



**HAL**  
open science

# Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple

Caroline Mabile

► **To cite this version:**

Caroline Mabile. Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : . tel-00806057

**HAL Id: tel-00806057**

**<https://theses.hal.science/tel-00806057>**

Submitted on 29 Mar 2013

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

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





*A mes  
parents*



N° d'ordre : 2260

# THESE

Présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Caroline MABILLE**

*Ingénieur E.N.S.C.L.*

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

### Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple

---

Soutenue le 30 Octobre 2000

Après avis de : MM. Jean-François JOANNY  
François LEQUEUX

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard CABANE

Directeur de Recherche, CNRS

Président, rapporteur

M. Mikel MORVAN

Ingénieur de Recherche, Rhodia

Examineurs

Mme. Edith PEUVREL-DISDIER

Chargée de Recherche, CNRS

M. Jean-François JOANNY

Professeur, Université de Strasbourg

M. François LEQUEUX

Directeur de Recherche, CNRS

M. Philippe BAROIS

Directeur de Recherche, CNRS

Melle. Véronique SCHMITT

Chargée de Recherche, CNRS

M. Jérôme BIBETTE

Professeur, Université de Bordeaux I



## **Remerciements**

*Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre de Recherche Paul Pascal. Je remercie Mme Dominique Langevin et Mr Didier Roux, les directeurs successifs du CRPP, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.*

*Cette thèse a été en grande partie financée par le groupe Rhône Poulenc (puis Rhodia). Je remercie vivement Mr Jean Claude Daniel de m'avoir accordé une bourse de docteur ingénieur. Je tiens par ailleurs à remercier Melle Minou Nabavi et Mr Kenneth Wong qui ont suivi successivement mes travaux ainsi qu'Etienne Fleury pour la synthèse des polymères. Tous mes remerciements également à Mr Mikel Morvan qui a accepté la charge d'examiner cette thèse.*

*Mr Bernard Cabane, directeur de recherche au CNRS, m'a fait l'honneur de juger ce document et d'être président du jury. Qu'il en soit ici vivement remercié.*

*Mr François Lequeux, directeur de recherche au CNRS, et, Mr Jean- François Joanny, professeur à l'Université Louis Pasteur de Srasbourg I, ont accepté la lourde tâche de rapporteur. Je leur en suis particulièrement reconnaissante et les remercie pour leur participation au jury.*

Tous mes remerciements également à Mme Edith Peuvrel-Disdier, chargée de recherche au CNRS, et, Mr Philippe Barois pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mes travaux et leur participation au jury.

Mr Jérôme Bibette, professeur à l'Université de Bordeaux I, et, Melle Véronique Schmitt, chargée de recherche au CNRS ont encadré et orienté ce travail avec clairvoyance et rigueur. Tout au long de ma thèse, j'ai pu compter sur leur aide, leurs conseils et leurs encouragements. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma plus profonde gratitude.

J'ai également profité au cours de ma thèse de l'enthousiasme, des bons conseils et de la sympathie de Mr Fernando Leal Calderon. Je l'en remercie ici chaleureusement.

Merci également à la société Jean Lamy qui m'a permis d'utiliser ses instruments pour déterminer les courbes d'écoulement de certains de mes produits à hauts gradients de cisaillement.

J'en viens maintenant à remercier tout ceux qui ont largement contribué au plaisir que j'ai eu à travailler au CRPP : Véro, Patrick, Lydie, Hayat, Lida, Sandrine, Marie-Françoise, Nadine, Maryline, Béatrice, Mme Péribois, Yvonnick, Maryse, Stéphane, Bénédicte, Karl, Fernando, Audrey, David, John, Eric, Manuel, Karine, Cécile, Tania, Olivier, Philippe,

Annie, Anne-Sophie, Marion et Vincent. Mille mercis  
pour votre bonne humeur !

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont soutenue au  
quotidien et que j'aime !



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	5
<b>Introduction à l'étude de la fragmentation des émulsions</b>	
<b>I.1. Déformation et rupture de gouttes isolées</b>	7
I.1.1. Déformation et rupture de gouttes isolées lorsque les gouttes sont déformées de façon quasi statique	8
I.1.1.1. Les résultats de Taylor	8
I.1.1.1.1. Les résultats expérimentaux	8
I.1.1.1.2. Les résultats théoriques	9
I.1.1.1.3. Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux	11
I.1.1.2. Généralisation des résultats de Taylor	12
I.1.1.2.1. Mécanismes de déformation et de rupture	12
I.1.1.2.2. $C_{acrit} = f(p)$	13
I.1.1.2.3. Estimations théoriques de la déformation	14
I.1.2. Déformation et rupture de gouttes isolées soumises à des variations brutales et importantes de cisaillement	17
I.1.2.1. Relaxation de gouttes déformées	17
I.1.2.1.1. Modes de relaxation	17
I.1.2.1.2. Rupture de filaments newtoniens par le développement d'instabilités capillaires en absence d'écoulement	19
I.1.2.2. Déformation et rupture de gouttes isolées soumises à des cisaillements importants ( $C_a > C_{acrit}$ )	23
I.1.2.2.1. Déformation des gouttes	23
I.1.2.2.2. Rupture des gouttes	25
I.1.2.2.2.1. Etudes expérimentales	25

I.1.2.2.2. Etudes théoriques : rupture d'un filament sous écoulement par le développement d'instabilités capillaires	26
I.1.3. Effets des tensioactifs et des propriétés rhéologiques des fluides	28
I.1.3.1. Effets des tensioactifs	28
I.1.3.2. Effets des propriétés rhéologiques	30
<b>I.2. Fragmentation d'un ensemble de gouttes</b>	<b>34</b>
I.2.1. Paramètres contrôlant les distributions de tailles obtenues à l'issue du cisaillement	34
I.2.2. Comportement d'un ensemble de gouttes pendant un cisaillement	41
 <b>CHAPITRE II :</b>	 45
<b>Etude expérimentale de la fragmentation des émulsions</b>	
 <b>II.1. Protocole expérimental et systèmes</b>	 47
<b>II.2. Influence du temps de cisaillement</b>	49
II.2.1. Cinétique de fragmentation et état stationnaire	49
II.2.1.1. Cas des émulsions diluées	49
II.2.1.2. Cas des émulsions concentrées	52
II.2.2. Influence de la contrainte visqueuse à gradient de cisaillement fixé	54
II.2.3. Fragmentation d'émulsions polydisperses	56
II.2.3.1. Cas où $d_0 \gg d_{sat}$	56
II.2.3.2. Cas où $d_0 \sim d_{sat}$	57
<b>II.3. Influence de l'histoire de l'écoulement</b>	60
II.3.1. $p \sim 1$	62
II.3.2. $p$ grand (13.4)	63
II.3.3. $p$ petit (0.013)	64
<b>II.4. Influence du rapport des viscosités (<math>\tau</math> et <math>\dot{\gamma}</math> fixés)</b>	65
<b>II.5. Influence de la contrainte visqueuse (<math>\dot{\gamma}</math> et <math>p</math> fixés)</b>	68

<b>II.6. Influence du gradient de cisaillement (<math>\tau</math> et <math>p</math> fixés)</b>	75
<b>II.7. Influence de l'équation rhéologique d'état de l'émulsion</b>	77
<b>CHAPITRE III :</b>	81
<b>Vers une description microscopique de la fragmentation des émulsions</b>	
<b>III.1. Scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque <math>C_{a0} \gg C_{asat}</math></b>	83
<b>III.2. Scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque <math>C_{a0}</math> est faible (<math>C_{asat} &lt; C_{a0} &lt; 2 C_{asat}</math>)</b>	86
III.2.1. Scénario de fragmentation	86
III.2.2. Modélisation de $d=f(t)$	87
III.2.2.1. Modèle	87
III.2.2.2. Confrontation aux résultats expérimentaux	88
<b>III.3. Fragmentation des émulsions polydisperses</b>	91
III.3.1. Cas où $C_a \gg C_{asat}$	91
III.3.2. Cas général	92
<b>III.4. Influence de l'histoire de l'écoulement</b>	94
<b>Chapitre IV :</b>	97
<b>Production d'émulsions calibrées</b>	
<b>IV.1. L'émulsificateur Couette</b>	99
<b>IV.2. Comment utiliser au mieux l'émulsificateur Couette ?</b>	101
<b>IV.3. Sélection de la taille moyenne des émulsions</b>	101
<b>IV.4. Exemples de matériaux pouvant être élaborés avec l'émulsificateur Couette</b>	104
IV.4.1. Emulsions directes	105

IV.4.1.1.Fabrication d'émulsions calibrées lorsque $\phi$ est faible	105
IV.4.1.2. Fabrication d'émulsions calibrées lorsque $\eta_B$ est faible	107
IV.4.2. Emulsions inverses	108
IV.4.3. Emulsions multiples	109
IV.4.4. Emulsions de ferrofluide	110
IV.4.5. Emulsions stabilisées par des polymères adsorbants	111
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	117
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	121
<b>ANNEXES</b>	131
1. Rappels d'hydrodynamique	133
2. Déformation et orientation transitoires d'une goutte isolée	137
3. Mesure de la tension interfaciale	138
4. Détermination des distributions de tailles des émulsions	140
5. Influence de la largeur de l'entrefer	142
6. Viscosités de mélanges d'huiles silicone	145
7. Constituants chimiques utilisés	146
8. Propriétés rhéologiques des solutions de micelles géantes	148
9. Propriétés rhéologiques des solutions aqueuses d'Ifralan 0205	150

---

# **Introduction Générale**

---



Les émulsions sont produites en grandes quantités et sont extrêmement utilisées dans l'industrie. On les rencontre en cosmétique (crèmes, laits, gels ...), en cuisine (mayonnaises, sauces, crèmes glacées ...), en peinture (peinture sans odeur), en galénique (pommades, crèmes). On les retrouve également dans l'industrie routière (bitume), dans la détergence (adoucisseurs textiles), dans la sidérurgie (lubrifiants), dans le traitement phytosanitaire (pesticides), dans le bâtiment (mastics silicones) et dans la formation de dépôts divers (imprimerie, adhésifs, glaçage du papier).

Elles peuvent être préparées par mélange mécanique ([Walstra, 1983]), par microfluidisation ([Karbstein et Schubert, 1995]), par inversion de phase, par injection d'un des deux liquides dans l'autre à travers une membrane poreuse ([Katoh et al., 1995], [Kandori, 1995], [Schröder et Schubert, 1999]) ou encore par ultrasonication.

Nous nous intéressons au procédé de fabrication qui consiste à disperser les liquides par apport d'énergie mécanique (ex. le cisaillement). Ce procédé requiert la fragmentation d'un des deux fluides dans l'autre. Le but de notre étude est de comprendre la fragmentation et de contrôler la distribution de tailles des émulsions finales.

Pour ce faire, nous déterminons l'influence de divers paramètres sur la fragmentation en travaillant sur des systèmes dont nous contrôlons la composition et sur lesquels nous appliquons des histoires d'écoulement contrôlées. Nous avons choisi dans cette étude d'imposer un écoulement de cisaillement simple car c'est l'écoulement le plus facile à générer techniquement.

Nous avons organisé ce document en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons les principaux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature concernant la déformation et la rupture d'une goutte isolée et la fragmentation d'une assemblée de gouttes.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale de la fragmentation. Nous déterminons les paramètres qui contrôlent les cinétiques de fragmentation et les distributions de tailles. Pour ce faire, nous étudions les influences de la contrainte macroscopique de cisaillement (encore appelée contrainte visqueuse), du gradient de cisaillement, de l'équation rhéologique d'état de l'émulsion, du rapport des viscosités, de la distribution de tailles initiale des gouttes et de l'histoire de l'écoulement.

Nous reprenons ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux et les analysons afin d'identifier les scénarios de fragmentation. Nous établissons un modèle champ moyen qui permet d'interpréter les cinétiques de fragmentation dans certains cas bien précis.

Finalement, nous montrons comment les résultats établis peuvent être utilisés pour produire des matériaux calibrés très variés (émulsions directes, inverses, multiples, émulsions de ferrofluide, émulsions stabilisées avec des polymères adsorbants).

---

# **CHAPITRE I**

## **Introduction à l'étude de la fragmentation des émulsions**

---



Lorsqu'une émulsion est soumise à un cisaillement, les gouttes qui la constituent se déforment et si l'intensité du cisaillement appliqué est suffisante, elles cassent en plusieurs gouttelettes. Suivre et prévoir l'évolution morphologique d'un ensemble de gouttes sous cisaillement pose des difficultés techniques et théoriques. C'est pourquoi la plupart des études reportées dans la littérature a consisté jusqu'à présent soit à suivre la déformation et la rupture de gouttes isolées sous cisaillement, soit à déterminer comment les distributions de tailles après le cisaillement dépendent de la composition des émulsions et de l'intensité de l'écoulement.

Dans ce chapitre, nous reportons les principaux résultats de ces études. Nous nous limitons essentiellement aux travaux qui mettent en jeu un écoulement de cisaillement simple. Dans la première partie du chapitre, nous nous intéressons aux travaux sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée puis dans la seconde à ceux qui concernent la fragmentation d'un ensemble de gouttes.

## **I.1. Déformation et rupture de gouttes isolées**

Taylor a réalisé la première étude expérimentale et théorique sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée dans une matrice soumise à un écoulement de cisaillement simple. Il a considéré des systèmes dans lesquels les deux fluides sont newtoniens (fluide constituant la matrice et la goutte) et dans lesquels il n'y a pas de tensioactif adsorbé aux interfaces. Ses travaux ont permis de dégager les principaux résultats expérimentaux et théoriques sur la déformation et les conditions de rupture de gouttes isolées lorsque les gouttes sont déformées de façon quasi statique. Ses résultats ont ensuite été généralisés et approfondis par plusieurs auteurs ([Cox, 1969], [Grace, 1982], [Rumscheidt et Mason, 1961b]).

Dans le premier paragraphe de cette partie, nous présentons les résultats importants de Taylor ainsi que ceux des différents auteurs que nous venons de citer. Ensuite, dans le second paragraphe, nous nous intéressons aux études dans lesquelles les gouttes sont soumises à des variations brutales et importantes de cisaillement. Enfin, dans le dernier paragraphe, nous reportons les principaux résultats concernant les effets des tensioactifs et des propriétés rhéologiques des fluides.

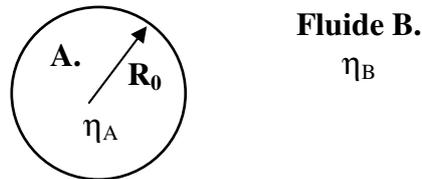
## I.1.1. Déformation et rupture de gouttes isolées lorsque les gouttes sont déformées de façon quasi statique

### I.1.1.1. Les résultats de Taylor

Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord les résultats expérimentaux de Taylor puis ses résultats théoriques.

#### I.1.1.1.1. Les résultats expérimentaux

La démarche de Taylor est la suivante ([Taylor, 1934]) : il immerge une goutte de fluide A, de rayon initial  $R_0$  et de viscosité  $\eta_A$  dans une matrice de fluide B de viscosité  $\eta_B$ . Il soumet la matrice à un écoulement de cisaillement simple stationnaire et observe la forme qu'adopte la goutte.



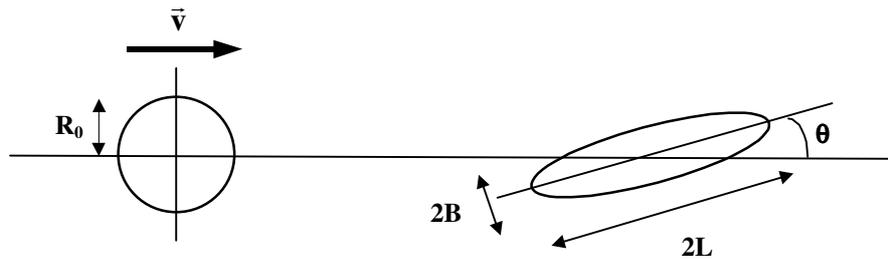
En procédant ainsi, Taylor montre que la déformation et la condition de rupture d'une goutte isolée, pour un type d'écoulement donné (ici le cisaillement simple), ne dépend que de deux paramètres adimensionnels : le rapport des viscosités des deux fluides  $p = \eta_A / \eta_B$ , et le rapport entre la contrainte de cisaillement  $\tau = \eta_B \dot{\gamma}$  et la demi-pression de Laplace  $\gamma_{AB} / R_0$  où  $\gamma_{AB}$  est la tension interfaciale entre les deux fluides. Ce rapport est appelé nombre capillaire et s'exprime par :

$$C_a = \frac{\eta_B \dot{\gamma} R_0}{\gamma_{AB}} \quad (1.1)$$

Taylor observe que lorsque  $C_a$  est faible, la goutte se déforme progressivement jusqu'à atteindre une forme ellipsoïdale d'équilibre. Le grand axe de la goutte fait alors un angle  $\theta$  avec la direction de l'écoulement. Taylor décrit la déformation de la goutte à l'équilibre par

le paramètre  $D = \frac{L - B}{L + B}$  où  $2L$  et  $2B$  désignent respectivement le grand axe et le petit axe de l'ellipsoïde (cf. figure I.1.).

Lorsque le nombre capillaire mis en jeu dépasse une valeur critique  $C_{acrit} = \frac{\eta_B \dot{\gamma}_c R_0}{\gamma_{AB}}$  et si  $p$  n'est pas trop élevé ( $p$  inférieur à quelques unités), la goutte n'adopte plus de forme d'équilibre sous écoulement. Elle se déforme progressivement en un filament presque cylindrique dont le grand axe se rapproche de la direction de l'écoulement ( $\theta$  tend vers 0). Lorsque le filament est suffisamment étiré, il se fragmente en plusieurs gouttelettes. Taylor constate que la condition de rupture d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple dépend fortement du rapport des viscosités. En effet, pour  $p \sim 1$ , il trouve que  $C_{acrit} \sim 0.5$  alors que lorsque  $p$  est très grand ( $p$  supérieur à quelques unités),  $C_{acrit}$  tend vers l'infini : la goutte ne casse pas, elle atteint une forme d'équilibre sous écoulement quelle que soit la valeur de  $C_a$ .



**Figure I.1.** Paramètres géométriques caractérisant la forme et l'orientation d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple.

Ainsi, lorsqu'une goutte est soumise à une déformation quasi statique, deux cas peuvent se présenter selon la valeur de  $C_a$  et de  $p$  : soit la goutte atteint une forme d'équilibre sous écoulement (lorsque  $C_a$  est faible ou  $p$  supérieur à quelques unités), soit elle se déforme jusqu'à casser ( $C_a$  élevés pour des rapports des viscosités inférieurs à quelques unités).

### I.1.1.1.2. Les résultats théoriques

Taylor ([Taylor, 1932 et 1934]) a également réalisé la première étude analytique de la déformation d'une goutte newtonienne immergée dans une matrice elle aussi newtonienne soumise à un écoulement de cisaillement simple. Il a déterminé la déformation  $D$  et l'orientation  $\theta$  de la goutte à l'équilibre dans les deux cas suivants :

- i) dans le cas où  $p$  est de l'ordre de 1 et  $C_a \ll 1$  et,
- ii) dans le cas où  $p \gg 1$  et  $C_a \sim 1$ .

Dans les deux cas, les gouttes conservent une forme presque sphérique lorsqu'elles se déforment ce qui perturbe peu la distribution des contraintes et des vitesses dans les deux fluides. Taylor résout alors les équations de Stokes (*cf.* annexe 1) pour une sphère en considérant qu'il y a continuité de la vitesse et des composantes tangentielles de la contrainte à l'interface. Pour déterminer  $D$  et  $\theta$ , il écrit ensuite que la différence des composantes normales de la contrainte à l'interface est égale à la pression de Laplace de la goutte. En procédant ainsi, Taylor trouve que :

$$\left\{ \begin{array}{l} D = C_a \frac{19p + 16}{16p + 16} \\ \theta = 45^\circ \end{array} \right. \quad \text{lorsque } p \sim 1 \text{ et } C_a \ll 1 \quad (1.2)$$

et,

$$\left\{ \begin{array}{l} D = 5/(4p) \\ \theta = 0^\circ \end{array} \right. \quad \text{lorsque } p \gg 1 \text{ et } C_a \sim 1 \quad (1.4)$$

L'équation (1.2) indique que  $D$  varie linéairement avec  $C_a$ . Par ailleurs, il faut noter que le terme  $(19p + 16) / (16p + 16)$  varie entre l'unité et 1.187 lorsque  $p$  varie entre 0 et  $\infty$ . De ce fait,  $D$  est presque égal à  $C_a$ .

Lorsque  $p \gg 1$ , l'équation (1.4) prévoit que la déformation  $D$  des gouttes à l'équilibre est inversement proportionnelle à  $p$  : plus  $p$  est élevé, plus la déformation stationnaire de la goutte est faible. Ceci signifie qu'il est très difficile de déformer une goutte très visqueuse.

Taylor a également proposé un critère approximatif de rupture de la goutte ([Taylor, 1932]). Il a suggéré que la goutte casse lorsque la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, due aux forces visqueuses, excède la pression de Laplace de la goutte. Selon ce critère, la déformation critique au dessus de laquelle la goutte casse est donnée par :

$$D_{\text{crit}} = 0.5 \quad (1.6)$$

D'où :

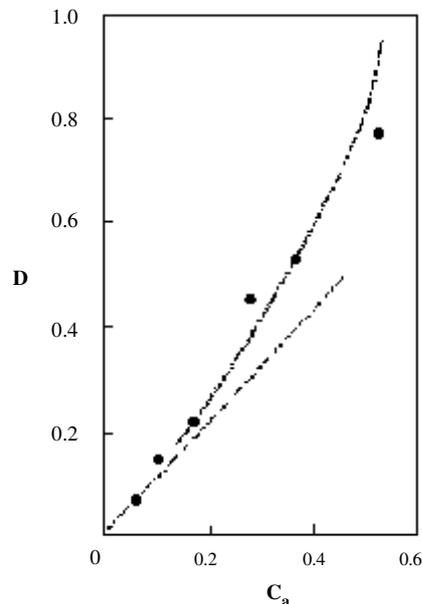
$$C_{\text{acrit}} = \frac{\eta_B \dot{\gamma}_c R_0}{\gamma_{AB}} = 0.5 \frac{16p + 16}{19p + 16} \approx 0.5 \quad (1.7)$$

Dans le paragraphe suivant, nous confrontons les résultats théoriques de Taylor à ses résultats expérimentaux.

### I.1.1.1.3. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

Lorsque  $p \sim 1$  et  $C_a \ll 1$ , les prévisions théoriques de Taylor (équations (1.2) et (1.3)) sont correctes pour de faibles déformations ( $D < 0.2$ ). En effet, les courbes expérimentales de  $D = f(C_a)$  montrent que  $D$  évolue linéairement avec  $C_a$  lorsque  $D < 0.2$  (cf. figure I.2.). De plus, Taylor a observé qu'aux faibles déformations le grand axe de la goutte fait un angle de  $45^\circ$  avec la direction de l'écoulement ce qui est en accord avec l'équation (1.3).

