériau, on compare le travail mécanique  $U_W$  à la résistance élastique du matériau  $U_{El}$ . Le coût en énergie surfacique associé à la création de surface, appelé taux de restitution de l'énergie, est

$$\mathcal{G} = \frac{\partial U_W}{\partial A} - \frac{\partial U_{El}}{\partial A}$$

Lorsque le taux de restitution de l'énergie est égal au travail interfacial  $W_{AA}$ , la condition de Griffith pour la croissance d'une fissure est remplie [186, 187] :

$$\mathcal{G}_c = W_{AA} = 2\sigma_A$$

En se tenant à l'analyse en ordres de grandeurs, on a une condition similaire pour décoller deux surfaces différentes [188], en remplaçant le travail  $W_{AA}$  par  $W_{AB}$  tel que défini par Dupré (équation 5.1) :

$$\mathcal{G}_c = W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (5.2)$$

Dans le cas d'un solide élastique idéal, sans aucune dissipation, l'énergie est intégralement conservée, et l'adhésion est donc réversible. L'élasticité à proximité de la fissure ou du décollement va même en fait mener à la séparation des surfaces [188-190].

## 5.3 Dissipations volumiques : adhésion viscoélastique

### 5.3.1 Lien entre rhéologie et adhésion des matériaux viscoélastiques

Dans les matériaux viscoélastiques, le taux de restitution de l'énergie mesuré expérimentalement  $\mathcal{G}_c$  est supérieur au travail d'adhésion de Dupré  $W$ , et dépend également de l'histoire du matériau, de la température, du taux de cisaillement, etc [191-197]. Comme l'énergie surfacique à fournir pour séparer les surfaces est plus élevée que le travail d'adhésion, on comprend facilement qu'une partie de l'énergie mécanique fournie pour séparer les surfaces est perdue en dissipations.

Les principaux matériaux étudiés pour modéliser l'adhésion des solides viscoélastiques sont des adhésifs sensibles à la pression (PSA, *Pressure Sensitive Adhesive*), qui sont des polymères faiblement réticulés, dont les dissipations sont contrôlées afin d'avoir un matériau adhésif. Les PSA sont étudiés depuis les années 60, avec les travaux fondateurs de Kaelble, qui a montré que pour les matériaux viscoélastiques, la rhéologie jouait un rôle plus important dans l'adhésion que les énergies de surface [195]. La dissipation d'énergie dépend en effet à la fois de la vitesse des expériences et de la température. Plusieurs auteurs ont pu montrer que les expériences à différentes vitesses se superposaient en une courbe maîtresse avec une translation temps-température suivant la loi de Williams, Landel et Ferry [96] pour des températures supérieures à la transition vitreuse [92, 195, 196, 198, 199]. Par ailleurs, les observations expérimentales montrent que les PSA présentent de la cavitation à l'interface avec le substrat lorsqu'on les décolle, ce qui conduit à la création de longues fibrilles entre l'adhésif et le substrat. Un exemple de renormalisation avec la température et une photographie de fibrilles sont représentés sur la figure 5.2.

Cette renormalisation peut amener à penser que la viscoélasticité aux petites déformations contrôle l'adhésion des solides viscoélastiques, et on trouve en effet des travaux traitant la dissipation au sein du matériau comme une perturbation viscoélastique à la théorie des solides purement élastiques

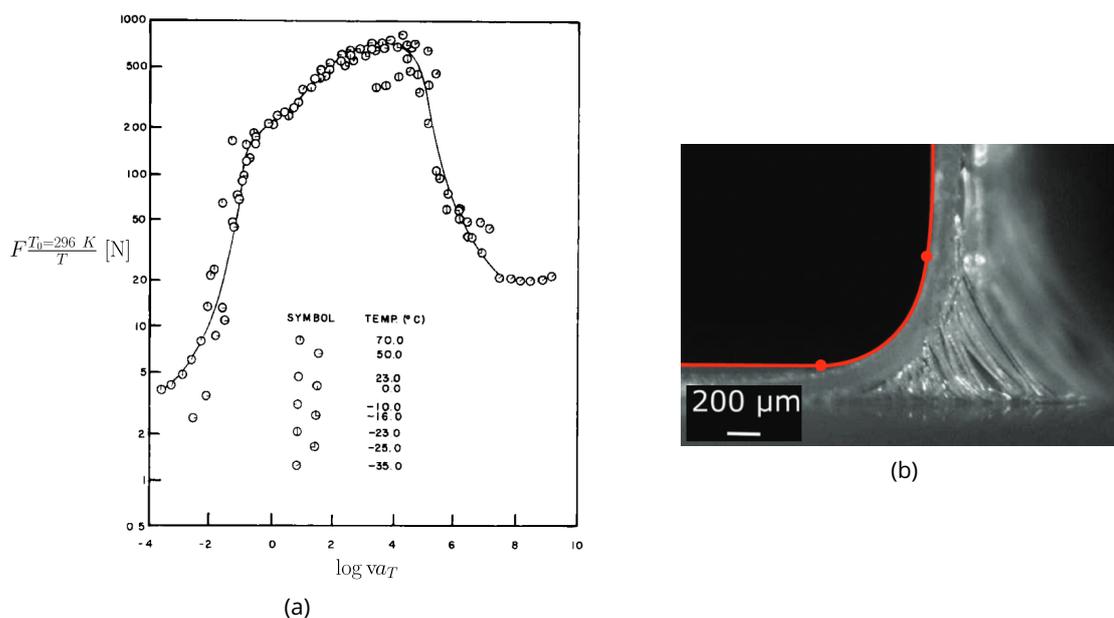


Figure 5.2 – (a) Superposition temps-température pour la force adhésive du Nylon 6, en fonction de la vitesse de traction. Extrait de [195]. (b) Zone de décollement en pelage pour un PSA, les fibrilles sont bien visibles à droite de l'image. Extrait de [200].

[201, 202]. Dans cette analyse, les dissipations ont lieu dans la proximité de la pointe de fissure entre les deux surfaces, dans une zone où le taux de déformation correspond au temps de relaxation viscoélastique du matériau. Cette approche ne permet cependant pas d'expliquer les dépendances de la géométrie des expériences, et ne prend pas en compte la grande déformation des fibrilles à l'interface.

Pour prendre en compte l'impact de la fibrillation, une seconde approche, développée par Villey *et al.* dans de récents articles [203, 204], se base sur le modèle de Kaelble, qui considère une transmission de la contrainte de pelage au sein de toute l'épaisseur d'adhésif, et pas juste à l'interface. Cette contrainte dépend alors du module de Young  $E$  et du module de cisaillement  $G$  de l'adhésif [191-195]. Cette approche, traitant l'épaisseur d'adhésif viscoélastique comme une liaison entre le substrat et le film solide flexible, explique les dissipations mesurées en séparant deux interfaces par l'élasticité non linéaire du matériau plutôt que par la viscoélasticité à faible déformation. On comprend ainsi à la fois la dépendance en taux de déformation et l'influence des fibrilles à l'interface sur l'adhésion des solides viscoélastiques. Les dissipations sont d'ordre purement élastique, dues à la séparation des fibrilles indépendantes de la surface, ce qui amène à l'hystérèse en énergie mécanique observée.

Le modèle de Villey *et al.* prévoit que deux matériaux de même rhéologie linéaire peuvent présenter des énergies d'adhésion différentes tant que leurs comportements aux grandes déformations varient. La rhéologie linéaire ne parvient pas à expliquer les phénomènes d'adhésion pour les solides viscoélastiques. Cependant, la texturation des matériaux a un effet extrêmement important, c'est l'effet bien connu des pattes de geckos, qui est utilisé dans nombreuses applications d'adhésifs puissants que l'on peut retrouver détaillés dans la revue de Li *et al.* [205]. En effet, la progression de la fissure est momentanément arrêtée à la rencontre de discontinuités du substrat. Majumder *et al.* ont ainsi montré que l'énergie d'adhésion d'une surface de PDMS dans laquelle des sillons ont été tracés est jusqu'à douze fois plus élevée que pour une surface de PDMS lisse, et trente fois plus élevée si les sillons sont remplis de liquide [206].

On peut se demander si, similairement, une texturation du matériau dans le volume pourrait amener à introduire des dissipations supplémentaires, en plus du comportement élastique à grande déformation du matériau, et modifier l'énergie d'adhésion, d'où l'étude des émulsions solides en adhésion.

### 5.3.2 Tests de caractérisation de l'adhésion

Il existe de nombreux tests pour mesurer l'énergie d'adhésion. On va s'intéresser à deux grandes familles de méthodes expérimentales en particulier. La première méthode regroupe les expériences de pelages, représenté sur la figure 5.3, qui consiste à tirer avec un angle et une vitesse donnés sur l'extrémité d'un film flexible sur lequel est adsorbé l'adhésif, collé contre un substrat rigide. C'est un test qui mesure l'énergie d'adhésion en état stationnaire de propagation.

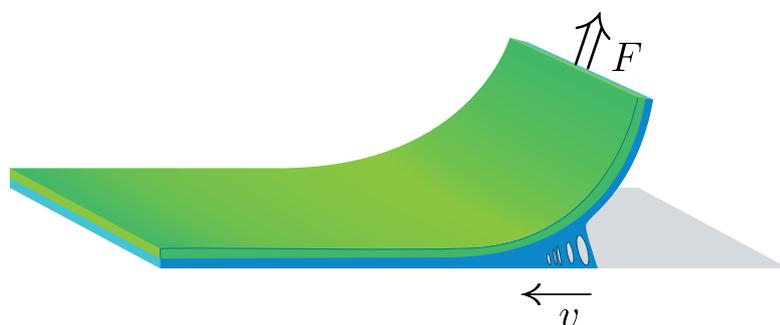


Figure 5.3 – Schéma d'une expérience de pelage. On relève la force  $F$  avec laquelle on tire sur un film rigide (en vert) collé avec un adhésif viscoélastique (en bleu) sur un substrat, à une vitesse  $v$ .

La deuxième grande famille regroupe les tests avec des sondes, où l'on approche un indenteur de la surface adhésive plane avec un cycle de compression-traction. La séparation des interfaces en traction est dans cette expérience un état transitoire.

Les deux tests ont des géométries et des mises en œuvre très différentes, mais Pandey *et al.* ont montré en 2020 qu'ils donnaient des résultats équivalents en énergie d'adhésion, contrainte maximale et déformation à la rupture, avec des énergies d'adhésion mesurées en pelage légèrement supérieures [200].

Comme ils sont plus faciles à mettre en œuvre pour nos échantillons d'émulsions solides, on va uniquement s'intéresser aux tests de sondage dans cette sous-section, à savoir le test de *probe-tack* ou plan-plan, et le test JKR.

#### 5.3.2.1 Expérience en plan-plan, *probe-tack*

**Éléments de théorie** Les tests de pégosité ou *tack* consistent à approcher une sonde plane d'un échantillon plan, les comprimer, puis écarter la sonde. Au cours de la phase de compression, la force diminue, puis en traction, elle augmente jusqu'à devenir positive lorsque l'échantillon colle à la sonde et est étiré. Elle passe par un maximum et redescend lorsque le contact est rompu, comme représenté sur la figure 5.4.

La courbe de contrainte-déformation  $\mathcal{S} - \varepsilon$  lors de la compression donne directement le module de Young du matériau. En traction, si le contact est total entre l'échantillon et la sonde, l'intégration de la contrainte en fonction de l'entrefer  $d$  sur la partie positive de la courbe de force donne le taux de restitution d'énergie  $\mathcal{Q} = \Gamma_{\text{apparent}}(v, T)$ , c'est-à-dire l'énergie surfacique d'adhésion [198, 207]. Historiquement, la contrainte maximale était relevée pour caractériser l'adhésion, mais pour les maté-

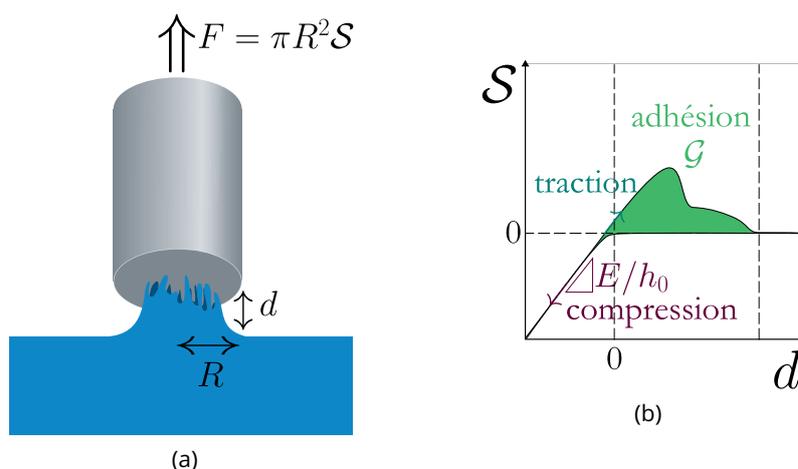


Figure 5.4 - (a) Schéma d'une expérience de *probe-tack* : on approche une sonde cylindrique de rayon  $R$  d'un échantillon (en bleu), et on relève la force  $F$  sur la sonde en fonction de l'entrefer  $d$ . Pour des échantillons très souples, lors du décollement, il se crée des fibrilles à l'interface. (b) Courbe typique contrainte-déplacement en *probe-tack*. La pente lors de la compression donne le module de Young  $E$  du matériau, et l'aire sous la courbe à l'étape d'adhésion est égale au taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}(v, T)$ .

riaux très souples, la fibrillation rapide rend cette mesure difficile, d'où le calcul de l'énergie d'adhésion. En effet, dans chaque fibrille individuelle, la contrainte est de l'ordre de la contrainte maximale avant rupture, mais intégrée sur l'ensemble des fibrilles recouvrant la surface, la contrainte macroscopique apparaît beaucoup plus faible [208]. Il apparaît donc dans les matériaux qui fibrillent un point d'inflexion lors de la diminution du pic d'adhésion.

**Montage expérimental** En configuration plan-plan, la surface de contact pour nos échantillons est un plan en verre, sur un support trois-pieds de hauteur réglable. Les échantillons sont descendus à moins de 1 mm du support afin de pouvoir régler l'alignement avec précision, puis on cherche le contact afin d'initialiser la mesure de force et d'entrefer. Les expériences sont réalisées en comprimant les échantillons sur la surface de verre de 500  $\mu\text{m}$ , soit une déformation maximale de 5 %, avec une vitesse constante de 0.6  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit  $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Après une attente d'une minute pour permettre une éventuelle relaxation, les échantillons sont étirés avec une vitesse de traction variant entre 0.01  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et 500  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , soient respectivement  $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une position 4 mm au-dessus du support.

Pour les expériences en fonction de la vitesse, un même échantillon est utilisé pour plusieurs cycles de compression-traction avec différentes vitesses de traction. Pour les expériences en fonction de la température, les échantillons sont conservés dans un congélateur à  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  avant l'expérience, et de nombreux cycles à la même vitesse sont répétés jusqu'à ce que l'échantillon ait atteint la température ambiante. Pour certains cycles, la température est évaluée avec précision à l'aide d'une caméra thermique, et pour les autres, on estime l'équilibrage en température avec la durée de l'expérience, en sachant qu'un modèle simple en éléments finis donne une vingtaine de minutes pour qu'un bloc de PDMS de la taille de nos échantillons arrive à température ambiante à partir d'un refroidissement à  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dans le cas de nos échantillons, comme le silicone a un comportement majoritairement élastique, on ne s'attend pas à observer de fibrillation. On observera donc uniquement la première partie de la courbe contrainte-déplacement en adhésion, avec une décroissance continue du pic.

### 5.3.2.2 Sonde sphérique : méthode de Johnson, Kendall et Roberts

**Éléments de théorie** La méthode plan-plan offre une analyse simple de l'adhésion, mais les résultats dépendent fortement du contrôle de l'alignement entre la surface de l'échantillon et la surface de la sonde. Pour se débarrasser de cette contrainte expérimentale, on peut préférer utiliser une sonde sphérique.

Le contact sphérique pour des matériaux solides purement élastiques a été décrit par Hertz au 19<sup>e</sup> siècle [209, 210]. Lorsque l'on met en contact une sphère de rayon  $R$ , de module de Young  $E_1$  et de module de Poisson  $\nu_1$  avec un plan de module de Young  $E_2$  et de module de Poisson  $\nu_2$ , et que l'on applique une pression, la sphère s'enfonce dans le plan d'une indentation  $d$ , et la surface de contact augmente par rapport au contact ponctuel, sans force normale supplémentaire, d'un rayon  $a$ , comme représenté sur le schéma figure 5.5.

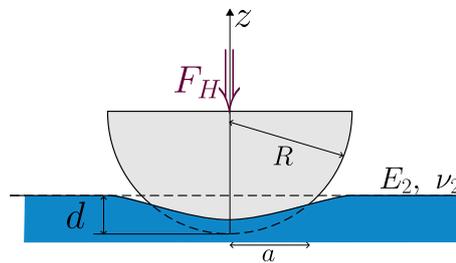


Figure 5.5 – Schéma du contact sphère-plan lors d'une expérience d'adhésion en JKR.

Dans la limite des petites déformations ( $d \ll R$ ), et sans frottement ni adhésion à l'interface, le rayon du contact est

$$a = \sqrt{Rd} \quad (5.3)$$

et la force appliquée est

$$F_H = \frac{4}{3\pi} E_{\text{eq}}^* d^{3/2} R^{1/2} = \frac{K}{\pi R} a^3 \quad (5.4)$$

où  $E_{\text{eq}}^*$  est le module élastique équivalent, tel que

$$\frac{1}{E_{\text{eq}}^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \underset{E_1 \gg E_2}{\approx} \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

et  $K = 4E_{\text{eq}}^*/3$ . Le calcul complet est développé en annexe E.

Expérimentalement, il a cependant été constaté que pour des faibles forces normales, la taille du contact  $a$  est plus élevée que ce que prévoit le modèle de Hertz. Autrement dit, la force mesurée  $F_{\text{JKR}}$  pour atteindre une aire de contact  $\pi a^2$  est inférieure à la force estimée par Hertz  $F_{\text{JKR}} < F_H$ . Le contact est donc adhésif. Johnson, Kendall et Roberts ont décrit le comportement attractif dans une expérience sphère-plan avec de l'adhésion entre les matériaux [211], en utilisant l'extensivité de l'énergie mécanique. Pour estimer l'énergie d'adhésion, le trajet force-indentation est divisé en deux parcours : une première étape purement élastique de compression selon le modèle de Hertz où la force augmente jusqu'à  $F_H$  et le contact jusqu'à  $a$  avec une indentation  $d_1$ , puis une seconde étape de décompression durant laquelle le rayon de contact est constant et les interactions de surface sont prises en compte, alors que l'indentation diminue de  $d_1$  à  $d_2$ , ce qui amène à une diminution du chargement de  $F_H$  à  $F_2$ . L'évolution de la force en fonction du rayon de contact et de l'indentation est représentée sur la figure 5.6.

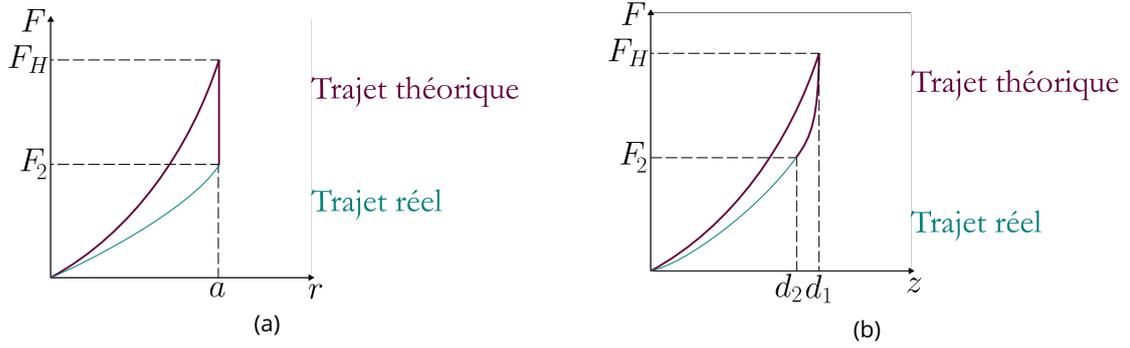


Figure 5.6 – (a) Évolution de la force en fonction de la taille du contact selon la théorie JKR. (b) Évolution de la force en fonction de l'indentation.  $F_H$  est la force calculée pour le contact de Hertz.

Pour exprimer la force mesurée expérimentalement  $F_2$ , il faut faire un bilan d'énergie. L'énergie totale du système à la compression  $U_C$  s'écrit comme la somme de l'énergie élastique au contact  $U_E$ , de l'énergie potentielle  $U_P$ , et de l'énergie d'adhésion de l'interface  $U_S$ .

$$U_C = U_E + U_P + U_S \quad (5.5)$$

Pour la première étape de compression selon le modèle de Hertz, l'énergie élastique emmagasinée par l'échantillon est

$$\begin{aligned} U_H &= \int_0^{d_1} F_H(z) dz = \frac{K}{\pi} R^{1/2} \left[ \frac{2}{5} z^{5/2} \right]_0^{d_1} \\ &= \frac{2\pi^{2/3}}{5} \frac{F_H^{5/3}}{K^{2/3} R^{1/3}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Pour la deuxième étape de décompression, ce sont uniquement les forces adhésives à l'interface qui jouent sur le contact, on a donc

$$F_{H \rightarrow 2} = \pi a^2 p_0 = \frac{3aKd_{1 \rightarrow 2}}{2\pi}$$

où  $p_0$  est la pression à l'interface, dont le calcul de la valeur est détaillé en annexe E.

L'indentation après décompression est donc

$$d_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{3} \frac{F_{H \rightarrow 2}}{Ka}$$

et donc l'énergie élastique liée à la décompression est

$$\begin{aligned} U_2 &= \int_{F_H}^{F_2} d_{1 \rightarrow 2} dF = \frac{2\pi}{3Ka} \int_{F_H}^{F_2} F_{H \rightarrow 2} dF = \frac{\pi}{3Ka} (F_2^2 - F_H^2) \\ &= \frac{\pi^{2/3}}{3} \frac{F_2^2 - F_H^2}{K^{2/3} R^{1/3} F_H^{1/3}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

L'énergie élastique durant la phase de compression est donc

$$\begin{aligned} U_E &= U_H + U_2 = \frac{\pi^{2/3}}{K^{2/3} R^{1/3} F_H^{1/3}} \left( F_H^2 \left( \frac{2}{5} - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{3} F_2^2 \right) \\ &= \frac{\pi^{2/3}}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{1}{15} F_H^{5/3} + \frac{1}{3} F_2^2 F_H^{-1/3} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

L'énergie potentielle  $U_P$  issue du chargement  $F_H$  est par définition

$$\begin{aligned} U_P &= -F_2 d_2 = -F_2 \left( \frac{2\pi}{3} \frac{F_2}{Ka} \right) = -F_2 \left( d_1 - \frac{2\pi}{3} \frac{F_H \rightarrow 2}{Ka} \right) = -F_2 \left( d_1 - \frac{2\pi}{3} \frac{F_H - F_2}{Ka} \right) \\ &= -F_2 \left( \frac{\pi^{2/3} F_H^{2/3}}{K^{2/3} R^{1/3}} - \frac{2\pi^{2/3}}{3} \left( \frac{K}{RF_H} \right)^{1/3} \frac{F_H - F_2}{K} \right) \\ &= -\pi^{2/3} \frac{F_2}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{1}{3} F_H^{2/3} + \frac{2}{3} F_2 F_H^{-1/3} \right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

L'énergie de création d'interface est

$$U_S = -W\pi a^2 = -W\pi \left( \frac{\pi F_H R}{K} \right)^{2/3} \quad (5.10)$$

D'où finalement, l'énergie totale du système en compression :

$$U_T = \frac{\pi^{2/3}}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{1}{15} F_H^{5/3} + \frac{1}{3} F_2^2 F_H^{-1/3} \right) - \pi^{2/3} \frac{F_2}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{1}{3} F_H^{2/3} + \frac{2}{3} F_2 F_H^{-1/3} \right) - W\pi \left( \frac{\pi F_H R}{K} \right)^{2/3} \quad (5.11)$$

Le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque l'énergie n'évolue plus avec le contact, autrement dit lorsque

$$\frac{dU_T}{da} = 0$$

Cette condition est équivalente à

$$\begin{aligned} \frac{dU_T}{dF_H} &= 0 \quad (5.12) \\ &= \frac{\pi^{2/3}}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{1}{9} F_H^{2/3} - \frac{1}{9} F_2^2 F_H^{-4/3} \right) - \pi^{2/3} \frac{F_2}{K^{2/3} R^{1/3}} \left( \frac{2}{9} F_H^{-1/3} - \frac{2}{9} F_2 F_H^{-4/3} \right) - \frac{2}{3} W\pi \frac{\pi^{2/3} F_H^{-1/3} R^{2/3}}{K^{2/3}} \\ \Leftrightarrow 0 &= F_H^2 - F_2^2 - 2F_2 F_H - 6W\pi F_H R \\ \Leftrightarrow (F_2 - F_H)^2 &= -6W\pi F_H R \end{aligned} \quad (5.13)$$

La solution pour un équilibre stable est la racine positive de l'équation 5.13, soit

$$F = \frac{Ka^3}{R} - \sqrt{6\pi W K a^3} \quad (5.14)$$

En expérience de traction, lorsque l'on sépare les surfaces plutôt que de les mettre en contact, on peut refaire le calcul de minimisation avec le trajet énergétique inverse, et on obtient alors une fonction du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$  :

$$F = \frac{Ka^3}{R} - \sqrt{6\pi \mathcal{G} K a^3} \quad (5.15)$$

Pour des interactions de surface nulle,  $W = 0$  et  $\mathcal{G} = 0$ , on retrouve le contact de Hertz.

Expérimentalement, pour mesurer l'adhésion selon le modèle de JKR, il faut donc un montage avec une surface hémisphérique transparente, comme une lentille optique, afin de pouvoir mesurer la

taille du contact au cours de l'expérience. On préfère aussi souvent renormaliser la taille du contact et la force mesurée, en un pseudo-rayon et une pseudo-force :

$$\tilde{a} = \frac{a^{3/2}}{R\sqrt{6\pi}} \quad (5.16)$$

$$\tilde{F} = \frac{F}{\sqrt{6\pi a^3}} \quad (5.17)$$

On a ainsi une évolution linéaire, qui permet d'obtenir directement le module élastique équivalent, le travail adhésif et le taux de restitution de l'énergie :

$$\begin{cases} \tilde{F} = K\tilde{a} - \sqrt{KW} & \text{en compression} \\ \tilde{F} = K\tilde{a} - \sqrt{K\mathcal{G}} & \text{en traction} \end{cases}$$

**Montage expérimental** Une lentille en verre de rayon de courbure 39.24 mm est montée sur le support trois-pieds. Une caméra contrôlée par un code LabVIEW est fixée sous le support, alignée avec la lentille de manière à pouvoir visualiser la taille du contact avec les échantillons. Encore une fois, l'expérience se fait en trois étapes, avec une compression jusqu'à un déplacement de 1.5 mm, une attente de 1 min puis une traction. Les déplacements sont faits à vitesse constante de  $0.6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La taille du contact, dont un exemple est représenté sur la figure 5.7, est ensuite mesurée sous ImageJ, afin de pouvoir faire l'analyse force-contact sous Python, en ajustant un modèle de JKR sur les données.

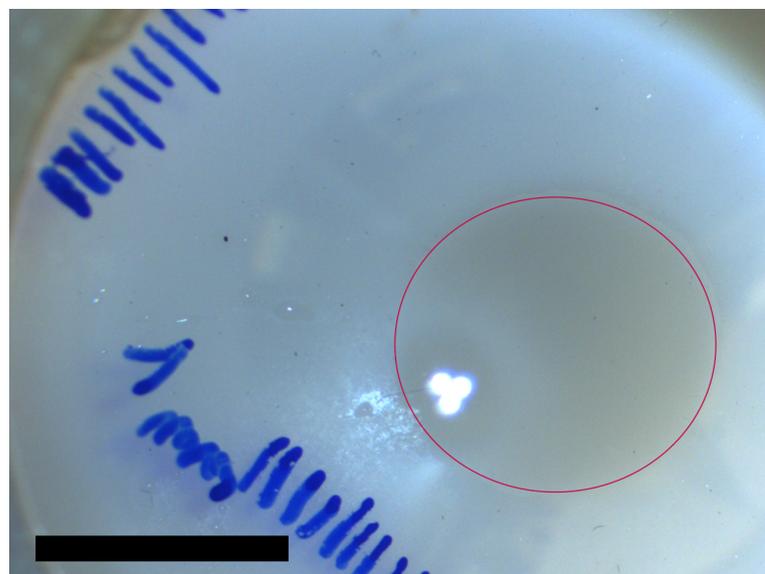


Figure 5.7 – Photographie d'un contact en configuration JKR. L'ellipse rouge met en évidence le contact mesuré. La barre d'échelle est de 1 cm.



---

## Chapitre 6

# Résultats expérimentaux autour de l'adhésion

On a pu voir au chapitre 4 que la série d'échantillons de proportion  $\nu = 0.2$  de Sylgard 184 dans la phase continue, stabilisés avec du DBE224 à hauteur de 0.25% de la masse de phase continue avait un comportement en rhéologie inattendu et intéressant, avec une décorrélation des modules de stockage et de perte par rapport à la variation de la fraction volumique. On va donc se focaliser à nouveau sur cette série d'échantillons pour étudier l'adhésion.

Toutes les expériences dans ce chapitre, exceptées les expériences en configuration JKR, sont réalisées sur une machine de traction. La majorité des expériences a été réalisée sur une machine Criterion™ modèle 43 de MTS®, sur laquelle est montée une cellule de force réalisée sur mesure de capacité maximale 1 kN. Les expériences sur cette machine sont contrôlées à l'aide du logiciel TestSuite™.

Les expériences en configuration JKR ont été réalisées sur une machine de traction Adamel Lhomargy® avec une cellule de force de capacité 100 N, contrôlée par un code LabVIEW.

Pour réaliser les expériences d'adhésion, les échantillons sont les mêmes pavés cylindriques de 35 mm de diamètre et 10 mm de hauteur que nous avons étudiés dans la partie de rhéologie, à partir du chapitre 4. Ils sont collés sur une plaque de verre par une couche de Sylgard 184 réticulée afin d'être fixés sur un porte-échantillon réalisé sur mesure pour l'expérience, que l'on attache sur la traverse de la machine de traction.

La surface sur laquelle va être fait le contact adhésif en configuration plan-plan et en configuration JKR est fixée sur un support trois-pieds dont on peut donc régler l'alignement par rapport à l'échantillon, avec un plan transparent en verre.

## 6.1 Prologue : tests de traction uniaxiale sur le PDMS

Pour pouvoir normaliser les échantillons et comparer les résultats d'adhésion à des valeurs connues, on étudie d'abord à nouveau les mélanges de PDMS avec différents ratios  $\nu$  de Sylgard 184, en traction uniaxiale. Les échantillons sont des éprouvettes rectangulaires d'une épaisseur entre 0.5 mm et 2 mm et de largeur 12.8 mm. Les éprouvettes sont fixées sur des mors spécifiques autobloquants, qui permettent de limiter le glissement en se resserrant progressivement au cours de la traction. L'entrefer initial est de l'ordre du centimètre. La force de traction est initialisée avec l'éprouvette montée sans étirement, puis l'échantillon est étiré à vitesse constante jusqu'à la rupture. On obtient ainsi une courbe contrainte-allongement  $\mathcal{S}-(1 + \varepsilon)$  représentée sur la figure 6.1.

On peut remarquer que la contrainte n'évolue pas linéairement avec l'allongement : le silicone est hyper-élastique. En le comparant au modèle néo-hookéen décrit en sous-section 3.1.1.1, on peut obtenir le module de Young  $E$  de chacun des mélanges, représenté sur la figure 6.2, tel que

$$\mathcal{S} = \frac{E}{3} \left( \varepsilon + 1 - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right)$$

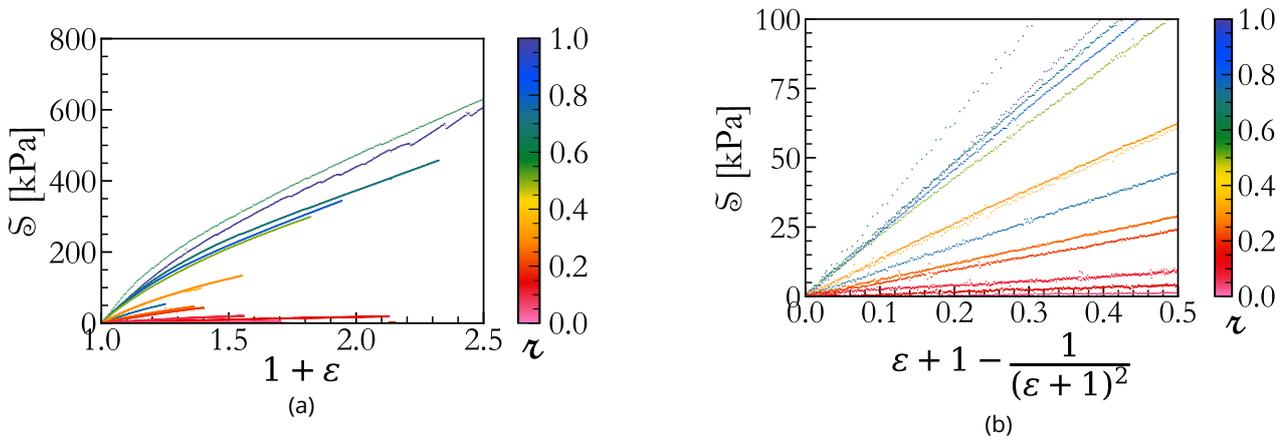


Figure 6.1 – (a) Évolution de la contrainte nominale  $S = F_N$  en fonction de l’allongement  $1 + \varepsilon = d/h_0$  pour des échantillons de PDMS de différentes proportions  $\zeta$  en Sylgard 184, mesuré en traction sur des mors viscoélastiques. La contrainte n’évolue pas linéairement par rapport à l’allongement ou la déformation. (b) Évolution de la contrainte nominale  $S$  suivant une déformation hyperélastique néo-hookéenne  $S = E/3 (\varepsilon + 1 - 1/(\varepsilon + 1)^2)$ .

On peut également extraire de ces courbes la contrainte à la rupture (figure 6.2b). Cette information sur les mélanges de silicone pourra être utile dans de prochaines études puisqu’elle donne la force normale maximale à laquelle un film de PDMS peut résister en traction : en étudiant la traction sur des films d’émulsions, on pourrait étudier comment l’introduction de dissipations change ce résultat.

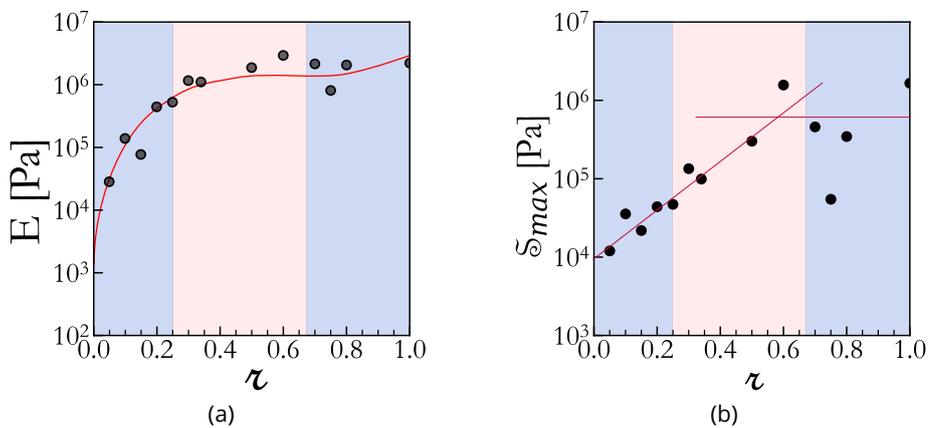


Figure 6.2 – (a) Module de Young des différents mélanges de Sylgard testés en traction. On retrouve la même évolution que pour le module de stockage  $G'$  décrit à la sous-section 4.2.1. La courbe rouge et les zones colorées sont les mêmes guides pour les yeux que sur la figure 4.5b. (b) Évolution de la contrainte maximale à la rupture pour les différents mélanges de Sylgard en traction, en fonction de la proportion  $\zeta$  de Sylgard 184. Les lignes rouges sont des guides pour les yeux.

Le module de Young des mélanges de PDMS évolue exactement de la même manière que le module de stockage  $G'$  étudié en rhéologie oscillatoire en sous-section 4.2.1, ce qui est cohérent avec la définition du module de stockage comme la réponse élastique du matériau. On a donc une première augmentation rapide du module avec l’augmentation de la proportion de Sylgard 184, jusqu’à environ  $\zeta = 0.25$ , avec des valeurs de module de Young entre environ 1 kPa et 100 kPa. Dans un second temps, le module augmente plus lentement jusqu’à environ 2.2 MPa, ce qui est assez proche de la valeur de 1.84 MPa indiquée par Dow, bien qu’un peu plus élevé.

Pour la contrainte maximale à la rupture, on observe une tendance claire aux petits ratios de Sylgard 184 ( $\nu \leq 0.5$ ), avec une augmentation entre 10 kPa et quelques centaines de kilopascals. Aux ratios plus élevés, la tendance est bruitée, mais la contrainte maximale semble constante autour du mégapascal, ce qui est dans l'ordre de grandeur des 6.7 MPa indiqués par Dow. Les mesures sont assez bruitées, car elles n'ont pas été répétées pour chaque échantillon, et il suffit d'un défaut ou d'une faible variation d'épaisseur pour qu'un haltère casse avant d'atteindre la contrainte attendue.

## 6.2 Adhésion des émulsions solides

### 6.2.1 Analyse des courbes contrainte-déformation

Pour étudier l'influence des dissipations ajoutées par la phase dispersée liquide dans les émulsions solides, on étudie l'adhésion par des expériences de compression-traction à différentes vitesses de traction en configuration plan-plan. En connaissant les dimensions des échantillons, on peut ainsi, à partir de la force de traction  $F$  et de la position de la traverse  $d$ , tracer les courbes de contrainte-déformation  $\mathcal{S}-\varepsilon$ . Comme la force maximale en traction  $F_{\max}$ , ainsi que la déformation associée  $\varepsilon_{\max}$  varient avec la vitesse, il est utile de renormaliser les courbes pour voir comment leur forme évolue, en traçant  $\mathcal{S}/\mathcal{S}_{\max}$  en fonction de  $\varepsilon/\varepsilon_{\max}$ . Les courbes contrainte-déformation et les courbes normalisées à différentes vitesses de traction pour deux échantillons de fractions volumiques  $\Phi = 0.1$  et  $\Phi = 0.35$  sont représentées sur la figure 6.3.

Pour les deux échantillons représentés, on peut voir que la force maximale d'adhésion et la déformation maximale associée augmentent avec la vitesse de traction. Pour l'échantillon de  $\Phi = 0.35$ , les courbes de traction à plus hautes vitesses en rouge et orange semblent présenter un point d'inflexion autour de la déformation  $\varepsilon = 0.05$ . Le mécanisme de détachement de l'échantillon pourrait changer subtilement aux plus grandes vitesses.

Si l'on compare les courbes renormalisées, on peut voir que pour l'échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.1$ , les comportements sont proches d'un comportement autosimilaire pour les vitesses de traction  $v \geq 0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  : toutes les courbes de traction sont superposées. Pour les vitesses de traction plus faibles, on observe cependant un étalement de la partie droite du pic vers les plus grandes déformations, avec un retour à zéro moins brusque. Même si le sommet du pic est arrondi pour les plus grandes vitesses, on peut supposer que l'échantillon se décolle brusquement, et qu'on observerait donc moins de dissipations visqueuses dans l'échantillon, alors qu'à plus faibles vitesses, les gouttes auraient le temps d'introduire de la relaxation au cours de la traction, d'où le retour plus doux. Pour l'échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.35$ , on observe la même tendance en variation de forme de la courbe, avec une transition entre les deux comportements à une vitesse de traction plus élevée d'environ  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , on pourrait envisager que plus de dissipations visqueuses ont bien été introduites dans l'échantillon en augmentant la fraction volumique. On peut à nouveau voir l'effet du point d'inflexion constaté précédemment, car les courbes à basses vitesses et à hautes vitesses ne sont pas superposées pour  $\varepsilon/\varepsilon_{\max} < 1$ . Les courbes à vitesse plus basse sont en effet légèrement décalées vers les plus faibles déformations, entre  $0.5 < \mathcal{S}/\mathcal{S}_{\max} < 1$  environ.

À partir des courbes en compression, on peut extraire le module de Young des différents échantillons, représenté sur la figure 6.4, en calculant la pente de la courbe contrainte-déformation. On peut noter que cette pente est également retrouvée comme attendu sur la courbe de traction pour les déformations dans l'échantillon  $\varepsilon < 0$ .

Le module de Young diminue d'un facteur 2 lorsque la fraction volumique varie entre  $\Phi = 0$  et 0.6.

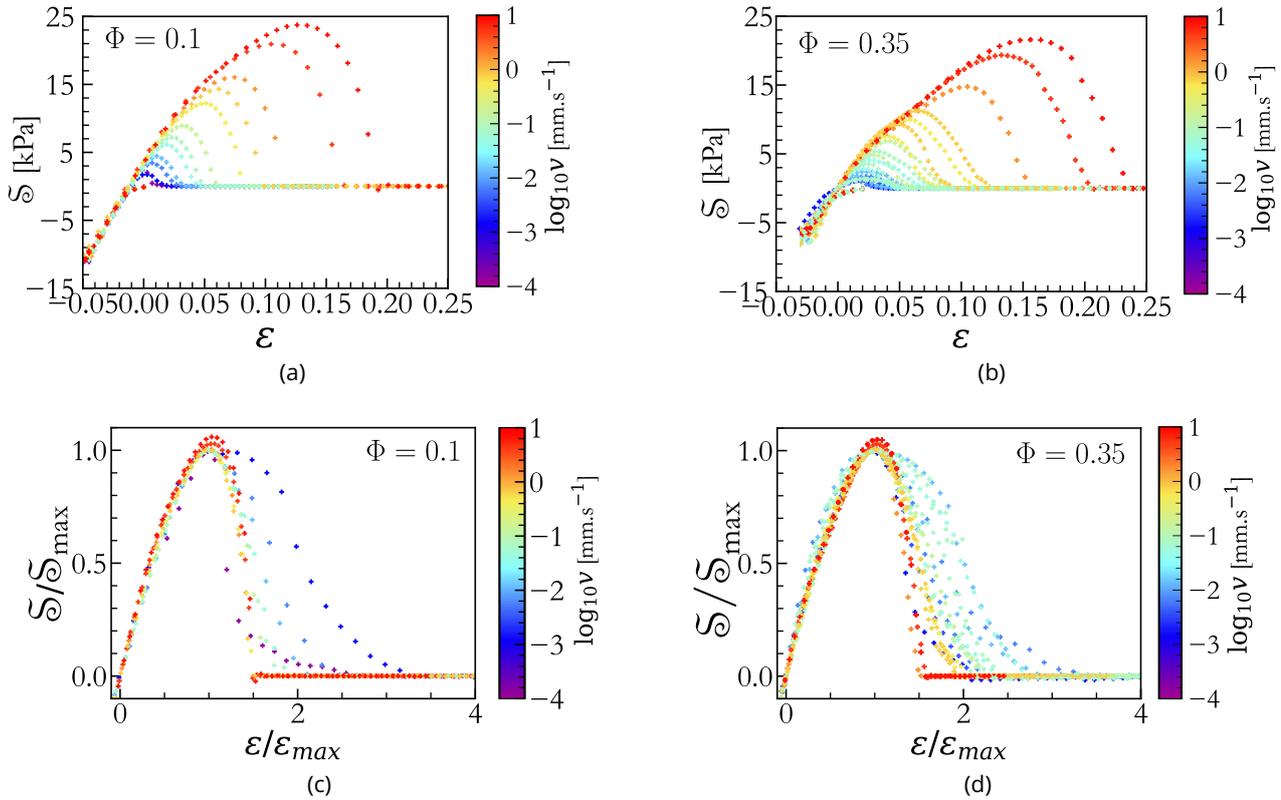


Figure 6.3 – (a) Évolution de la contrainte  $\mathcal{S}$  en fonction de la déformation  $\varepsilon = (d - h_0)/h_0$  en compression-traction, pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.1$  à différentes vitesses de traction entre  $10^{-4}$  mm.s<sup>-1</sup> et 1 mm.s<sup>-1</sup>. (b) Évolution de la contrainte en fonction de la déformation en compression-traction, pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  à différentes vitesses de traction. (c) Évolution de la contrainte normalisée par la contrainte maximale en traction  $\mathcal{S}/\mathcal{S}_{\max}$  en fonction de la déformation normalisée par la déformation à la contrainte maximale  $\varepsilon/\varepsilon_{\max}$ , pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.1$  à différentes vitesses de traction. (d) Évolution de la contrainte normalisée par la contrainte maximale en traction en fonction de la déformation normalisée par la déformation à la contrainte maximale, pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  à différentes vitesses de traction.

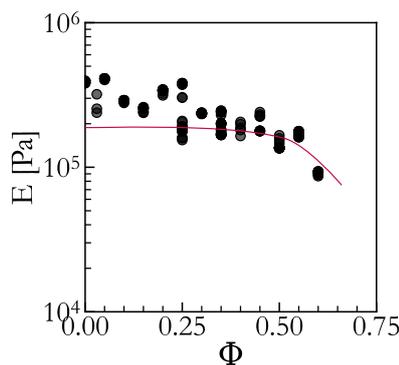


Figure 6.4 – Évolution du module de Young des émulsions solides, mesuré en compression, en fonction de la fraction volumique. La courbe rouge est un rappel du comportement des modules de stockage à  $2\pi$  rad.s<sup>-1</sup>.

Contrairement au module de stockage, la diminution du module de Young est marquée à toutes les fractions volumiques, et le module ne semble pas constant pour  $\Phi \leq 0.4$ . On observe une déviation nette par rapport au comportement du module de stockage pour les fractions volumiques  $\Phi \leq 0.25$ . Le lien entre  $G'$  et  $E$  n'est donc pas trivial pour ce matériau composite, et confirme que la variation de  $G'$  n'est pas que d'origine élastique linéaire.

### 6.2.2 Énergie d'adhésion à température ambiante

On peut à présent s'intéresser aux propriétés adhésives des échantillons, en relevant tout d'abord la force maximale en traction  $F_{max}$ , représentée sur la figure 6.5.

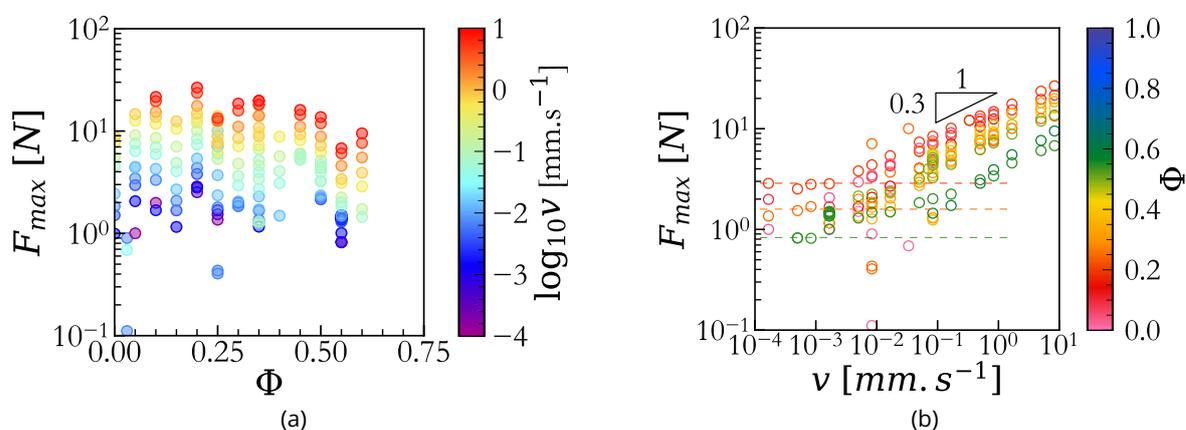


Figure 6.5 – (a) Évolution de la force maximale en traction  $F_{max}$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  des émulsions solides, pour différentes vitesses entre  $10^{-4}$  mm.s $^{-1}$  et 1 mm.s $^{-1}$ . (b) Évolution de la force maximale en traction en fonction de la vitesse de traction, pour toutes les fractions volumiques d'émulsions solides.