Lorsque  $p \gg 1$  et  $C_a \sim 1$ , l'équation (1.5) est validée par les expériences : la goutte s'oriente dans la direction de l'écoulement. En revanche, les données expérimentales concernant la déformation de la goutte ne sont pas en accord avec l'équation (1.4). En effet, expérimentalement, Taylor trouve que  $D \sim 0.26$  pour  $p = 20$  alors que la théorie prévoit que  $D \sim 0.07$ .



**Figure I.2.** Variation de  $D$  en fonction de  $C_a$  dans un écoulement de cisaillement simple pour  $p = 0.9$ . Les symboles correspondent aux points expérimentaux, la ligne pleine est un guide pour les yeux et l'équation de la droite en pointillés est donnée par la relation (1.2). D'après [Taylor, 1934].

Enfin, le critère de rupture proposé par Taylor (cf. équation (1.7)) n'est en accord avec les données expérimentales que pour certaines valeurs de  $p$  ( $p \sim 1$ ).

Ainsi, Taylor a montré que lorsqu'une goutte est déformée de façon quasi statique dans un écoulement de cisaillement simple, elle peut soit atteindre une forme d'équilibre sous écoulement, soit se déformer continuellement jusqu'à casser si son nombre capillaire dépasse

une valeur critique  $C_{\text{acrit}}$ .  $C_{\text{acrit}}$  dépend fortement de  $p$  : alors que  $C_{\text{acrit}} \sim 0.5$  lorsque  $p \sim 1$ ,  $C_{\text{acrit}}$  tend vers l'infini lorsque  $p$  est supérieur à quelques unités.

L'analyse théorique proposée par l'auteur est performante pour décrire la déformation des gouttes aux faibles déformations ( $D < 0.2$ ) : en accord avec les résultats expérimentaux, sa théorie prévoit que  $D$  évolue linéairement avec  $C_a$  lorsque  $D < 0.2$ . En revanche, les estimations théoriques de  $C_{\text{acrit}}$  et de la déformation des gouttes lorsque  $D > 0.2$  sont mauvaises.

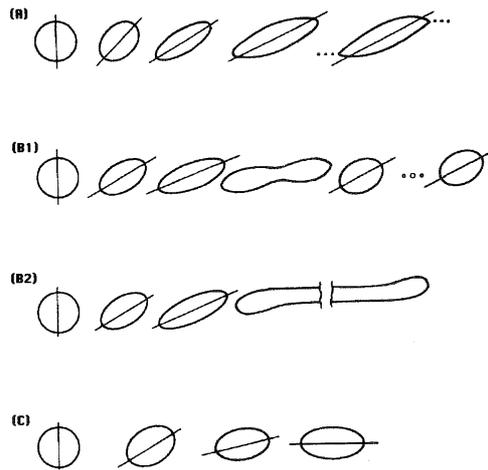
Les travaux pionniers de Taylor ont été généralisés et approfondis quelques années plus tard dans plusieurs études ([Cerf, 1951], [Cox, 1959], [Grace, 1982], [Rumscheidt et Mason, 1961b]). Dans le paragraphe suivant, nous présentons les principaux résultats de ces études.

### **I.1.1.2. Généralisation des résultats de Taylor**

Typiquement, les études qui ont suivi celles de Taylor ont consisté soit à classifier les mécanismes de déformation et de rupture des gouttes ([Rumscheidt et Mason, 1961]), soit à déterminer de façon systématique leurs conditions de rupture ( $C_{\text{acrit}}$ ) quel que soit le rapport des viscosités ([Grace, 1982]), soit à améliorer les descriptions théoriques proposées par Taylor ([Cerf, 1951], [Cox, 1969]).

#### **I.1.1.2.1. Mécanismes de déformation et de rupture**

Dans son étude expérimentale sur la déformation et la rupture de gouttes isolées, Taylor a observé qu'il existait différents modes de déformation et de rupture des gouttes dans un écoulement de cisaillement simple ([Taylor, 1934]). Quelques années plus tard, Rumscheidt et Mason ([Rumscheidt et Mason, 1961b]) ont effectué une étude expérimentale systématique sur une trentaine de couples de fluides newtoniens pour classifier ces modes. Ceux-ci sont illustrés sur la figure I.3.



**Figure I.3.** Principaux modes de déformation et de rupture de gouttes isolées dans un écoulement de cisaillement simple. D'après [Rumscheidt et Mason, 1961b].

Selon Rumscheidt et Mason, le seul paramètre déterminant la classification est le rapport des viscosités  $p$ .

Le mode A est observé pour de très faibles rapports des viscosités ( $p < 0.02$ ). Dans ce mécanisme, appelé mécanisme de tip-streaming, les gouttes se déforment tout d'abord en sigmoïdes. Ensuite, de fines gouttelettes se détachent des extrémités pointues.

Le mode B1 est observé lorsque  $0.03 < p < 1$  et le mode B2 lorsque  $0.7 < p < 2.2$ . Il n'y a pas de séparation très nette entre ces deux modes au niveau du rapport des viscosités surtout pour  $p$  proche de 1. Pour le mode B1, les gouttes cassent en deux gouttes filles identiques et quelques gouttelettes satellites. Pour le mode B2, elles s'allongent progressivement en longs filaments jusqu'à casser en un grand nombre de gouttelettes.

Enfin, le mode C est observé pour  $p > 3.8$ . Dans ce cas, la goutte ne casse pas. Elle adopte une forme ellipsoïdale d'équilibre même pour de très grands nombres capillaires.

Cette classification est en accord avec les observations antérieures de Taylor ([Taylor, 1934]).

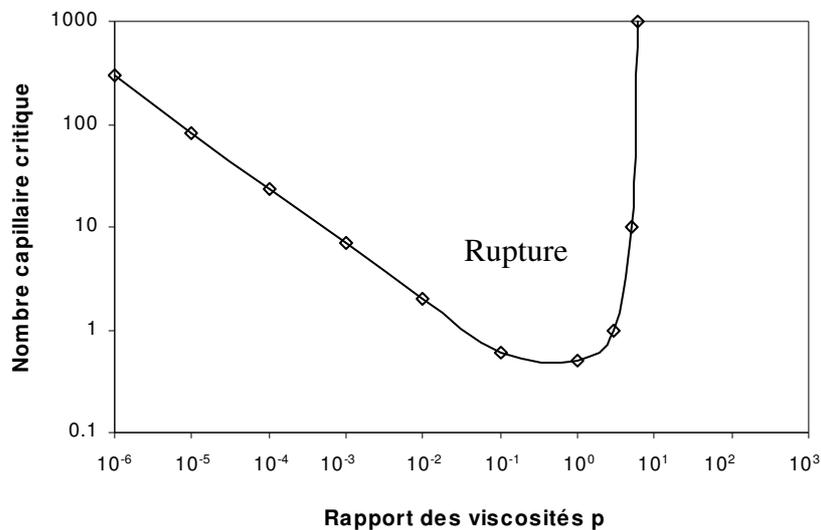
#### **I.1.1.2.2. Variation du nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités**

Taylor a montré que si le nombre capillaire des gouttes dépasse une valeur critique  $C_{crit}$ , les gouttes n'adoptent plus de forme d'équilibre sous écoulement. Elles s'allongent progressivement jusqu'à casser en plusieurs gouttelettes. Plusieurs auteurs ont ensuite effectué

des études expérimentales pour déterminer de façon systématique les conditions de rupture des gouttes ([Karam et Bellinger, 1968], [Grace, 1982], [De Bruijn, 1989]).

Grace ([Grace, 1982]) a déterminé expérimentalement les conditions de rupture dans un écoulement de cisaillement simple pour une gamme de rapport des viscosités allant de  $10^{-6}$  à  $10^3$ . Nous avons reporté sur la figure I.4. la variation du nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités  $p$ . Cette figure révèle que la condition de rupture d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple dépend fortement de  $p$ . Alors que le  $C_{crit}$  passe par une valeur minimale pour  $0.1 < p < 1$ , la rupture de la goutte devient difficile lorsque  $p$  est faible et impossible lorsque  $p > 3.5$ .

La totalité de la courbe  $C_{crit} = f(p)$  a été retrouvée quelques années plus tard par De Bruijn ([De Bruijn, 1989]).



**Figure I.4.**  $C_{crit}$  en fonction du rapport des viscosités pour un écoulement de cisaillement simple. La ligne est un guide pour les yeux. D'après [Grace, 1982].

Jusqu'à présent, nous avons considéré les travaux qui permettent de compléter l'étude expérimentale de Taylor. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons à ceux qui permettent d'améliorer son analyse théorique.

### I.1.1.2.3. Estimations théoriques de la déformation de gouttes isolées

L'analyse théorique de Taylor ([Taylor, 1932 et 1934]) permet de calculer la déformation et l'orientation stationnaire d'une goutte dans un écoulement de cisaillement

simple dans des cas particuliers (*cf.* § I.1.1.1.2). Cette analyse a été améliorée par la suite par plusieurs auteurs ([Cerf, 1951], [Cox, 1969]).

Cox ([Cox, 1969]) a développé une théorie complète, c'est-à-dire sans aucune restriction sur  $C_a$  et  $p$  pour décrire la déformation et l'orientation de gouttes qui conservent une forme presque sphérique lorsqu'elles sont soumises à un écoulement ([Cox, 1969]). La théorie de Cox permet de calculer les déformations et orientations transitoires et stationnaires de la goutte.

Dans son analyse, à la différence de celle de Taylor, Cox calcule les champs de vitesse et de contraintes pour une goutte légèrement déformée et non plus pour une sphère. La surface de la goutte déformée  $y$  est représentée par l'équation suivante :

$$r/R_0 = 1 + \varepsilon F(X_1/r, X_2/r, X_3/r) \quad \text{avec } r = (\sum X_i^2)^{0.5} \quad (1.8)$$

où  $\varepsilon$  est un paramètre arbitraire  $\ll 1$ ,  $X_i$  les coordonnées de  $\vec{r}$  et  $F$  une fonction à déterminer. Cox écrit les champs de vitesses des fluides internes et externes comme la somme de deux

termes :

- pour le fluide interne :  $v_A = v_A^0 + \varepsilon v_A^1$
- pour le fluide externe :  $v_B = v_B^0 + \varepsilon v_B^1$

où  $v_A, v_A^0, v_A^1, v_B, v_B^0$  et  $v_B^1$  doivent vérifier indépendamment les équations de Stokes et de continuité (*cf.* annexe 1).

En procédant ainsi, Cox parvient à calculer au premier ordre les déformations et orientations transitoires et stationnaires d'une goutte soumise à un écoulement de cisaillement simple. Nous avons reporté en annexe 2 les expressions de  $D$  et de  $\theta$  en fonction du temps.

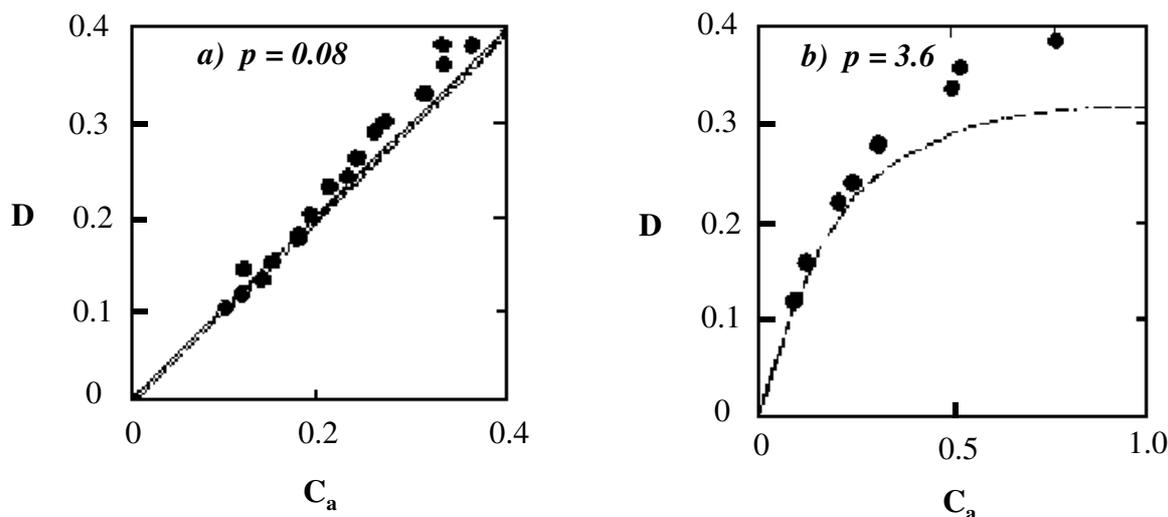
A l'équilibre, la déformation de la goutte et son angle d'inclinaison  $\theta$  s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} D = \frac{5(19p+16)}{4(p+1)\sqrt{(19p)^2 + (20/C_a)^2}} \\ \theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \tan^{-1}\left(\frac{19p C_a}{20}\right) \end{array} \right. \quad (1.9) \quad (1.10)$$

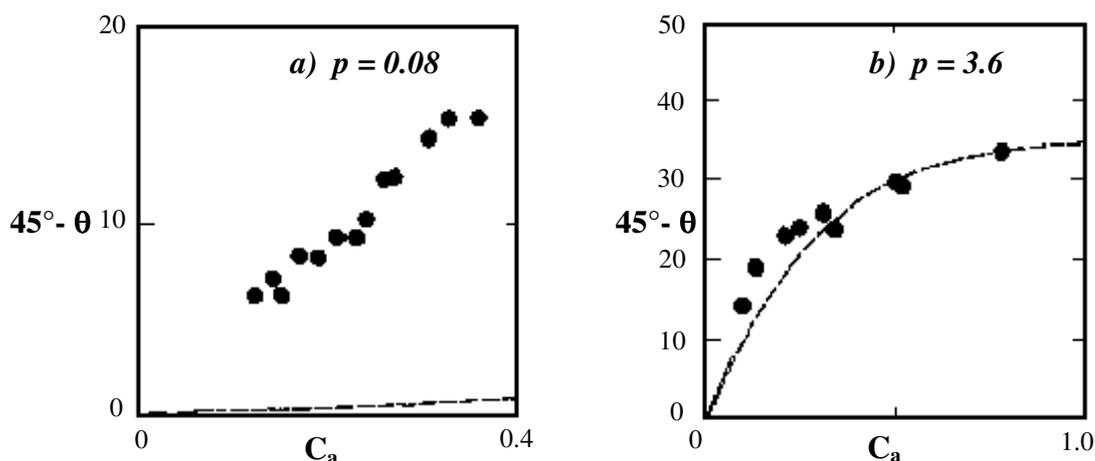
Les équations de Cox tendent vers celles de Taylor pour les deux cas particuliers traités par ce dernier. Lorsque  $C_a$  est faible ( $C_a < 0.2$ ), la courbe de  $D = f(C_a)$  calculée à partir de l'équation (1.9) coïncide avec celle calculée à partir de l'équation (1.2). En revanche, pour des nombres capillaires supérieurs, l'équation (1.9) prévoit des déformations plus faibles que celles prévues par la théorie de Taylor. L'équation (1.10) indique que la goutte déformée s'incline vers la direction de l'écoulement lorsque  $C_a$  augmente.

Plusieurs études expérimentales ont montré que la théorie de Cox décrit correctement la déformation stationnaire des gouttes pour des valeurs de la déformation allant jusqu'à 0.2 ([Torza et al., 1972], [Elmendorp, 1986]) cf. figure I.5. Selon le rapport des viscosités, les estimations de l'équation (1.9) peuvent être correctes jusque  $D \sim 0.55$  ([Elmendorp, 1986]).

En ce qui concerne l'orientation du grand axe de la goutte, Torza et al. ont montré que les prévisions de Cox étaient correctes pour des rapports des viscosités  $p > 1$ . En revanche, les prévisions sont mauvaises lorsque  $p < 1$  (cf. figure I.6).



**Figure I.5.** Variation de  $D$  en fonction de  $C_a$  dans un écoulement de cisaillement simple pour a)  $p = 0.08$  et b)  $p = 3.6$ . Les points sont les résultats expérimentaux et les lignes en pointillés correspondent aux estimations théoriques de Cox. D'après [Torza et al., 1972].



**Figure I.6.** Evolution de  $45^\circ - \theta = f(C_a)$  pour a)  $p = 0.08$  et b)  $p = 3.6$ . Les points sont les résultats expérimentaux et les lignes en pointillés correspondent aux estimations théoriques de Cox.

### **Conclusion du § I.1.1. :**

Dans ce paragraphe, nous avons présenté les principaux résultats expérimentaux et théoriques des études dans lesquelles les gouttes sont déformées de façon quasi statique. Ceci signifie que le nombre capillaire  $C_a$  des gouttes est inférieur ou égal au nombre capillaire critique  $C_{acrit}$  où  $C_{acrit}$  est déterminé en augmentant le gradient de cisaillement imposé par petits incréments (jusqu'à ce que les gouttes cassent) de telle sorte qu'à chaque  $\dot{\gamma}$  les gouttes adoptent leur forme d'équilibre. Nous avons vu qu'il existe dans ce cas beaucoup de données expérimentales sur la déformation des gouttes et leur condition de rupture et que la théorie décrit assez bien la forme des gouttes lorsque leur déformation est faible.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux études dans lesquelles les gouttes sont soumises à des variations brutales et importantes de cisaillement.

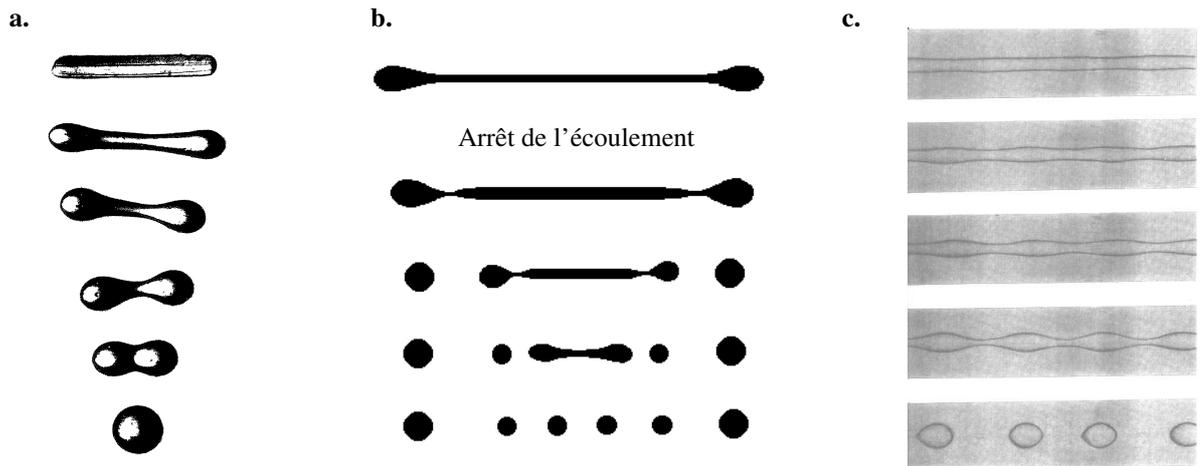
## **I.1.2. Déformation et rupture de gouttes isolées soumises à des variations brutales et importantes de cisaillement**

Dans ce paragraphe, nous considérons tout d'abord les travaux qui traitent de la relaxation des gouttes lorsque l'écoulement qui leur est imposé est stoppé brutalement. Ensuite, nous nous intéressons à ceux dans lesquels les gouttes sont soumises brutalement à des cisaillements importants ( $C_a > C_{acrit}$ ).

### **I.1.2.1. Relaxation de gouttes déformées**

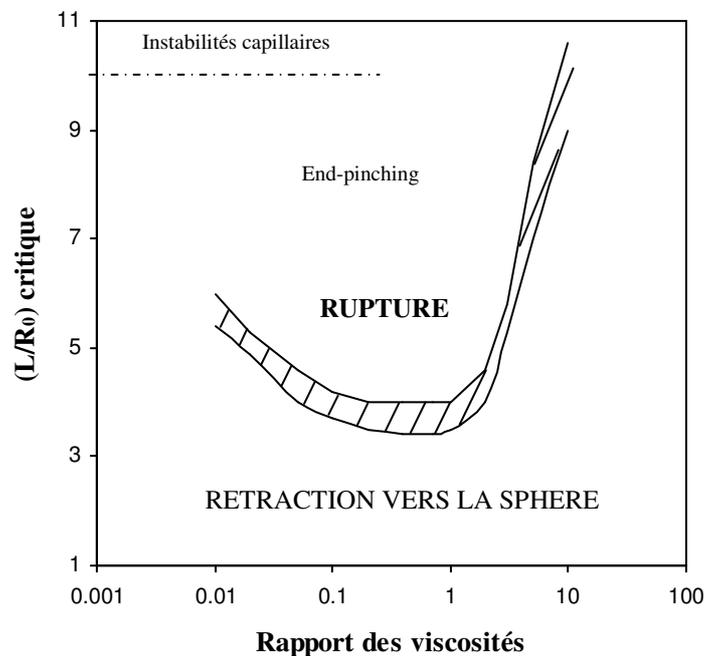
#### **I.1.2.1.1. Modes de relaxation**

Nous avons vu dans le paragraphe I.1.1. que lors d'un écoulement les gouttes se déforment en ellipsoïdes ou en filaments plus ou moins longs. Si l'écoulement est arrêté brutalement, les gouttes relaxent en suivant un des trois modes présentés sur la figure I.7. (ou en une combinaison de ces modes).



**Figure I.7.** *Les différents modes de relaxation de gouttes déformées.*  
 a) rétraction en une sphère [Cohen et Carriere, 1989]  
 b) pincement des extrémités [Stone et al., 1986]  
 c) rupture via le développement d'instabilités capillaires [Rumscheidt et Mason, 1962].

Stone et al. ([Stone et al., 1986]) ont montré expérimentalement que le mode de relaxation d'une goutte dépend de sa longueur relative  $L/R_0$  ( $R_0$  est le rayon initial de la goutte non déformée) et du rapport des viscosités  $p$  (cf. figure I.8.).