À une vitesse de traction donnée, la force maximale de traction est relativement constante en fonction de la fraction volumique. Par contre, pour une fraction volumique donnée, on observe deux comportements distincts avec la vitesse de traction. Pour les faibles vitesses,  $v \leq 10^{-2}$  mm.s $^{-1}$ , la force maximale semble constante avec la vitesse. Pour les vitesses de traction plus élevée, elle augmente en loi de puissance d'exposant environ 0.3.

On peut comparer ce comportement à l'énergie d'adhésion  $\Gamma$ , calculée comme l'aire sous la courbe contrainte-position, représentée sur la figure 6.6. Pour un matériau purement élastique avec un contact parfait, on s'attend à avoir la même variation.

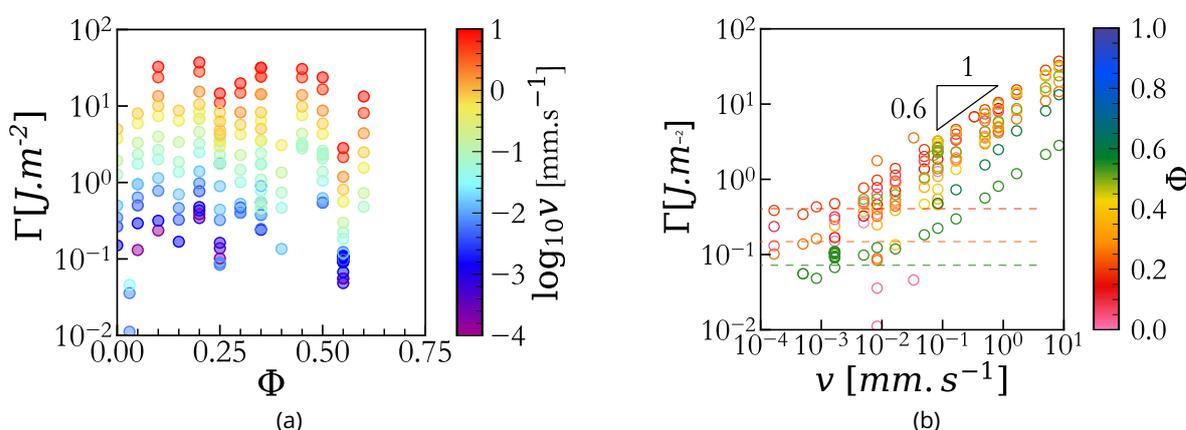


Figure 6.6 – (a) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  des émulsions solides en fonction de la fraction volumique  $\Phi$ , pour différentes vitesses entre  $10^{-4}$  mm.s $^{-1}$  et 1 mm.s $^{-1}$ . (b) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente en fonction de la vitesse de traction, pour toutes les fractions volumiques d'émulsions solides.

Comme pour la force maximale en traction, l'énergie d'adhésion ne semble pas varier avec la fraction volumique pour une vitesse de traction donnée. On a également deux asymptotes similaires en vi-

tesse à une fraction volumique donnée, avec une énergie constante à faible vitesse  $v \leq 10^{-2} \text{ mm.s}^{-1}$ , et une évolution en loi de puissance à plus haute vitesse. L'exposant de cette loi de puissance est cependant plus élevé que pour la force maximale, à environ 0.6. Pour observer ces différentes évolutions plus clairement, on peut tracer l'énergie d'adhésion en fonction de la force maximale, comme représenté sur la figure 6.7.

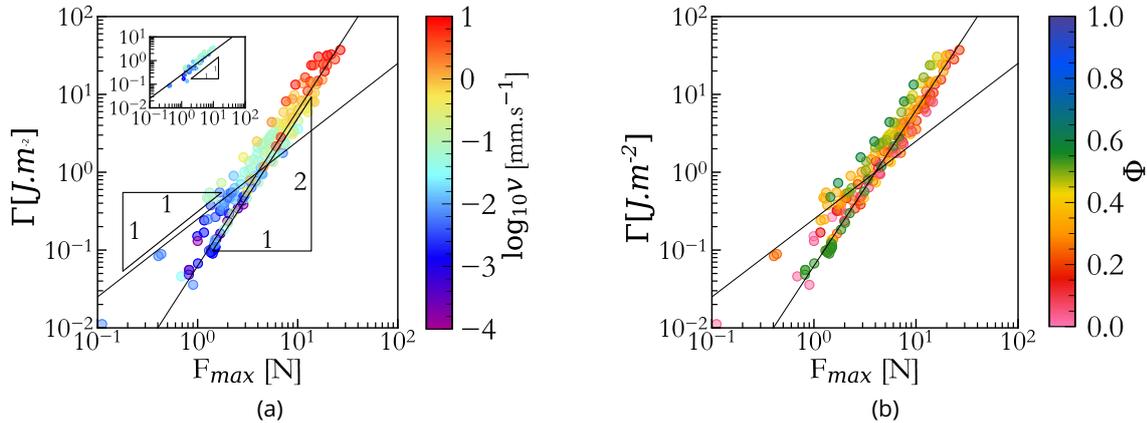


Figure 6.7 – (a) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  en fonction de la force maximale en traction  $F_{\max}$  pour les émulsions solides. La couleur met en évidence la dépendance en vitesse de traction de la variation. On met en lumière deux lois de puissance d'exposants différents : une très marquée d'exposant 2, et une évolution linéaire moins visible. (b) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  en fonction de la force maximale en traction  $F_{\max}$  pour les émulsions solides, avec une mise en évidence de la dépendance en fraction volumique.

Aux basses vitesses de traction, on a bien une évolution linéaire de l'énergie d'adhésion en fonction de la force maximale, mise en évidence dans l'encart, qui correspond aux quelques points où les deux semblaient constantes en fonction de la vitesse. Cette courbe de tendance est croisée par une évolution quadratique de l'énergie d'adhésion en fonction de la force maximale. Les deux valeurs augmentent lorsque la vitesse augmente. On peut par ailleurs confirmer à nouveau que cette évolution est indépendante de la fraction volumique, comme toutes les fractions volumiques s'alignent sur ce comportement.

Ces observations sont apparemment en contradiction avec notre analyse de la figure 6.3, car il semblerait ici qu'à faible vitesse de traction, les échantillons ont le comportement attendu d'un matériau élastique, et que les dissipations apparaissent en fait aux grandes vitesses avec une évolution quadratique de l'énergie d'adhésion en fonction de la force maximale, ce qui suggère un comportement non linéaire. Cependant, cette évolution quadratique peut être interprétée comme la déformation maximale dépendant en la contrainte. En effet, l'énergie d'adhésion peut s'écrire en loi d'échelle

$$\Gamma \propto \frac{Fd}{\pi R^2} \propto \mathcal{S}\varepsilon$$

Si la déformation dépend de la contrainte pour les hautes vitesses, d'où la non-linéarité, on a une variation quadratique de  $\Gamma$  en  $\mathcal{S}$ , qui est effacée lorsque l'on renormalise la courbe contrainte-déformation.

En vitesse, on ne voit donc pas d'effet de la fraction volumique sur l'énergie d'adhésion, mais la présence des gouttes semble influencer légèrement la forme des courbes en traction.

### 6.2.3 Variation d'adhésion avec la température

Pour étudier l'effet des gouttes gelées, et en cours de dégel, les échantillons ont également été testés en température. Les échantillons de fraction volumique  $\Phi \geq 0.3$  ont été testés en configuration plan-plan. La configuration JKR a été utilisée pour des échantillons de fraction volumique  $\Phi \leq 0.35$ .

#### 6.2.3.1 Configuration plan-plan

On peut à nouveau tracer les courbes de contrainte-déformation pour un échantillon, de fraction volumique  $\Phi = 0.35$ , en variant cette fois la température au sein de l'échantillon, comme représenté sur la figure 6.8.

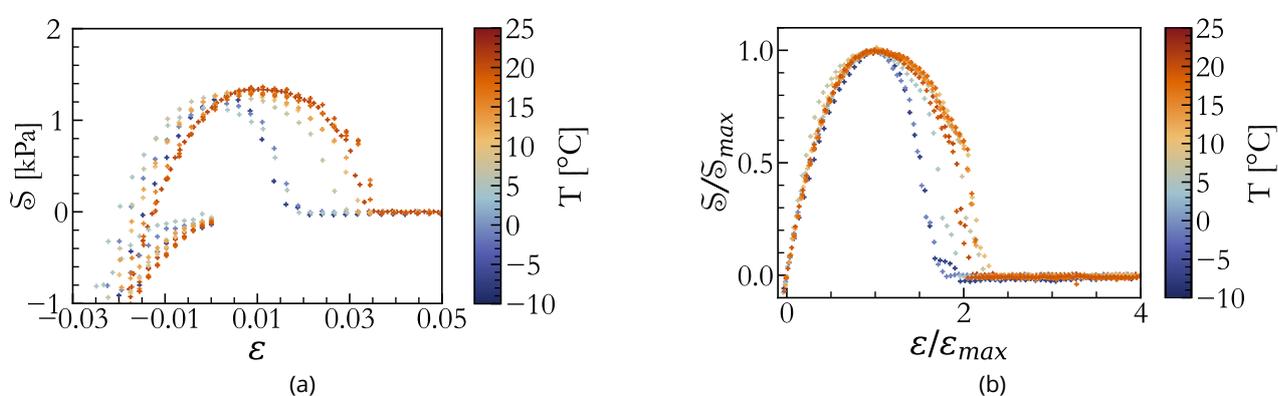


Figure 6.8 – (a) Évolution de la contrainte  $S$  en fonction de la déformation  $\epsilon = (d - h_0)/h_0$  en compression-traction, pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  en cours de réchauffement à partir de  $-10$  °C jusqu'à environ  $25$  °C. (b) Évolution de la contrainte normalisée par la contrainte maximale en traction  $S/S_{max}$  en fonction de la déformation normalisée par la déformation à la contrainte maximale  $\epsilon/\epsilon_{max}$  en compression-traction, pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  en cours de réchauffement.

On peut remarquer tout d'abord que les courbes en compression ne sont pas superposées aux températures différentes : on peut déjà déduire que le module de Young de l'échantillon varie avec la température : on observe donc bien l'effet mécanique de la fusion des gouttes à l'aide de cette expérience. On distingue deux comportements très clairement différents en traction, d'une part pour les températures inférieures à environ  $5$  °C, et d'autre part pour les températures supérieures à  $10$  °C. Sur les courbes à chaud, qui sont plus étalées que celles à froid, on remarque une rupture brusque avec le pic tombant soudainement à zéro pour  $\epsilon/\epsilon_{max} \approx 2$ .

Pour bien faire ressortir l'évolution du module de Young des échantillons avec la fusion des gouttes, on représente le module de Young en fonction de la température, normalisé par une valeur moyenne des modules à froid pour chaque fraction volumique sur la figure 6.9.

Pour les échantillons les plus concentrés  $\Phi \geq 0.45$ , on a une variation très nette du module de Young, qui atteint un quart de sa valeur à froid lorsque les gouttes se réchauffent. Cette évolution est plus discrète et assez bruitée pour  $\Phi \in [0.35, 0.4]$ , et les valeurs de module pour  $\Phi = 0.3$  restent constantes avec la température. Les résultats sont donc plutôt en accord avec les mesures de rhéologie, où l'on ne voyait pas d'influence de la température pour les fractions volumiques inférieures à  $0.4$ .

On peut maintenant étudier l'effet de la température sur l'adhésion des échantillons, en commençant par l'évolution de la force maximale de traction, représentée sur la figure 6.10.

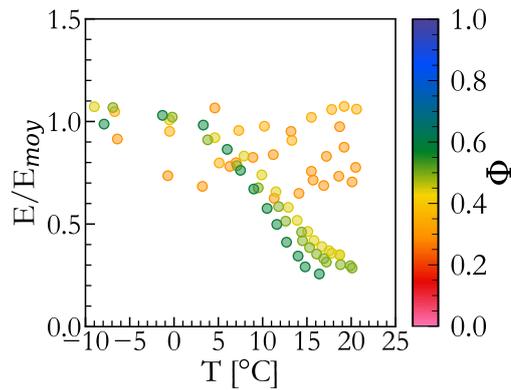


Figure 6.9 – Évolution du module de Young normalisé par le module de Young moyen à basse température  $E/E_{moy}$  en fonction de la température, mesuré en compression, pour des émulsions solides de différentes fractions volumiques.

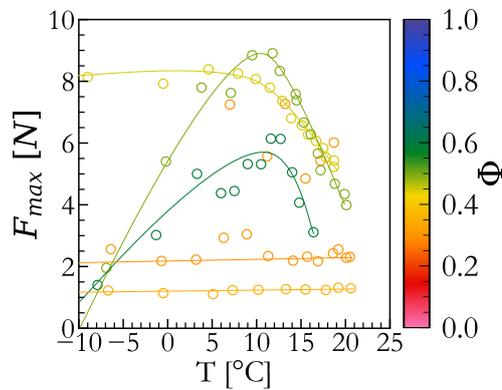


Figure 6.10 – Évolution de la force maximale en traction  $F_{max}$  en fonction de la température à différentes fractions volumiques au cours du réchauffement des émulsions solides.

À nouveau, on observe une forte influence de la température pour les échantillons les plus concentrés, avec pour  $\Phi = 0.5$  et  $\Phi = 0.6$  une augmentation de la force maximale avec la température jusqu'à  $F_{max} \approx 10$  N, puis une diminution pour  $T > 10$  °C. Pour  $\Phi = 0.45$  la force maximale semble constante jusqu'à 10 °C, puis diminue également. On pourrait imaginer qu'autour de 10 °C, le PEG est dans un état intermédiaire pâteux qui introduit de fortes dissipations dans le matériau et le rend plus collant. Pour les fractions volumiques plus faibles, on n'observe pas d'évolution de la force maximale avec la température.

On peut également s'intéresser à l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la fraction volumique, représentée sur la figure 6.11.

On peut observer deux comportements différents pour l'énergie d'adhésion suivant la température. Pour les températures les plus froides ( $T \leq 5$  °C), l'énergie d'adhésion semble diminuer avec la fraction volumique. Pour les températures plus élevées ( $T \geq 15$  °C), l'énergie d'adhésion augmente d'un facteur 5 sur les fractions volumiques étudiées ici. Ce comportement s'accorde avec l'évaluation au toucher des échantillons : ils paraissent moins collants lorsque les gouttes sont gelées, et attachent d'autant plus au doigt que les gouttes sont liquides et concentrées.

On peut à nouveau comparer l'évolution de l'énergie d'adhésion avec la force maximale de traction, tracée sur la figure 6.12.

Cette fois, l'énergie d'adhésion évolue comme une fonction linéaire de la force maximale, ce qui est cohérent avec la vitesse faible de traction ( $v = 10^{-2} \text{mm.s}^{-1}$ ) utilisée pour cette partie de l'étude.

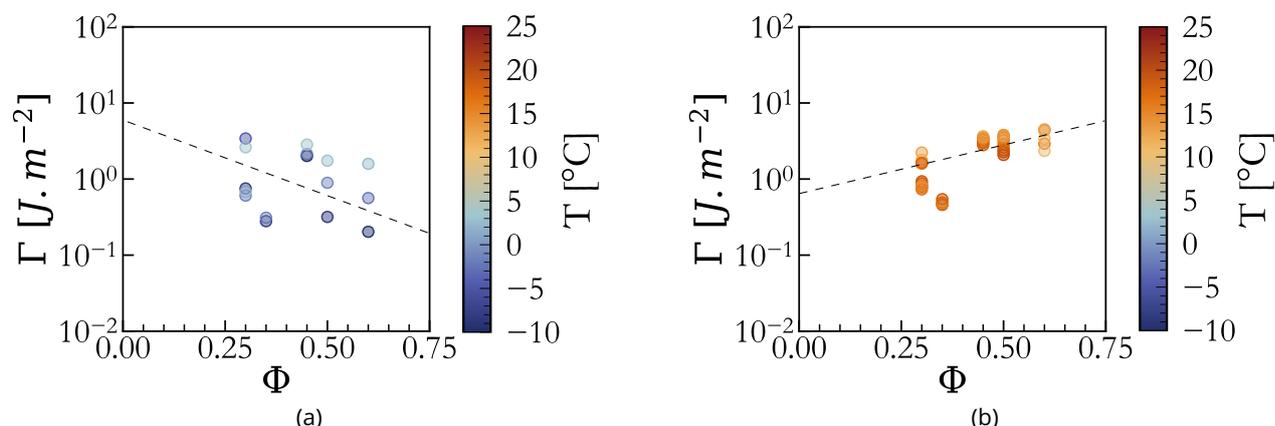


Figure 6.11 – (a) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  en fonction de la fraction volumique pour les basses températures ( $T < 5$  °C) au cours du réchauffement des émulsions solides. (b) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente en fonction de la fraction volumique pour les hautes températures ( $T > 10$  °C) au cours du réchauffement des émulsions solides.

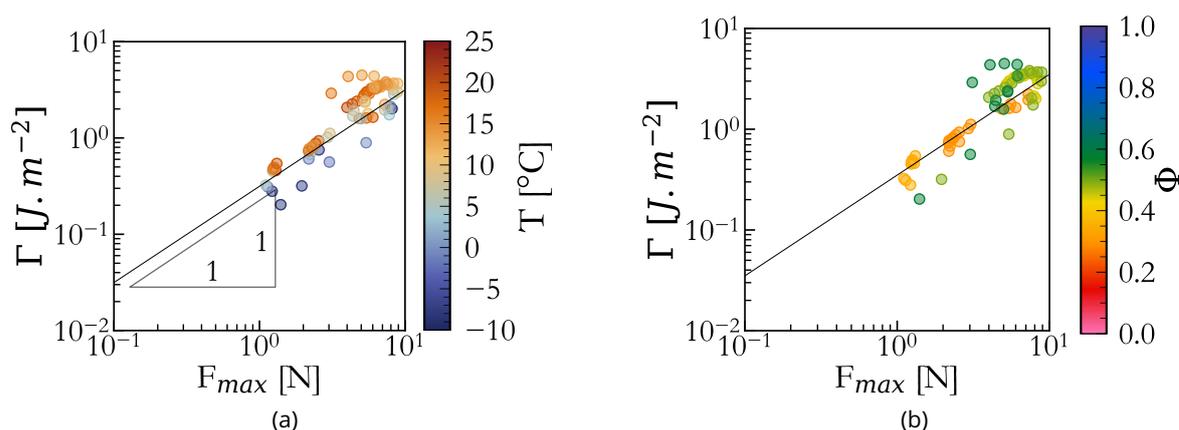


Figure 6.12 – (a) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  en fonction de la force maximale en traction  $F_{max}$  pour les émulsions solides. La couleur met en évidence la dépendance en température lors du réchauffement des échantillons. (b) Évolution de l'énergie d'adhésion apparente  $\Gamma$  en fonction de la force maximale en traction  $F_{max}$  pour les émulsions solides. La couleur met en évidence la dépendance en fraction volumique des émulsions.

L'évolution est encore une fois indépendante de la fraction volumique, mais en température, il semblerait que le préfacteur ne soit pas exactement le même entre les fortes et les faibles températures : les valeurs de  $\Gamma$  pour  $T \geq 15$  °C sont toujours supérieures à celles pour  $T < 5$  °C.

### 6.2.3.2 Configuration JKR

Pour les plus faibles fractions volumiques, on préfère utiliser une configuration JKR pour mesurer l'énergie d'adhésion. La sonde sphérique permet d'aller explorer les effets locaux causés par la présence de gouttelettes, en accumulant la contrainte dans une plus petite zone de l'échantillon, que l'on considère homogène. Des courbes typiques de force-contact et pseudo force-pseudo contact à chaud et à froid pour un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  sont représentées sur la figure 6.13. On a ajusté un modèle de JKR (équations 5.14 et 5.15) sur ces données, en prenant soin que le paramètre  $K$  du modèle soit le même dans la phase de compression et celle de traction.

On remarque tout d'abord qu'à chaud comme à froid, les courbes de compression et de traction ne

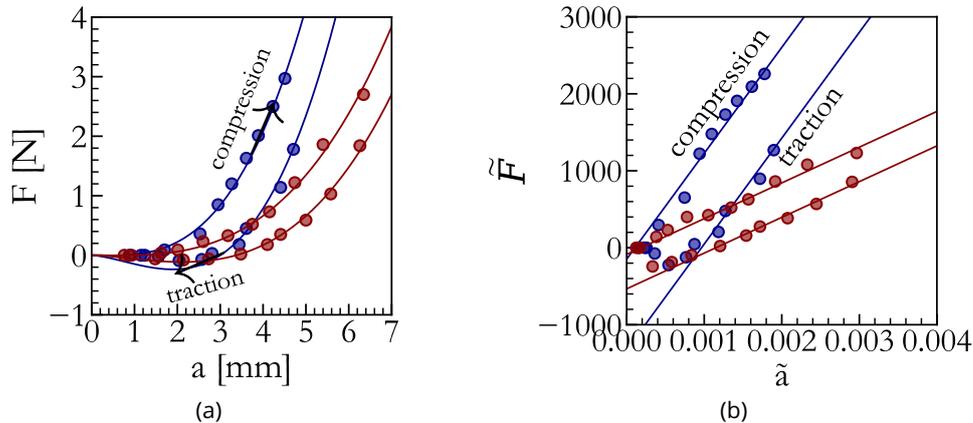


Figure 6.13 – Courbes typiques de compression-traction en expériences de JKR. (a) Évolution de la force  $F$  en fonction du rayon de contact  $a$  en compression et en traction pour une émulsion solide de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  à froid, c'est-à-dire le premier ou deuxième cycle, alors que l'échantillon vient d'être sorti du congélateur, (bleu) et à chaud (rouge). Les lignes sont les résultats de l'ajustement du modèle de JKR [211] les données expérimentales. (b) Évolution de la pseudo-force  $\tilde{F}$  en fonction du pseudo-contact  $\tilde{a}$  en compression et traction pour le même échantillon, à froid et à chaud. Les lignes sont les ajustements des valeurs expérimentales sur le modèle de JKR linéarisé  $\tilde{F} = K\tilde{a} - \sqrt{WK}$  et compression et  $\tilde{F} = K\tilde{a} - \sqrt{\mathcal{G}K}$  en traction, avec  $K$  le module élastique équivalent,  $W$  le travail adhésif et  $\mathcal{G}$  le taux de restitution de l'énergie.

sont pas superposées, ce qui témoigne bien d'une dissipation d'énergie entre les deux trajets. On peut noter que l'ajustement sur les données en traction est plus difficile pour les petites tailles de contact : bien que ce soit la zone la plus caractéristique des énergies de surface, c'est également là que la force est la plus faible, jusqu'à être comparable à la précision de la machine de traction, ce qui génère une erreur de mesure d'autant plus grande. En posant comme limites pour  $W$ , le travail adhésif, les tensions interfaciales pour deux surfaces recouvertes d'eau (due à la condensation sur les échantillons à basse température)  $W = 144 \text{ mJ.m}^{-2}$ , ou pour deux surfaces recouvertes de tensioactif  $W = 16 \text{ mJ.m}^{-2}$ , on a néanmoins un ajustement suffisamment satisfaisant pour extraire les données d'adhésion au cours du temps afin d'étudier l'évolution en température des échantillons, comme représenté sur la figure 6.14 encore pour  $\Phi = 0.35$ .