**Figure I.8.** *Evolution de la longueur relative critique d'une goutte pour avoir rupture en fonction de  $p$ . La zone hachurée représente l'incertitude sur la valeur de  $(L/R_0)_{crit}$ . D'après [Stone et al., 1986].*

Lorsque la goutte est peu allongée, c'est-à-dire lorsque  $L/R_0$  est inférieur à une valeur variant de 3 à 10 selon  $p$ , la goutte se rétracte en une sphère : elle ne se fragmente pas. Ce mode de relaxation correspond à celui qui est présenté sur la figure I.7.a. En revanche, si  $L/R_0$  est supérieur à une valeur critique  $(L/R_0)_{\text{crit}}$  qui dépend du rapport des viscosités, la goutte relaxe en cassant en plusieurs gouttelettes. Le mode de relaxation de la goutte dépend là aussi de la valeur de  $L/R_0$  :

- si  $L/R_0 < 10$ , la goutte se fragmente suivant un mécanisme de pincement des extrémités (mécanisme d'end-pinching) cf. figure I.7.b. Dans ce cas, en même temps que le filament se rétracte, ses extrémités gonflent et finissent par se détacher de la partie centrale. Ce processus peut se reproduire plusieurs fois.
- si  $L/R_0 > 10$ , la relaxation du filament se fait essentiellement par le développement d'instabilités capillaires (cf. figure I.7.c). Les instabilités capillaires sont des perturbations sinusoïdales qui se développent à la surface d'un filament sous l'action de la tension interfaciale. Lorsque ces perturbations sont suffisamment grandes, le filament se fragmente en plusieurs gouttelettes qui sont équidistantes et de même taille. Parallèlement à ce mode de relaxation, les extrémités du filament subissent le mécanisme de pincement.

*Remarque* : entre chaque paire de gouttes issues de la fragmentation des filaments par end-pinching ou par développement d'instabilités capillaires, il y a présence d'une ou de plusieurs petites gouttelettes satellites.

La rupture de filaments newtoniens par le mécanisme des instabilités capillaires en absence d'écoulement a été étudiée théoriquement par Tomotika ([Tomotika, 1935]). Dans le paragraphe suivant, nous présentons cette étude.

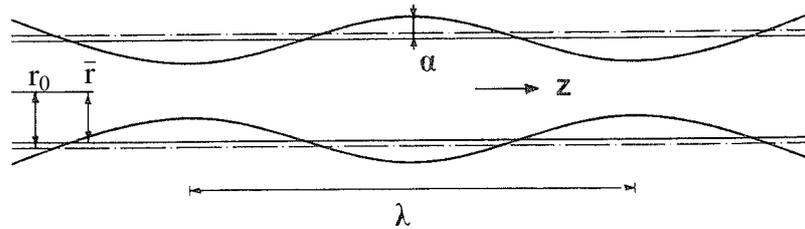
#### **I.1.2.1.2. Rupture de filaments newtoniens par le développement d'instabilités capillaires en absence d'écoulement.**

Tomotika ([Tomotika, 1935]) a développé une analyse théorique pour décrire la dynamique de développement des instabilités capillaires à la surface d'un filament newtonien en absence d'écoulement.

Il a considéré que le filament est infini et que les perturbations qui se développent à sa surface sont petites, sinusoïdales et symétriques par rapport à son axe (cf. figure I.9). Ceci lui permet d'écrire que :

$$r(z) = \bar{r} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \quad (1.11)$$

où  $\bar{r}$  est le rayon moyen du filament,  $z$  la distance mesurée suivant l'axe du filament,  $\alpha$  l'amplitude de la distorsion et  $\lambda$  sa longueur d'onde.



**Figure I.9.** *Instabilités capillaires se développant le long d'un filament fluide.  $\lambda$  = longueur d'onde,  $\alpha$  = amplitude de la distorsion,  $r_0$  = rayon initial du filament,  $\bar{r}$  = rayon moyen du filament. D'après [Elemans et al., 1990]*

Initialement, les distorsions qui sont générées à la surface du filament ont des longueurs d'onde  $\lambda$  arbitraires. Par un calcul d'aire interfaciale ([Rayleigh, 1878]), on peut montrer que si  $\lambda > 2\pi r_0$  ( $r_0$  est le rayon initial du filament), l'aire interfaciale décroît quand l'amplitude de la distorsion croît. Ceci signifie que seules les distorsions de longueur d'onde supérieure à la circonférence du filament s'amplifient tandis que les autres ( $\lambda < 2\pi r_0$ ) s'amortissent.

Pour décrire la croissance des distorsions sinusoïdales lorsque  $\lambda > 2\pi r_0$ , Tomotika suppose que l'amplitude des distorsions croît exponentiellement avec le temps :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt) \quad (1.12)$$

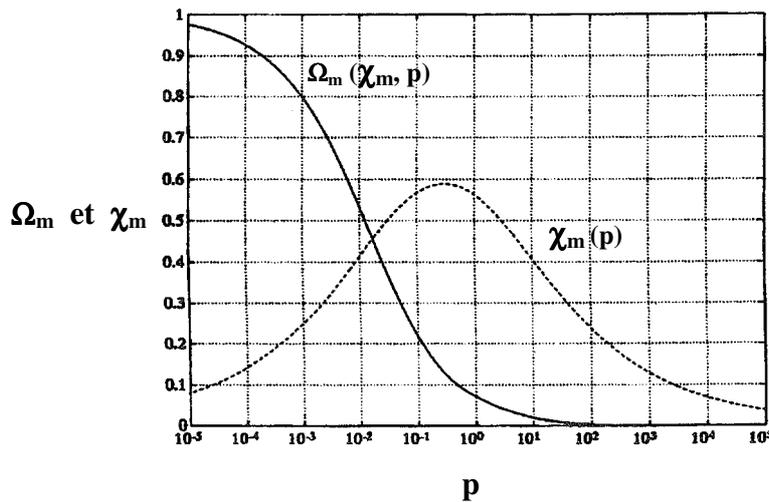
où  $q$  est le taux de croissance de la distorsion et  $\alpha_0$  son amplitude initiale.

Pour déterminer  $q$ , Tomotika a considéré que les fluides de la matrice et du filament sont newtoniens et incompressibles, que les forces d'inertie sont négligeables devant les forces de viscosité, qu'il y a continuité des composantes tangentielles de la contrainte à l'interface et que la différence des composantes normales de la contrainte entre l'intérieur et l'extérieur du filament est égale à la pression de Laplace du filament. Son étude conduit à l'expression suivante pour  $q$  :

$$q = \frac{\gamma_{AB}}{2 \eta_B r_0} \Omega(\chi, p) \quad (1.13)$$

où  $\chi$  est un paramètre adimensionnel  $\left(\chi = \frac{2\pi r_0}{\lambda}\right)$  et  $\Omega(\chi, p)$  une fonction complexe de  $\chi$  et de  $p$ . Si  $\chi$  est supérieur à 1,  $q$  est négatif : les distorsions s'atténuent. En revanche, si  $\chi$  est inférieur à 1,  $q$  est positif : les distorsions s'amplifient.

La distorsion qui conduit à la rupture du filament, c'est-à-dire celle qui croît le plus vite correspond à  $q_{\max}$ . Pour déterminer  $q_{\max}$ , il faut calculer la fonction  $\Omega(\chi, p)$  à partir des équations de Tomotika. Le calcul montre que  $\Omega$  présente un maximum  $\Omega_m$  pour une certaine valeur de  $\lambda = \lambda_m$  qui dépend du rapport des viscosités  $p$  (cf. figure I.10.). Connaissant  $\Omega_m$ , le taux de croissance  $q_{\max}$  de la distorsion dominante peut être facilement calculée par la relation (1.13).



**Figure I.10.** Variation du paramètre  $\chi_m$  et de la fonction  $\Omega(\chi_m, p)$  en fonction du rapport des viscosités. D'après [Janssen, 1993].

Lorsque l'amplitude de la distorsion dominante devient égale au rayon moyen  $\bar{r}$  du filament, le filament se fragmente en plusieurs gouttes de rayon  $b_0$  dont les centres sont séparés de  $\lambda_m$ . Le temps de croissance  $t_g$ , qui représente le temps qui s'est écoulé entre le moment où la distorsion est initiée ( $\alpha = \alpha_0$ ) et le moment où son amplitude est égale au rayon moyen du filament ( $\alpha = \bar{r}$ ), peut se calculer à partir de l'équation (1.12) :

$$t_g = \frac{1}{q_{\max}} \ln \left( \frac{\bar{r}}{\alpha_0} \right) \quad (1.14)$$

où  $\bar{r}_r$  est le rayon moyen du filament au moment de la rupture.  $\alpha_0$  est l'amplitude initiale des distorsions dues au mouvement Brownien.  $\alpha_0$  peut être estimée par l'équation suivante ([Kühn, 1953]) :

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{21 kT}{8\pi^{3/2}\gamma_{AB}}} \quad (1.15)$$

Le rayon  $b_0$  des gouttes qui résultent de la rupture du filament peut être calculé en écrivant la conservation du volume si les gouttelettes satellites qui apparaissent entre les gouttes principales sont négligées :

$$\pi \bar{r}_r^2 \lambda_m = \frac{4}{3} \pi b_0^3 \Rightarrow b_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \lambda_m \bar{r}_r^2} \quad (1.16)$$

Le rayon moyen  $\bar{r}$  du filament n'est pas constant lors de la croissance des distorsions. Rumscheidt et Mason ([Rumscheidt et Mason, 1962]) ont montré en écrivant la conservation du volume du filament avec  $\lambda$  constant que le rayon moyen  $\bar{r}$  du filament diminue lorsque l'amplitude de la distorsion croît :

$$\pi r_0^2 \lambda = \int_0^\lambda \pi \left[ \bar{r} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \right]^2 dz \Rightarrow \bar{r}^2(\alpha) = r_0^2 - \frac{\alpha^2}{2} \quad (1.17)$$

D'où à la rupture :

$$\alpha_r = \bar{r}_r = \sqrt{2/3} r_0 \quad (1.18)$$

La théorie de Tomotika a été validée par de nombreuses études expérimentales ([Rumscheidt et Mason, 1962], [Chappelear, 1964], [Elemans et al., 1990]). Ces études montrent d'une part que la croissance temporelle de l'amplitude des distorsions est bien exponentielle (conformément à l'hypothèse de Tomotika *cf.* équation (1.12)) et, d'autre part, qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales de  $b_0$  et  $\lambda_m$  et celles calculées avec la théorie de Tomotika (équation (1.16) et figure I.10).

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à la relaxation de gouttes déformées lorsque l'écoulement imposé est stoppé brutalement. Nous avons vu que le mode de relaxation des gouttes dépend de leur longueur relative à l'arrêt de l'écoulement et que la théorie sur la rupture de longs filaments par le développement d'instabilités capillaires décrit correctement les données expérimentales lorsque la relaxation a lieu suivant ce mode.

Dans le paragraphe suivant, nous considérons les études dans lesquelles les gouttes sont soumises brutalement à des cisaillements importants ( $C_a > C_{acrit}$ ). Nous nous limitons toujours au cas du cisaillement simple.

### **I.1.2.2. Déformation et rupture de gouttes isolées soumises brutalement à des cisaillements importants ( $C_a > C_{acrit}$ ).**

#### **I.1.2.2.1. Déformation des gouttes**

Plusieurs études expérimentales ont montré que lorsqu'une goutte est soumise brutalement à un cisaillement important ( $C_a > C_{acrit}$ ), elle se déforme en un long filament ([Torza et al., 1972], [Grace, 1982], [Elemans et al., 1993]).

Elemans et al. ([Elemans et al., 1993]) ont mesuré la déformation transitoire des gouttes dans un écoulement de cisaillement simple lorsque  $C_a > C_{acrit}$ . Ils ont trouvé que la déformation des gouttes est affine lorsque le rapport  $C_a/C_{acrit}$  dépasse une certaine valeur. Lorsque la déformation des gouttes est affine, cela signifie que les effets de la tension interfaciale sont négligeables devant les effets de la viscosité. Les gouttes se déforment comme des éléments de la matrice. Les équations de déformation affine pour une goutte ellipsoïdale ont été déterminées par Janssen ([Janssen, 1993]). Si  $2L$  est la longueur de la goutte et  $2B$  son diamètre, les évolutions de ces paramètres sont décrites par les équations suivantes (rappel :  $R_0$  est le rayon de la goutte initialement sphérique):

$$\frac{L}{R_0} = \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \quad \text{où} \quad \gamma = \dot{\gamma} t \quad (1.19)$$

$$\frac{B}{R_0} = \left( \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right)^{-1/2} \quad (1.20)$$

Si on considère que le filament est cylindrique et non ellipsoïdal, ces équations se réécrivent de la façon suivante ([Utracki et Shi, 1992]) :

$$\frac{L}{R_0} = \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \quad (1.21)$$

$$\frac{B}{R_0} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right)^{-1/2} \quad (1.22)$$

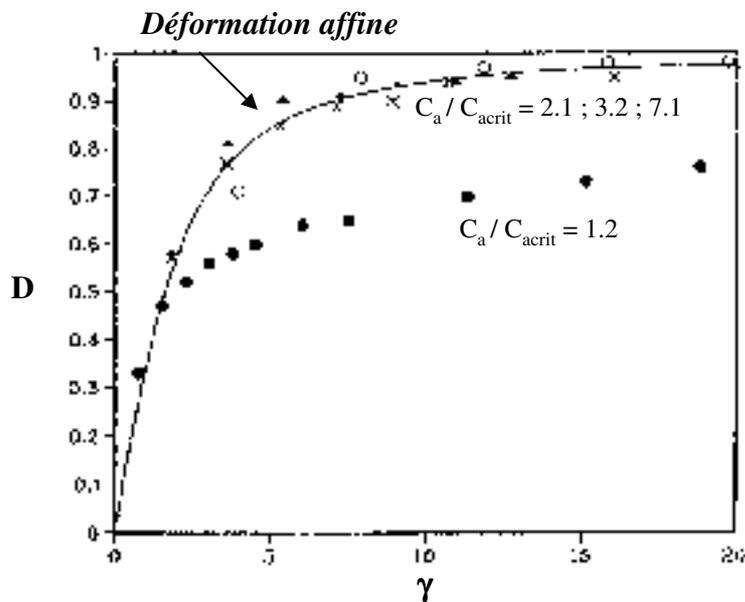
A partir des équations [(1.19) et (1.20)] ou [(1.21) et (1.22)], il est possible de calculer le

paramètre  $D = \frac{L - B}{L + B}$  :

$$D = \frac{\left(\frac{L}{R_0}\right)^{3/2} - 1}{\left(\frac{L}{R_0}\right)^{3/2} + 1} \quad (1.23)$$

Nous avons reporté sur la figure I.11. les résultats d'Elemans et al. ([Elemans et al., 1993]) concernant l'évolution du paramètre D en fonction de  $\gamma$  pour différents rapports  $C_a/C_{acrit}$ . Lorsque  $C_a/C_{acrit} > 2$ , la déformation des gouttes est affine quelle que soit la valeur de  $C_a/C_{acrit}$ . En revanche, lorsque  $C_a/C_{acrit} = 1.2$ , la déformation est inférieure à la déformation affine.

Ainsi, Elemans et al. ont montré que si une goutte est soumise à un cisaillement simple de telle sorte que  $C_a > 2 C_{acrit}$ , elle se déforme de façon affine. Ce critère a été confirmé par Tsakalos ([Tsakalos, 1995]).



**Figure I.11.** Variation de  $D = \frac{L - B}{L + B}$  en fonction de  $\gamma$  pour différents rapports  $C_a / C_{acrit}$  ( $p = 0.135$ ). Les points sont les résultats expérimentaux et la courbe de déformation affine est calculée à partir de l'équation (1.23).

Dans ce paragraphe, nous avons vu que lorsqu'une goutte est soumise brutalement à un gradient de cisaillement important de telle sorte que  $C_a > 2 C_{acrit}$ , elle se déforme de façon affine en un long filament.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux conditions de rupture des filaments et à leur mécanisme de fragmentation.

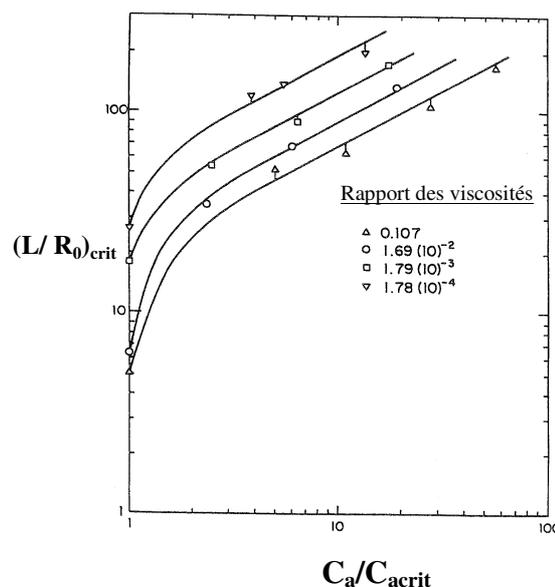
### I.1.2.2.2. Rupture des gouttes

#### I.1.2.2.2.1. Etudes expérimentales

Grace ([Grace, 1982]) a observé que lorsque  $C_a > C_{acrit}$ , les gouttes s'allongent progressivement jusqu'à ce que leur longueur relative  $L/R_0$  atteigne une valeur critique  $(L/R_0)_{crit}$ . Lorsque  $L/R_0 = (L/R_0)_{crit}$ , les filaments cassent en plusieurs gouttelettes fragments.  $(L/R_0)_{crit}$  dépend de  $p$  et du rapport  $C_a / C_{acrit}$  (cf. figure I.12).

Pour un rapport  $C_a / C_{acrit}$  donné,  $(L/R_0)_{crit}$  est d'autant plus élevée que  $p$  est faible. Ceci signifie qu'une goutte fluide se déforme plus qu'une goutte visqueuse avant de casser.

Pour un rapport des viscosités  $p$  donné, plus  $C_a / C_{acrit}$  est important, plus  $(L/R_0)_{crit}$  et le nombre de gouttelettes formées sont élevés : la goutte s'allonge plus avant casser et elle se fragmente en un plus grand nombre de gouttelettes.



**Figure I.12.** Evolution de la longueur relative critique de rupture en fonction de  $C_a/C_{acrit}$  pour différents rapports des viscosités. Les lignes sont des guides pour les yeux. D'après [Grace, 1982].

En utilisant un rhéomètre transparent équipé d'un microscope optique, Tsakalos ([Tsakalos, 1995], [Tsakalos et al., 1998]) a identifié les mécanismes de déformation et de rupture de gouttes isolées sous écoulement lorsque  $C_a \gg C_{acrit}$ . Il a montré que les gouttes s'allongent en longs filaments et que la rupture des filaments s'effectue en plusieurs étapes. Dans une première étape, les extrémités des filaments subissent le mécanisme de pincement (*cf.* figure I.7.b.) puis, dans une seconde étape, la partie centrale des filaments se fragmente par le développement d'instabilités capillaires (*cf.* figure I.7.c.).

En ce qui concerne la condition de rupture des filaments, Tsakalos a montré que les instabilités se développent sur la partie centrale des filaments lorsque leur diamètre atteint une valeur critique  $d_{crit}$ , qui est indépendante de la taille initiale des gouttes. Il a trouvé que ce diamètre critique est inversement proportionnel au taux de cisaillement.

#### I.1.2.2.2. Etudes théoriques : rupture d'un filament sous écoulement par le développement d'instabilités capillaires

L'analyse théorique de la rupture d'un filament newtonien sous écoulement par le développement d'instabilités capillaires est beaucoup plus complexe que celle décrite dans le § I.1.2. (rupture en absence d'écoulement) car les longueurs d'onde des perturbations sont continuellement convectées par le cisaillement et car le rayon moyen du filament diminue, d'une part, à cause de l'écoulement, et d'autre part, à cause du développement des instabilités capillaires (*cf.* équation (1.17)).

L'analyse théorique du problème a tout d'abord été développée pour un écoulement élongationnel ([Tomotika, 1936], [Mikami et al., 1975]) puis a ensuite été généralisée à l'ensemble des écoulements linéaires ([Khakhar et Ottino, 1987]).

Nous nous intéressons toujours au cas particulier de l'écoulement de cisaillement simple. Ce cas est plus complexe que celui de l'écoulement élongationnel car la vitesse d'étirement du filament n'est pas constante. Hinch et Acrivos ([Hinch et Acrivos, 1980]) ainsi que Khakhar et Ottino ([Khakhar et Ottino, 1986]) ont montré théoriquement que dans un écoulement de cisaillement simple, il existe une interdépendance entre l'évolution de la longueur du filament et la rotation de son grand axe : lorsque la longueur du filament augmente, celui-ci s'incline vers la direction de l'écoulement et sa vitesse d'étirement diminue.

Maintenant que nous avons énoncé les raisons de la complexité de la rupture d'un filament dans un écoulement de cisaillement simple, nous allons énumérer les principaux résultats de l'analyse de Khakhar et Ottino.

L'analyse théorique du problème révèle, d'une part, que l'amplitude d'une distorsion ne croît plus continuellement dans le temps comme c'était le cas en absence d'écoulement mais peut successivement croître et décroître et, d'autre part, qu'il est nécessaire que le filament soit suffisamment allongé pour que les instabilités capillaires qui sont initiées à sa surface par le mouvement Brownien (amplitude initiale =  $\alpha_m$ ) puissent être suffisamment amplifiées pour conduire à sa rupture (amplitude des distorsions = rayon moyen du filament). Dans l'analyse, le calcul du rayon moyen du filament à un instant donné nécessite de connaître le rayon  $a_0$  et l'orientation  $\theta_0$  du filament à un instant antérieur. Khakhar et Ottino considèrent que ces conditions initiales doivent être prises lorsque le filament a un rayon uniforme sur toute sa longueur et lorsqu'il n'y a pas encore d'instabilités qui se développent à sa surface.

Leur analyse permet de calculer le temps de rupture adimensionnel  $t_b = \dot{\gamma} t'_b / 2$  et le rayon des gouttes résultantes  $R_d$  en fonction de l'intensité relative  $E$  de l'écoulement (*cf.* figure I.13.a. et I.13.b).  $E$  se calcule par la relation suivante :

$$E = \frac{\dot{\gamma} \eta_B a_0}{2 \gamma_{AB}} \quad (1.24)$$

Le temps de rupture  $t'_b$  désigne le temps qui s'est écoulé entre le moment où le rayon du filament est égal à  $a_0$  et le moment où le filament casse. Les résultats des calculs s'expriment en fonction de  $a_0$  et de  $c = 2 \tan \theta_0$ .

Sur la figure I.13.a., nous voyons que le temps de rupture  $t_b$  est d'autant plus grand que le gradient de cisaillement appliqué est important et  $p$  élevé. L'évolution de  $(1+c.t_b)$  en fonction de  $cE$  peut être décrite par une loi de puissance dont l'exposant est indépendant du rapport des viscosités et du rapport  $a_0/\alpha_m$  :

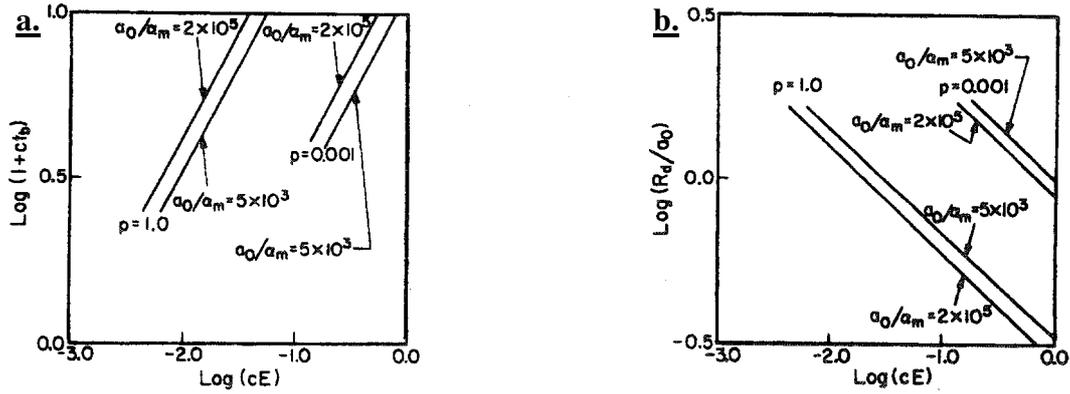
$$(1+c.t_b) \propto (cE)^{0.65} \quad (1.25)$$

Par ailleurs, la figure I.13.b. indique que la taille  $R_d$  des gouttelettes résultant de la fragmentation des filaments est d'autant plus petite que  $p$  et l'intensité de l'écoulement sont élevés. La variation de  $R_d/a_0$  avec  $cE$  peut aussi être décrite par une loi de puissance dont l'exposant est indépendant de  $p$  et du rapport  $a_0/\alpha_m$  :

$$R_d/a_0 \propto (cE)^{-0.32} \quad (1.26)$$

Enfin, les auteurs ont également montré que le nombre de gouttes fragments  $N$  est d'autant plus important que l'intensité de l'écoulement  $E$  est élevée.  $N$  varie avec  $E$  selon la loi de puissance suivante :

$$N \propto (cE)^{0.96} \quad (1.27)$$



**Figure I.13.** (a)  $(1 + ct_b)$  en fonction de  $cE$  et (b)  $R_d/a_0$  en fonction de  $cE$  pour différentes valeurs de  $p$  et de  $\alpha_0/\alpha_m$ . D'après [Khakhar et Ottino, 1987].  $\alpha_m$  est l'amplitude initiale des distorsions.

L'équation (1.27) est en accord qualitatif avec les observations expérimentales de Grace (cf. paragraphe précédent) : le nombre de gouttes fragments augmente avec l'intensité de l'écoulement. La comparaison quantitative des équations (1.25) à (1.27) avec les données expérimentales est très délicate car les conditions initiales  $a_0$  et  $\theta_0$  (rayon et orientation du filament avant apparition des instabilités capillaires) ne sont pas connues *a priori*.

Ainsi, l'analyse théorique de la rupture d'un filament par le développement d'instabilités capillaires dans un écoulement de cisaillement simple est beaucoup plus complexe que celle développée en absence d'écoulement. Cette analyse ne permet pas une confrontation directe avec les études expérimentales.

Dans cette partie, nous avons considéré jusqu'à présent des systèmes dans lesquels les fluides A et B sont newtoniens et dans lesquels il n'y a pas de tensioactif adsorbé aux interfaces. Dans le dernier paragraphe de cette partie, nous présentons succinctement les effets des tensioactifs et des propriétés rhéologiques des fluides.

### I.1.3. Effets des tensioactifs et des propriétés rhéologiques des fluides

#### I.1.3.1. Effets des tensioactifs

L'ajout d'un tensioactif permet de diminuer la tension de surface d'équilibre  $(\gamma_{AB})_{\text{éq}}$ . Cet ajout peut également conférer à l'interface des propriétés viscoélastiques.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux effets de la viscoélasticité interfaciale sur la déformation et la rupture des gouttes. Dans tous les travaux que nous allons citer, les effets sont déterminés à  $(\gamma_{AB})_{\text{éq}}$  fixée.

Les propriétés viscoélastiques de l'interface dépendent de la distribution surfacique du tensioactif ([Milliken et al., 1993]). Cette distribution est déterminée par l'équation de diffusion-convection. Lorsque le temps caractéristique de convection du tensioactif  $\tau_c$  est plus petit que son temps caractéristique de diffusion  $\tau_d$ , la distribution du tensioactif à l'interface n'est pas uniforme : une partie du tensioactif est déplacée vers les extrémités de la goutte. Ceci génère alors des gradients de tension interfaciale (la tension interfaciale est plus basse aux extrémités de la goutte que dans sa partie centrale) et donc de la viscoélasticité interfaciale. En revanche, lorsque  $\tau_d \ll \tau_c$ , la distribution surfacique du tensioactif est uniforme. Dans ce cas, il n'y a pas de viscoélasticité interfaciale.

Plusieurs études expérimentales ([Bartok et Mason, 1959], [Rumscheidt et Mason, 1961a et b]) ont révélé qu'un comportement viscoélastique interfacial perturbe la transmission des contraintes à travers l'interface : alors que l'interface transmet la totalité de la contrainte tangentielle en absence de viscoélasticité interfaciale, un film interfacial viscoélastique réduit les contraintes tangentielles qui sont transmises à l'intérieur de la goutte. La rupture de la goutte est alors plus difficile en présence de viscoélasticité interfaciale.

Janssen et al. ([Janssen et al., 1994]) ont montré expérimentalement que le nombre capillaire critique d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple dépend de la concentration  $c$  en tensioactif. Lorsque  $c \sim c.m.c$  (concentration micellaire critique), le nombre capillaire critique est plus élevé que lorsque  $c \ll c.m.c$  ou  $c > c.m.c$ . Les auteurs ont attribué l'augmentation du  $C_{\text{acrit}}$  lorsque  $c \sim c.m.c$  à l'existence de viscoélasticité interfaciale dans cette gamme de concentration. En dehors de cette gamme ( $c \ll c.m.c$  ou  $c > c.m.c$ ), l'interface n'est pas viscoélastique. Pour résumer, lorsque  $c \sim c.m.c$ , la rupture d'une goutte est plus difficile que lorsque  $c$  est élevée ou très faible car l'interface est viscoélastique.

Les tensioactifs peuvent également jouer un rôle sur les mécanismes de rupture. De Bruijn ([De Bruijn, 1989 et 1993]) a montré expérimentalement que le mécanisme de tip-streaming identifié par Taylor et Rumscheidt et Mason (*cf.* § I.1.1.2.1.) est lié à l'existence de gradients de tension interfaciale et donc à la présence de tensioactifs ou d'impuretés ayant des propriétés de surface. Dans un écoulement de cisaillement simple, ce mécanisme intervient

lorsque  $p < 0.1$ . La présence de tensioactifs favorise donc le tip-streaming surtout lorsque  $p < 0.1$ .

Milliken et al. ([Milliken et al., 1993]) ont quant à eux étudié numériquement l'effet de la viscoélasticité interfaciale sur la relaxation d'une goutte par le développement d'instabilités capillaires. Ils ont montré que l'existence de gradients de tension interfaciale génère une distribution de vitesses de croissances des ondes capillaires à la surface du filament : aux extrémités du filament, là où la tension interfaciale est basse, la croissance des instabilités est lente (*cf.* équation (1.13) : la vitesse de croissance d'une perturbation est proportionnelle à la tension interfaciale). En revanche, dans la partie centrale de la goutte, la vitesse de croissance est rapide (tension interfaciale plus élevée). En même temps que les ondes capillaires se développent, le filament se rétracte. Les gouttelettes issues de la fragmentation du filament sont donc d'autant plus grosses qu'elles sont éloignées du centre de la goutte. Pour résumer, en présence de viscoélasticité interfaciale, les instabilités capillaires conduisent à des gouttes de taille différente. Ces effets ont été observés expérimentalement par Rumscheidt et Mason ([Rumscheidt et Mason, 1962])

Ainsi, en dehors de leur effet sur  $(\gamma_{AB})_{\text{éq}}$ , les tensioactifs jouent un rôle sur la déformation et la rupture des gouttes si leur présence génère de la viscoélasticité interfaciale. Ceci intervient lorsque la concentration en tensioactif est proche de la c.m.c.

Lorsque  $c \sim \text{c.m.c.}$ , le nombre capillaire critique des gouttes est plus élevé (par rapport au cas où il n'y a pas de tensioactif) et si  $p < 0.1$ , les gouttes se fragmentent par le mécanisme de tip-streaming. Par ailleurs, en présence de viscoélasticité interfaciale, la relaxation d'un filament par le développement d'instabilités capillaires conduit à des gouttelettes de tailles différentes. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux effets des propriétés rhéologiques des fluides A et B.

### **I.1.3.2. Effets des propriétés rhéologiques des fluides**

Les mécanismes de déformation et de rupture d'une goutte sous écoulement pour des systèmes de fluides non newtoniens sont similaires à ceux des systèmes newtoniens ([Flumerfelt, 1972], [Elmendorp, 1986], [De Bruijn, 1989]). En revanche, pour un même rapport des viscosités et une même tension interfaciale, la déformation et le nombre capillaire critique d'une goutte peuvent dépendre des propriétés rhéologiques des deux fluides. Un

certain nombre d'auteurs ont effectué des études expérimentales et théoriques pour déterminer qualitativement et/ou quantitativement l'influence de l'élasticité des fluides sur la déformation et la condition de rupture des gouttes ([Vanoene, 1972], [Flumerfelt, 1972], [Tavgac, 1972], [Mighri et al., 1997 et 1998], [Lee et al., 1981], [Bousfield et al., 1986], [Palierne et Lequeux, 1991]).

Mighri et al. [Mighri et al., 1998] ont montré empiriquement en utilisant des fluides de Boger (les fluides de Boger sont des fluides viscoélastiques qui ont un comportement Newtonien en écoulement) que dans un écoulement de cisaillement simple, la déformation stationnaire d'une goutte peut être reliée au nombre capillaire  $C_a$  par la relation suivante ( $R_0$  est le rayon initial de la goutte) :

$$\frac{L}{R_0} - 1 = a C_a \quad \text{où} \quad a = f(k') \quad (1.28)$$

$k'$  est le rapport des élasticités. Il est défini par la relation suivante :

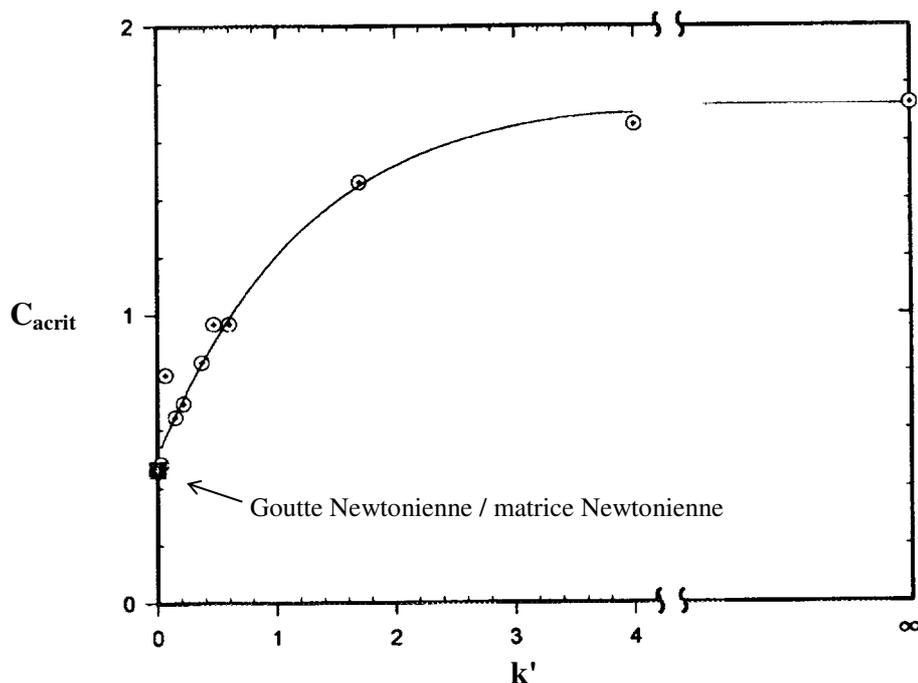
$$k' = \frac{N_{1,A}}{N_{1,B} p} \quad (1.29)$$

où  $p$  est le rapport des viscosités et,  $N_{1,A}$  et  $N_{1,B}$  sont respectivement les premières différences de contraintes normales de la goutte et de la matrice.

La relation (1.28) quantifie la contribution des élasticités de la goutte et de la matrice sur la déformation de la goutte. Pour des élasticités de matrice élevées ( $k' < 0.37$ ), la déformation de gouttes élastiques dans une matrice élastique est plus importante que celle de gouttes newtoniennes dans une matrice newtonienne. En revanche, pour  $k' > 0.37$  (élasticité de la goutte importante), les gouttes élastiques se déforment moins que des gouttes newtoniennes dans une matrice newtonienne.

Les auteurs ont également montré que le nombre capillaire critique  $C_{acrit}$  et le temps de rupture d'une goutte augmentent lorsque le rapport des élasticités augmente (*cf.* figure I.14.). Lorsque  $k' \leq 4$ , le nombre capillaire critique augmente rapidement avec  $k'$ . En revanche, lorsque  $k' > 4$ , il atteint un maximum de 1.75 ce qui correspond à la contribution maximale de l'élasticité sur la rupture d'une goutte.

Ainsi, l'élasticité de la matrice favorise la déformation des gouttes. En revanche, à élasticité de matrice fixée, plus la phase dispersée est élastique, plus la déformation et la rupture des gouttes sont difficiles. Ce phénomène sature pour des élasticités de goutte élevées.



**Figure I.14.** Variation du nombre capillaire critique  $C_{acrit}$  avec le rapport des élasticités  $k'$  pour un écoulement de cisaillement simple. D'après [Mighri et al., 1998].

Nous avons considéré jusqu'à présent les effets de l'élasticité des fluides sur la déformation et la rupture des gouttes sous écoulement lorsque  $C_a \leq C_{acrit}$ . Pour finir, nous nous intéressons à leur effet sur la relaxation des gouttes par le développement d'instabilités capillaires.

Plusieurs auteurs ont étudié la rupture de filaments viscoélastiques par le développement d'instabilités capillaires en absence d'écoulement ([Lee et al., 1981], [Bousfield et al., 1986], [Palierne et Lequeux, 1991]). Expérimentalement, il a été observé que les perturbations croissent plus rapidement, aux temps courts, sur des filaments viscoélastiques que sur des filaments newtoniens. En revanche, aux temps longs, il y a un retard dans la croissance des instabilités pour les filaments viscoélastiques et les temps de rupture mis en jeu sont alors plus importants. Ceci a été attribué à l'intervention d'une morphologie de filament plus lente à casser au cours de la croissance des instabilités (*cf.* figure I.15). Pour cette morphologie, les futures gouttes fragments sont séparées par de fins filaments. L'analyse théorique non linéaire de Bousfield et al. ([Bousfield et al., 1986]) est capable de prévoir cette morphologie ainsi que l'évolution entière du profil du filament lors du processus de croissance des instabilités. L'accord avec les données expérimentales sur l'évolution des profils et la condition de rupture des filaments est excellent.



**Figure I.15.** Schématisation de la morphologie {goutte - fin filament - goutte} pour un filament viscoélastique lors de la croissance des instabilités capillaires en absence d'écoulement.

## Conclusion du § I.1. :

Lorsqu'une goutte est soumise à un écoulement de cisaillement simple de telle sorte que  $C_a < C_{crit}$ , elle se déforme jusqu'à atteindre une forme d'équilibre sous écoulement. La théorie décrit assez bien les données expérimentales lorsque la déformation de la goutte n'est pas trop importante ( $D < 0.2$ ).

Lorsque  $C_a \gg C_{crit}$ , les gouttes s'allongent de façon affine en longs filaments qui peuvent casser sous cisaillement ou à l'arrêt de l'écoulement selon différents mécanismes.

Les paramètres importants qui contrôlent la déformation et la rupture d'une goutte sont le nombre capillaire  $C_a$  et le rapport des viscosités  $p$ .

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la déformation et à la rupture de gouttes isolées. Dans la partie suivante, nous focalisons notre attention sur la fragmentation d'un ensemble de gouttes.

## I.2. Fragmentation d'un ensemble de gouttes

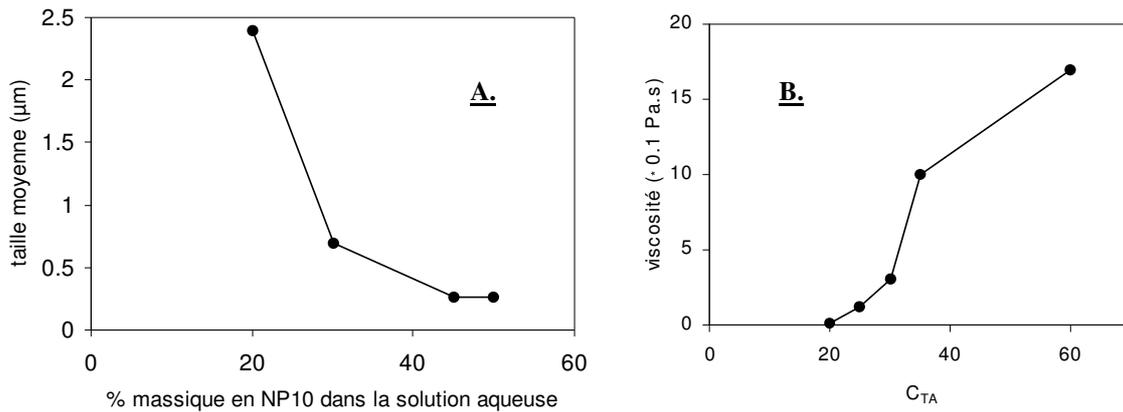
Les études sur la fragmentation d'un ensemble de gouttes sont de deux types : on distingue les études qui ont pour objectif de déterminer les paramètres qui contrôlent les distributions de tailles obtenues à l'issue du cisaillement et celles qui ont pour objectif de décrire l'évolution de la forme des gouttes pendant le cisaillement. Nous consacrons dans cette partie un paragraphe à chacun de ces deux types d'études.

### I.2.1. Paramètres contrôlant les distributions de tailles obtenues à l'issue du cisaillement

Aronson a montré expérimentalement que la taille moyenne d'une émulsion à l'issue du cisaillement peut être contrôlée – pour des conditions de cisaillement et une fraction en phase dispersée données – par la viscosité  $\eta_B$  de la phase continue ([Aronson, 1989]). Il a fait varier  $\eta_B$  en jouant sur la concentration en tensioactif dans la phase continue. Le tensioactif a alors un double rôle : une partie sert à stabiliser les interfaces formées et l'excès confère à la phase continue ses propriétés (structure et propriétés rhéologiques).

Pour préparer les émulsions, Aronson a utilisé un mixeur ménager. Il fixe la vitesse de rotation du mixeur et introduit progressivement la phase dispersée au sein de la solution concentrée de tensioactif. Lorsque toute la phase dispersée est incorporée (fraction massique  $\phi = 86 \%$ ), il continue de cisailer les émulsions jusqu'à ce que leurs distributions de tailles atteignent un état stationnaire. Typiquement, les émulsions sont cisailées pendant une heure. Aronson constate qu'à l'issue du cisaillement les émulsions obtenues sont généralement calibrées (une émulsion est calibrée lorsque sa distribution de taille est étroite).

Nous avons reporté sur la figure I.16. l'évolution de la taille moyenne des émulsions cisailées en fonction de la concentration massique en tensioactif  $C_{TA}$ . Nous avons également reporté sur cette figure la variation de la viscosité de la phase continue des émulsions en fonction de  $C_{TA}$ . Le tensioactif utilisé est le Tergitol NP10 (tensioactif non ionique). Cette figure montre que lorsque  $C_{TA}$  augmente, la viscosité de la phase continue  $\eta_B$  augmente (fig. B) et la taille moyenne de l'émulsion chute (fig. A). En faisant varier  $C_{TA}$  entre 20 et 60 %, il est possible de moduler la taille moyenne de l'émulsion entre 2.5 et 0.2  $\mu\text{m}$ .



**Figure I.16.** *A : Evolution de la taille moyenne des émulsions en fonction de la concentration massique en tensioactif dans la phase continue. La fraction massique en phase dispersée est de 86 %.*  
*B : Variation de la viscosité de la phase continue en fonction de  $C_{TA}$ .*  
*D'après [Aronson, 1989].*

Pour comprendre l'influence de la composition de l'émulsion sur la taille moyenne  $d$  des gouttes à l'issue du cisaillement, Aronson et Petko ([Aronson et Petko, 1993]) ont traité l'émulsion comme un milieu effectif c'est-à-dire comme un continuum ayant une viscosité effective  $\eta_{em}$ . Ils ont proposé d'estimer  $d$  en utilisant l'analyse de Taylor (cf. équation (1.7)) et en remplaçant la viscosité de la phase continue par la viscosité effective de l'émulsion au gradient de cisaillement considéré.  $d$  est alors donné par la relation suivante :

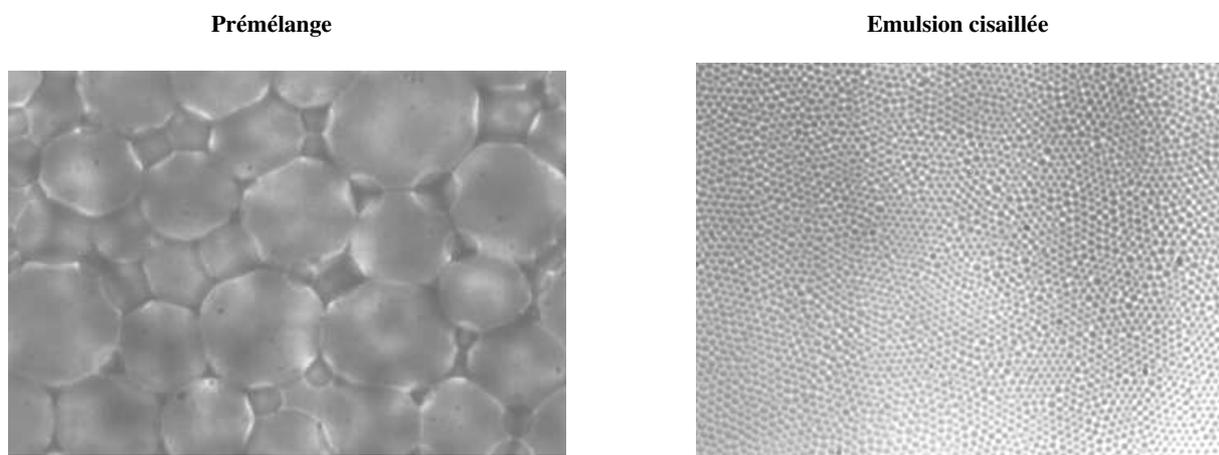
$$d = \frac{\gamma_{AB}}{\dot{\gamma} \eta_{em}} \quad \text{avec} \quad \eta_{em} = \eta_{em}(\dot{\gamma}) \quad (1.30)$$

où  $\gamma_{AB}$  est la tension interfaciale.