L'évolution du module de Young avec le réchauffement de l'échantillon présente deux plateaux très distincts, un à froid autour de 1 MPa, et un second autour de  $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , avec une diminution très marquée autour de 20 min. Cette diminution très brusque est assez inattendue, étant donné que le PEG passe par un état intermédiaire pâteux en fondant, mais la différence est très marquée sur les courbes brutes, comme on peut le voir sur la figure 6.13. Pour obtenir des valeurs cohérentes, le travail adhésif  $W$  est compris entre deux limites. On peut remarquer que l'ajustement oscille entre ces deux limites, avec peu de points entre les deux. La présence d'eau condensée sur l'échantillon froid peut également influencer la valeur du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$ , qui apparaît plus grand à froid qu'après réchauffement de l'échantillon. On peut toutefois noter que même à chaud,  $\mathcal{G} > W$ , ce qui témoigne encore de l'adhésion des émulsions solides sur la lentille de verre.

On extrait les valeurs de  $E$ ,  $W$  et  $\mathcal{G}$  pour des échantillons de différentes fractions volumiques à froid et à chaud, afin d'étudier leur évolution avec la fraction volumique, représentée sur la figure 6.15.

Pour une température donnée, le module de Young varie peu avec la fraction volumique, il est même remarquablement constant à froid. Le travail adhésif estimé pour chaque échantillon étant le plus souvent égal à une des valeurs limites, il ne permet pas de conclure sur une tendance. Le comportement du taux de restitution d'énergie est lui, cependant, intéressant. Pour les fractions volumiques

## Résultats expérimentaux autour de l'adhésion

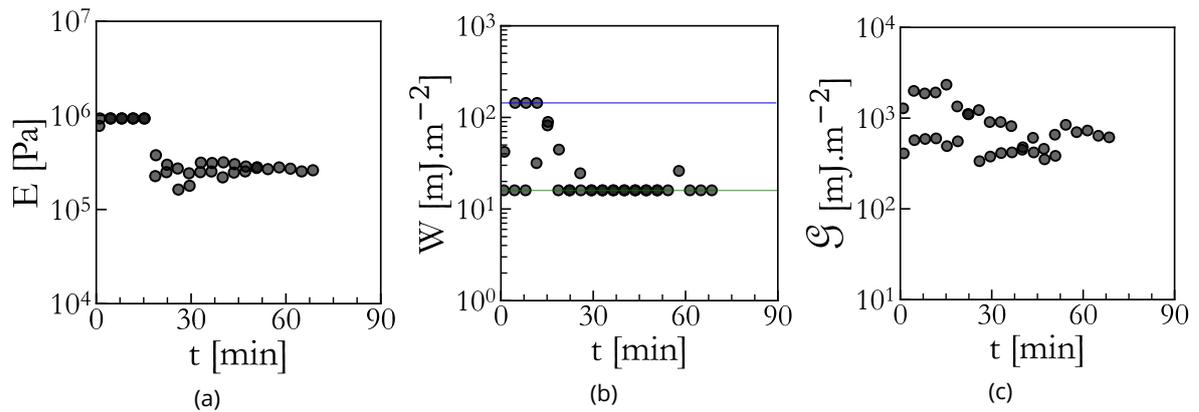


Figure 6.14 – Résultats d'ajustement du modèle de JKR sur les données expérimentales pour un échantillon de fraction volumique  $\Phi = 0.35$  au cours de son réchauffement. (a) Évolution du module de Young évalué à partir du module élastique équivalent  $E = 3(1 - \nu^2)/4K$  au cours du temps. (b) Évolution du travail adhésif au cours du temps. Les lignes correspondent aux limites choisies pour l'ajustement, à savoir deux surfaces recouvertes de tensioactif  $W = 2\sigma_{DBE224} \approx 16 \text{ m} \cdot \text{m}^{-2}$  (ligne verte) et deux surfaces recouvertes d'eau condensée par le froid  $W = 2\sigma_{\text{eau}} = 144 \text{ m} \cdot \text{m}^{-2}$  (ligne bleue). (c) Évolution du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$  au cours du temps.

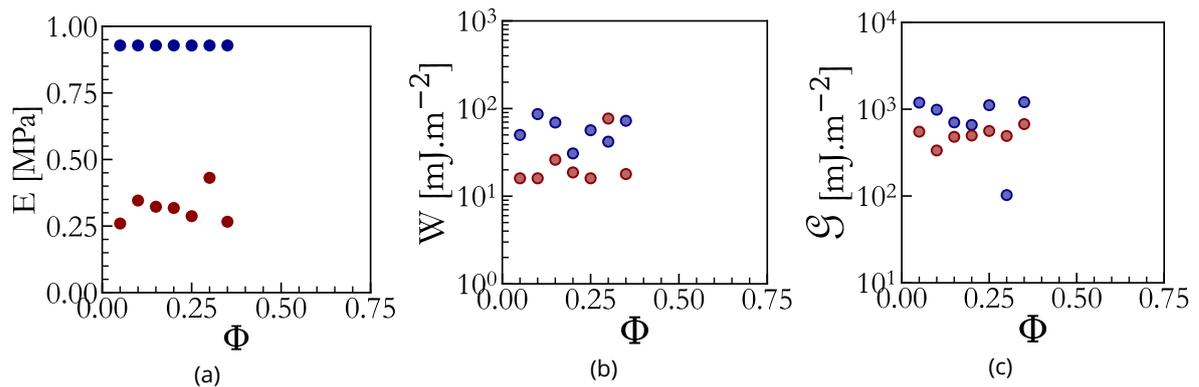


Figure 6.15 – Comparaison des résultats de l'ajustement du modèle de JKR à froid (bleu foncé) et à chaud (rouge foncé) en fonction de la fraction volumique  $\Phi$ . Les valeurs en température ont été moyennées sur les points respectivement avant et après la transition relevée sur le module de Young, pour chaque échantillon. (a) Évolution du module de Young  $E$ . (b) Évolution du travail adhésif  $W$ . (c) Évolution du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$ .

étudiées en configuration JKR, on trouve que  $\mathcal{G}_{\text{froid}} \geq \mathcal{G}_{\text{chaud}}$ , ce qui est cohérent avec les données obtenues en configuration plan-plan. En effet, sur la figure 6.11, on a pu remarquer une décroissance du taux de restitution de l'énergie à froid avec la fraction volumique, alors qu'à chaud, au contraire, il augmente, avec des valeurs très proches pour  $\Phi = 0.35$ . On a donc un croisement des deux évolutions à froid et à chaud avec la fraction volumique.

### 6.2.4 Comparaison des différentes expériences

On a donc pu obtenir des données sur l'adhésion des émulsions solides, et leurs dépendances en vitesse de traction, et en température sur deux expériences différentes, que l'on peut comparer. On peut également comparer les tendances obtenues lorsque les gouttes sont liquides pour la série d'échantillons de phase continue de proportion  $\nu = 0.2$  en Sylgard 184 stabilisées avec du DBE224 aux expériences réalisées précédemment dans l'équipe [35, 47, 48], sur des échantillons de phase continue en Sylgard 184, réalisés par stabilisation réactive, avec un contrôle sur la taille des gouttes et pas sur la fraction volumique. On récapitule les résultats sur la figure 6.16.

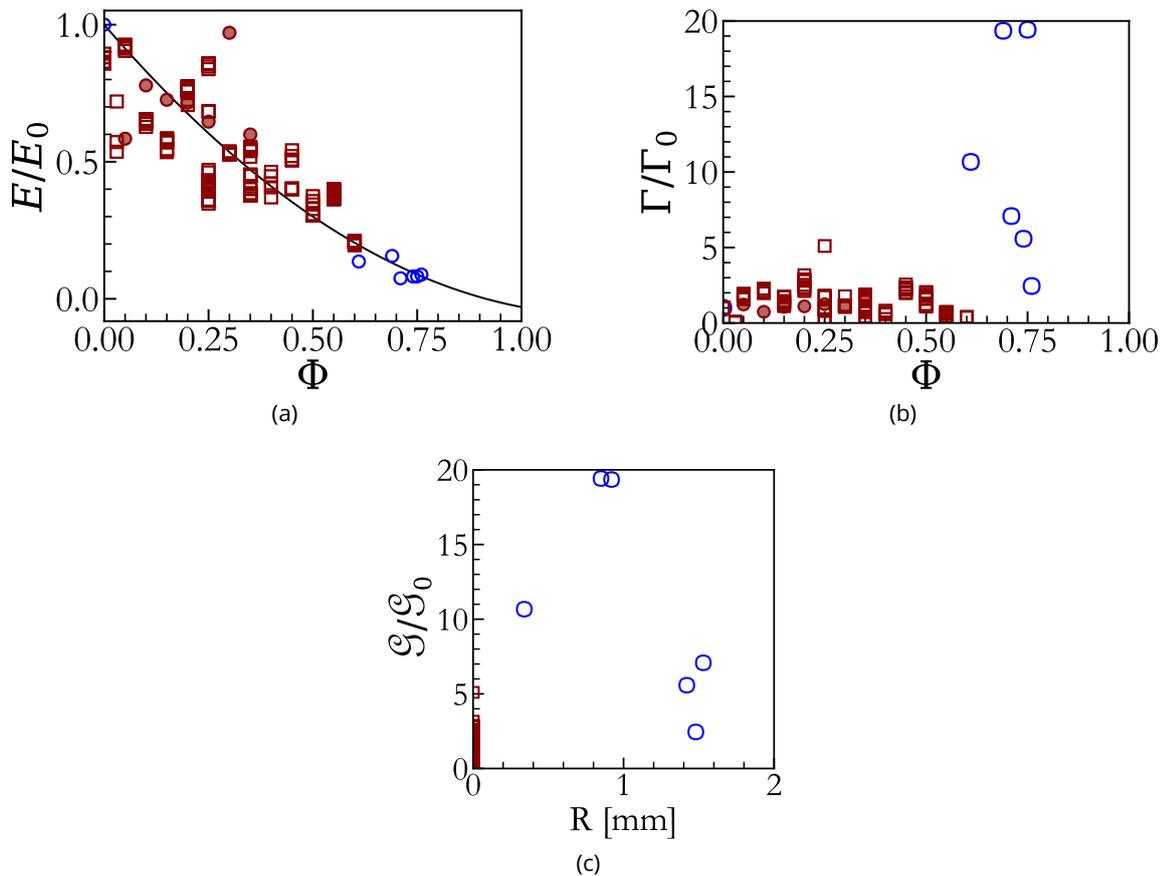


Figure 6.16 – Comparaison des résultats d'adhésion en plan-plan (□) et en JKR (●). (a) Évolution des modules de Young  $E$ , normalisés par le module de la phase continue  $E_0$ , en fonction de la fraction volumique. Les cercles bleus correspondent aux résultats de l'analyse précédente réalisée dans l'équipe [48]. La courbe correspond à l'ajustement du module de Young des mousses solides de Heitkam *et al.* [173] présenté en sous-section 3.2.4. (b) Évolution du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$  normalisé par le taux de la phase continue à la même vitesse de traction  $\mathcal{G}_0$  (respectivement  $\Gamma$  et  $\Gamma_0$  en plan-plan) avec la fraction volumique. Les cercles bleus correspondent aux données de l'analyse précédente. (c) Évolution du taux de restitution d'énergie normalisé par le taux de la phase continue à la même vitesse de traction en fonction du rayon de gouttes dans l'émulsion. Les cercles bleus correspondent aux données de l'analyse précédente.

Le module de Young des émulsions solides diminue lorsque la fraction volumique augmente. La diminution semble quadratique, et se superpose bien à la loi empirique calculée par Heitkam *et al.* [173] présentée en équation 3.40. Le taux de restitution de l'énergie, lui, semble ne pas dépendre de la fraction volumique. On observe pour nos échantillons une variation d'un facteur 5 au maximum par rapport à la phase continue, mais sans tendance particulière. On peut noter que les valeurs obtenues en configuration plan-plan et en configuration JKR pour les échantillons de fractions volu-

miques  $\Phi \leq 0.35$  se superposent plutôt bien, on a une bonne cohérence entre les expériences. On observe néanmoins une plus grande variabilité des résultats en configuration-plan-plan, probablement liée aux problèmes d'alignement des échantillons avec la surface plane. Enfin, on peut étudier l'évolution du taux de restitution de l'énergie avec le rayon des gouttes dans l'émulsion. Pour nos échantillons, les gouttes sont micrométriques, et pour l'étude précédente, elles sont millimétriques. On observe une évolution en cloche de l'énergie dissipée normalisée par le taux de restitution de l'énergie de la phase continue mesurée à la même vitesse de traction, avec un maximum d'adhésion pour les gouttes de rayon moyen 1 mm. Pour établir un parallèle avec l'étude en rhéologie des émulsions solides, le rayon moyen des gouttes, et donc le nombre élastocapillaire  $Ca_E$  des émulsions, semble être le paramètre déterminant pour l'évolution de leurs propriétés adhésives.

### 6.3 Conclusion

On a pu montrer dans ce chapitre d'abord une évolution différente du module de Young avec la fraction volumique des émulsions solides comparée à l'évolution du module de stockage observée au chapitre 4. En effet, si le module de stockage est relativement constant jusqu'à  $\Phi = 0.35$ , le module de Young décroît selon une loi quadratique qui se superpose bien au modèle empirique de Heitkam *et al.* [173]. On observe donc différents aspects de la réponse mécanique du matériau en faisant des tests stationnaires ou oscillatoires.

L'énergie d'adhésion comme la force maximale relevée en traction dépendent de la vitesse de traction, ce qui témoigne de l'influence de la viscoélasticité du matériau, mais cette dépendance ne semble pas varier avec la fraction volumique. On a un comportement non linéaire entre l'énergie d'adhésion et la force maximale aux hautes vitesses, qui est difficilement explicable, mais témoigne d'une transition entre deux mécanismes d'adhésion. On peut également observer des mécanismes différents sur les courbes brutes renormalisées, avec le retour à zéro de la force, qui est très brusque dans le cas d'un craquage élastique, et plus adouci lorsque les dissipations visqueuses entrent en jeu.

On peut finalement établir que **la fraction volumique influence très peu l'adhésion** de nos échantillons en comparant les énergies d'adhésions relevées à une même vitesse et à une même température. En comparant nos résultats à ceux de l'étude précédente, on fait également ressortir **l'importance du rayon des gouttes dans la variation de l'énergie d'adhésion**, avec une courbe en cloche de l'adhésion normalisée par l'adhésion de la phase continue, passant par un maximum d'adhésion pour des gouttes de 1 mm. Cette dépendance peut être liée comme en rhéologie au nombre élastocapillaire, et il reste à étudier plus en détails l'importance de l'élasticité de la phase continue.



---

## Conclusion Générale

Dans ces travaux, on a cherché à générer des émulsions solides, c'est-à-dire des matériaux poreux composés d'une matrice solide élastique contenant des gouttes liquides, afin d'étudier l'influence de l'insertion de dissipations visqueuses dans le volume sur la réponse mécanique et sur les propriétés interfaciales d'un solide élastique. Ce manuscrit est divisé en trois parties. Tout d'abord, la partie I est focalisée sur la génération d'émulsions solides stables et la caractérisation de leur structure. Les parties II et III sont quant à elles plus orientées sur les propriétés mécaniques des émulsions solides ainsi générées, d'une part sur l'étude de leur rhéologie, à la fois en module de stockage et en module de perte, puis des résultats préliminaires sur le comportement adhésif des émulsions solides.

Dans la partie I, on a généré des émulsions de polyéthylène glycol 600 dans des mélanges de silicones commerciaux, le Sylgard 184 et le Sylgard 527, dont la réticulation est catalysée par la température, stabilisées par des copolymères à blocs de PEG et de silicone, en cherchant à contrôler différents aspects de leur structure avant de les faire réticuler. D'une part, on a montré que pour un montage de jonction T millimétrique, la taille des gouttes n'évoluait pas selon les lois empiriques de la littérature. On a trouvé une dépendance à la fois du ratio des débits de phase dispersée sur la phase continue, du ratio des viscosités, et de la tension interfaciale. Pour un montage de microfluidique avec marche, on a trouvé que la taille des gouttes atteignait un équilibre plus rapidement qu'en millifluidique, avec des gouttes plus fines, mais moins de contrôle sur la variation de cette taille. D'autre part, en générant les émulsions par fracture en cisaillement, on a pu faire des émulsions de fraction volumique contrôlée jusqu'à une fraction volumique d'environ  $\Phi = 0.6$ , à partir de laquelle un changement de structure déstabilise les émulsions. On a remarqué qu'avec cette dernière méthode de génération, on obtenait des gouttes de taille variant entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres au sein d'un même échantillon.

En choisissant un tensioactif abaissant fortement la tension interfaciale, et en l'ajoutant en excès à la phase continue, il serait certainement possible d'obtenir des émulsions plus monodisperses. Par ailleurs, en choisissant pour la phase continue un polymère dont la réticulation n'est pas catalysée par la température, mais par exemple par un rayonnement UV, on pourrait se permettre des générations plus longues, ce qui permettrait par exemple de générer des échantillons avec des gouttes encore plus fines et parfaitement monodisperses par des méthodes de microfluidique, ou un cisaillement plus long pour s'assurer d'avoir atteint la taille critique dans toute l'émulsion sans surchauffer le matériau et provoquer une réticulation intempestive en fracture sous cisaillement. On pourrait ainsi générer des échantillons dont la structure est d'autant plus contrôlée, ce qui nous permettrait d'établir un diagramme de phases précis des comportements rhéologiques en fonction des paramètres de structure, à savoir le nombre élastocapillaire et la fraction volumique de gouttes.

Dans la partie II, on s'est intéressé à la réponse élastique et aux dissipations visqueuses de ces émulsions solides, par des expériences de rhéométrie oscillatoire de faible amplitude. En particulier, on s'est intéressé à une série d'émulsions générées par fracture en cisaillement de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\nu = 0.2$  stabilisée par du DBE224 à hauteur de 0.25% de la masse de phase continue, qui avait un nombre élastocapillaire moyen proche de 1. On a montré sur cette série que la littérature ne correspondait pas à la fois au module de stockage et au module de perte

pour  $Ca_{\text{pl}} \approx 1$ . On a par ailleurs pu montrer que grâce aux tailles de gouttes très différentes dans ces émulsions, les modules de stockage et de perte n'évoluaient pas de la même manière avec la fraction volumique : on a donc une variation indépendante de la réponse élastique et de la réponse visqueuse du matériau lorsque la fraction volumique évolue. On a pu modéliser la réponse rhéologique des émulsions solides par deux modèles de rhéologie fractionnaire inspirés du modèle de Kelvin-Voigt, qui permettent de rendre compte de l'influence de l'inclusion de gouttes. Ces modèles montrent deux évolutions asymptotiques sur le module de perte de tous les échantillons, une première évolution en loi de puissance d'exposant très faible aux basses fréquences, que l'on retrouve sur le module de stockage et qui est piloté par la présence des gouttes. Cette variation montre que la viscoélasticité du matériau était très fortement influencée par la capillarité sur les gouttes, plus que par des dissipations visqueuses. La seconde asymptote, à hautes fréquences, est également une loi de puissance, d'exposant environ 0.4, qui correspond à l'évolution du module de perte de la phase continue pure, dont la viscoélasticité est donc également très importante. On a également pu montrer un effet de confinement et de la fraction volumique sur la cristallisation des gouttes dans la matrice, en faisant des expériences à différentes températures, avec une rhéologie similaire à chaud et à froid pour des fractions volumiques  $\Phi \leq 0.4$ .

On a restreint l'étude en rhéologie à la limite des petites déformations, mais on pourrait étudier le matériau en grandes déformations, ce qui par ailleurs nous donnerait plus d'informations sur son comportement adhésif. On pourrait également chercher à remplacer la phase dispersée par un liquide non-newtonien, par exemple un liquide à transition de *jamming* comme une suspension de calcaire dans du PEG [212], ou encore par un matériau pâteux comme le PEG au cours de sa transition en température. Pour aller plus loin dans la compréhension et le lien avec la littérature, il serait également intéressant d'étudier le comportement d'une goutte unique dans la phase continue en observant les déformations. En ajoutant progressivement des gouttes dans le massif, on pourrait ainsi espérer voir les potentiels couplages mécaniques dans le matériau.

L'aspect d'encapsulation de matériau à transition de phase de nos émulsions solides, dû à la fusion du PEG600 autour de la température ambiante, est également intéressant. On pourrait étudier la possibilité de stockage d'énergie thermique dans un matériau similaire, en changeant la phase dispersée pour un liquide avec une plus grande capacité calorifique, et ainsi créer des isolants thermiques solides et souples, par exemple.

Enfin, dans la partie III, on s'est intéressés à l'influence de la viscoélasticité des émulsions solides sur leurs propriétés adhésives à travers des expériences de compression-traction. On a encore pu montrer l'intérêt d'étudier à la fois la réponse élastique et les dissipations dans le matériau, puisque le module de Young ne varie pas de la même manière que le module de stockage avec la fraction volumique. On a pu faire apparaître une influence de la viscoélasticité du matériau sur l'énergie d'adhésion, apparemment indépendante de la fraction volumique, avec un comportement transitoire aux grandes vitesses de traction caractérisé par une évolution du taux de restitution de l'énergie en carré de la force maximale en traction  $\Gamma \propto F^2$ . En comparant les résultats récents à ceux obtenus dans une étude précédente réalisée au sein de l'équipe, on a pu montrer que, contrairement à la rhéologie, la fraction volumique ne semble pas influencer l'adhésion des émulsions solides, alors que le rayon des gouttes a un effet important. On a également montré une dépendance des propriétés d'adhésion en température des émulsions solides, qui semblent montrer un maximum d'adhésion lorsque les gouttes sont dans un état pâteux intermédiaire.

Ces résultats préliminaires ont permis de faire la distinction entre l'importance de la fraction volumique et du rayon des gouttes dans le caractère adhésif des émulsions solides, avec visiblement un maximum d'adhésion pour des gouttes de rayon  $R \approx 1$  mm, mais en comparaison avec la rhéologie

## Résultats expérimentaux autour de l'adhésion

---

des émulsions solides, on peut s'interroger sur l'importance du nombre élastocapillaire. Pour compléter l'étude, il faudrait donc jouer à la fois sur les tailles de gouttes, avec des tailles intermédiaires autour de la centaine de micromètres, mais également sur la rigidité de la phase continue. Ainsi, on pourrait obtenir un diagramme de phase d'adhésion en fonction des paramètres de structure des émulsions solides, à l'instar de leurs propriétés viscoélastiques.



---

## Bibliographie

- [1] M. R. Jones et A. McCarthy. "Preliminary views on the potential of foamed concrete as a structural material". In : *Magazine of Concrete Research* 57.1 (2005), p. 21-31. doi : [10.1680/macr.2005.57.1.21](https://doi.org/10.1680/macr.2005.57.1.21).
- [2] Y.H. Mugahed Amran, Nima Farzadnia et A.A. Abang Ali. "Properties and applications of foamed concrete; a review". In : *Construction and Building Materials* 101 (2015), p. 990-1005. doi : [10.1016/j.conbuildmat.2015.10.112](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.112).
- [3] Lina Chica et Albert Alzate. "Cellular concrete review : New trends for application in construction". In : *Construction and Building Materials* 200 (2019), p. 637-647. doi : [10.1016/j.conbuildmat.2018.12.136](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.136).
- [4] Amritha Raj, Dhanya Sathyan et K.M. Mini. "Physical and functional characteristics of foam concrete : A review". In : *Construction and Building Materials* 221 (2019), p. 787-799. doi : [10.1016/j.conbuildmat.2019.06.052](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.052).
- [5] Li Hou et al. "Influence of foaming agent on cement and foam concrete". In : *Construction and Building Materials* 280 (2021), p. 122399. doi : [10.1016/j.conbuildmat.2021.122399](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122399).
- [6] Scott D. Kimmins et Neil R. Cameron. "Functional Porous Polymers by Emulsion Templating : Recent Advances". In : *Advanced Functional Materials* 21.2 (2011), p. 211-225. doi : [10.1002/adfm.201001330](https://doi.org/10.1002/adfm.201001330).
- [7] A. S. Panwar et al. "Emulgel : a review". In : *Asian Journal of Pharmacy and Life Science* 1.3 (2011), p. 333-343.
- [8] Laura Gilbert et al. "Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers : relationships between both data". In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 421 (2013), p. 150-163. doi : [10.1016/j.colsurfa.2013.01.003](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.003).
- [9] Nhu Thao Huynh et al. "Water-in-Silicone Emulsion – The Approach to an Ideal BB Cream". In : *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research* 56.2 (2022), p. 372-386. doi : [10.5530/ijper.56.2.57](https://doi.org/10.5530/ijper.56.2.57).
- [10] T.F. Tadros. "Future developments in cosmetic formulations". In : *International Journal of Cosmetic Science* 14.3 (1992), p. 93-111. doi : [10.1111/j.1467-2494.1992.tb00045.x](https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1992.tb00045.x).
- [11] Vineet Mathur, Yamini Satrawala et MithunSingh Rajput. "Physical and chemical penetration enhancers in transdermal drug delivery system". In : *Asian Journal of Pharmaceutics* 4.3 (2010), p. 173. doi : [10.4103/0973-8398.72115](https://doi.org/10.4103/0973-8398.72115).
- [12] A. Arzhavtina et H. Steckel. "Foams for pharmaceutical and cosmetic application". In : *International Journal of Pharmaceutics* 394.1 (2010), p. 1-17. doi : [10.1016/j.ijpharm.2010.04.028](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.04.028).
- [13] Andrei Bureiko et al. "Current applications of foams formed from mixed surfactant-polymer solutions". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (2015), p. 670-677. doi : [10.1016/j.cis.2014.10.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.001).
- [14] Anniina Salonen. "Mixing bubbles and drops to make foamed emulsions". In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 50 (2020), p. 101381. doi : [10.1016/j.cocis.2020.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.006).