Cette relation prévoit que  $d$  doit diminuer lorsque la viscosité de l'émulsion augmente. Pour augmenter la viscosité d'une émulsion, on peut soit augmenter la viscosité de la phase continue  $\eta_B$  ou augmenter la fraction volumique  $\phi$  en phase dispersée au dessus de la fraction volumique de l'empilement compact aléatoire. La relation (1.30) est en accord qualitatif avec les observations expérimentales d'Aronson : lorsque  $\eta_B$  augmente (et donc  $\eta_{em}$ ), la taille moyenne de l'émulsion diminue. La comparaison quantitative avec les données expérimentales est délicate car le cisaillement appliqué aux émulsions dans le mixeur ménager n'est pas contrôlé.

Pour étudier quantitativement comment les distributions de tailles des émulsions à l'issue du cisaillement dépendent de la composition de l'émulsion et du cisaillement appliqué,

Mason et Bibette ([Mason et Bibette, 1996 et 1997]) ont étudié la fragmentation des émulsions en les soumettant à des cisaillements contrôlés. Pour ce faire, les auteurs ont utilisé une géométrie de cisaillement à cylindres coaxiaux caractérisée par une largeur d'entrefer de 200  $\mu\text{m}$ . Cette géométrie permet, d'une part, d'appliquer le même gradient de cisaillement à l'ensemble de l'émulsion et d'autre part, d'imposer des gradients de cisaillement élevés. Les auteurs ont par ailleurs basé leur protocole opératoire sur la fabrication d'un prémélange. Ceci permet d'homogénéiser la phase dispersée et la phase continue de l'émulsion à l'échelle de l'entrefer. Le prémélange est préparé en incorporant goutte à goutte la phase dispersée au sein de la phase continue jusqu'à ce que la fraction massique finale souhaitée soit atteinte. L'incorporation se fait en mélangeant à l'aide d'une spatule. Le prémélange est une émulsion qui est polydisperse et qui est caractérisée par des tailles de gouttes élevées comparées à celles qui sont issues de sa fragmentation. Ce prémélange est injecté dans la cellule à cylindres coaxiaux où il subit un cisaillement contrôlé. Le temps de séjour est de l'ordre de la dizaine de secondes. La distribution de tailles de l'émulsion à la sortie de la cellule est caractérisée par microscopie optique ou par diffusion de la lumière. Nous présentons sur la figure I.17. un cliché de microscopie optique d'un prémélange et celui de l'émulsion cisailée à  $2000 \text{ s}^{-1}$ . La taille moyenne du prémélange est de 23  $\mu\text{m}$  et celle de l'émulsion cisailée est de 1  $\mu\text{m}$ .

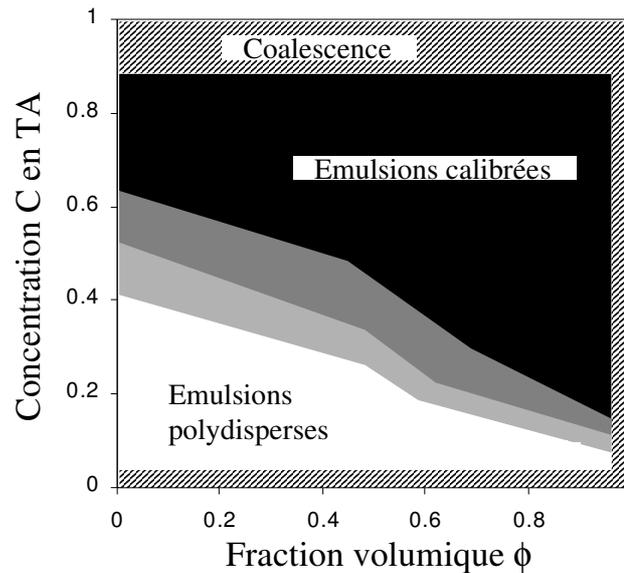


**Figure I.17.** Cliché de microscopie optique d'un prémélange (à gauche) et d'une émulsion issue du cisaillement de ce prémélange (à droite). L'échelle est la même pour les deux clichés :  $1 \text{ cm} \cong 11 \mu\text{m}$ .

Mason et Bibette ont effectué l'intégralité de leur étude sur un même système. Ce système consiste en une dispersion d'huile silicone ( $\eta_A \sim 350 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) dans une solution

aqueuse de Tergitol NP7 (tensioactif non ionique hydrophile). Nous reportons ci-dessous les principaux résultats de leur étude.

En faisant varier la composition de l'émulsion ( $C_{TA}$  et  $\phi$ ), les auteurs ont montré que le cisaillement contrôlé d'une émulsion peut conduire rapidement à une émulsion calibrée, c'est-à-dire à une émulsion à distribution de tailles étroite (rappel : le temps de séjour dans la géométrie de cisaillement est approximativement de 10 secondes). Aronson avait lui aussi obtenu des émulsions relativement calibrées en utilisant un mixeur ménager mais après un temps de cisaillement d'une heure. Contrôler le cisaillement est donc essentiel pour limiter le temps nécessaire à l'obtention d'émulsions calibrées. Nous avons reporté sur la figure I.18. la cartographie qui permet de décrire qualitativement les influences de  $C_{TA}$  et  $\phi$  sur la qualité de fragmentation lorsque le gradient de cisaillement imposé au système est de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Cette figure révèle que l'obtention d'émulsions calibrées est limitée à un domaine. A faibles concentrations en tensioactif et faibles fractions volumiques, il n'y a pas de fragmentation : les contraintes de cisaillement mises en jeu ne sont pas suffisantes pour casser les gouttes du prémélange. Pour de très fortes concentrations en tensioactif ( $C_{TA} > 87 \%$ ), les émulsions obtenues ne sont pas stables. A de telles concentrations, pour ce système, les molécules de tensioactifs forment une phase micellaire inverse et ont une courbure spontanée négative. Elles stabilisent alors mal une émulsion directe, d'où l'observation de coalescence ([Kabalnov et Wennerström, 1996], [Bancroft, 1913 et 1915]). Lorsque  $C_{TA}$  et/ou  $\phi$  sont suffisamment élevées, la fragmentation du prémélange conduit à des émulsions calibrées (zones grises et noires). Les auteurs ont montré que les distributions de tailles obtenues résultent du processus de fragmentation seul et non d'un couplage avec un processus de recombinaison. Par ailleurs, plus  $C_{TA}$  et/ou  $\phi$  sont élevées, plus l'émulsion résultante est calibrée (la zone sur la cartographie est de plus en plus sombre). Les auteurs ont attribué l'amélioration de la qualité de fragmentation lorsque  $C_{TA}$  et  $\phi$  augmentent, à l'augmentation de la viscoélasticité du prémélange et à un comportement rhéofluidifiant plus marqué.



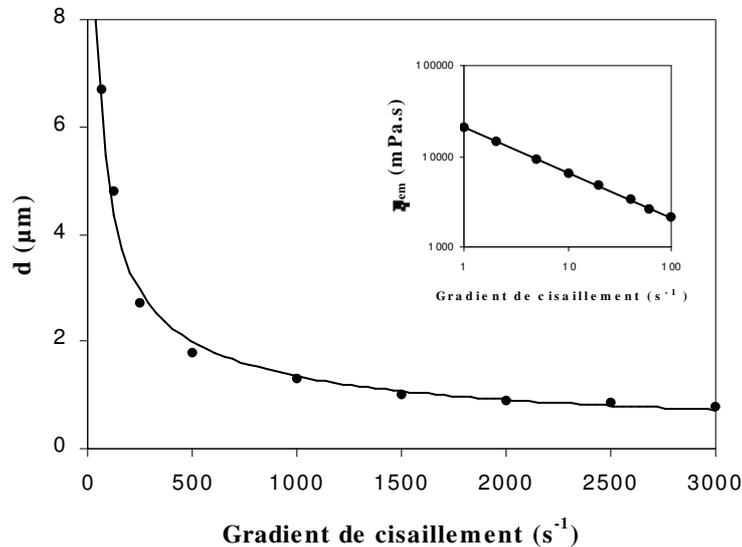
**Figure I.18.** *Cartographie qualitative du comportement en fragmentation du système [solution aqueuse de NP7 / Huile silicone 350 mPa.s]. Le gradient de cisaillement imposé est de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . D'après [Mason et Bibette, 1997].*

En se plaçant dans les zones dans lesquelles la fragmentation est calibrée, les auteurs ont déterminé quantitativement comment la taille moyenne des émulsions cisillées dépend du gradient de cisaillement appliqué, de la fraction volumique  $\phi$ , de la concentration  $C_{TA}$  en tensioactif et de la viscosité  $\eta_A$  de la phase dispersée. Pour chaque étude, ils font varier le paramètre étudié et fixent les trois autres. Nous présentons sur la figure I.19. l'influence du gradient de cisaillement. Pour cette étude,  $C_{TA} = 40 \%$ ,  $\phi = 70 \%$  et  $\eta_A = 350 \text{ mPa.s}$ . Nous voyons sur cette figure que plus le gradient de cisaillement imposé est important, plus la taille moyenne de l'émulsion résultante est petite. Les auteurs ont cherché à comparer les tailles expérimentales obtenues aux tailles théoriques données par l'analyse de Taylor lorsque la viscosité de la phase continue est remplacée par la viscosité de l'émulsion (*cf.* relation (1.30)). Ils ont alors mesuré comment la viscosité du prémélange  $\eta_{em}$  dépend du gradient de cisaillement. Ils ont trouvé que  $\eta_{em} = 21 \dot{\gamma}^{-0.5} \text{ (Pa.s)}$  pour  $\dot{\gamma}$  variant entre  $1 \text{ s}^{-1}$  et  $100 \text{ s}^{-1}$  (*cf.* figure I.19.). En extrapolant cette relation aux gradients de cisaillement supérieurs (gradients permettant la fragmentation des gouttes du prémélange), ils ont obtenu que :

$$\frac{d_{\text{expérimental}}}{d_{\text{théorique}}} \sim 0,45. \text{ L'accord quantitatif entre les données expérimentales et l'analyse de}$$

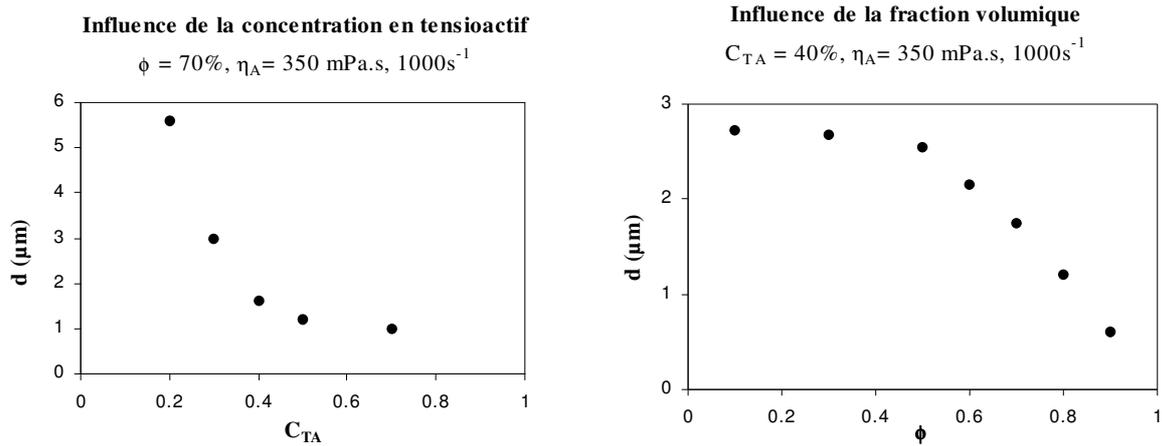
Taylor n'est donc pas satisfaisant. En revanche, l'accord qualitatif est bon puisque

conformément à ce qui est observé expérimentalement, la relation (1.30) prévoit que la taille moyenne de l'émulsion doit diminuer de manière non linéaire lorsque le gradient de cisaillement augmente.



**Figure I.19.** Influence du gradient de cisaillement sur la taille moyenne des émulsions obtenues à l'issue du cisaillement (figure principale) et variation de la viscosité  $\eta_{em}$  du prémélange avec le gradient de cisaillement (insert).  $C_{TA} = 40\%$ ,  $\phi = 70\%$  et  $\eta_A = 350 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les lignes correspondent aux paramétrages en loi de puissance. Pour la viscosité :  $\eta_{em} = 21 \dot{\gamma}^{-0.5}$  et pour la taille moyenne :  $d (\mu\text{m}) = 43 * \dot{\gamma}^{-0.5}$ . D'après [Mason et Bibette, 1997].

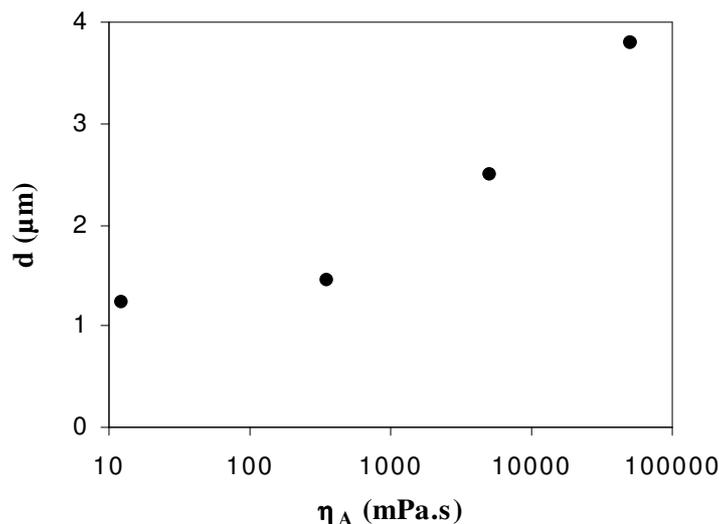
La relation (1.30) prévoit également que la taille moyenne des émulsions doit diminuer lorsque la viscosité de l'émulsion  $\eta_{em}$  augmente. Pour augmenter  $\eta_{em}$ , on peut soit augmenter  $\phi$  au dessus de la fraction volumique de l'empilement compact aléatoire, soit augmenter la viscosité  $\eta_B$  de la phase continue en jouant par exemple sur la concentration en tensioactif. Les études expérimentales de Mason et Bibette sur l'influence de  $C_{TA}$  et  $\phi$  sont en accord avec ces prévisions. Nous avons reporté sur la figure I.20. les résultats de leurs études. Lorsque  $C_{TA}$  et  $\phi$  augmentent, la taille moyenne des émulsions cisillées diminue.



**Figure I.20.** Influence de la concentration en tensioactif et de la fraction volumique en phase dispersée sur la taille moyenne des émulsions à l'issue du cisaillement. D'après [Mason et Bibette, 1997].

Pour résumer, plus la contrainte de cisaillement  $\tau = \eta_{em}(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$  mise en jeu dans la fragmentation des émulsions est importante, plus la taille moyenne  $d$  de l'émulsion résultante est petite.

Enfin, Mason et Bibette ont également montré que  $d$  dépend de la viscosité  $\eta_A$  de la phase dispersée. Pour cette étude, ils ont fixé  $C_{TA}$  à 40 %,  $\phi$  à 70 % et  $\dot{\gamma}$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Nous présentons sur la figure I.21. les résultats de leur étude : plus la phase dispersée est visqueuse, plus la taille moyenne  $d$  de l'émulsion cisailée est importante.



**Figure I.21.** Variation de la taille moyenne  $d$  de l'émulsion à l'issue du cisaillement en fonction de la viscosité  $\eta_A$  de la phase dispersée. D'après [Mason et Bibette, 1997].

En conclusion, les travaux présentés dans ce paragraphe mettent en évidence que le cisaillement contrôlé d'une émulsion polydisperse en milieu confiné peut conduire rapidement à une émulsion calibrée dont la taille moyenne peut être contrôlée par la composition de l'émulsion et le gradient de cisaillement qui lui est appliqué. Notre étude ultérieure de la fragmentation des émulsions sera basée sur ces résultats préliminaires.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés jusqu'à présent aux études qui ont pour objectif de déterminer les paramètres qui contrôlent les distributions de tailles obtenues à l'issue du cisaillement. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons à celles qui ont pour but d'analyser *in-situ* le comportement d'un ensemble de gouttes pendant un cisaillement.

### **I.2.2. Comportement d'un ensemble de gouttes pendant un cisaillement**

Rusu et Mewis et al. ([Rusu, 1997], [Mewis et al., 1998]) ont récemment mis en évidence qu'il est possible d'utiliser la diffusion de la lumière aux petits angles pour caractériser l'évolution, pendant un cisaillement, de la morphologie d'un ensemble de gouttes dilué ou moyennement concentré (fraction volumique de la phase dispersée 1 à 10 %). Ils ont montré que les différents phénomènes ayant lieu lors du cisaillement se traduisent par des clichés spécifiques en diffusion de la lumière. Par exemple, un cliché ellipsoïdal indique que les gouttes se sont déformées en ellipsoïdes, un cliché sous forme de pinceau lumineux révèle qu'elles se sont allongées en longs filaments alors qu'un cliché de type papillon (superposition d'un pinceau lumineux et de deux pics de Bragg) signale le développement d'instabilités capillaires à la surface des filaments. En utilisant des modèles théoriques adéquats pour exploiter les clichés, il est possible d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives concernant la structure de l'ensemble de gouttes (distribution de tailles des gouttes, facteur de forme des gouttes allongées, longueur d'onde moyenne dominante lorsque la rupture s'effectue par le développement d'instabilités capillaires ...). Par ailleurs, l'utilisation de la diffusion de la lumière permet également d'avoir accès de manière précise à l'échelle temporelle de l'évolution morphologique.

Rusu ([Rusu, 1997]) a utilisé cette technique pour étudier des mélanges dilués ou moyennement concentrés de polymères de type polydiméthylsiloxane/polyisobutène. L'avantage des polymères est qu'ils sont relativement visqueux ( $\eta \sim 100$  Pa.s). De ce fait, ils permettent de travailler dans des gammes de temps ( $t > 1$  s) et de cisaillement qui sont

accessibles à l'échelle expérimentale. Nous énumérons ci-dessous les principaux résultats de Rusu sur la fragmentation d'un mélange de polymère.

La déformation moyenne des gouttes lors d'un cisaillement simple peut être décrite par la théorie de Cox développée pour des gouttes isolées si le nombre capillaire  $C_a$  des gouttes est inférieur au nombre capillaire critique  $C_{a,crit}$  et si le rapport des viscosités  $p$  est supérieur à 1 (cf. § I.1.1.2). Lorsque  $C_a \gg C_{a,crit}$ , les gouttes s'allongent en longs filaments et se fragmentent de façon prépondérante par le développement d'instabilités capillaires. Le diamètre de rupture des filaments est indépendant de la taille initiale des gouttes. Lorsque le développement des instabilités capillaires est enclenché, la longueur d'onde dominante moyenne reste constante pendant le développement des instabilités. Après la rupture des filaments, les gouttelettes formées adoptent une forme ellipsoïdale d'équilibre sous cisaillement.

Ainsi, les travaux présentés dans ce paragraphe montrent que la diffusion de la lumière constitue une technique efficace pour étudier le comportement d'ensembles de gouttes pendant un cisaillement. Jusqu'à présent, la méthode est limitée à l'étude de systèmes peu ou moyennement concentrés ( $\phi_{max} = 10 \%$ ).

## Conclusion du chapitre I

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés pour étudier le comportement de gouttes isolées pendant ou à l'arrêt d'un écoulement. Ces travaux ont permis entre autres d'identifier les différents mécanismes de déformation et de rupture des gouttes.

Les premiers travaux sur la fragmentation d'une assemblée de gouttes ont été effectués très récemment. Ces travaux ont révélé que le cisaillement contrôlé d'une émulsion polydisperse peut conduire rapidement – dans certaines conditions – à une émulsion calibrée dont la taille moyenne peut être sélectionnée en contrôlant le gradient de cisaillement appliqué et la composition de l'émulsion. Parallèlement, des études rhéophysiques ont également été effectuées pour analyser *in-situ* le comportement des gouttes pendant le cisaillement.

Dans le prochain chapitre (chapitre II), nous allons poursuivre l'étude expérimentale de la fragmentation des émulsions en nous basant sur les travaux que nous venons de présenter. En particulier, nous étudierons l'influence de temps de cisaillement. Nous montrerons ensuite

dans le chapitre III comment cette étude expérimentale permet d'identifier les scénari de déformation et de rupture des gouttes. Enfin, dans le chapitre IV, nous montrerons qu'il est possible de produire facilement et rapidement des émulsions calibrées en utilisant les résultats du chapitre II.



---

## **CHAPITRE II**

### **Etude expérimentale de la fragmentation des émulsions**

---



Mason et Bibette ont montré que le cisaillement contrôlé d'une émulsion polydisperse en milieu confiné peut conduire à une émulsion calibrée dont la taille moyenne dépend du gradient de cisaillement imposé, de la viscosité de l'émulsion et de la viscosité de la phase dispersée ([Mason et Bibette, 1996 et 1997]).

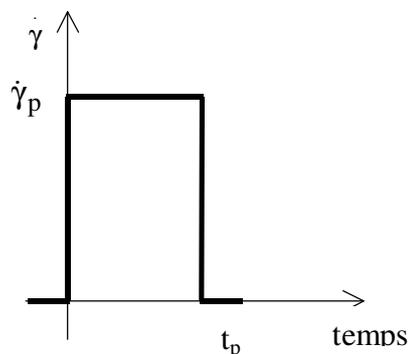
Pour poursuivre et approfondir l'étude de la fragmentation des émulsions, nous avons décidé d'étudier l'effet du temps de cisaillement afin de déterminer s'il existe des cinétiques de fragmentation et si oui, si elles atteignent un état stationnaire.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous décrivons le protocole expérimental que nous avons suivi dans cette étude et indiquons comment nous avons choisi la composition de nos systèmes. Dans le second paragraphe, nous présentons les résultats sur l'influence du temps de cisaillement, puis, dans les paragraphes suivants, nous montrons comment les cinétiques de fragmentation et les distributions de tailles dépendent de l'histoire de l'écoulement, du rapport des viscosités, de la contrainte visqueuse, du gradient de cisaillement et de l'équation rhéologique d'état du matériau.

## **II.1. Protocole expérimental et systèmes**

Comme Mason et Bibette, nous choisissons de baser notre protocole expérimental sur la préparation de prémélanges (*cf.* § I.2.1).

Nous appliquons ensuite sur les prémélanges des créneaux de cisaillement simple d'une durée variable (*cf.* schéma sur la figure II.1.) et regardons comment les distributions de tailles dépendent de cette durée.