- 
- [15] Pejman Tahmasebi. "A state-of-the-art review of experimental and computational studies of granular materials : Properties, advances, challenges, and future directions". In : *Progress in Materials Science* 138 (2023), p. 101157. doi : [10.1016/j.pmatsci.2023.101157](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101157).
- [16] H. A. Janssen. "Investigations of pressure of grain in silo". In : *Vereins Eutscher Ingenieure Zeitschrift* 39 (1895), p. 1045-1049.
- [17] Renzo Di Felice. "Liquid–solid suspension theory with reference to possible applications in geology". In : *Basin Research* 22.4 (2010), p. 591-602. doi : [10.1111/j.1365-2117.2010.00460.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2010.00460.x).
- [18] Einat Lev et Christopher M. Boyce. "Opportunities for Characterizing Geological Flows Using Magnetic Resonance Imaging". In : *iScience* 23.9 (2020), p. 101534. doi : [10.1016/j.isci.2020.101534](https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101534).
- [19] M. Lagos-Varas et al. "Study of the mechanical behavior of asphalt mixtures using fractional rheology to model their viscoelasticity". In : *Construction and Building Materials* 200 (2019), p. 124-134. doi : [10.1016/j.conbuildmat.2018.12.073](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.073).
- [20] M.R.B. Mermet-Guyennet et al. "Size-dependent reinforcement of composite rubbers". In : *Polymer* 73 (2015), p. 170-173. doi : [10.1016/j.polymer.2015.07.041](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.041).
- [21] Win Loung Chiou et Sidney Riegelman. "Pharmaceutical Applications of Solid Dispersion Systems". In : *Journal of Pharmaceutical Sciences* 60.9 (1971), p. 1281-1302. doi : [10.1002/jps.2600600902](https://doi.org/10.1002/jps.2600600902).
- [22] Xiangyu Ma et Robert O. Williams. "Characterization of amorphous solid dispersions : An update". In : *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 50 (2019), p. 113-124. doi : [10.1016/j.jddst.2019.01.017](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.01.017).
- [23] H Tributsch. "Nano-Material Aspects of Shock Absorption in Bone Joints". In : *The Open Biomedical Engineering Journal* 4.1 (2010), p. 257-262. doi : [10.2174/1874120701004010257](https://doi.org/10.2174/1874120701004010257).
- [24] Eric Dickinson. "Emulsion gels : The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets". In : *Food Hydrocolloids* 28.1 (2012), p. 224-241. doi : [10.1016/j.foodhyd.2011.12.017](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.017).
- [25] Robert W. Style et al. "Solid–Liquid Composites for Soft Multifunctional Materials". In : *Advanced Functional Materials* (2020), p. 2005804. doi : [10.1002/adfm.202005804](https://doi.org/10.1002/adfm.202005804).
- [26] Zhizhi Sheng et al. "Solid–Liquid Host–Guest Composites : The Marriage of Porous Solids and Functional Liquids". In : *Advanced Materials* 33.52 (2021), p. 2104851. doi : [10.1002/adma.202104851](https://doi.org/10.1002/adma.202104851).
- [27] Svetlana R. Derkach. "Rheology of emulsions". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 151.1 (2009), p. 1-23. doi : [10.1016/j.cis.2009.07.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.001).
- [28] Dominique Langevin. *Emulsions, Microemulsions and Foams*. Soft and Biological Matter. 2020. isbn : 978-3-030-55681-5. doi : [10.1007/978-3-030-55681-5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55681-5).
- [29] Bernard P. Binks, Royal Society of Chemistry et Royal Society of Chemistry, éd. *Modern aspects of emulsion science : result of the three-day meeting entitled "Emulsions" organised under the auspices of the Colloid and Interface Science Group (of the RSC) held at The Lawns, University of Hull, on 19 - 21 March 1997*. 1998. 430 p. isbn : 978-0-85404-439-9.
- [30] Diego Gómez-Díaz, José M. Navaza et Lourdes C. Quintáns-Riveiro. "Effect of Temperature on the Viscosity of Honey". In : *International Journal of Food Properties* 12.2 (2009), p. 396-404. doi : [10.1080/10942910701813925](https://doi.org/10.1080/10942910701813925).

- [31] Tajweed Hashim Nierat, Sharif Mohammad Musameh et Issam Rashid Abdel-Raziq. "Temperature-dependence of olive oil viscosity". In : *Materials Science* (2014).
- [32] Steve Nadis. "Ig Nobels hail world's longest-running experiment". In : *Nature* 437.7061 (2005), p. 938-939. doi : [10.1038/437938b](https://doi.org/10.1038/437938b).
- [33] Philippe Coussot et Jean-Louis Grossiord. *Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton*. 2002. isbn : 978-2-86883-546-8.
- [34] Thomas Mezger. *The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers*. 3., rev. ed. European Coatings Tech Files. 2013. 432 p. isbn : 978-3-86630-864-0.
- [35] Anaïs Giustiniani, Wiebke Drenckhan et Christophe Poulard. "Interfacial tension of reactive, liquid interfaces and its consequences". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 247 (2017), p. 185-197. doi : [10.1016/j.cis.2017.07.017](https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.017). arXiv : [1708.02804](https://arxiv.org/abs/1708.02804).
- [36] Dominique Langevin. "Coalescence in foams and emulsions : Similarities and differences". In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 44 (2019), p. 23-31. doi : [10.1016/j.cocis.2019.09.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.001).
- [37] Ludwik Leibler. "Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends". In : *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 16.1 (1988), p. 1-17. doi : [10.1002/masy.19880160103](https://doi.org/10.1002/masy.19880160103).
- [38] Uttandaraman Sundararaj et C. W. Macosko. "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends : The Effects of Concentration and Compatibilization". In : *Macromolecules* 28.8 (1995), p. 2647-2657. doi : [10.1021/ma00112a009](https://doi.org/10.1021/ma00112a009).
- [39] C Koning. "Strategies for compatibilization of polymer blends". In : *Progress in Polymer Science* 23.4 (1998), p. 707-757. doi : [10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
- [40] Anthony J O Lenick. "Silicone Emulsions and Surfactants – A Review". In : *Silicone Spectator* (2009).
- [41] Tatiana D. Dimitrova et al. "Silicone Polyethers as Stabilizers of Water-in-Oil Emulsions". In : *Polymeric Delivery of Therapeutics*. Sous la dir. de Sarah E. Morgan et Robert Y. Lochhead. T. 1053. 2010, p. 243-265. isbn : 978-0-8412-2584-8. doi : [10.1021/bk-2010-1053.ch013](https://doi.org/10.1021/bk-2010-1053.ch013).
- [42] Scott T. Milner et Haowen Xi. "How copolymers promote mixing of immiscible homopolymers". In : *Journal of Rheology* 40.4 (1996), p. 663-687. doi : [10.1122/1.550731](https://doi.org/10.1122/1.550731).
- [43] T. Svitova, H. Hoffmann et Randal M. Hill. "Trisiloxane surfactants : Surface/interfacial tension dynamics and spreading on hydrophobic surfaces". In : *Langmuir* 12.7 (1996), p. 1712-1721. doi : [10.1021/la9505172](https://doi.org/10.1021/la9505172).
- [44] Michael J. Owen et Petar R. Dvornic, éd. *Silicone Surface Science*. T. 4. Advances in Silicon Science. 2012. isbn : 978-94-007-3876-8. doi : [10.1007/978-94-007-3876-8](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3876-8).
- [45] Michael L Davidson. "Controlling Adsorption of Surfactants, Polymers and Particles to Fluid-Fluid Interfaces with Interfacial Processing". Thèse de doct. Pennsylvania State University, 2020.
- [46] Michael L. Davidson et al. "Transport of Flexible, Oil-Soluble Diblock and BAB Triblock Copolymers to Oil/Water Interfaces". In : *Langmuir* 36.26 (2020), p. 7227-7235. doi : [10.1021/acs.langmuir.0c00477](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00477).
- [47] Anaïs Giustiniani et al. "Generation of Silicone Poly-HIPes with Controlled Pore Sizes via Reactive Emulsion Stabilization". In : *Macromolecular Rapid Communications* 37.18 (2016), p. 1527-1532. doi : [10.1002/marc.201600281](https://doi.org/10.1002/marc.201600281).

- [48] Anaïs Giustiniani. "Linking Adhesive Properties and Pore Organisation of Silicone Emulsions Obtained by Reactive Blending". Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2018.
- [49] Gaël Ginot et al. "PEG-in-PDMS drops stabilised by soft silicone skins as a model system for elastocapillary emulsions with explicit morphology control". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 628 (2022), p. 1044-1057. doi : [10.1016/j.jcis.2022.07.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.029).
- [50] Anaïs Giustiniani et al. "Skinny emulsions take on granular matter". In : *Soft Matter* 14.36 (2018), p. 7310-7323. doi : [10.1039/C8SM00830B](https://doi.org/10.1039/C8SM00830B). arXiv : [1809.07002](https://arxiv.org/abs/1809.07002).
- [51] Wilder D. Bancroft. "The Theory of Emulsification, VI". In : *The Journal of Physical Chemistry* 19.4 (1915), p. 275-309. doi : [10.1021/j150157a002](https://doi.org/10.1021/j150157a002).
- [52] L.E. Rodd et al. "Role of the elasticity number in the entry flow of dilute polymer solutions in micro-fabricated contraction geometries". In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 143.2 (2007), p. 170-191. doi : [10.1016/j.jnnfm.2007.02.006](https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.02.006).
- [53] Lin Bai et al. "Droplet formation in a microfluidic T-junction involving highly viscous fluid systems". In : *Chemical Engineering Science* 145 (2016), p. 141-148. doi : [10.1016/j.ces.2016.02.013](https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.013).
- [54] Behnam Rostami et Gian Luca Morini. "Generation of Newtonian and non-Newtonian droplets in silicone oil flow by means of a micro cross-junction". In : *International Journal of Multiphase Flow* 105 (2018), p. 202-216. doi : [10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.03.024](https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2018.03.024).
- [55] Nina M. Kovalchuk et al. "Effect of surfactant on emulsification in microchannels". In : *Chemical Engineering Science* 176 (2018), p. 139-152. doi : [10.1016/j.ces.2017.10.026](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.026).
- [56] Zheyu Liu et al. "Emulsification in a microfluidic flow-focusing device : Effect of the dispersed phase viscosity". In : *Fuel* 283 (2021), p. 119229. doi : [10.1016/j.fuel.2020.119229](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119229).
- [57] F. Y. Ushikubo et al. "Y- and T-junction microfluidic devices : effect of fluids and interface properties and operating conditions". In : *Microfluidics and Nanofluidics* 17.4 (2014), p. 711-720. doi : [10.1007/s10404-014-1348-4](https://doi.org/10.1007/s10404-014-1348-4).
- [58] Piotr Garstecki et al. "Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up". In : *Lab on a Chip* 6.3 (2006), p. 437. doi : [10.1039/b510841a](https://doi.org/10.1039/b510841a).
- [59] J. H. Xu et al. "Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices : from squeezing to dripping". In : *Microfluidics and Nanofluidics* 5.6 (2008), p. 711-717. doi : [10.1007/s10404-008-0306-4](https://doi.org/10.1007/s10404-008-0306-4).
- [60] Shinji Sugiura, Mitsutoshi Nakajima et Minoru Seki. "Effect of Channel Structure on Microchannel Emulsification". In : *Langmuir* 18.15 (2002), p. 5708-5712. doi : [10.1021/la025813a](https://doi.org/10.1021/la025813a).
- [61] Shinji Sugiura et al. "Characterization of Spontaneous Transformation-Based Droplet Formation during Microchannel Emulsification". In : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.36 (2002), p. 9405-9409. doi : [10.1021/jp0259871](https://doi.org/10.1021/jp0259871).
- [62] Zhi Shi et al. "Step emulsification in microfluidic droplet generation : mechanisms and structures". In : *Chemical Communications* 56.64 (2020), p. 9056-9066. doi : [10.1039/D0CC03628E](https://doi.org/10.1039/D0CC03628E).
- [63] Z. Li et al. "Step-emulsification in a microfluidic device". In : *Lab on a Chip* 15.4 (2015), p. 1023-1031. doi : [10.1039/C4LC01289E](https://doi.org/10.1039/C4LC01289E).
- [64] Jian Zhou et Ian Papautsky. "Viscoelastic microfluidics : progress and challenges". In : *Microsystems & Nanoengineering* 6.1 (2020), p. 113. doi : [10.1038/s41378-020-00218-x](https://doi.org/10.1038/s41378-020-00218-x).
- [65] A Groisman et V Steinberg. "Elastic turbulence in a polymer solution flow". In : 405 (2000).

- [66] Chao Yuan et al. "Nonlinear effects of viscoelastic fluid flows and applications in microfluidics : A review". In : *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C : Journal of Mechanical Engineering Science* 234.22 (2020), p. 4390-4414. doi : [10.1177/0954406220922863](https://doi.org/10.1177/0954406220922863).
- [67] Chao Liu et al. "Size-Based Separation of Particles and Cells Utilizing Viscoelastic Effects in Straight Microchannels". In : *Analytical Chemistry* 87.12 (2015), p. 6041-6048. doi : [10.1021/acs.analchem.5b00516](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00516).
- [68] Hiong Yap Gan et al. "Efficient mixing of viscoelastic fluids in a microchannel at low Reynolds number". In : *Microfluidics and Nanofluidics* 3.1 (2006), p. 101-108. doi : [10.1007/s10404-006-0109-4](https://doi.org/10.1007/s10404-006-0109-4).
- [69] Albert Einstein. "On the Motion of Small Particles Suspended in Liquids at Rest Required by the Molecular-Kinetic Theory of Heat". In : *Investigation of the Theory of Brownian movement*. Dover Publications. 1905, p. 137.
- [70] G. I. Taylor. "The formation of emulsions in definable fields of flow". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 146.858 (1934), p. 501-523. doi : [10.1098/rspa.1934.0169](https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0169).
- [71] R. G. Cox. "The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow". In : *Journal of Fluid Mechanics* 37.3 (1969), p. 601-623. doi : [10.1017/S0022112069000759](https://doi.org/10.1017/S0022112069000759).
- [72] J M Rallison. "The Deformation of Small Viscous Drops and Bubbles in Shear Flows". In : *Annual Review of Fluid Mechanics* 16.1 (1984), p. 45-66. doi : [10.1146/annurev.fl.16.010184.000401](https://doi.org/10.1146/annurev.fl.16.010184.000401).
- [73] B. J. Bentley et L. G. Leal. "An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows". In : *Journal of Fluid Mechanics* 167.-1 (1986), p. 241. doi : [10.1017/S0022112086002811](https://doi.org/10.1017/S0022112086002811).
- [74] H. A. Stone et L. G. Leal. "The effects of surfactants on drop deformation and breakup". In : *Journal of Fluid Mechanics* 220 (1990), p. 161-186. doi : [10.1017/S0022112090003226](https://doi.org/10.1017/S0022112090003226).
- [75] Stefano Guido et Marco Villone. "Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow". In : *Journal of Rheology* 42.2 (1998), p. 395-415. doi : [10.1122/1.550942](https://doi.org/10.1122/1.550942).
- [76] T G Mason et J Bibette. "Emulsification in Viscoelastic Media". In : *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 77.16 (1996), p. 4.
- [77] Stefano Guido. "Shear-induced droplet deformation : Effects of confined geometry and viscoelasticity". In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16.1 (2011), p. 61-70. doi : [10.1016/j.cocis.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.001).
- [78] Kashala Fabrice Kapiamba. "Mini-review of the microscale phenomena during emulsification of highly concentrated emulsions". In : *Colloid and Interface Science Communications* 47 (2022), p. 100597. doi : [10.1016/j.colcom.2022.100597](https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100597).
- [79] B.W. Brooks et H.N Richmond. "Phase inversion in non-ionic surfactant—oil—water systems—III. The effect of the oil-phase viscosity on catastrophic inversion and the relationship between the drop sizes present before and after catastrophic inversion". In : *Chemical Engineering Science* 49.11 (1994), p. 1843-1853. doi : [10.1016/0009-2509\(94\)80069-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)80069-3).
- [80] B.W. Brooks et H.N. Richmond. "Phase inversion in non-ionic surfactant—oil—water systems—II. Drop size studies in catastrophic inversion with turbulent mixing". In : *Chemical Engineering Science* 49.7 (1994), p. 1065-1075. doi : [10.1016/0009-2509\(94\)80012-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)80012-X).
- [81] F Bouchama et al. "On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions". In : (2003), p. 8.

- [82] M. Zerfa, S. Sajjadi et B.W. Brooks. "Phase behaviour of polymer emulsions during the phase inversion process in the presence of non-ionic surfactants". In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 178.1 (2001), p. 41-48. doi : [10.1016/S0927-7757\(00\)00728-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00728-7).
- [83] L. A. Utracki. "On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends". In : *Journal of Rheology* 35.8 (1991), p. 1615-1637. doi : [10.1122/1.550248](https://doi.org/10.1122/1.550248).
- [84] J. K. Lee et C. D. Han. "Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer". In : *Polymer* 40.23 (1999), p. 6277-6296. doi : [10.1016/S0032-3861\(99\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00022-1).
- [85] Baptiste M.G. Michon et al. "Scale-down emulsion homogenization : Conditions to mimic pilot homogenizer depending on the emulsifier". In : *Journal of Food Engineering* 261 (2019), p. 117-124. doi : [10.1016/j.jfoodeng.2019.06.003](https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.003).
- [86] Phu Tuan Anh Nguyen, Matthieu Vandamme et Artem Kovalenko. "Collapse and cavitation during the drying of water-saturated PDMS sponges with closed porosity". In : *Soft Matter* 16.42 (2020), p. 9693-9704. doi : [10.1039/D0SM00932F](https://doi.org/10.1039/D0SM00932F).
- [87] Christopher W. Macosko. *Rheology : principles, measurements, and applications*. Advances in interfacial engineering series. 1994. 550 p. isbn : 978-0-471-18575-8 978-3-527-89579-3 978-1-56081-579-2.
- [88] Patrick Oswald, Michel Saint-Jean et Michel Laguës. *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*. 2005. isbn : 978-2-7011-3969-2.
- [89] M. Mooney. "A Theory of Large Elastic Deformation". In : *Journal of Applied Physics* 11.9 (1940), p. 582-592. doi : [10.1063/1.1712836](https://doi.org/10.1063/1.1712836).
- [90] R. S. Rivlin. "Large elastic deformations of isotropic materials IV. further developments of the general theory". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 241.835 (1948), p. 379-397. doi : [10.1098/rsta.1948.0024](https://doi.org/10.1098/rsta.1948.0024).
- [91] O. H. Yeoh. "Some Forms of the Strain Energy Function for Rubber". In : *Rubber Chemistry and Technology* 66.5 (1993), p. 754-771. doi : [10.5254/1.3538343](https://doi.org/10.5254/1.3538343).
- [92] A. N. Gent. "A New Constitutive Relation for Rubber". In : *Rubber Chemistry and Technology* 69.1 (1996), p. 59-61. doi : [10.5254/1.3538357](https://doi.org/10.5254/1.3538357).
- [93] Malcolm M. Cross. "Rheology of non-Newtonian fluids : A new flow equation for pseudoplastic systems". In : *Journal of Colloid Science* 20.5 (1965), p. 417-437. doi : [10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X).
- [94] E. C. Bingham. "An investigation of the laws of plastic flow". In : *Bulletin of the Bureau of Standards* 13.2 (1916), p. 309. doi : [10.6028/bulletin.304](https://doi.org/10.6028/bulletin.304).
- [95] Winslow H. Herschel et Ronald Bulkley. "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen". In : *Kolloid-Zeitschrift* 39.4 (1926), p. 291-300. doi : [10.1007/BF01432034](https://doi.org/10.1007/BF01432034).
- [96] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel et John D. Ferry. "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids". In : *Journal of the American Chemical Society* 77.14 (1955), p. 3701-3707. doi : [10.1021/ja01619a008](https://doi.org/10.1021/ja01619a008).
- [97] Bernard D. Coleman et Hershel Markovitz. "Normal Stress Effects in Second-Order Fluids". In : *Journal of Applied Physics* 35.1 (1964), p. 1-9. doi : [10.1063/1.1713068](https://doi.org/10.1063/1.1713068).
- [98] W. M. Kulicke et R. S. Porter. "Relation between steady shear flow and dynamic rheology". In : *Rheologica Acta* 19.5 (1980), p. 601-605. doi : [10.1007/BF01517513](https://doi.org/10.1007/BF01517513).

- [99] H. M. Laun. "Prediction of Elastic Strains of Polymer Melts in Shear and Elongation". In : *Journal of Rheology* 30.3 (1986), p. 459-501. doi : [10.1122/1.549855](https://doi.org/10.1122/1.549855).
- [100] Didier Lesueur. "The colloidal structure of bitumen : Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification". In : *Advances in Colloid and Interface Science* 145.1 (2009), p. 42-82. doi : [10.1016/j.cis.2008.08.011](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011).
- [101] Christianto Wibowo et Ka M. Ng. "Product-oriented process synthesis and development : Creams and pastes". In : *AIChE Journal* 47.12 (2001), p. 2746-2767. doi : [10.1002/aic.690471214](https://doi.org/10.1002/aic.690471214).
- [102] P. S. Belton, éd. *The chemical physics of food*. 2007. 247 p. isbn : 978-1-4051-2127-9.
- [103] E Krempel et K Ho. "An Overstress Model for Solid Polymer Deformation Behavior Applied to Nylon 66". In : *Time Dependent and Nonlinear Effects in Polymers and Composites*. Sous la dir. de Ra Schapery et Ct Sun. 2000, p. 118-118-20. isbn : 978-0-8031-2601-5. doi : [10.1520/STP15832S](https://doi.org/10.1520/STP15832S).
- [104] Atousa Plaseied et Ali Fatemi. "Deformation response and constitutive modeling of vinyl ester polymer including strain rate and temperature effects". In : *Journal of Materials Science* 43.4 (2008), p. 1191-1199. doi : [10.1007/s10853-007-2297-z](https://doi.org/10.1007/s10853-007-2297-z).
- [105] Tarek M. Shazly et al. "Viscoelastic adhesive mechanics of aldehyde-mediated soft tissue sealants". In : *Biomaterials* 29.35 (2008), p. 4584-4591. doi : [10.1016/j.biomaterials.2008.08.032](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.08.032).
- [106] Siping Li et al. "Limitations of the standard linear solid model of intervertebral discs subject to prolonged loading and low-frequency vibration in axial compression". In : *Journal of Biomechanics* 28.7 (1995), p. 779-790. doi : [10.1016/0021-9290\(94\)00140-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9290(94)00140-Y).
- [107] Mikael Enelund et al. "Formulation and integration of the standard linear viscoelastic solid with fractional order rate laws". In : *International Journal of Solids and Structures* 36.16 (1999), p. 2417-2442. doi : [10.1016/S0020-7683\(98\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(98)00111-5).
- [108] M. A. Wilding et I. M. Ward. "Creep and stress-relaxation in ultra-high modulus linear polyethylene". In : *Journal of Materials Science* 19.2 (1984), p. 629-636. doi : [10.1007/BF02403251](https://doi.org/10.1007/BF02403251).
- [109] Kevin S. Fancey. "A mechanical model for creep, recovery and stress relaxation in polymeric materials". In : *Journal of Materials Science* 40.18 (2005), p. 4827-4831. doi : [10.1007/s10853-005-2020-x](https://doi.org/10.1007/s10853-005-2020-x).
- [110] Yu Jia et al. "Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites". In : *International Journal of Plasticity* 27.8 (2011), p. 1239-1251. doi : [10.1016/j.ijplas.2011.02.004](https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.02.004).
- [111] Zhen Yao et al. "Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes". In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 50 (2013), p. 65-72. doi : [10.1016/j.compositesa.2013.03.015](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.015).
- [112] P.G. Nutting. "A new general law of deformation". In : *Journal of the Franklin Institute* 191.5 (1921), p. 679-685. doi : [10.1016/S0016-0032\(21\)90171-6](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(21)90171-6).
- [113] Peter Sollich et al. "Rheology of Soft Glassy Materials". In : *Physical Review Letters* 78.10 (1997), p. 2020-2023. doi : [10.1103/PhysRevLett.78.2020](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2020). arXiv : [cond-mat/9611228](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9611228).
- [114] Peter Sollich. "Rheological constitutive equation for model of soft glassy materials". In : *Physical Review E* 58.1 (1998), p. 738-759. doi : [10.1103/PhysRevE.58.738](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.738). arXiv : [cond-mat/9712001](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9712001).
- [115] P. Hébraud, F. Lequeux et J.-F. Paliarne. "Role of Permeation in the Linear Viscoelastic Response of Concentrated Emulsions". In : *Langmuir* 16.22 (2000), p. 8296-8299. doi : [10.1021/1a001091g](https://doi.org/10.1021/1a001091g).

- [116] G W Scott Blair et F. M. V. Coppen. "The subjective judgement of the elastic and plastic properties of soft bodies; the "differential thresholds" for viscosities and compression moduli". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences* 128.850 (1939), p. 109-125. doi : [10.1098/rspb.1939.0046](https://doi.org/10.1098/rspb.1939.0046).
- [117] G W Scott Blair. "Analytical and Integrative Aspects of the Stress-Strain-Time Problem". In : *Journal of Scientific Instruments* 21.5 (1944), p. 80-84. doi : [10.1088/0950-7671/21/5/302](https://doi.org/10.1088/0950-7671/21/5/302).
- [118] G. W. S. Blair et B. C. Veinoglou. "Limitations of the Newtonian time scale in relation to non-equilibrium rheological states and a theory of quasi-properties". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 189.1016 (1947). Avec la coll. de J. E. Caffyn, p. 69-87. doi : [10.1098/rspa.1947.0029](https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0029).
- [119] G.W Scott Blair. "The role of psychophysics in rheology". In : *Journal of Colloid Science* 2.1 (1947), p. 21-32. doi : [10.1016/0095-8522\(47\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(47)90007-X).
- [120] M. Caputo. "Linear Models of Dissipation whose Q is almost Frequency Independent-II". In : *Geophysical Journal International* 13.5 (1967), p. 529-539. doi : [10.1111/j.1365-246X.1967.tb02303.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1967.tb02303.x).
- [121] R. L. Bagley et P. J. Torvik. "A Theoretical Basis for the Application of Fractional Calculus to Viscoelasticity". In : *Journal of Rheology* 27.3 (1983), p. 201-210. doi : [10.1122/1.549724](https://doi.org/10.1122/1.549724).
- [122] R. L. Bagley et P. J. Torvik. "On the Fractional Calculus Model of Viscoelastic Behavior". In : *Journal of Rheology* 30.1 (1986), p. 133-155. doi : [10.1122/1.549887](https://doi.org/10.1122/1.549887).
- [123] T. F. Nonnenmacher et W. G. Glöckle. "A fractional model for mechanical stress relaxation". In : *Philosophical Magazine Letters* 64.2 (1991), p. 89-93. doi : [10.1080/09500839108214672](https://doi.org/10.1080/09500839108214672).
- [124] Walter G. Gloeckle et Theo F. Nonnenmacher. "Fractional integral operators and Fox functions in the theory of viscoelasticity". In : *Macromolecules* 24.24 (1991), p. 6426-6434. doi : [10.1021/ma00024a009](https://doi.org/10.1021/ma00024a009).
- [125] Walter G. Gloeckle et T. F. Nonnenmacher. "Fractional relaxation and the time-temperature superposition principle". In : *Rheologica Acta* 33.4 (1994), p. 337-343. doi : [10.1007/BF00366960](https://doi.org/10.1007/BF00366960).
- [126] H Schiessel et A Blumen. "Hierarchical analogues to fractional relaxation equations". In : *Journal of Physics A : Mathematical and General* 26.19 (1993), p. 5057-5069. doi : [10.1088/0305-4470/26/19/034](https://doi.org/10.1088/0305-4470/26/19/034).
- [127] H Schiessel et al. "Generalized viscoelastic models : their fractional equations with solutions". In : *Journal of Physics A : Mathematical and General* 28.23 (1995), p. 6567-6584. doi : [10.1088/0305-4470/28/23/012](https://doi.org/10.1088/0305-4470/28/23/012).
- [128] Aditya Jaishankar et Gareth H. McKinley. "Power-law rheology in the bulk and at the interface : quasi-properties and fractional constitutive equations". In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 469.2149 (2013), p. 20120284. doi : [10.1098/rspa.2012.0284](https://doi.org/10.1098/rspa.2012.0284).
- [129] Aditya Jaishankar et Gareth H. McKinley. "A fractional K-BKZ constitutive formulation for describing the nonlinear rheology of multiscale complex fluids". In : *Journal of Rheology* 58.6 (2014), p. 1751-1788. doi : [10.1122/1.4892114](https://doi.org/10.1122/1.4892114).
- [130] Aditya Jaishankar. "The linear and nonlinear rheology of multiscale complex fluids". Thèse de doct. Massachusetts Institute of Technology, 2014.
- [131] T.J. Faber, A. Jaishankar et G.H. McKinley. "Describing the firmness, springiness and rubberiness of food gels using fractional calculus. Part I : Theoretical framework". In : *Food Hydrocolloids* 62 (2017), p. 311-324. doi : [10.1016/j.foodhyd.2016.05.041](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.041).

- [132] A. Bonfanti et al. "Fractional viscoelastic models for power-law materials". In : *Soft Matter* 16.26 (2020), p. 6002-6020. doi : [10.1039/D0SM00354A](https://doi.org/10.1039/D0SM00354A).
- [133] Bavand Keshavarz et al. "Time-connectivity superposition and the gel/glass duality of weak colloidal gels". In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118.15 (2021), e2022339118. doi : [10.1073/pnas.2022339118](https://doi.org/10.1073/pnas.2022339118).
- [134] Minaspi Bantawa et al. "The hidden hierarchical nature of soft particulate gels". In : *Nature Physics* (2023). doi : [10.1038/s41567-023-01988-7](https://doi.org/10.1038/s41567-023-01988-7).
- [135] G D Scott et D M Kilgour. "The density of random close packing of spheres". In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 2.6 (1969), p. 863-866. doi : [10.1088/0022-3727/2/6/311](https://doi.org/10.1088/0022-3727/2/6/311).
- [136] P. N. Pusey et W. van Megen. "Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres". In : *Nature* 320.6060 (1986), p. 340-342. doi : [10.1038/320340a0](https://doi.org/10.1038/320340a0).
- [137] C. L. Martin et R. K. Bordia. "Influence of adhesion and friction on the geometry of packings of spherical particles". In : *Physical Review E* 77.3 (2008), p. 031307. doi : [10.1103/PhysRevE.77.031307](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031307).
- [138] Chaoming Song, Ping Wang et Hernán A. Makse. "A phase diagram for jammed matter". In : *Nature* 453.7195 (2008), p. 629-632. doi : [10.1038/nature06981](https://doi.org/10.1038/nature06981).
- [139] Norio Ouchiyama et Tatsuo Tanaka. "Porosity estimation for random packings of spherical particles". In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 23.4 (1984), p. 490-493. doi : [10.1021/i100016a019](https://doi.org/10.1021/i100016a019).
- [140] Irvin M. Krieger et Thomas J. Dougherty. "A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres". In : *Transactions of the Society of Rheology* 3.1 (1959), p. 137-152. doi : [10.1122/1.548848](https://doi.org/10.1122/1.548848).
- [141] Fabien Mahaut et al. "Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids". In : *Journal of Rheology* 52.1 (2008), p. 287-313. doi : [10.1122/1.2798234](https://doi.org/10.1122/1.2798234).
- [142] X. Chateau. "Particle packing and the rheology of concrete". In : *Understanding the Rheology of Concrete*. 2012, p. 117-143. isbn : 978-0-85709-028-7. doi : [10.1533/9780857095282.2.117](https://doi.org/10.1533/9780857095282.2.117).
- [143] D. Quemada. "Rheology of concentrated disperse systems II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows". In : *Rheologica Acta* 17.6 (1978), p. 632-642. doi : [10.1007/BF01522036](https://doi.org/10.1007/BF01522036).
- [144] Salah Aldin Faroughi et Christian Huber. "A generalized equation for rheology of emulsions and suspensions of deformable particles subjected to simple shear at low Reynolds number". In : *Rheologica Acta* 54.2 (2015), p. 85-108. doi : [10.1007/s00397-014-0825-8](https://doi.org/10.1007/s00397-014-0825-8).
- [145] A.C. Rust et Michael Manga. "Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions". In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 104.1 (2002), p. 53-63. doi : [10.1016/S0377-0257\(02\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(02)00013-7).
- [146] Romain Morini et al. "Steady shear viscosity of semi-dilute bubbly suspensions". In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 264 (2019), p. 19-24. doi : [10.1016/j.jnmfm.2018.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jnmfm.2018.12.006).
- [147] G. I. Taylor. "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 138.834 (1932), p. 41-48. doi : [10.1098/rspa.1932.0169](https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0169).
- [148] J. G. Oldroyd. "On the formulation of rheological equations of state". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200.1063 (1950), p. 523-541. doi : [10.1098/rspa.1950.0035](https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0035).

- 
- [149] J. G. Oldroyd. "The elastic and viscous properties of emulsions and suspensions". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 218.1132 (1953), p. 122-132. doi : [10.1098/rspa.1953.0092](https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0092).
- [150] N. A. Frankel et Andreas Acrivos. "The constitutive equation for a dilute emulsion". In : *Journal of Fluid Mechanics* 44.1 (1970), p. 65-78. doi : [10.1017/S0022112070001696](https://doi.org/10.1017/S0022112070001696).
- [151] Rajinder Pal. "Rheology of simple and multiple emulsions". In : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 16.1 (2011), p. 41-60. doi : [10.1016/j.cocis.2010.10.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.10.001).
- [152] J. F. Paliarne. "Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension". In : *Rheologica Acta* 29.3 (1990), p. 204-214. doi : [10.1007/BF01331356](https://doi.org/10.1007/BF01331356).
- [153] Rajinder Pal. "New models for the complex shear modulus of nondilute emulsions of two immiscible viscoelastic liquids". In : *Colloid & Polymer Science* 280.7 (2002), p. 616-623. doi : [10.1007/s00396-002-0648-5](https://doi.org/10.1007/s00396-002-0648-5).
- [154] Rajinder Pal. "A new linear viscoelastic model for emulsions and suspensions". In : *Polymer Engineering & Science* 48.7 (2008), p. 1250-1253. doi : [10.1002/pen.21065](https://doi.org/10.1002/pen.21065).
- [155] Mosto Bousmina. "Rheology of polymer blends : Linear model for viscoelastic emulsions". In : *Rheologica Acta* 38.1 (1999), p. 73-83. doi : [10.1007/s003970050157](https://doi.org/10.1007/s003970050157).
- [156] John Douglas Eshelby. "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems". In : *RSPA* 241.1226 (1957), p. 376-396. doi : [10.1098/rspa.1957.0133](https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0133).
- [157] Robert W Style et al. "Stiffening solids with liquid inclusions". In : *Nature Physics* 11.2 (2014), p. 1-7. doi : [10.1038/nphys3243](https://doi.org/10.1038/nphys3243).
- [158] Robert W. Style, John S. Wettlaufer et Eric R. Dufresne. "Surface tension and the mechanics of liquid inclusions in compliant solids". In : *Soft Matter* 11.4 (2015), p. 672-679. doi : [10.1039/C4SM02413C](https://doi.org/10.1039/C4SM02413C).
- [159] Francesco Mancarella, Robert W. Style et John S. Wettlaufer. "Surface tension and the Mori-Tanaka theory of non-dilute soft composite solids". In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 472.2189 (2016), p. 20150853. doi : [10.1098/rspa.2015.0853](https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0853).
- [160] Francesco Mancarella, Robert W. Style et John S. Wettlaufer. "Interfacial tension and a three-phase generalized self-consistent theory of non-dilute soft composite solids". In : *Soft Matter* 12.10 (2016), p. 2744-2750. doi : [10.1039/C5SM03029C](https://doi.org/10.1039/C5SM03029C). arXiv : [1512.07633](https://arxiv.org/abs/1512.07633).
- [161] F. Gorlier, Y. Khidas et O. Pitois. "Coupled elasticity in soft solid foams". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 501 (2017), p. 103-111. doi : [10.1016/j.jcis.2017.04.033](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.033).
- [162] T Mori et K Tanaka. "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions". In : *Acta Metallurgica* 21.5 (1973), p. 571-574. doi : [10.1016/0001-6160\(73\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90064-3).
- [163] Lucie Ducloué et al. "Coupling of elasticity to capillarity in soft aerated materials". In : *Soft Matter* 10.28 (2014), p. 5093. doi : [10.1039/c4sm00200h](https://doi.org/10.1039/c4sm00200h).
- [164] H M Princen, M P Aronson et J C Moser. "Highly Concentrated Emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 75.1 (1980), p. 25.
- [165] H. M. Princen, M.P. Aronson et J C Moser. "Highly concentrated emulsions. II. Real systems. The effect of film thickness and contact angle on the volume fraction in creamed emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 75.1 (1980), p. 246-270. doi : [10.1016/0021-9797\(80\)90367-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90367-7).

- [166] H M Princen. "Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 91.1 (1983), p. 16.
- [167] H.M Princen. "Rheology of foams and highly concentrated emulsions. II. experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 105.1 (1985), p. 150-171. doi : [10.1016/0021-9797\(85\)90358-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90358-3).
- [168] H M Princen et A D Kiss. "Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 112.2 (1986), p. 11.
- [169] H. M. Princen. "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I. Theoretical considerations". In : *Langmuir* 2.4 (1986), p. 519-524. doi : [10.1021/la00070a023](https://doi.org/10.1021/la00070a023).
- [170] H. M. Princen et A. D. Kiss. "Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column". In : *Langmuir* 3.1 (1987), p. 36-41. doi : [10.1021/la00073a007](https://doi.org/10.1021/la00073a007).
- [171] H M Princen et A D KISS. "Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 128.1 (1989), p. 12.
- [172] T. G. Mason, J. Bibette et D. A. Weitz. "Elasticity of Compressed Emulsions". In : *Physical Review Letters* 75.10 (1995), p. 2051-2054. doi : [10.1103/PhysRevLett.75.2051](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2051).
- [173] Sascha Heitkam et al. "Elastic properties of solid material with various arrangements of spherical voids". In : *European Journal of Mechanics - A/Solids* 59 (2016), p. 252-264. doi : [10.1016/j.euromechsol.2016.04.003](https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2016.04.003). arXiv : [1611.03419](https://arxiv.org/abs/1611.03419).
- [174] Kamalendu Ghosh, Victor Lefevre et Oscar Lopez-Pamies. *Homogenization of elastomers filled with liquid inclusions : The small-deformation limit*. 2023. arXiv : [2207.09754](https://arxiv.org/abs/2207.09754)[[cond-mat](#)].
- [175] Kamalendu Ghosh, Victor Lefèvre et Oscar Lopez-Pamies. "The effective shear modulus of a random isotropic suspension of monodisperse liquid  $n$ -spheres : from the dilute limit to the percolation threshold". In : *Soft Matter* 19.2 (2023), p. 208-224. doi : [10.1039/D2SM01219G](https://doi.org/10.1039/D2SM01219G).
- [176] Mathieu Oléron et al. *Morphology and stability of droplets sliding on soft viscoelastic substrates*. 2023. arXiv : [2304.04925](https://arxiv.org/abs/2304.04925)[[cond-mat](#),[physics:physics](#)].
- [177] A. Chateauminois, D. T. Nguyen et C. Frétiigny. "Effects of stretching on the frictional stress of rubber". In : *Soft Matter* 13.35 (2017), p. 5849-5857. doi : [10.1039/C7SM01092C](https://doi.org/10.1039/C7SM01092C).
- [178] Simone Napolitano, Emmanouil Glynos et Nicholas B Tito. "Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces". In : *Reports on Progress in Physics* 80.3 (2017), p. 036602. doi : [10.1088/1361-6633/aa5284](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa5284).
- [179] Cui Su et al. "Crystallization Kinetics of Poly(ethylene oxide) under Confinement in Nanoporous Alumina Studied by in Situ X-ray Scattering and Simulation". In : *Langmuir* 35.36 (2019), p. 11799-11808. doi : [10.1021/acs.langmuir.9b01968](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01968).
- [180] Mattias M. Sjberg et Leif Kari. "Non-Linear Behavior of a Rubber Isolator System Using Fractional Derivatives". In : *Vehicle System Dynamics* 37.3 (2002), p. 217-236. doi : [10.1076/vesd.37.3.217.3532](https://doi.org/10.1076/vesd.37.3.217.3532).
- [181] R. Lewandowski et B. Chorążyczewski. "Identification of the parameters of the Kelvin-Voigt and the Maxwell fractional models, used to modeling of viscoelastic dampers". In : *Computers & Structures* 88.1 (2010), p. 1-17. doi : [10.1016/j.compstruc.2009.09.001](https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2009.09.001).
- [182] W.M. Kulicke, R. Kniewske et J. Klein. "Solution Properties and Rheological Behaviour of Polyacrylamide". In : *Progress in Polymer Science* 8 (1982), p. 373-468.

- 
- [183] Sabine Mayer et Rudolf Zentel. "Liquid crystalline polymers and elastomers". In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6.6 (2002), p. 545-551. doi : [10.1016/S1359-0286\(03\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(03)00011-1).
- [184] Anke Lindner. "Flow of complex suspensions". In : *Physics of Fluids* 26.10 (2014), p. 21. doi : [10.1063/1.4899260](https://doi.org/10.1063/1.4899260).
- [185] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 3<sup>e</sup> éd. 2011. 706 p. isbn : 978-0-12-375182-9.
- [186] A. A. Griffith. "VI. The phenomena of rupture and flow in solids". In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 221.582 (1921), p. 163-198. doi : [10.1098/rsta.1921.0006](https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006).
- [187] R. S. Rivlin et A. G. Thomas. "Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing". In : *Journal of Polymer Science* 10.3 (1953), p. 291-318. doi : [10.1002/pol.1953.120100303](https://doi.org/10.1002/pol.1953.120100303).
- [188] Costantino Creton et Matteo Ciccotti. "Fracture and adhesion of soft materials : a review". In : *Reports on Progress in Physics* 79.4 (2016), p. 046601. doi : [10.1088/0034-4885/79/4/046601](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/4/046601).
- [189] J. A. Greenwood et J. B. P. Williamson. "Contact of nominally flat surfaces". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 295.1442 (1966), p. 300-319. doi : [10.1098/rspa.1966.0242](https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0242).
- [190] B N J Persson et E Tosatti. "The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids". In : *J. Chem. Phys.* 115.12 (2001).
- [191] D. H. Kaelble. "Theory and Analysis of Peel Adhesion : Mechanisms and Mechanics". In : *Transactions of the Society of Rheology* 3.1 (1959), p. 161-180. doi : [10.1122/1.548850](https://doi.org/10.1122/1.548850).
- [192] D. H. Kaelble. "Theory and Analysis of Peel Adhesion : Bond Stresses and Distributions". In : *Transactions of the Society of Rheology* 4.1 (1960), p. 45-73. doi : [10.1122/1.548868](https://doi.org/10.1122/1.548868).
- [193] D.H Kaelble. "Theory and analysis of peel adhesion : Rate-temperature dependence of viscoelastic interlayers". In : *Journal of Colloid Science* 19.5 (1964), p. 413-424. doi : [10.1016/0095-8522\(64\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0095-8522(64)90041-8).
- [194] D. H. Kaelble. "Peel Adhesion : Micro-Fracture Mechanics of Interfacial Unbonding of Polymers". In : *Transactions of the Society of Rheology* 9.2 (1965), p. 135-163. doi : [10.1122/1.549022](https://doi.org/10.1122/1.549022).
- [195] D. H. Kaelble. "Peel Adhesion : Influence of Surface Energies and Adhesive Rheology". In : *The Journal of Adhesion* 1.2 (1969), p. 102-123. doi : [10.1080/00218466908078882](https://doi.org/10.1080/00218466908078882).
- [196] A. N. Gent et R. P. Petrich. "Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates". In : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 310.1502 (1969), p. 433-448. doi : [10.1098/rspa.1969.0085](https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0085).
- [197] A. N. Gent. "Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is There a Relationship between Adhesion and Bulk Properties?" In : *Langmuir* 12.19 (1996), p. 4492-4496. doi : [10.1021/la950887q](https://doi.org/10.1021/la950887q).
- [198] A. Zosel. "Adhesion and tack of polymers : Influence of mechanical properties and surface tensions". In : *Colloid & Polymer Science* 263.7 (1985), p. 541-553. doi : [10.1007/BF01421887](https://doi.org/10.1007/BF01421887).
- [199] D Maugis et M Barquins. "Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies". In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 11.14 (1978), p. 1989-2023. doi : [10.1088/0022-3727/11/14/011](https://doi.org/10.1088/0022-3727/11/14/011).
- [200] Vivek Pandey et al. "Linking peel and tack performances of pressure sensitive adhesives". In : *Soft Matter* 16.13 (2020), p. 3267-3275. doi : [10.1039/C9SM02172H](https://doi.org/10.1039/C9SM02172H).