**Figure II.1.** Créneau de cisaillement simple appliqué sur les prémélanges.

Les prémélanges sont cisailés à l'aide d'un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée (Rheometrics RFS II). Ceci permet, d'une part, de contrôler le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  et le temps de cisaillement  $t_p$ , et, d'autre part, de mesurer la contrainte de cisaillement  $\tau$  mise en jeu. Nous utilisons une géométrie de cisaillement cône/plan (diamètre = 25 mm, angle = 0.04 rad). La largeur de l'entrefer dans cette géométrie varie entre 50 et 500  $\mu\text{m}$ . Nous montrons en annexe 5 que la largeur de l'entrefer a peu d'influence sur la taille moyenne des émulsions et ce, aussi bien lorsque les émulsions sont diluées que lorsqu'elles sont concentrées. En revanche, lorsque les émulsions sont concentrées, la largeur de l'entrefer a une influence sur la polydispersité des émulsions : plus la largeur de l'entrefer est grande, plus la polydispersité est élevée. Pour s'affranchir de cet effet, nous effectuons la plus grande partie de nos expériences sur des émulsions diluées. Nous signalons que dans toutes les expériences de cisaillement effectuées, les nombres de Reynolds mis en jeu sont faibles et toujours beaucoup plus petits que 1 ( $R_{\text{max}} \sim 0.1$ ). Nous rappelons en annexe 1 la signification du nombre de Reynolds.

Les distributions de tailles des émulsions sont déterminées à l'aide du granulomètre Malvern Mastersizer S. Nous nous intéressons au diamètre moyen en volume et à l'uniformité  $U$  des distributions de tailles (*cf.* annexe 4).  $U$  représente la déviation moyenne au diamètre médian de la distribution. Plus  $U$  est faible, plus l'émulsion est calibrée. Nous considérons qu'une émulsion est calibrée lorsque  $U$  est inférieure à 25 %.

Le gradient de cisaillement maximal qui peut être imposé avec la géométrie cône/plan est de  $2500 \text{ s}^{-1}$ . Pour que les contraintes visqueuses mises en jeu à des gradients de cisaillement inférieurs à  $2500 \text{ s}^{-1}$  soient suffisantes pour permettre la fragmentation des gouttes, nous choisissons la composition des systèmes de façon à ce que leur viscosité soit suffisamment élevée ( $\eta \sim 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) et leur tension interfaciale suffisamment basse ( $\gamma_{AB} < 10 \text{ mN/m}$ ). Nous avons reporté en annexe 7 les caractéristiques des différents constituants chimiques que nous avons utilisés (tensioactifs, huiles, agents épaississants).

## II.2. Influence du temps de cisaillement

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence du temps de cisaillement sur la fragmentation des émulsions puis déterminons comment les cinétiques de fragmentation dépendent de la contrainte visqueuse et de la distribution de tailles des prémélanges (taille moyenne et polydispersité).

### II.2.1. Cinétique de fragmentation et état stationnaire

Nous considérons tout d'abord le cas des émulsions diluées ( $\phi < 10\%$ ) puis celui des émulsions concentrées.

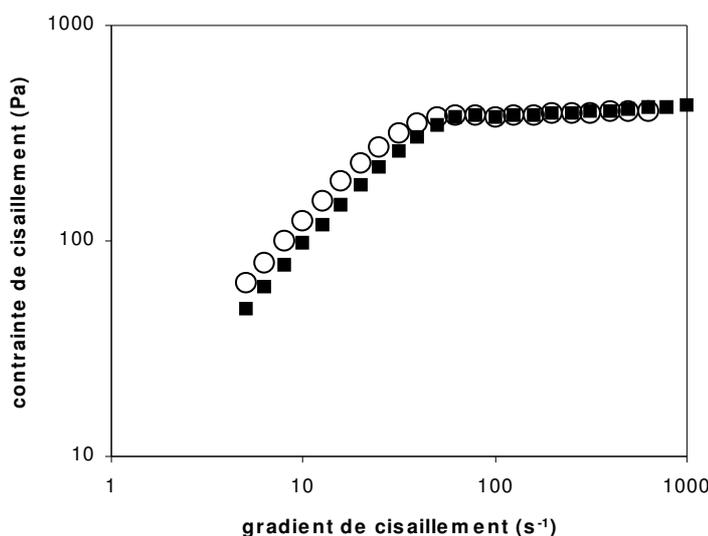
#### II.2.1.1. Cas des émulsions diluées

Nous préparons trois prémélanges calibrés à faible fraction massique en phase dispersée ( $\phi \sim 1\%$ ). Ces prémélanges ne diffèrent que par le diamètre moyen  $d_0$  de leurs gouttes ( $d_0 = 1.4, 2.1$  et  $3.2\ \mu\text{m}$ ). Nous leur appliquons des créneaux de cisaillement simple plus ou moins longs (le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  est fixé) et regardons comment leur distribution de tailles évolue en fonction du temps de cisaillement.

Le système considéré consiste en une dispersion d'huile d'olive dans une solution aqueuse de micelles géantes enchevêtrées (CTAB 0.6 M - KBr 0.25 M - glycérol 10 %) *cf.* annexe 8. Comme le CTAB cristallise en dessous de 35 °C, nous avons choisi de travailler à 40 °C. Par ailleurs, nous avons utilisé l'huile d'olive comme phase dispersée car la tension interfaciale du système est faible dans ce cas :  $\gamma_{AB} = 0.6\ \text{mN/m}$ . Nous avons déterminé cette tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante (*cf.* annexe 3).

Nous avons reporté sur la figure II.2. la courbe d'écoulement du système (elle ne dépend pas de  $d_0$ ) et celle de la phase continue. Comme les deux courbes d'écoulement sont similaires, ceci indique que les gouttelettes d'huile ne perturbent pas le comportement rhéologique de la solution de micelles géantes. Les propriétés rhéologiques des solutions de micelles géantes sont connues et bien comprises. Nous les rappelons en annexe 8. Nous avons choisi d'utiliser ce type de système car sa rhéologie est bien connue et ainsi les contraintes et gradients de

cisaillement appliqués sont contrôlés. Pour le système étudié ici, lorsque le gradient de cisaillement est inférieur à approximativement  $50 \text{ s}^{-1}$ , l'émulsion a un comportement newtonien et son écoulement est homogène (cf. figure II.2.). Pour les gradients de cisaillement supérieurs et dans la limite de la gamme que nous avons pu explorer, il y a un plateau en contrainte pour lequel  $\tau \sim 375 \text{ Pa}$ . Sur ce plateau, l'écoulement est hétérogène.



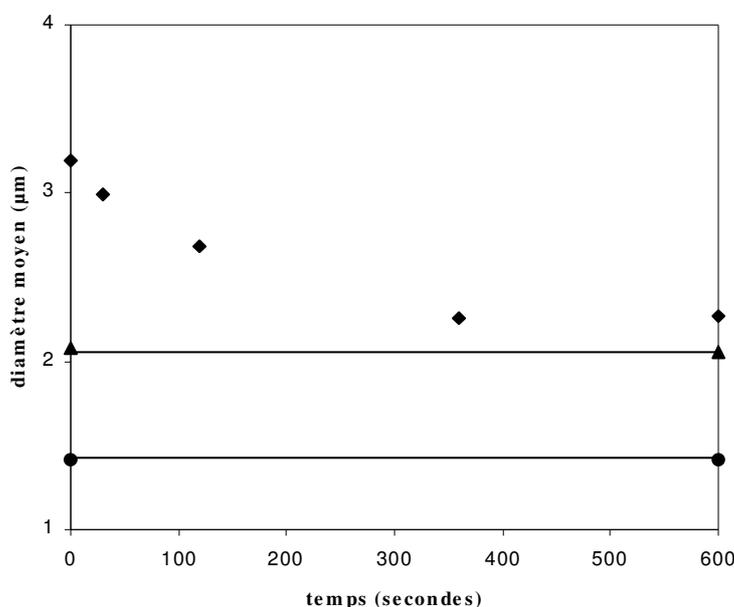
**Figure II.2.** Courbes d'écoulement des prémélanges de fraction massique  $\phi = 1\%$  (■) et de la solution de micelles géantes (○).

Nous avons choisi d'imposer un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$  de  $400 \text{ s}^{-1}$ .

Nous présentons sur la figure II.3. la variation du diamètre moyen en volume des trois émulsions (de diamètres  $d_0$  différents) en fonction du temps de cisaillement. Nous signalons qu'en chacun des points, les émulsions obtenues sont calibrées : leur uniformité est inférieure à 25 %.

Le diamètre moyen de l'émulsion centrée initialement sur  $3.2 \mu\text{m}$  diminue lorsque le temps de cisaillement augmente et, aux temps longs, il paraît converger vers  $2.2 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, le cisaillement des émulsions de diamètre moyen initial  $1.4$  et  $2.1 \mu\text{m}$  n'a aucun effet sur les distributions de tailles et ce, quelle que soit la durée des créneaux de cisaillement. Ainsi, pour le système considéré et pour un gradient de cisaillement donné, il existe un diamètre limite de goutte (ou diamètre de saturation  $d_{\text{sat}}$ ) en deçà duquel le cisaillement imposé ne permet plus de casser les gouttes. Ce résultat était prévisible compte tenu des travaux sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée (cf. § I.1.1.1. existence d'un nombre capillaire critique : pour casser une goutte de taille donnée, il faut la soumettre à une contrainte suffisante). En

revanche, le résultat nouveau est qu'il existe une cinétique de fragmentation : pour atteindre l'état stationnaire, il faut cisailier l'émulsion pendant un temps suffisamment long. Pour l'exemple de la figure II.2., il faut cisailier l'émulsion pendant environ 500 secondes pour atteindre la taille de saturation  $d_{\text{sat}} \sim 2.2 \mu\text{m}$ .



**Figure II.3.** Evolution temporelle du diamètre moyen de trois émulsions calibrées de taille moyenne initiale différente. Le gradient de cisaillement imposé est de  $400 \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, nous avons mis en évidence que pour une émulsion diluée, il existe – pour des conditions de cisaillement et un prémélange donnés – une taille de saturation  $d_{\text{sat}}$ .

Si la taille initiale  $d_0$  de l'émulsion est inférieure ou égale à  $d_{\text{sat}}$ , il n'y a pas de fragmentation. En revanche, si  $d_0 > d_{\text{sat}}$ , les gouttes se fragmentent. Dans l'exemple que nous avons envisagé, la fragmentation n'est pas instantanée : il existe une cinétique de fragmentation dans laquelle le diamètre moyen de l'émulsion diminue continûment jusqu'à atteindre  $d_{\text{sat}}$ .

Nous avons considéré dans ce paragraphe le cas des émulsions diluées. Maintenant, nous nous posons la question si en régime concentré il existe également – pour des conditions de cisaillement et un prémélange donnés – un diamètre de saturation. En d'autres termes, les cinétiques de fragmentation des émulsions concentrées atteignent-elles un état stationnaire ?

### II.2.1.2. Cas des émulsions concentrées

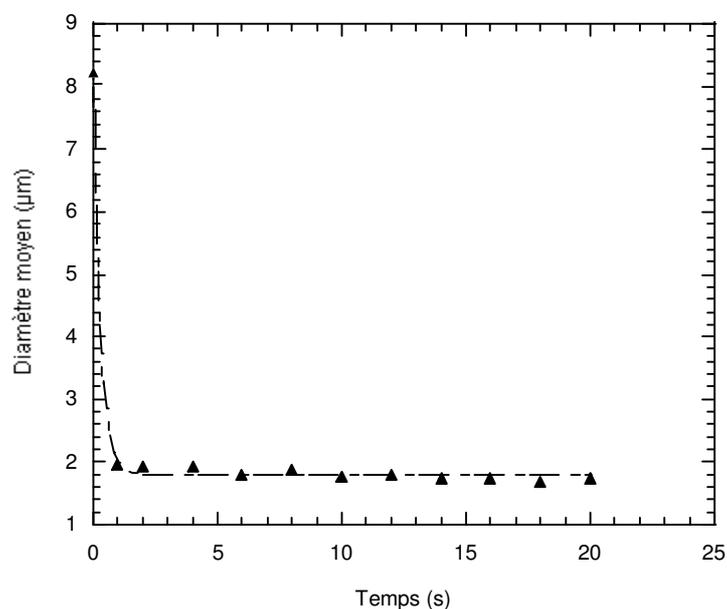
Nous préparons un prémélange calibré de fraction massique  $\phi$  égale à 90 % et déterminons sa cinétique de fragmentation à  $2500 \text{ s}^{-1}$  en lui appliquant des créneaux de cisaillement simple d'une durée variable.

Le système étudié consiste en une dispersion d'huile silicone de viscosité 350 mPa.s dans une solution aqueuse d'Ifralan 0205 (tensioactif non ionique hydrophile). La concentration en tensioactif dans la phase continue est de 30 %. A cette concentration, les molécules de tensioactif forment une phase micellaire directe ( $L_1$ ). La tension interfaciale du système est de 5 mN/m. Nous l'avons déterminée par la méthode de la goutte pesée.

Le prémélange que nous avons préparé est centré sur  $8.2 \mu\text{m}$  et son uniformité est de 25 %. Nous présentons sur la figure II.4. l'évolution de la taille moyenne de l'émulsion en fonction du temps de cisaillement. En un temps très bref ( $t_p < 1 \text{ s}$ ), le cisaillement du prémélange conduit à une distribution de tailles stationnaire ( $d_{\text{sat}} = 1.75 \mu\text{m}$ ).

Cette expérience met donc en évidence que les cinétiques de fragmentation des émulsions concentrées saturent et atteignent très rapidement l'état stationnaire.

Contrairement au cas des émulsions diluées, ce résultat n'était pas prévisible à partir des travaux sur la déformation et la rupture d'une goutte isolée car la viscosité d'une émulsion concentrée dépend de la taille de ses gouttes ([Princen et Kiss, 1989], [Otsubo et Prud'homme, 1994a et b], [Mason et al., 1996]). Au fur et à mesure que l'on fragmente, on rend l'émulsion plus visqueuse et on augmente ainsi la contrainte de cisaillement mise en jeu ce qui aurait pu conduire à de la fragmentation supplémentaire. Le résultat obtenu indique que l'on fragmente tout de suite en gouttes suffisamment petites pour que l'effet de l'augmentation de la contrainte soit insuffisant pour fragmenter. Ceci veut donc dire que le rhéoépaississement de l'émulsion induit par la fragmentation des gouttes en gouttelettes plus petites n'est pas suffisant pour permettre de fragmenter les gouttelettes formées.



**Figure II.4.** Cinétique de fragmentation d'une émulsion calibrée de taille moyenne initiale  $8.2 \mu\text{m}$ . La fraction massique  $\phi$  en phase dispersée est de 90 %. Le gradient de cisaillement imposé est de  $2500 \text{ s}^{-1}$ .

### Conclusion du § II.2.1. :

Ainsi, que l'émulsion soit diluée ou concentrée, il existe – pour des conditions de cisaillement et un prémélange donnés – une taille de saturation  $d_{\text{sat}}$ . Si la taille des gouttes du prémélange est inférieure ou égale à  $d_{\text{sat}}$ , le cisaillement n'a aucun effet sur les distributions de tailles. En revanche, si  $d_0 > d_{\text{sat}}$ , les gouttes de l'émulsion se fragmentent. Les cinétiques de fragmentation qui sont mises en jeu peuvent être très différentes. En effet, dans un des cas considérés, nous avons obtenu une cinétique de fragmentation progressive alors que dans l'autre cas, la fragmentation était quasi instantanée. Afin de déterminer ce qui régit les évolutions cinétiques, nous étudions dans les paragraphes suivants les influences de la contrainte visqueuse et de la polydispersité des prémélanges.

## II.2.2. Influence de la contrainte visqueuse à gradient de cisaillement fixé

Pour étudier l'influence de la contrainte visqueuse à gradient de cisaillement fixé, il faut faire varier la viscosité de l'émulsion. Pour ce faire, nous faisons varier la fraction massique  $\phi$  en phase dispersée.

Nous reprenons le système décrit dans le § II.2.1.2. et préparons deux nouveaux prémélanges de fraction massique  $\phi = 40$  et  $70$  % en diluant le prémélange de fraction massique  $\phi = 90$  %. Les trois prémélanges ont alors la même distribution de tailles. Ils sont calibrés ( $U \sim 25$  %) et leur taille moyenne  $d_0$  est de  $8.2 \mu\text{m}$ .

Nous déterminons les cinétiques de fragmentation des deux nouveaux prémélanges à  $2500 \text{ s}^{-1}$  en leur imposant des créneaux de cisaillement simple plus ou moins longs.

Nous avons rassemblé sur la figure II.5. les évolutions temporelles de la taille moyenne des émulsions pour les trois fractions massiques en phase dispersée considérées :  $\phi = 40, 70$  et  $90$  %. Nous signalons que tout au long de chaque cinétique, les émulsions obtenues sont calibrées.

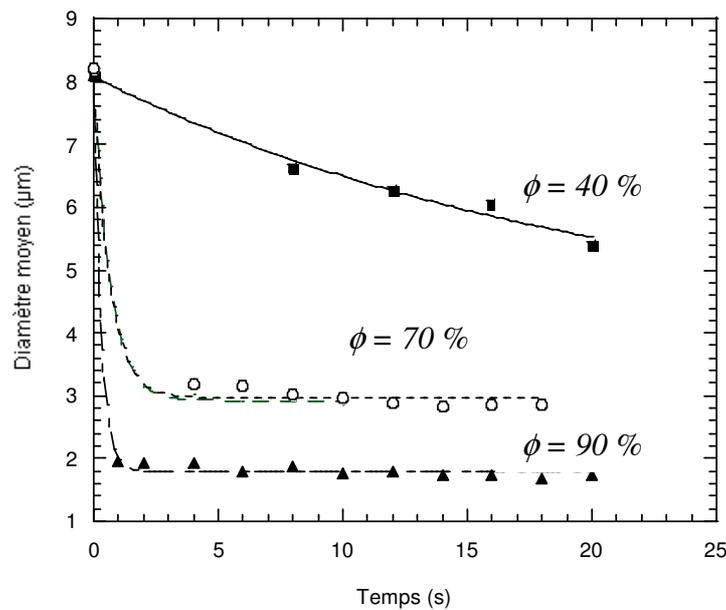
La figure II.5. met en évidence qu'à gradient de cisaillement fixé, les cinétiques de fragmentation sont d'autant plus rapides que la contrainte de cisaillement  $\tau$  est élevée. Lorsque  $\tau$  est faible ( $\phi = 40$  %), la cinétique de fragmentation est progressive : la taille moyenne de l'émulsion diminue lentement avec le temps de cisaillement. Ce type d'évolution cinétique est similaire à celui qui a été rencontré dans le § II.2.1.1. pour le prémélange de taille moyenne  $d_0 = 3.2 \mu\text{m}$  (cf. figure II.3.). Remarquons que dans les deux cas, la taille de saturation  $d_{\text{sat}}$  est proche de la taille initiale (pour l'exemple de la figure II.5.,  $d_{\text{sat}} \sim 5.5 \mu\text{m}$ , donc  $d_{\text{sat}} \sim 0.7 d_0$  et pour l'exemple de la figure II.3.,  $d_{\text{sat}} = 2.2 \mu\text{m} \sim 0.7 d_0$ ).

Lorsque  $\tau$  est élevée ( $\phi = 70$  et  $90$  %), l'évolution cinétique est discontinue à l'échelle de la résolution temporelle : en un temps très bref ( $t_p < 1 \text{ s}$ ), le cisaillement des prémélanges conduit à la distribution de tailles stationnaire et  $d_{\text{sat}} \ll d_0$  ( $d_{\text{sat}} = 0.2 d_0$  pour  $\phi = 90$  % et  $d_{\text{sat}} = 0.35 d_0$  pour  $\phi = 70$  %).

Ainsi, lorsque la contrainte visqueuse mise en jeu est élevée, la fragmentation est quasi instantanée et la taille finale des gouttes est petite devant la taille initiale (typiquement,  $d_{\text{sat}} < d_0/2$  soit  $C_{a0} > 2 C_{\text{asat}}$ ).

Lorsque la contrainte mise en jeu est faible, la fragmentation est progressive et la taille finale des gouttes est proche de la taille initiale (typiquement,  $d_{\text{sat}} < d_0 < 2 d_{\text{sat}}$  soit  $0.5 C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ).

Rappel : le nombre capillaire d'une goutte  $C_a$  est défini comme le rapport entre la contrainte visqueuse  $\tau$  et la demi-pression de Laplace  $2\gamma_{AB}/d$  où  $d$  est le diamètre de la goutte et  $\gamma_{AB}$  la tension interfaciale :  $C_a = \frac{\tau d}{2 \gamma_{AB}}$ .



**Figure II.5.** Cinétiques de fragmentation d'émulsions calibrées de taille moyenne initiale  $8.2 \mu\text{m}$ . Les trois émulsions ont les mêmes phases continues et dispersées. Elles ne diffèrent que par leur fraction massique  $\phi$  en phase dispersée. Le gradient de cisaillement imposé est de  $2500 \text{ s}^{-1}$ .

Jusqu'à présent, les cinétiques de fragmentation ont été effectuées sur des prémélanges calibrés. Dans le paragraphe suivant, nous intéressons à la fragmentation d'émulsions polydisperses.

### II.2.3. Fragmentation d'émulsions polydisperses

Nous considérons deux cas : le cas où la taille moyenne  $d_0$  des prémélanges est très grande devant la taille de saturation  $d_{\text{sat}}$  (soit  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ ) et le cas où  $d_0$  est proche de  $d_{\text{sat}}$  (soit  $C_{a0} \sim C_{\text{asat}}$ ).

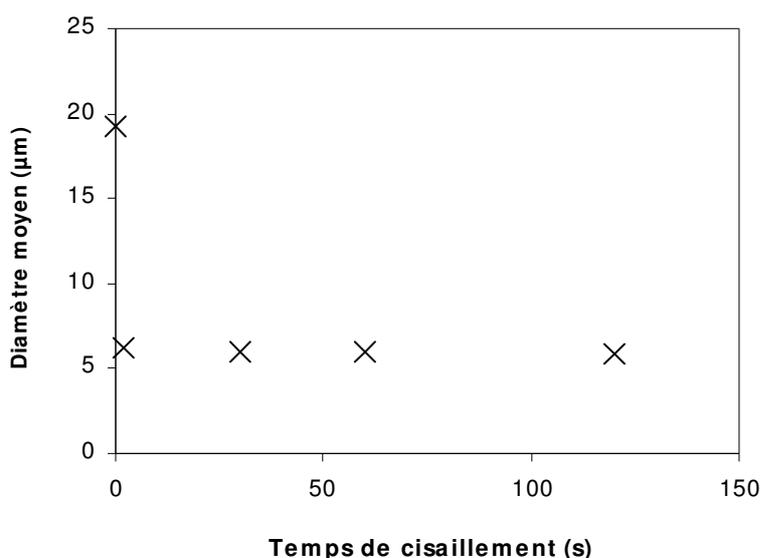
#### II.2.3.1. Cas où $d_0 \gg d_{\text{sat}}$

Nous préparons un prémélange polydisperse et déterminons sa cinétique de fragmentation à  $500 \text{ s}^{-1}$ , comme précédemment, en lui appliquant des créneaux de cisaillement simple plus ou moins longs.