- [201] Pierre-Gilles De Gennes. "Fracture d'un adhésif faiblement réticulé". In : *Comptes rendus de l'Académie des sciences, Série II. Mechanics. Physics. Chemistry. Space sciences. Earth sciences.* 307.19 (1988), p. 1949-1953.
- [202] F. Saulnier et al. "Adhesion between a viscoelastic material and a solid surface". In : *Macromolecules* 37.3 (2004), p. 1067-1075. doi : [10.1021/ma021759t](https://doi.org/10.1021/ma021759t). arXiv : [cond-mat/0212183](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0212183).
- [203] Richard Villey et al. "Rate-dependent elastic hysteresis during the peeling of pressure sensitive adhesives". In : *Soft Matter* 11.17 (2015), p. 3480-3491. doi : [10.1039/C5SM00260E](https://doi.org/10.1039/C5SM00260E).
- [204] Richard Villey et al. "In-situ measurement of the large strain response of the fibrillar debonding region during the steady peeling of pressure sensitive adhesives". In : *International Journal of Fracture* 204.2 (2017), p. 175-190. doi : [10.1007/s10704-016-0171-1](https://doi.org/10.1007/s10704-016-0171-1).
- [205] Xiaosong Li et al. "Recent developments in gecko-inspired dry adhesive surfaces from fabrication to application". In : *Surface Topography : Metrology and Properties* 7.2 (2019), p. 023001. doi : [10.1088/2051-672X/ab1447](https://doi.org/10.1088/2051-672X/ab1447).
- [206] Abhijit Majumder, Animangsu Ghatak et Ashutosh Sharma. "Microfluidic Adhesion Induced by Subsurface Microstructures". In : *Science* 318.5848 (2007), p. 258-261. doi : [10.1126/science.1145839](https://doi.org/10.1126/science.1145839).
- [207] Hamed Lakrout, Philippe Sergot et Costantino Creton. "Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives". In : *The Journal of Adhesion* 69.3 (1999), p. 307-359. doi : [10.1080/00218469908017233](https://doi.org/10.1080/00218469908017233).
- [208] Cyprien Gay et Ludwik Leibler. "Theory of Tackiness". In : *Physical Review Letters* 82.5 (1999), p. 936-939. doi : [10.1103/PhysRevLett.82.936](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.936).
- [209] Heinrich Hertz. "On the contact of elastic solids". In : *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 92 (1881), p. 156-171.
- [210] Heinrich Hertz. "On the contact of rigid elastic solids and on hardness". In : *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses* (1882).
- [211] K.L. Johnson, K. Kendall et A.D. Roberts. "Surface energy and the contact of elastic solids". In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 324 (1971), p. 301-313.
- [212] Georges Bossis et al. "Discontinuous shear thickening in the presence of polymers adsorbed on the surface of calcium carbonate particles". In : *Rheologica Acta* 56.5 (2017), p. 415-430. doi : [10.1007/s00397-017-1005-4](https://doi.org/10.1007/s00397-017-1005-4).
- [213] K. L. Johnson. *Contact mechanics*. 1985. 452 p. isbn : 978-0-521-25576-9.
- [214] Joseph Boussinesq. *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*. Gauthier-Villars. 1885.



# Annexes



---

**Annexe A**

**Évolution fréquentielles des modules complexes  
pour toutes les fractions volumiques**

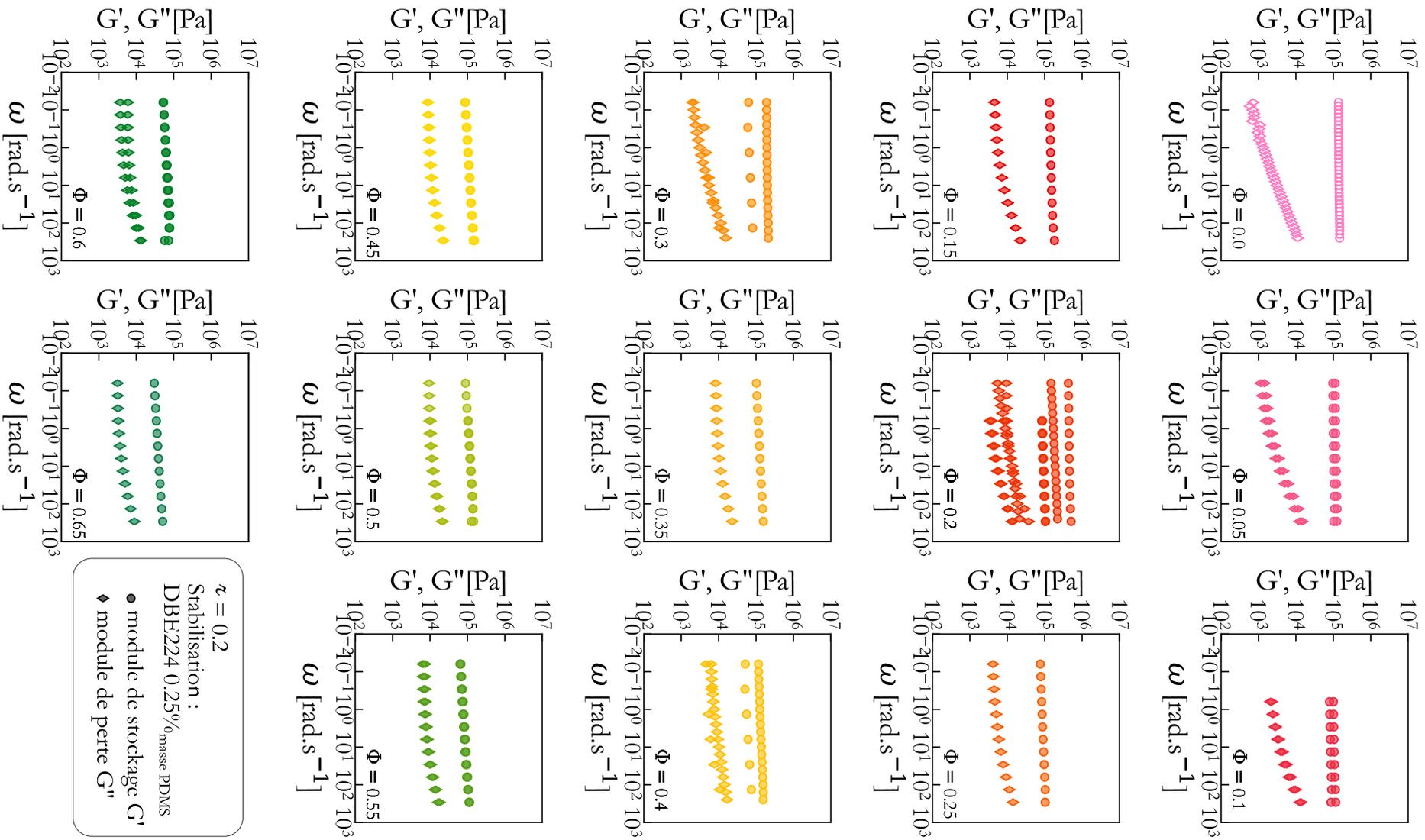


Figure A.1 – Évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence angulaire, mesurés pour tous les échantillons de fraction volumique  $\Phi \in [0, 0.65]$  générés, avec une proportion  $\zeta = 0.2$  de Sylgard 184 dans la phase continue, et une concentration 0.25% de DBE224 dans la phase continue pour stabiliser les gouttelettes. Les mesures ont été réalisées à une température de 25°C, avec une déformation  $\gamma = 0.1\%$ .

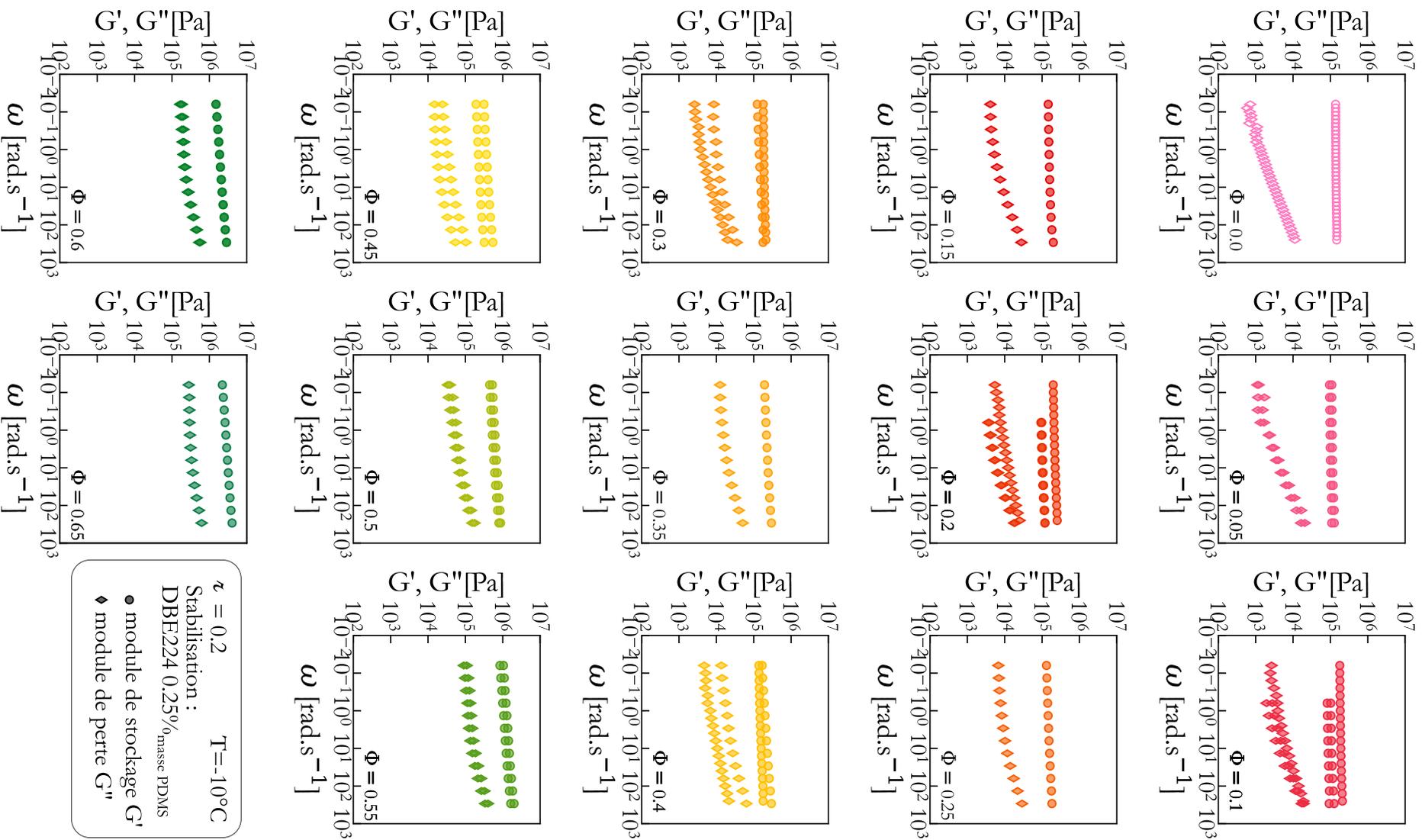


Figure A.2 – Évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence angulaire, mesurés pour tous les échantillons de fraction volumique  $\Phi \in [0, 0.65]$  générés, avec une proportion  $\varepsilon = 0.2$  de Sylgard 184 dans la phase continue, et une concentration 0.25% de DBE224 dans la phase continue pour stabiliser les gouttelettes. Les mesures ont été réalisées à une température de  $-10^\circ\text{C}$ , avec une déformation  $\gamma = 0.01\%$ .



---

## Annexe B

# Caractérisation et rhéologie de tous les échantillons générés en microfluidique

Trois échantillons exploitables ont été générés en microfluidique avec la méthode par marche décrite à la section 2.1.1. Les ratios des débits sont contrôlés avec la rotation de la pompe péristaltique. Les échantillons sont générés avec des rotations de 2.5 rpm, 5 rpm, et 10 rpm de la pompe péristaltique qui fournit le PDMS, et toujours un débit de  $200 \mu\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$  pour les seringues de PEG600. Ces débits correspondent à des ratios  $q$  respectivement de  $1.2 \cdot 10^{-2}$ ,  $6.8 \cdot 10^{-3}$ , et  $6.3 \cdot 10^{-3}$ .

On étudie la rhéologie de l'émulsion réalisée avec une rotation de 2.5 rpm à la sous-section 4.3.2, dont la distribution de tailles de gouttes est représentée sur la figure B.1.

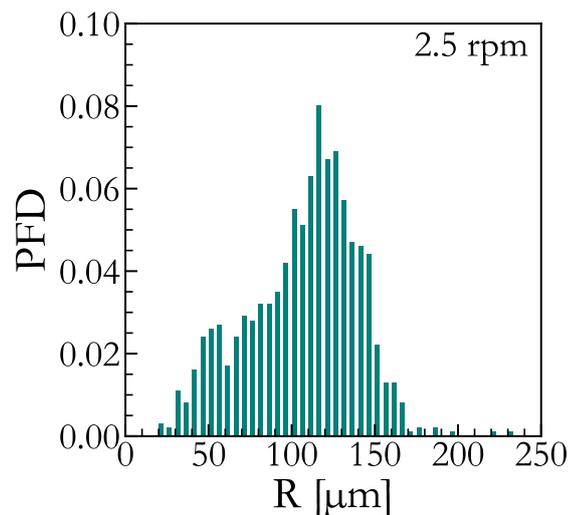


Figure B.1 – Distribution des rayons de gouttes pour une émulsion solide de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\varepsilon = 0.2$ , réalisée en microfluidique avec la méthode par marche, avec une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 2.5 rpm. Les rayons sont mesurés sur une image au microscope optique de l'émulsion réticulée.

Les deux autres échantillons, de distributions de tailles un peu plus complexes, sont représentées respectivement sur les figures B.2 pour l'émulsion générée à 10 rpm, et B.3 pour celle générée à 5 rpm.

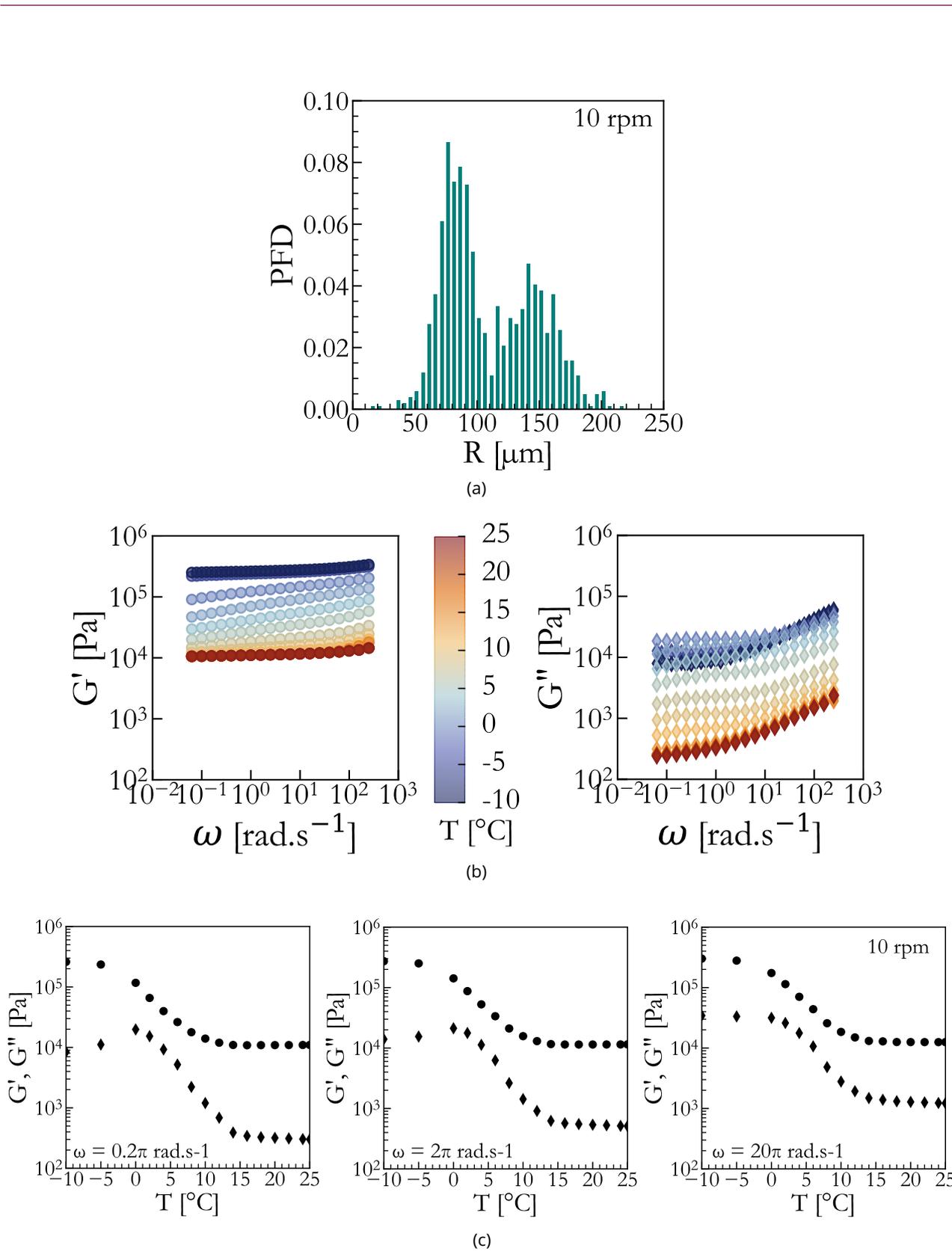


Figure B.2 – Émulsion solide de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\varphi = 0.2$ , réalisée en microfluidique avec la méthode par marche, avec une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 10 rpm. (a) Distribution des rayons de gouttes, mesurés sur une image au microscope optique de l'émulsion réticulée. (b) Évolution des modules avec la fréquence pour toutes les températures étudiées. (c) Évolution des modules de stockage (●) et de perte (◆) avec la température, mesurés à trois fréquences différentes : 0.1 Hz soit  $0.2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , 1 Hz soit  $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ , et 10 Hz soit  $20\pi \text{ rad.s}^{-1}$ .

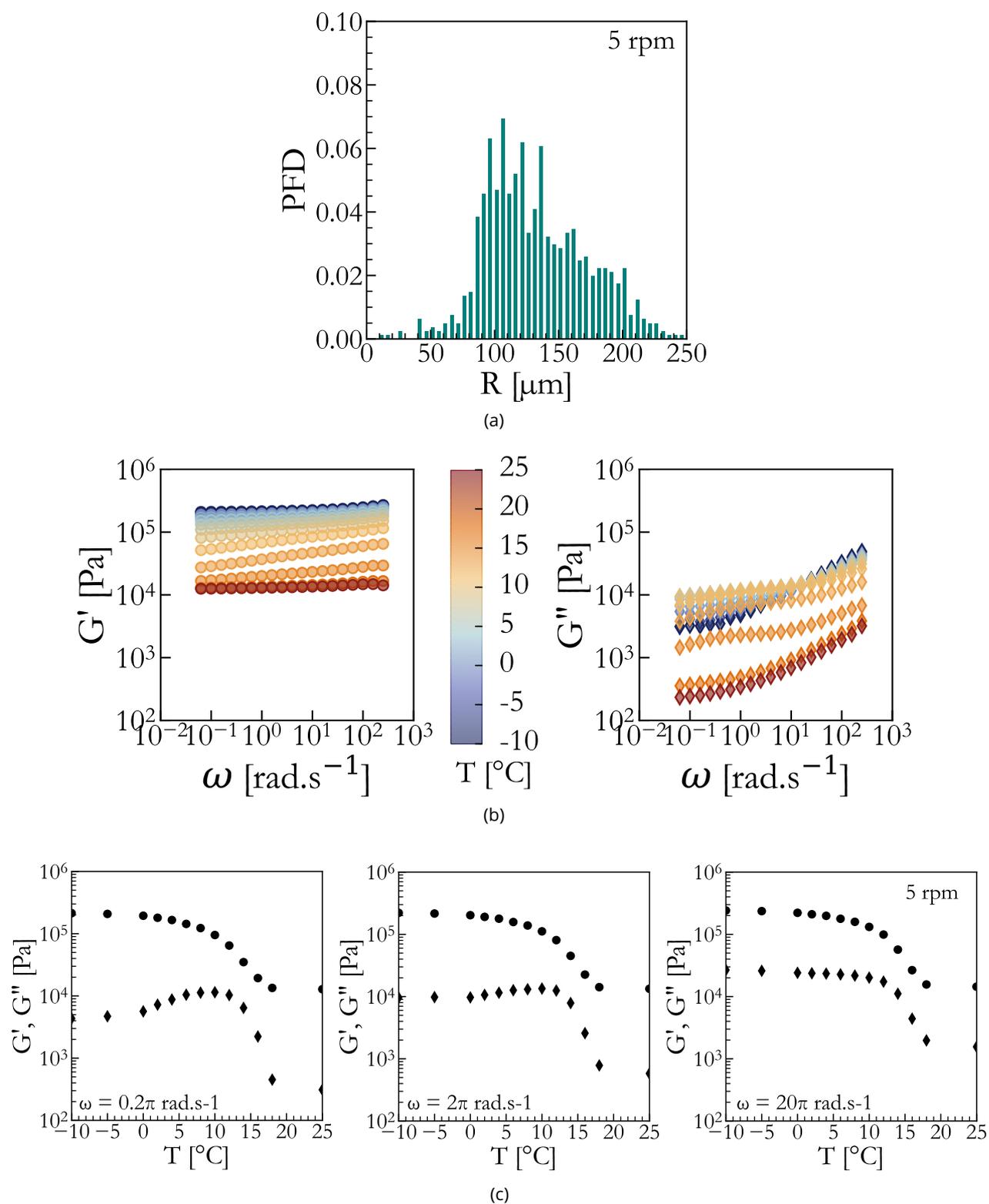


Figure B.3 – Émulsion solide de ratio de Sylgard 184 dans la phase continue  $\zeta = 0.2$ , réalisée en microfluidique avec la méthode par marche, avec une vitesse de rotation de la pompe péristaltique 5 rpm. (a) Distribution des rayons de gouttes, mesurés sur une image au microscope optique de l'émulsion réticulée. (b) Évolution des modules avec la fréquence pour toutes les températures étudiées. (c) Évolution des modules de stockage (●) et de perte (◆) avec la température, mesurés à trois fréquences différentes : 0.1 Hz soit  $0.2\pi$   $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , 1 Hz soit  $2\pi$   $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , et 10 Hz soit  $20\pi$   $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ .



---

## Annexe C

# Méthode d'ajustement des modules de rhéologie

Pour modéliser la rhéologie de matériaux complexes, on veut ajuster à la fois leurs modules de stockage et de perte, c'est-à-dire que l'on ajuste une fonction en deux dimensions. La fonction de base `scipy.optimize.curve_fit` de Python ne permet pas de modéliser une fonction avec une réponse en deux dimensions, il faut donc redéfinir une méthode d'ajustement. On utilise pour cela une méthode de minimisation sur une fonction qui va calculer la "distance" entre la fonction 2D théorique et les modèles.

$$\omega, \text{ paramètres} \xrightarrow{\text{Modèle}} \begin{cases} G'(\omega, \text{ paramètres}) \\ G''(\omega, \text{ paramètres}) \end{cases} \xrightarrow{\text{Minimisation}} \begin{cases} \text{Distance}(G'(\omega, \text{ paramètres}), G'_{\text{exp}}) \rightarrow 0 \\ \text{Distance}(G''(\omega, \text{ paramètres}), G''_{\text{exp}}) \rightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

On pourrait calculer la distance théorique entre le modèle et les données expérimentales avec une méthode des moindres carrés, mais comme le module de stockage des échantillons est au moins un ordre de grandeur supérieur au module de perte, l'algorithme de minimisation serait complètement dominé. On va donc également redéfinir la distance de manière à donner une importance égale dans la minimisation au module de stockage et au module de perte.

Afin d'éviter des exponentielles de trop grande taille en prenant le logarithme des modules, on va préférer les utiliser tels quels, et simplement faire des divisions. On définit donc la distance au modèle comme

$$D_{2D} = \left( \left( \frac{G'(\omega, \text{ paramètres})}{G'_{\text{exp}}} - \frac{G'_{\text{exp}}}{G'(\omega, \text{ paramètres})} \right)^2 + \left( \frac{G''(\omega, \text{ paramètres})}{G''_{\text{exp}}} - \frac{G''_{\text{exp}}}{G''(\omega, \text{ paramètres})} \right)^2 + \left( \frac{G^*(\omega, \text{ paramètres})}{G^*_{\text{exp}}} - \frac{G^*_{\text{exp}}}{G^*(\omega, \text{ paramètres})} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{C.2})$$

En minimisant cette fonction, représentée sur la figure C.1, on obtient une meilleure approche des modules qu'avec le moindre carré.

On choisit la méthode de *basin hopping* pour minimiser la fonction définie précédemment pour sa grande facilité de mise en place et d'adaptation, mais d'autres méthodes peuvent être plus adaptées. Le code pour ajuster les valeurs est copié ci-après.