Le système que nous considérons consiste en une dispersion d'huile silicone polydiméthylsiloxane de viscosité  $\eta_A \sim 800 \text{ mPa.s}$  (fraction massique en phase dispersée = 2.5 %) dans une solution aqueuse constituée de 2.4 % en masse d'Alginate HF120L (polysaccharide jouant le rôle d'agent épaississant) et de 3 % en masse d'Ifralan 0205 (tensioactif non ionique hydrophile).

Le prémélange que nous avons préparé est centré sur  $19 \mu\text{m}$  et son uniformité est de 35 %. Nous présentons sur la figure II.6. l'évolution temporelle du diamètre moyen de l'émulsion.

La fragmentation est quasi instantanée : en un temps très bref ( $t < 2 \text{ s}$ ), la distribution de tailles stationnaire est atteinte. Sa taille moyenne est de  $6 \mu\text{m}$  ( $= 0.3 d_0$ ) et son uniformité est de 20 %.



**Figure II.6.** Cinétique de fragmentation à  $500 \text{ s}^{-1}$  d'un prémélange polydisperse centré sur  $19 \mu\text{m}$ .

Ainsi, lorsque  $d_0 \gg d_{\text{sat}}$ , que le prémélange soit polydisperse ou monodisperse (cf. figure II.4.), le cisaillement conduit quasi instantanément à une émulsion calibrée. La taille moyenne et la polydispersité initiales n'ont donc aucun effet sur la fragmentation à l'échelle de la résolution temporelle ( $t \sim 1 \text{ s}$ ).

Considérons à présent le cas où  $d_0$  est proche de  $d_{\text{sat}}$ .

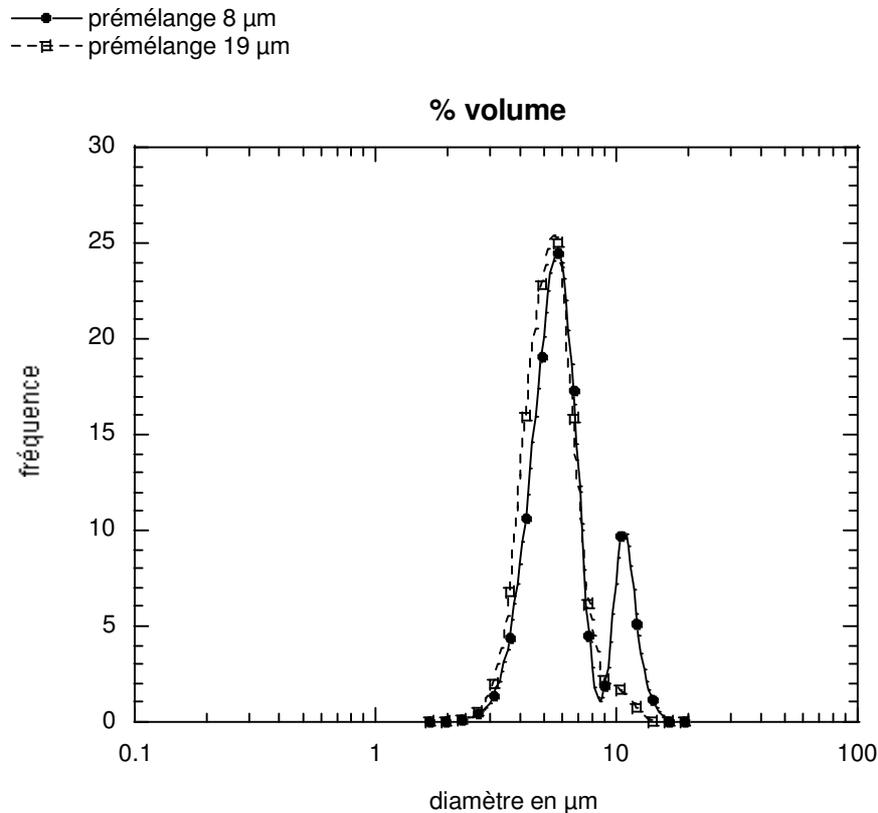
### II.2.3.2. Cas où $d_0$ est proche de $d_{\text{sat}}$

Nous reprenons le système précédent et préparons un deuxième prémélange polydisperse de taille moyenne  $d_0$  plus petite. Ce prémélange est centré sur  $8 \mu\text{m}$  et son uniformité est de 32 %.

Nous déterminons sa cinétique de fragmentation au même gradient de cisaillement que précédemment ( $500 \text{ s}^{-1}$ ).

Le cisaillement de ce prémélange conduit, aux temps courts, à des distributions de tailles bimodales. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la figure II.7. les distributions de tailles des émulsions obtenues après 30 secondes de cisaillement pour les prémélanges centrés sur 19 et  $8 \mu\text{m}$ . Le deuxième mode pour la fragmentation de l'émulsion centrée initialement sur  $8 \mu\text{m}$  disparaît progressivement au cours du temps. Ceci montre, d'une part, que la fragmentation de ce prémélange n'est pas quasi instantanée et, d'autre part,

que l'état stationnaire est le même que pour le prémélange centré sur 19  $\mu\text{m}$  : on obtient une émulsion calibrée centrée sur 6  $\mu\text{m}$ .



**Figure II.7.** Distributions de tailles des émulsions obtenues après 30 secondes de cisaillement à  $500\text{ s}^{-1}$  pour les prémélanges centrés sur 19 et 8  $\mu\text{m}$ . Les compositions des prémélanges sont identiques.

Comparons à présent les cinétiques de fragmentation d'une émulsion calibrée et d'une émulsion polydisperse lorsque  $d_0$  est proche de  $d_{\text{sat}}$ .

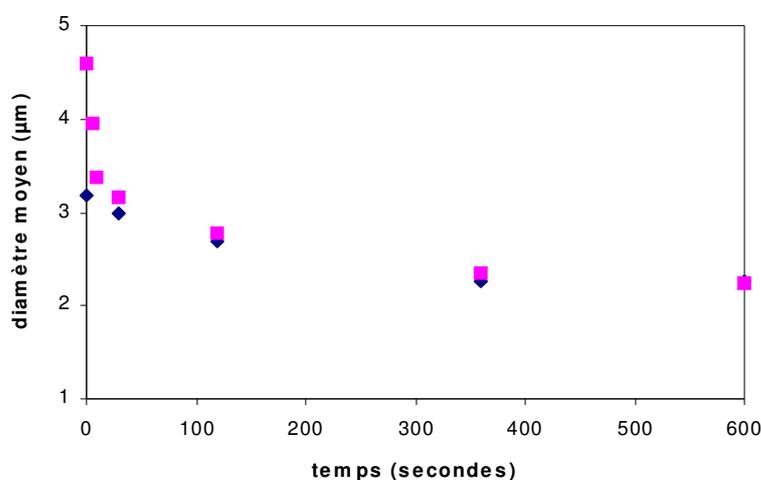
Pour ce faire, nous reprenons le système du § II.2.1.1. et préparons un prémélange polydisperse. Ce prémélange est centré sur 4.6  $\mu\text{m}$  et son uniformité est de 35 %. Nous déterminons sa cinétique de fragmentation à  $400\text{ s}^{-1}$  et la comparons à celle du prémélange calibré de taille moyenne 3.2  $\mu\text{m}$  (cf. figure II.3.). Nous avons rassemblé sur la figure II.8. les cinétiques de fragmentation de ces deux émulsions.

Cette figure met en évidence, comme nous l'avons déjà montré précédemment, que l'état stationnaire est indépendant de la distribution de tailles des prémélanges : aux temps longs, les deux évolutions cinétiques tendent vers la même limite c'est-à-dire vers  $d_{\text{sat}} \sim 2.2\text{ }\mu\text{m}$ .

Nous voyons par ailleurs que les cinétiques de fragmentation des deux émulsions sont différentes. Pour l'émulsion calibrée, la fragmentation est progressive alors que pour l'émulsion polydisperse, la fragmentation est intermédiaire entre une fragmentation

progressive et une fragmentation quasi instantanée. On distingue en effet deux régimes : dans un premier régime rapide, la taille moyenne de l'émulsion chute brutalement (elle chute de  $1.2 \mu\text{m}$  en l'espace de 10 secondes) alors que dans un second régime, elle diminue continûment jusqu'à atteindre l'état stationnaire. L'évolution cinétique dans ce second régime est identique à celle de l'émulsion calibrée centrée initialement sur  $3.2 \mu\text{m}$ .

Ainsi, lorsque  $d_0 \sim d_{\text{sat}}$ , la polydispersité des prémélanges a un effet sur les cinétiques de fragmentation aux temps courts ( $t \sim 1$  à  $10 \text{ s}$ ). En revanche, elle n'a aucun effet aux temps longs.



**Figure II.8.** Evolution temporelle du diamètre moyen de deux émulsions de taille moyenne et de polydispersité initiales différentes. Le prémélange centré sur  $4.6 \mu\text{m}$  est polydisperse et celui centré sur  $3.2 \mu\text{m}$  est calibré. Le gradient de cisaillement imposé est de  $400 \text{ s}^{-1}$ .

En conclusion, les états stationnaires sont indépendants de la distribution de tailles des prémélanges.

L'influence de la distribution de tailles initiale sur les cinétiques de fragmentation dépend de  $d_0$ . Lorsque  $d_0 \gg d_{\text{sat}}$  (typiquement,  $d_0 > 2 d_{\text{sat}}$ ), il n'y a aucune différence, à l'échelle de notre résolution temporelle, entre une émulsion polydisperse et une émulsion calibrée :  $d_0$  n'a pas d'influence. Lorsque  $d_0$  est proche de  $d_{\text{sat}}$  (typiquement,  $d_0 < 2 d_{\text{sat}}$ ), il existe des cinétiques de fragmentation. Si l'émulsion est calibrée, la fragmentation est progressive. En revanche, si elle est polydisperse, il y a deux étapes dans l'évolution cinétique : dans une première étape rapide, la taille moyenne chute significativement, puis, dans une seconde étape, l'évolution cinétique est similaire à celle d'une émulsion calibrée (cinétique progressive).

Dans l'étude cinétique que nous venons d'effectuer, nous avons montré qu'il existe – pour un prémélange et des conditions de cisaillement donnés – un état stationnaire et ce aussi bien lorsque l'émulsion est concentrée que lorsqu'elle est diluée. Dans les paragraphes suivants, nous allons déterminer comment les états stationnaires dépendent de l'histoire de l'écoulement, du rapport des viscosités, de la contrainte visqueuse, du gradient de cisaillement et de l'équation rhéologique d'état du matériau. Comme nous nous intéressons à l'état stationnaire et comme nous avons montré que celui-ci est indépendant de la distribution de tailles des prémélanges, nous pouvons effectuer les expériences sur des systèmes polydispersés : la polydispersité n'est pas gênante.

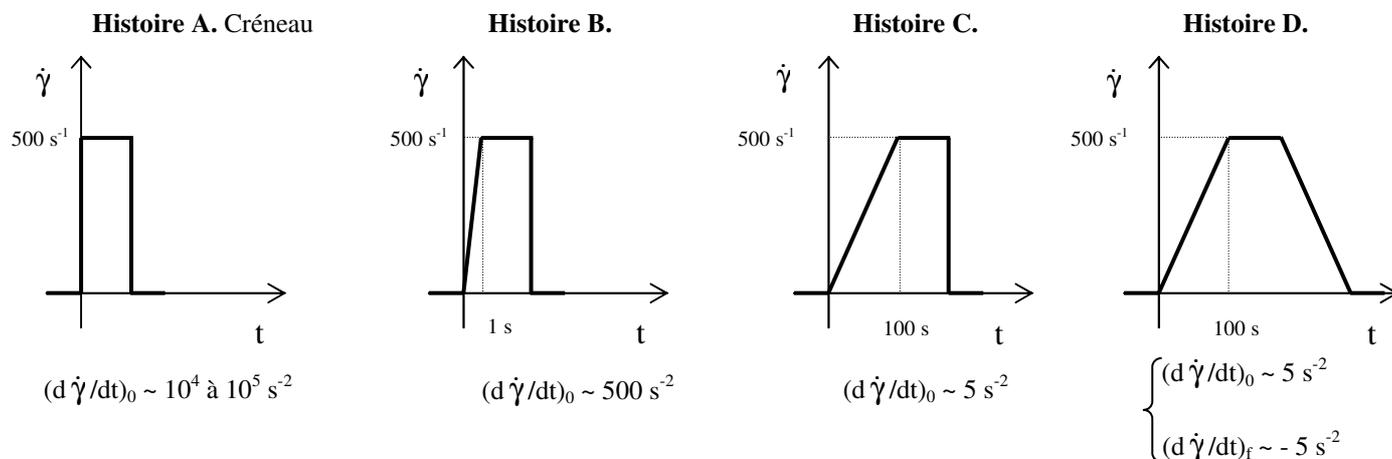
### II.3. Influence de l'histoire de l'écoulement

Jusqu'à présent, nous avons étudié la fragmentation des émulsions en appliquant et cessant le cisaillement toujours de la même manière (créneau de cisaillement simple). Dans ce paragraphe, nous appliquons, sur les prémélanges, des histoires d'écoulement plus élaborées : nous imposons le cisaillement progressivement afin de déterminer si la façon d'appliquer le cisaillement a une influence sur la fragmentation. Par ailleurs, dans le chapitre I (cf. § I.1.2.1.), nous avons vu que des gouttes isolées peuvent casser à l'arrêt de l'écoulement. Nous allons donc également déterminer dans notre étude si la façon de cesser le cisaillement a une influence sur la fragmentation des émulsions. Pour ce faire, nous imposons soit un arrêt brutal, soit un arrêt progressif.

Nous avons schématisé sur la figure II.9. les quatre histoires de cisaillement que nous avons choisi d'appliquer sur un même prémélange. Nous avons également reporté sur ce schéma la valeur des vitesses de variation du taux de cisaillement  $d\dot{\gamma}/dt$  à l'application et à l'arrêt de l'écoulement. Ces vitesses varient sur quatre décades.

Pour les histoires A, B et C, l'application du cisaillement est de plus en plus progressive et l'arrêt est brutal. Pour l'histoire D, l'arrêt est progressif.

La comparaison des cinétiques de fragmentation des histoires A, B et C permettra de déterminer si l'accélération du cisaillement est importante pour fragmenter et la comparaison des cinétiques C et D permettra de savoir si la fragmentation des gouttes s'effectue sous cisaillement et/ou lors de son arrêt.



**Figure II.9.** Les différentes histoires de cisaillement simple envisagées.

Nous considérons un système qui consiste en une dispersion d'huile silicone polydiméthylsiloxane (fraction massique en phase dispersée  $\sim 2.5 \%$ ) dans une solution aqueuse constituée de  $2.4 \%$  en masse d'Alginate HF120L et de  $3 \%$  en masse d'Ifralan 0205. Nous avons choisi de travailler à  $500 \text{ s}^{-1}$ . A ce gradient, la viscosité de la phase continue est  $0.75 \text{ Pa.s}$ . Nous préparons trois prémélanges qui diffèrent par la viscosité de l'huile utilisée ( $\eta_A = 10, 815 \text{ et } 10000 \text{ mPa.s}$ ) et déterminons les cinétiques de fragmentation de ces trois prémélanges pour les quatre histoires (les rapports des viscosités  $p$  qui sont mis en jeu à  $500 \text{ s}^{-1}$  sont respectivement de  $0.013, 1.1 \text{ et } 13.4$ ).

Les trois prémélanges préparés sont polydisperses. Comme pour un rapport des viscosités donné, l'histoire de l'écoulement est déterminée sur un même prémélange, nous pouvons non seulement déterminer l'influence de l'histoire sur l'état stationnaire mais aussi sur les cinétiques de fragmentation : la polydispersité du prémélange n'est pas gênante.

Dans cette étude, afin de représenter les quatre cinétiques obtenues pour un même rapport des viscosités sur des échelles comparables, nous traçons les évolutions du diamètre moyen des émulsions en fonction de la déformation  $\gamma$  et non plus en fonction du temps de cisaillement  $t$ .  $\gamma$  est définie par la relation suivante :

$$\gamma = \int_0^t \dot{\gamma} dt \quad (2.1)$$

Nous signalons par ailleurs que le premier point porté sur les évolutions cinétiques correspond à la fin de la rampe pour les histoires B, C et D et à un créneau d'une durée de 1 seconde pour l'histoire A.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats obtenus pour chaque rapport des viscosités.

### II.3.1. $p \sim 1$

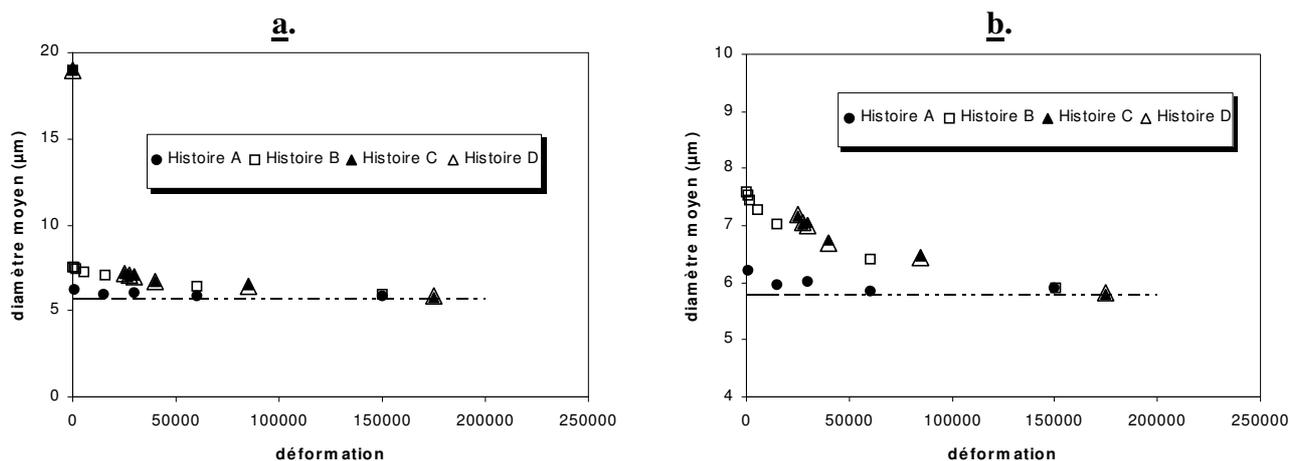
Le prémélange considéré est polydisperse : il est centré sur  $19 \mu\text{m}$  et son uniformité est de 47 %. Nous présentons sur la figure II.10. la variation du diamètre moyen de l'émulsion en fonction de la déformation  $\gamma$  pour les histoires A, B, C et D.

Nous signalons que pour les différentes histoires d'écoulement et temps de cisaillement, les émulsions obtenues sont calibrées : leur uniformité est en moyenne de 20 %.

L'état stationnaire est le même pour les quatre histoires. En revanche, les cinétiques de fragmentation dépendent de la façon avec laquelle le cisaillement est imposé : lorsque le cisaillement est imposé brutalement (histoire A), la fragmentation est quasi instantanée et lorsqu'il est imposé progressivement (histoires B, C et D), elle est intermédiaire entre une fragmentation quasi instantanée et une fragmentation progressive. De ce fait, le temps de cisaillement nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est beaucoup plus important pour les histoires B, C et D ( $t_p \sim 250 \text{ s}$ ) que pour l'histoire A ( $t_p \sim 1 \text{ s}$ ).

Lorsque  $p \sim 1$ , pour fragmenter une émulsion, il est donc plus efficace de lui appliquer un créneau de cisaillement pour atteindre rapidement l'état stationnaire.

Par ailleurs, comme les cinétiques de fragmentation pour les histoires C et D sont identiques, cette expérience permet également de montrer que lorsque  $p \sim 1$ , la fragmentation des gouttes s'effectue exclusivement sous cisaillement quelle que soit l'histoire de l'écoulement.



**Figure II.10.** Cinétiques de fragmentation obtenues pour les différentes histoires d'écoulement. Le rapport des viscosités  $p$  est de 1.1. Le prémélange est polydisperse ( $U \sim 47\%$ ). Les émulsions obtenues aux différents temps de cisaillement sont calibrées quelle que soit l'histoire de l'écoulement (uniformité  $\sim 20\%$ ). La figure **b** est un agrandissement de la figure **a**.

### II.3.2. $p$ grand (13.4)

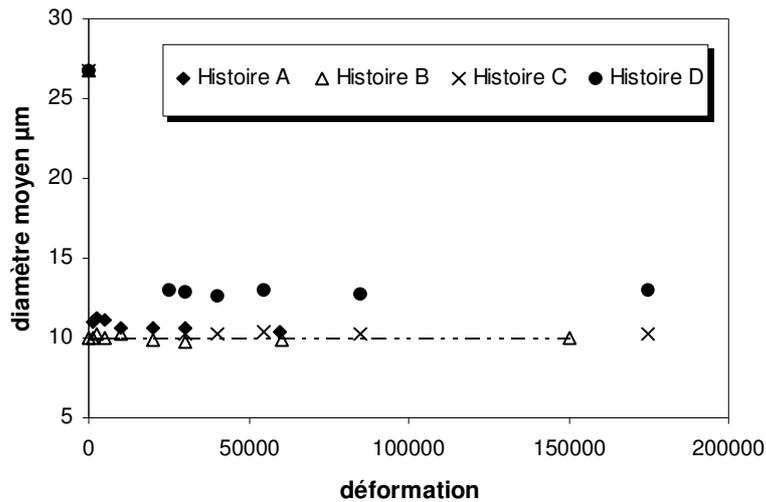
Le prémélange considéré est polydisperse : il est centré sur  $27\ \mu\text{m}$  et son uniformité est de  $46\%$ . Nous présentons sur la figure II.11. la variation du diamètre moyen de l'émulsion en fonction de la déformation  $\gamma$  pour les quatre histoires d'écoulement.

Nous signalons que les distributions de tailles des émulsions obtenues pour les différentes histoires et temps de cisaillement sont relativement larges : leur uniformité  $U$  est en moyenne de  $35\%$ , alors que lorsque  $p \sim 1$ ,  $U \sim 20\%$ .  $p$  a donc une influence sur la qualité de fragmentation. Nous étudierons ceci plus en détail dans le paragraphe II.4.

Lorsque  $p$  est grand, les cinétiques de fragmentation ne dépendent pas de la façon avec laquelle le cisaillement est imposé puisqu'elles sont identiques pour les histoires A, B et C. Le diamètre moyen à la saturation pour ces trois histoires est de  $10\ \mu\text{m}$ .

En revanche, elles dépendent de la façon avec laquelle l'écoulement est stoppé puisque la taille de saturation pour l'histoire D est différente : elle est de  $13\ \mu\text{m}$ . Le rapport des tailles de saturation 1.3 correspond approximativement à  $2^{1/3}$ . Il semblerait donc que la fragmentation ne s'effectue pas exclusivement sous cisaillement pour les histoires A, B et C mais que lors de l'arrêt brutal de l'écoulement, les gouttes cassent en deux.

Lorsque l'arrêt est progressif, cette dernière étape de fragmentation est supprimée.