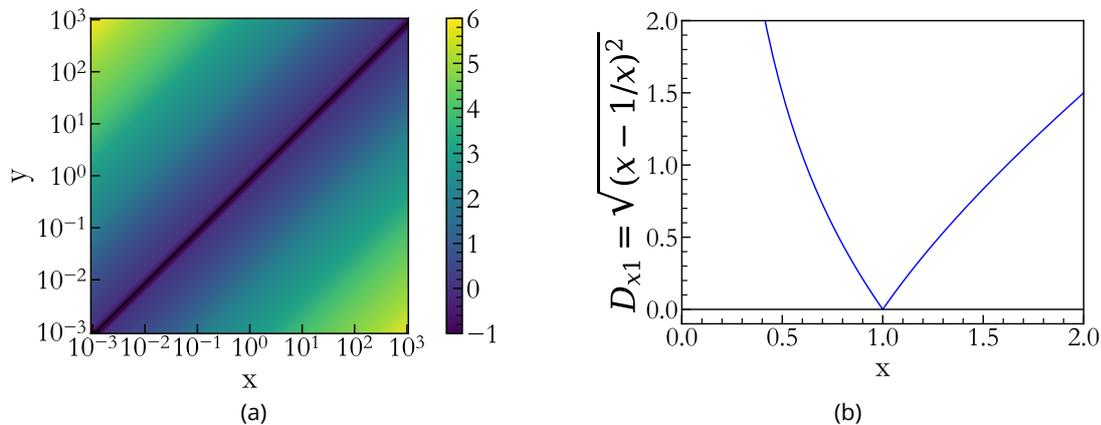


Figure C.1 – (a) Représentation de la fonction  $D(x, y) = \sqrt{(x/y - y/x)^2}$  pour des couples  $(x, y)$  couvrant chacun six ordres de grandeur. La fonction est bien minimum et tend vers 0 lorsque  $x = y$ . (b) Fonction  $D$  avec  $y$  fixé à 1. La fonction n'est pas symétrique pour une évolution linéaire de  $x$ , mais l'effet de surestimation devrait être léger en manipulant des valeurs avec plusieurs ordres de grandeur de différence.

```
import numpy as np
from scipy.optimize import basinhopping

def d2D(param_init, dataw, dataG, function):
    """
    Fonction objective minimisée par le basin hopping, qui calcule la distance à
    une fonction 2D.
    La distance est redéfinie comme étant abs(évalué/experimental +
    expérimental/évalué - 2), pour ne pas avantager une des deux réponses.

    Comment appeler la fonction :
    -----
    minimizer_kwargs = {'args': (dataw, dataG, function), 'bounds': Bounds}
    ret = basinhopping(d2D, param_init, minimizer_kwargs=minimizer_kwargs)

    Entrées :
    -----
    *param_init* : Les estimations initiales des variables de fit
    *dataw* : Tableau de 1 ligne, de longueur N contenant les fréquences
    *dataG* : Tableau de 2 lignes de longueurs N contenant respectivement le
    module de stockage et le module de perte
    *function* : modèle qui prend dataw et param_init et renvoie un tableau de
    deux lignes de longueurs N, contenant respectivement le calcul du module
    de stockage et du module de perte

    Sorties :
    -----
    *resid* : La somme des distances au module de stockage, module de perte, et
    norme du module complexe, multipliée par 10 pour augmenter la précision de
    fit, qui va être minimisée par le basin hopping
```

```
"""  
  
# Modules de stockage, de perte, et norme du module complexe expérimentaux  
dataGp, dataGpp = dataG  
G_exp = np.sqrt(dataGp**2 + dataGpp**2)  
  
# Modules de stockage, de perte, et norme du module complexe calculés  
res = fonction(dataaw, param_init)  
Gp_eval = res[0]  
Gpp_eval = res[1]  
G_eval = np.sqrt(Gp_eval**2 + Gpp_eval**2)  
  
# Calcul des distances à chaque point pour chacun des modules  
residGp = np.sum( (Gp_eval/dataGp - dataGp/Gp_eval)**2 )  
residGpp = np.sum( (Gpp_eval/dataGpp - dataGpp/Gpp_eval)**2 )  
residG = np.sum( (G_eval/G_exp - G_exp/G_eval)**2 )  
  
# Somme des distance qui va être minimisée  
resid = np.sqrt(residGp + residGpp + residG)  
  
return resid
```



---

**Annexe D**

**Valeurs d'ajustement des modèles de rhéologie fractionnaire**

Volume Fraction $\Phi$	$V_0$ [Pa.s $^{\alpha_0}$ ]	$V_1$ [Pa.s $^{\alpha_1}$ ]	$\alpha_0$	$\alpha_1$	Crossing Frequency [rad.s $^{-1}$ ]
0.0	2.075445 10 <sup>3</sup>	1.371431 10 <sup>5</sup>	0.40172	0	6.286 10 <sup>-3</sup>
0.05	2.059200 10 <sup>3</sup>	9.686842 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.00435	2.195 10 <sup>-1</sup>
0.1	2.059200 10 <sup>3</sup>	7.760440 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.00781	5.501 10 <sup>-1</sup>
0.15	2.100800 10 <sup>3</sup>	1.412494 10 <sup>5</sup>	0.40400	0.02024	2.827 10 <sup>1</sup>
0.2	2.100800 10 <sup>3</sup>	4.421312 10 <sup>5</sup>	0.40400	0.01405	1.959 10 <sup>2</sup>
0.3	2.073379 10 <sup>3</sup>	6.358509 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.02560	7.562
0.35	2.059200 10 <sup>3</sup>	1.145701 10 <sup>5</sup>	0.39600	0.04365	2.066 10 <sup>2</sup>
0.4	2.059200 10 <sup>3</sup>	5.405233 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.04865	3.503 10 <sup>1</sup>
0.5	2.059200 10 <sup>3</sup>	1.071468 10 <sup>5</sup>	0.39600	0.04969	2.715 10 <sup>2</sup>
0.55	2.059200 10 <sup>3</sup>	7.258451 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.04916	8.488 10 <sup>1</sup>
0.6	2.059200 10 <sup>3</sup>	6.037877 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.04904	4.950 10 <sup>1</sup>
0.65	2.059200 10 <sup>3</sup>	3.329264 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.03902	4.417
0.05	2.100800 10 <sup>3</sup>	1.132795 10 <sup>5</sup>	0.40400	0.00556	5.608 10 <sup>-1</sup>
0.1	2.059200 10 <sup>3</sup>	9.949899 10 <sup>4</sup>	0.39713	0.00669	6.991 10 <sup>-1</sup>
0.2	2.059200 10 <sup>3</sup>	8.667934 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.01624	4.998
0.25	2.059200 10 <sup>3</sup>	8.251934 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.02776	1.972 10 <sup>1</sup>
0.4	2.059200 10 <sup>3</sup>	1.247687 10 <sup>5</sup>	0.39600	0.03279	1.014 10 <sup>2</sup>
0.45	2.059200 10 <sup>3</sup>	1.036945 10 <sup>5</sup>	0.39600	0.05219	2.965 10 <sup>2</sup>
0.5	2.059200 10 <sup>3</sup>	1.029747 10 <sup>5</sup>	0.39600	0.05190	2.844 10 <sup>2</sup>
0.6	2.059200 10 <sup>3</sup>	5.813246 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.03196	1.148 10 <sup>1</sup>
0.2	2.059200 10 <sup>3</sup>	8.140176 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.01994	7.421
0.2	2.100800 10 <sup>3</sup>	1.694257 10 <sup>5</sup>	0.40400	0.02901	1.296 10 <sup>2</sup>
0.3	2.100800 10 <sup>3</sup>	1.939699 10 <sup>5</sup>	0.40400	0.00617	2.819
0.45	2.059200 10 <sup>3</sup>	9.878124 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.05224	2.582 10 <sup>2</sup>
0.55	2.059200 10 <sup>3</sup>	7.747228 10 <sup>4</sup>	0.39600	0.05147	1.207 10 <sup>2</sup>

Tableau D.1 – Valeur des paramètres d’ajustement pour le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire en fixant la branche PDMS ( $V_0$  et  $\alpha_0$ ) à 1% prêt.

## Valeurs d'ajustement des modèles de rhéologie fractionnaire

Volume Fraction $\Phi$	$V_0$ [Pa.s $^{\alpha_0}$ ]	$G_0$ [Pa]	$\alpha_0$	$f(\Phi)$	$g(\Phi)V_2$ [Pa.s $^{\alpha_2}$ ]	$\alpha_2$
0.0	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	1		
0.05	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.66010	8.76139 10 <sup>3</sup>	0.078
0.1	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.47039	1.53881 10 <sup>4</sup>	0.078
0.15	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.74622	4.03353 10 <sup>4</sup>	0.078
0.2	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	1.50000	1.36575 10 <sup>5</sup>	0.055
0.3	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.26304	3.07997 10 <sup>4</sup>	0.078
0.35	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.28955	7.61617 10 <sup>4</sup>	0.076
0.4	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.06227	4.75857 10 <sup>4</sup>	0.078
0.5	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.19461	8.16374 10 <sup>4</sup>	0.078
0.55	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.11138	5.90474 10 <sup>4</sup>	0.078
0.6	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.07032	5.24502 10 <sup>4</sup>	0.077
0.65	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.04525	2.92995 10 <sup>4</sup>	0.078
0.05	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.76657	1.11099 10 <sup>4</sup>	0.078
0.1	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.64655	1.32833 10 <sup>4</sup>	0.078
0.2	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.45574	2.59443 10 <sup>4</sup>	0.078
0.25	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.33438	3.82870 10 <sup>4</sup>	0.078
0.4	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.48662	5.90298 10 <sup>4</sup>	0.078
0.45	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.16847	8.20268 10 <sup>4</sup>	0.078
0.5	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.09875	9.09294 10 <sup>4</sup>	0.071
0.6	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.18504	3.48698 10 <sup>4</sup>	0.078
0.2	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.38745	3.00612 10 <sup>4</sup>	0.078
0.2	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.78100	6.47962 10 <sup>4</sup>	0.078
0.3	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	1.25711	1.89608 10 <sup>4</sup>	0.055
0.45	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.14586	8.02446 10 <sup>4</sup>	0.077
0.55	2.07545 10 <sup>3</sup>	1.37143 10 <sup>5</sup>	0.4017	0.10433	6.47642 10 <sup>4</sup>	0.078

Tableau D.2 - Valeur des paramètres d'ajustement pour le modèle fractionnaire inspiré de loi des mélanges.

Volume Fraction $\Phi$	$V_0$ [Pa.s $^{\alpha_0}$ ]	$V_i$ [Pa.s $^{\alpha_i}$ ]	$\alpha_0$	$\alpha_i$	Crossing Frequency [rad.s $^{-1}$ ]
0.0	2.075441 10 <sup>3</sup>	1.371431 10 <sup>5</sup>	0.401721	0	
0.05	1.995976 10 <sup>3</sup>	9.514630 10 <sup>4</sup>	0.440000	0.005081	3.052 10 <sup>-1</sup>
0.1	1.842544 10 <sup>3</sup>	8.030933 10 <sup>4</sup>	0.440000	0.007347	5.784 10 <sup>-1</sup>
0.15	2.600000 10 <sup>3</sup>	1.513263 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.015487	6.552
0.3	2.600000 10 <sup>3</sup>	1.367555 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.038862	5.621 10 <sup>1</sup>
0.35	4.318900 10 <sup>3</sup>	2.128472 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.036610	4.034 10 <sup>1</sup>
0.4	6.105123 10 <sup>3</sup>	1.916170 10 <sup>5</sup>	0.431629	0.047509	3.080 10 <sup>1</sup>
0.5	2.080000 10 <sup>4</sup>	5.904238 10 <sup>5</sup>	0.397455	0.046256	3.615 10 <sup>1</sup>
0.6	2.080000 10 <sup>4</sup>	1.829067 10 <sup>6</sup>	0.440000	0.072118	1.749 10 <sup>3</sup>
0.65	1.202298 10 <sup>4</sup>	2.703838 10 <sup>6</sup>	0.440000	0.070622	6.280 10 <sup>3</sup>
0.1	2.132439 10 <sup>3</sup>	1.010304 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.010393	1.569
0.2	1.930262 10 <sup>3</sup>	9.715006 10 <sup>4</sup>	0.440000	0.018265	6.949
0.25	2.475179 10 <sup>3</sup>	1.414999 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.029568	3.231 10 <sup>1</sup>
0.4	4.829003 10 <sup>3</sup>	1.421379 10 <sup>5</sup>	0.360000	0.018259	3.781
0.45	1.016850 10 <sup>4</sup>	3.542836 10 <sup>5</sup>	0.420984	0.045662	4.197 10 <sup>1</sup>
0.5	2.080000 10 <sup>4</sup>	4.984675 10 <sup>5</sup>	0.383164	0.044154	2.391 10 <sup>1</sup>
0.55	2.072388 10 <sup>4</sup>	1.009191 10 <sup>6</sup>	0.440000	0.064159	2.273 10 <sup>2</sup>
0.6	2.080000 10 <sup>4</sup>	1.815009 10 <sup>6</sup>	0.440000	0.068169	1.361 10 <sup>3</sup>
0.05	2.514969 10 <sup>3</sup>	1.090075 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.003166	8.358 10 <sup>-2</sup>
0.1	2.600000 10 <sup>3</sup>	1.810683 10 <sup>5</sup>	0.433288	0.007763	2.023
0.2	1.842598 10 <sup>3</sup>	9.244607 10 <sup>4</sup>	0.440000	0.018299	6.929
0.2	2.600000 10 <sup>3</sup>	2.088128 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.019735	2.557 10 <sup>1</sup>
0.3	2.600000 10 <sup>3</sup>	1.832129 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.007807	2.022
0.45	3.760979 10 <sup>3</sup>	2.168591 10 <sup>5</sup>	0.440000	0.043858	1.012 10 <sup>2</sup>
0.55	2.080000 10 <sup>4</sup>	1.246267 10 <sup>6</sup>	0.440000	0.065264	4.203 10 <sup>2</sup>

Tableau D.3 – Valeur des paramètres d'ajustement pour le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire à froid ( $T = -10^\circ\text{C}$ ) en fixant l'exposant de la branche PDMS  $\alpha_0$  à 10% près.

## Annexe E

# Contact sphérique entre des objets élastiques : le contact de Hertz

Étudions le contact entre une sphère et un plan élastiques, sans adhésion ni frottement. La démonstration complète de l'étude a été établie par Hertz en 1882 [209, 210], et réécrite avec des conventions plus modernes par Johnson en 1985 [213].

On s'intéresse à une sphère de rayon  $R$ , de module de Young  $E_1$  et de module de Poisson  $\nu_1$ , et d'un plan supposé infini d'un solide de module de Young  $E_2$  et de module de Poisson  $\nu_2$ . Si aucune pression n'est appliquée sur la sphère, le contact entre les deux objets est ponctuel. Si l'on augmente la force normale au plan  $F$ , la sphère va s'enfoncer dans la surface d'une indentation  $d$ , et l'aire de contact va augmenter de manière que le contact ait un rayon  $a$  qui reste faible devant  $R$  dans la limite des petites déformations. Les deux matériaux élastiques résistent à la déformation, et vont donc subir une déflexion verticale  $u_s$  inférieure à l'indentation  $d$ . Le contact est représenté sur la figure E.1.

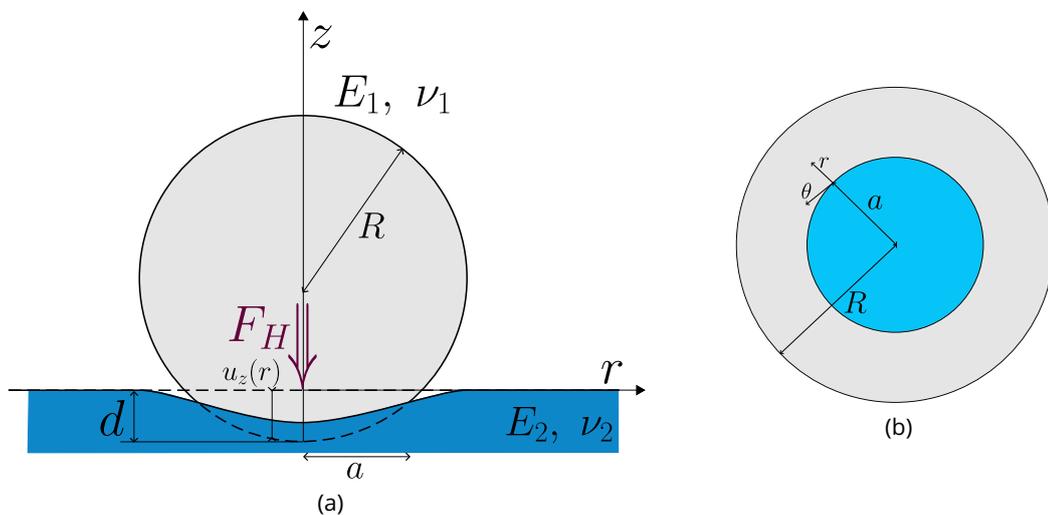


Figure E.1 – (a) Schéma du contact de Hertz. Une sphère de rayon  $R$ , de module de Young  $E_1$  et de module de Poisson  $\nu_1$  est enfoncée avec une force  $F_H$  dans une surface plane de module de Young  $E_2$  et de module de Poisson  $\nu_2$ . L'enfoncement sur l'axe de rotation est de  $d$ , et de  $u_z(r)$  en s'écartant de l'axe. (b) Schéma du contact vu de dessus. L'aire de contact entre la sphère et le plan est de rayon  $a$ .

Le problème est axisymétrique, ce qui donne une pression sur un contour  $r \leq a$  dans le contact maximale au centre, et nulle sur le contour extérieur du contact. En considérant le contact sur le plan, la déformation est très faible, donc on peut considérer le contact comme un cercle plan. Boussinesq [214] donne une pression infinitésimale de la forme

$$p(r) = p_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2}$$

en coordonnées polaires  $(r, \theta)$  sur le cercle. On peut calculer la force de chargement en intégrant cette pression sur toute la surface de contact :

$$\begin{aligned}
 F &= \iint p(r) r d\theta dr = p_0 \int_0^{2\pi} \int_0^a r \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} d\theta dr = 2\pi p_0 \int_0^a r \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} dr \\
 &\stackrel{x=r^2/a^2}{=} \pi p_0 a^2 \int_0^1 (1-x)^{1/2} dx \stackrel{y=1-x}{=} \pi p_0 a^2 \int_0^1 \sqrt{y} dy = \pi p_0 a^2 \left[ \frac{2}{3} y^{3/2} \right]_0^1 \\
 F &= \frac{2}{3} \pi p_0 a^2 \tag{E.1}
 \end{aligned}$$

Calculons maintenant la déflexion sur la sphère. On représente l'aire d'application de la pression infinitésimale et les considérations géométriques pour le calcul de la déflexion sur la figure E.2.

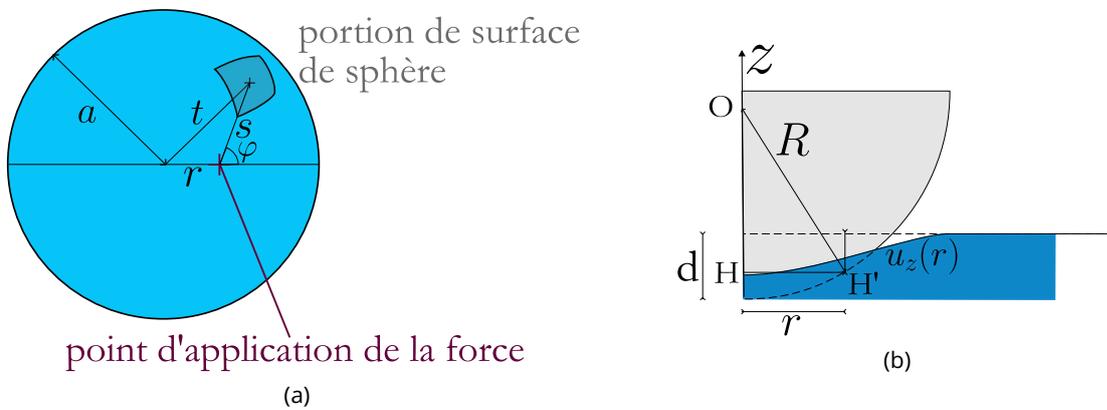


Figure E.2 - (a) Schéma de la portion de surface de la sphère en coordonnées sphériques sur laquelle est appliquée la pression  $p(r, \varphi)$ . (b) Considération géométrique pour le calcul de la déflexion. On considère le triangle rectangle  $OH'H'$ . Les côtés du triangle ont pour longueur  $OH' = R$ ,  $HH' = r$ , et  $OH = R - (d - u_z(r))$ , quelle que soit la position de  $H'$  sur le contact, c'est-à-dire tant que  $r$  est inférieur à  $a$ .

Le déplacement généré par la pression distribuée sur tout le volume s'écrit en coordonnées sphériques  $(s, \theta, \varphi)$ , pour une surface infinitésimale  $sd\varphi ds$ , uniquement selon  $s$  et  $\varphi$  étant donné le problème axisymétrique :

$$u_z = \frac{1}{E_{eq}^*} \iint p(s, \varphi) d\varphi ds$$

où  $E_{eq}^*$  est le module élastique équivalent, tel que

$$\frac{1}{E_{eq}^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

En coordonnées sphériques, la pression infinitésimale se réécrit

$$p(s, \varphi) = p_0 \left(1 - \frac{t^2}{a^2}\right)^{1/2} = \frac{p_0}{a} (a^2 - t^2)^{1/2}$$

avec  $t^2 = r^2 + s^2 + 2rs \cos \varphi$ . Posons  $A$  et  $B$  tels que  $A^2 = a^2 - r^2$  et  $B = r \cos \varphi$ .

1. Pour une sphère rigide au contact d'un plan souple de module de Young  $E_2$  et de module de Poisson  $\nu_2$ , on a  $\frac{1}{E_{eq}^*} = \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$  car  $E_1 \gg E_2$

## Contact sphérique entre des objets élastiques : le contact de Hertz

---

On a alors  $p(s, \varphi) = \frac{p_0}{a} (A^2 - 2Bs - s^2)^{1/2}$ . On peut maintenant intégrer la pression en deux étapes indépendantes.

$$u_z(r) = \frac{1}{E_{\text{eq}}^*} \frac{p_0}{a} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{s_1} (A^2 - 2Bs - s^2)^{1/2} ds$$

où  $s_1$  est la racine positive de  $A^2 - 2Bs - s^2$ , soit  $s_1 = B \left(1 + \sqrt{B^2 + A^2}\right) / A^2$ . Le calcul complet de l'intégration est détaillé par Johnson [213], et permet d'aboutir à

$$\begin{aligned} u_z(r) &= \frac{1}{E_{\text{eq}}^*} \frac{p_0}{a} \int_0^{2\pi} \frac{\pi}{4} (A^2 + B^2) d\varphi = \frac{1}{E_{\text{eq}}^*} \frac{p_0}{a} \int_0^{2\pi} \frac{\pi}{4} (a^2 - r^2 + r^2 \cos^2 \varphi) d\varphi \\ &= \frac{\pi^2}{4} \frac{1}{E_{\text{eq}}^*} \frac{p_0}{a} (2a^2 - r^2) \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

On peut trouver une seconde expression de la déflexion par des considérations géométriques, en considérant le triangle  $OHH'$  sur la figure E.2b :

$$R^2 = r^2 + (R - (d - u_z(r)))^2 = r^2 + R^2 - 2R(d - u_z(r))$$

d'où

$$u_z(r) = d - \frac{r^2}{2R} \quad (\text{E.3})$$

On peut donc identifier les paramètres entre les équations E.2 et E.3, ce qui donne

$$d = \frac{\pi^2 a p_0}{2E_{\text{eq}}^*} \Rightarrow p_0 = \frac{2dE_{\text{eq}}^*}{\pi^2 a} \quad (\text{E.4})$$

et

$$p_0 = \frac{2aE_{\text{eq}}^*}{\pi^2 R} \quad (\text{E.5})$$

En égalisant les équations E.4 et E.5, on obtient

$$\boxed{a^2 = Rd} \quad (\text{E.6})$$

et en réinjectant les équations E.1 et E.6 dans l'équation E.4, on obtient finalement

$$\boxed{F_H = \frac{4}{3\pi} E_{\text{eq}}^* d^{3/2} R^{1/2} = \frac{K}{\pi R} a^3} \quad (\text{E.7})$$

en posant  $K = 4E_{\text{eq}}^*/3$