**Figure II.11.** *Cinétiques de fragmentation obtenues pour les différentes histoires d'écoulement. Le rapport des viscosités  $p$  est de 13.4. Le prémélange est polydisperse ( $U \sim 46\%$ ). Les émulsions obtenues aux différents temps de cisaillement sont polydisperses quelle que soit l'histoire de l'écoulement (uniformité  $\sim 35\%$ ).*

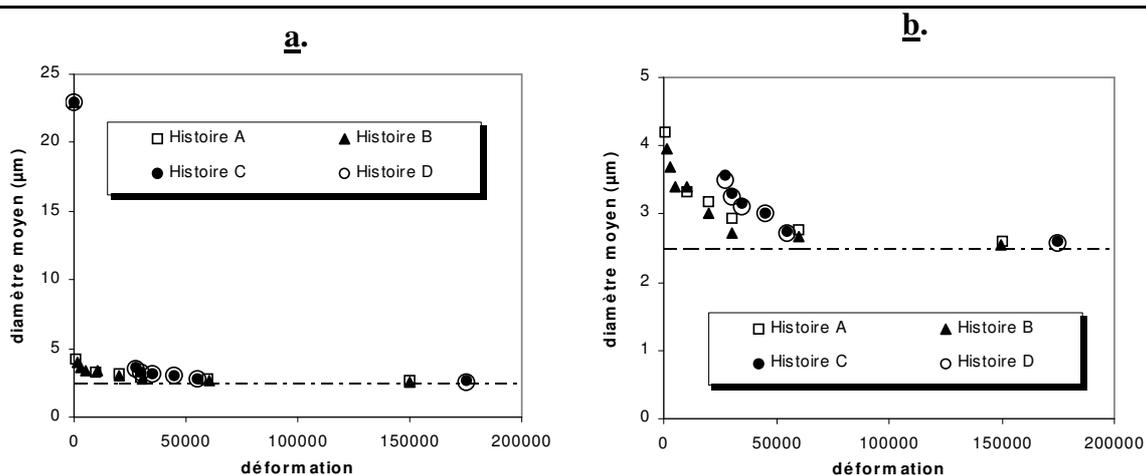
### II.3.3. $p$ petit (0.013)

Le prémélange considéré est polydisperse : il est centré sur  $23\ \mu\text{m}$  et son uniformité est de  $48\%$ . Nous présentons sur la figure II.12. la variation du diamètre moyen de l'émulsion en fonction de la déformation  $\gamma$  pour les quatre histoires.

Nous signalons que quels que soient l'histoire de l'écoulement et temps de cisaillement, les émulsions obtenues sont calibrées : leur uniformité est comprise entre  $20$  et  $23\%$ .

Les quatre cinétiques de fragmentation obtenues sont identiques. Dans un premier régime rapide, la taille moyenne chute de façon significative puis dans un second régime, elle diminue beaucoup plus lentement jusqu'à atteindre l'état stationnaire où  $d_{\text{sat}} \sim 2.5\ \mu\text{m}$ .

Comme les quatre évolutions sont identiques, cela signifie que lorsque  $p$  est petit, la fragmentation est indépendante de l'histoire de l'écoulement et elle s'effectue exclusivement sous cisaillement.



**Figure II.12.** *Cinétiques de fragmentation obtenues pour les différentes histoires d'écoulement. Le rapport des viscosités  $p$  est de 0.013. Le prémélange est polydispersé ( $U \sim 48\%$ ). Les émulsions obtenues aux différents temps de cisaillement sont calibrées quelle que soit l'histoire de l'écoulement. La figure b est un agrandissement de la figure a.*

### Conclusion du § II.3. :

Ainsi, nous avons montré dans ce paragraphe que la fragmentation des gouttes s'effectue sous cisaillement et que les cinétiques de fragmentation et leur état stationnaire ne dépendent pas de la façon avec laquelle le cisaillement est imposé et stoppé sauf dans les deux cas particuliers suivants :

- lorsque  $p$  est grand, l'état stationnaire dépend de l'arrêt de l'écoulement car lorsque l'arrêt est brutal, il y a une étape de fragmentation supplémentaire dans laquelle les gouttes cassent en deux, et,
- lorsque  $p \sim 1$ , la cinétique de fragmentation est plus lente lorsque le cisaillement est imposé progressivement. En revanche, l'état stationnaire reste le même quelle que soit l'histoire.

Nous avons pu noter au cours de cette étude que le rapport des viscosités  $p$  a une influence sur la fragmentation. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons plus précisément à l'influence de ce paramètre.

## II.4. Influence du rapport des viscosités ( $\dot{\gamma}$ et $\tau$ fixés)

Dans cette étude, nous déterminons l'influence de  $p$  sur la distribution de tailles des états stationnaires à contrainte visqueuse et gradient de cisaillement fixés.

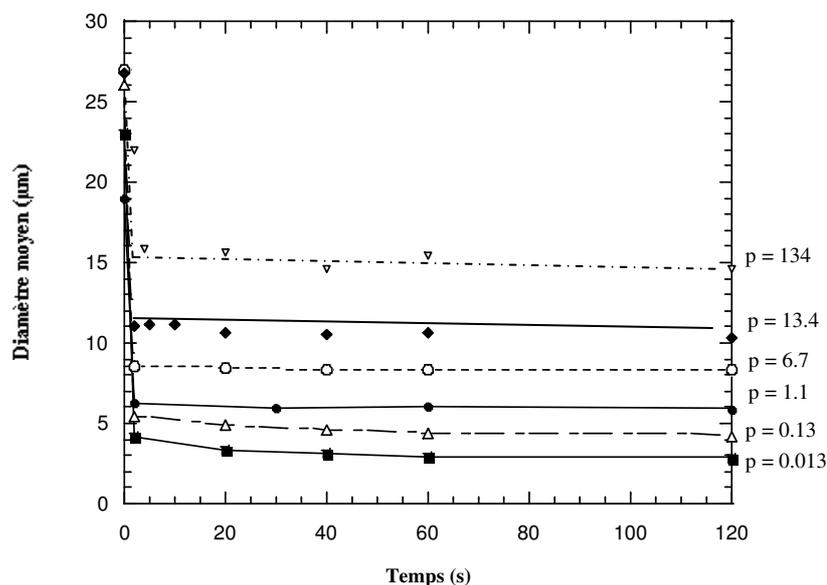
Pour ce faire, nous reprenons le système précédent et choisissons d'appliquer sur les prémélanges des créneaux de cisaillement simple (histoire A).

Nous connaissons déjà la cinétique de fragmentation de trois prémélanges de rapport des viscosités  $p = 0.013$ ,  $1.1$  et  $13.4$ . Nous préparons trois autres prémélanges de façon à compléter l'étude et suivons leur cinétique de fragmentation à  $500 \text{ s}^{-1}$ . Pour ces prémélanges, à  $500 \text{ s}^{-1}$ ,  $p = 0.13$ ,  $6.7$  et  $134$  (les viscosités des huiles utilisées sont respectivement  $\eta_A = 100$ ,  $5000$  et  $100000 \text{ mPa.s}$ ).

Les six prémélanges considérés sont polydisperses mais comme nous nous intéressons à l'état stationnaire, la polydispersité n'est pas gênante.

Nous avons reporté sur la figure II.13. les cinétiques de fragmentation des six prémélanges.

Plus  $p$  est élevé, plus les tailles moyennes obtenues à un temps de cisaillement donné sont grandes. Les gouttes visqueuses ( $p$  élevés) se fragmentent donc en gouttelettes plus grosses comparées aux gouttes fluides ( $p$  faibles).



**Figure II.13.** *Cinétiques de fragmentation à  $500 \text{ s}^{-1}$  de prémélanges polydisperses pour différents rapports des viscosités  $p$ . Les lignes sont des guides pour les yeux.*

Sur la figure II.14., nous présentons la variation du diamètre moyen des émulsions à la saturation en fonction du rapport des viscosités  $p$ .

La taille de saturation  $d_{sat}$  dépend faiblement de  $p$  : lorsque  $p$  est multiplié par un facteur 10000, la taille de saturation est multipliée par un facteur 6. La variation de  $d_{sat}$  avec  $p$  est bien décrite par la loi de puissance suivante :

$$d_{sat} = 5.8 p^{0.2} \quad (\text{coefficient de corrélation} = 0.99)$$

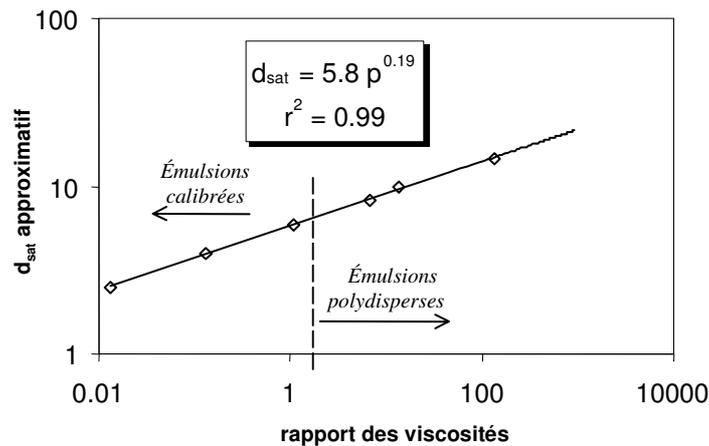


Figure II.14. Evolution de la taille de saturation  $d_{sat}$  avec le rapport des viscosités  $p$ .

Nous avons reporté sur la figure II.15. la variation de l'uniformité des émulsions à la saturation en fonction du rapport des viscosités. L'influence de  $p$  sur la largeur des distributions de tailles est significative : alors que l'uniformité est minimale lorsque  $p$  est proche de 0.1, elle augmente remarquablement pour des valeurs inférieures ou supérieures.

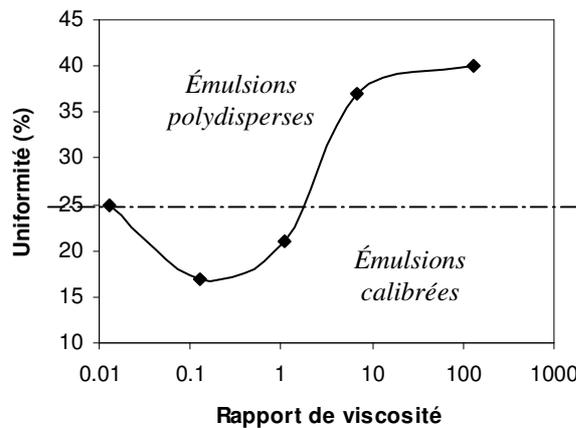


Figure II.15. Evolution de l'uniformité des émulsions finales avec le rapport des viscosités  $p$ .  
La courbe est un guide pour les yeux.

Ainsi, la fragmentation d'une émulsion est calibrée lorsque le rapport des viscosités  $p$  est compris approximativement entre  $10^{-2}$  et 1 avec des distributions particulièrement étroites au voisinage de 0.1. En dehors de cette gamme, le cisaillement conduit à des émulsions polydisperses. Nous avons par ailleurs montré que la taille moyenne de l'état stationnaire dépend peu de  $p$  :  $d_{\text{sat}} \propto p^{0.2}$ .

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence du rapport des viscosités à contrainte et gradient de cisaillement fixés. Dans le paragraphe suivant, nous étudions l'influence de la contrainte visqueuse à gradient de cisaillement et rapport des viscosités fixés.

## II.5. Influence de la contrainte visqueuse ( $\dot{\gamma}$ et $p$ fixés)

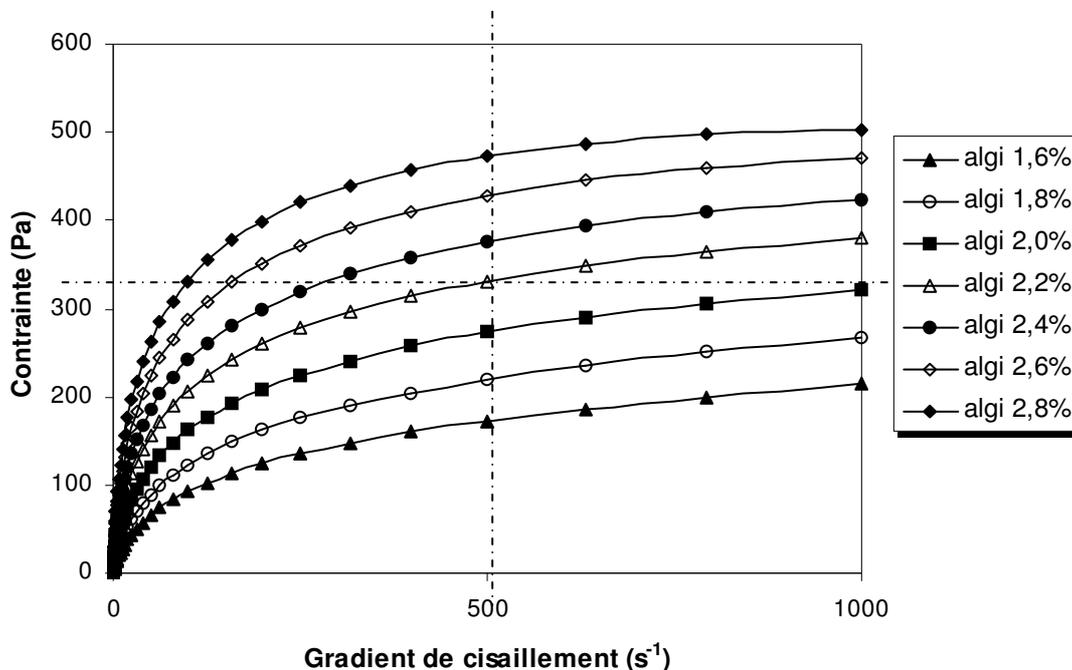
Pour déterminer l'influence de la contrainte visqueuse sur la distribution de tailles de l'état stationnaire à gradient de cisaillement fixé, nous faisons varier la viscosité des émulsions en jouant sur la viscosité des phases continues. Nous préparons sept prémélanges (fraction massique en phase dispersée = 2.5 %) qui consistent en une dispersion d'huile(s) silicone polydiméthylsiloxane dans une solution aqueuse constituée de 3 % en masse d'Ifralan 0205 et de différentes concentrations massiques  $x$  en Alginate HF120L (polysaccharide jouant le rôle d'agent épaississant). Nous faisons varier  $x$  entre 1.6 et 2.8 %.

Nous avons reporté sur la figure II.16. les courbes d'écoulement des différentes phases continues que nous avons utilisées. Comme la fraction massique en phase dispersée des prémélanges est faible ( $\phi = 2.5$  %), ces courbes d'écoulement sont aussi celles des prémélanges.

Pour un gradient de cisaillement donné, plus la teneur  $x$  en alginate augmente, plus la contrainte visqueuse  $\tau_x$  mise en jeu est importante, et plus la viscosité de la phase continue  $\eta_{Bx}$  est élevée. Pour conserver le même rapport des viscosités  $p$  lors du cisaillement des différents prémélanges au gradient de cisaillement choisi, il faut adapter la viscosité  $\eta_{Ax}$  de la phase dispersée de chaque prémélange de façon à ce que :  $\eta_{Ax} = p \tau_x / \dot{\gamma}$  où  $p$  et  $\dot{\gamma}$  sont fixés.

En mélangeant de façon contrôlée deux huiles silicone de viscosités différentes  $\eta_{d1}$  et  $\eta_{d2}$ , nous pouvons facilement préparer des mélanges d'huiles de viscosité  $\eta_{Ax}$  où  $\eta_{d1} \leq \eta_{Ax} \leq \eta_{d2}$ . Nous avons reporté en annexe 6 les abaques que nous avons tout d'abord établis puis utilisés pour préparer les différents mélanges d'huiles dont nous avons besoin.

Nous signalons que la tension interfaciale entre les phases continues et dispersées est quasiment indépendante de la viscosité de l'huile utilisée. En moyenne, elle est de 6 mN/m et elle varie entre 5.8 et 6.4 mN/m lorsque la viscosité de l'huile varie entre 100 et 1000 mPa.s.

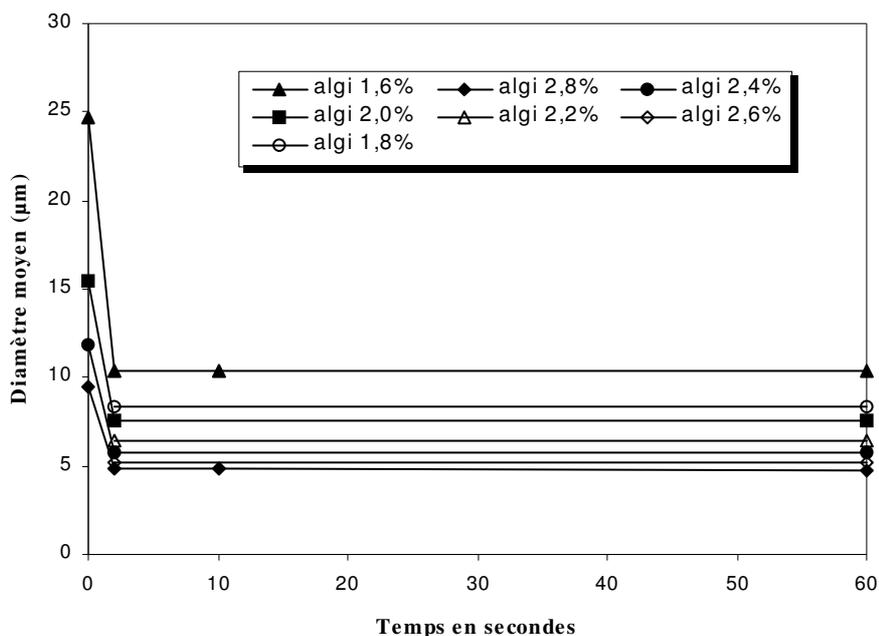


**Figure II.16.** Courbes d'écoulement de solutions aqueuses plus ou moins concentrées en alginate. Ces solutions contiennent également 3 % en masse d'Ifralan 0205.

Nous avons décidé de travailler à  $500 \text{ s}^{-1}$  et avons choisi la viscosité des différentes phases dispersées de façon à ce que  $p$  soit égal à 1. A ce gradient de cisaillement et en faisant varier  $x$  entre 1.6 et 2.8 %, nous faisons varier  $\tau$  entre 170 et 475 Pa (cf. figure II.16.)

Nous suivons les cinétiques de fragmentation des différents prémélanges à  $500 \text{ s}^{-1}$  en leur appliquant des créneaux de cisaillement simple. Les prémélanges sont polydisperses mais ce n'est pas gênant puisque nous nous intéressons aux états stationnaires et non aux cinétiques.

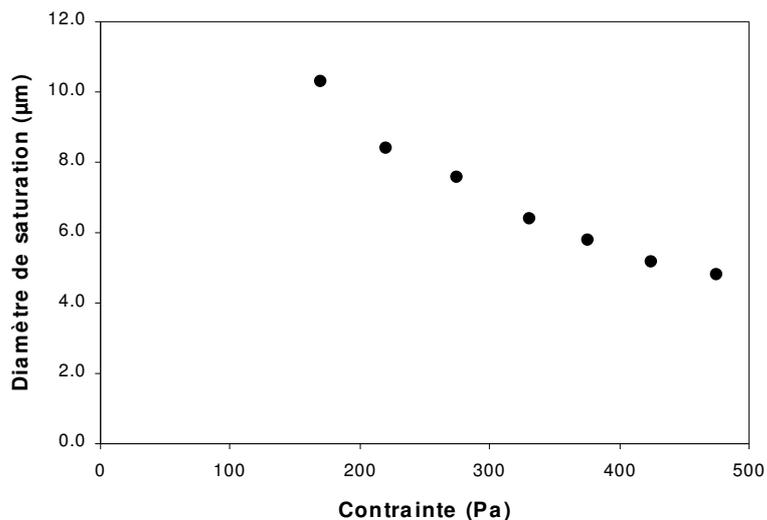
Nous présentons sur la figure II.17. les cinétiques de fragmentation obtenues. Pour chaque prémélange, l'état stationnaire est atteint quasi instantanément et plus la contrainte visqueuse mise en jeu est importante, plus la taille moyenne de l'émulsion obtenue est petite.



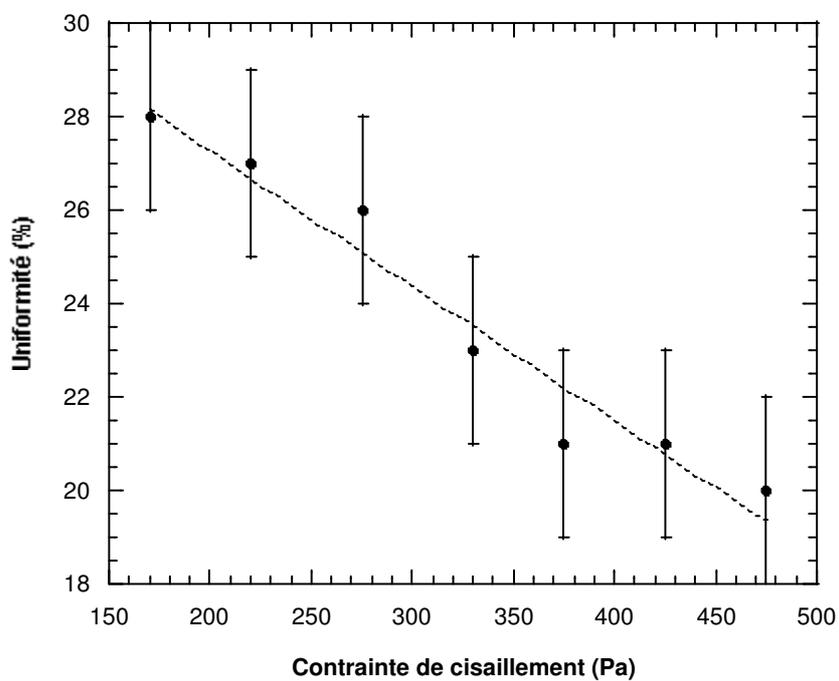
**Figure II.17.** *Cinétiques de fragmentation de prémélanges polydisperses à phase continue plus ou moins concentrée en alginate. Le gradient de cisaillement imposé est de  $500\text{ s}^{-1}$ . Le rapport des viscosités est de 1.*

Nous avons reporté sur les figures II.18. et II.19. les variations respectives de la taille moyenne des gouttes et de l'uniformité des émulsions à la saturation en fonction de la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreur sur la figure II.19. représentent l'incertitude sur la valeur de l'uniformité.

Lorsque la contrainte de cisaillement augmente, la taille de saturation diminue (figure II.18.). Par ailleurs, plus  $\tau$  est élevée, plus l'uniformité des distributions de tailles est faible (figure II.19.). Pour préparer des émulsions calibrées, il est donc préférable de mettre en jeu des contraintes de cisaillement importantes en choisissant la composition des émulsions de façon à ce que leur viscosité soit suffisamment élevée.



**Figure II.18.** Variation du diamètre moyen des gouttes à la saturation en fonction de la contrainte de cisaillement.



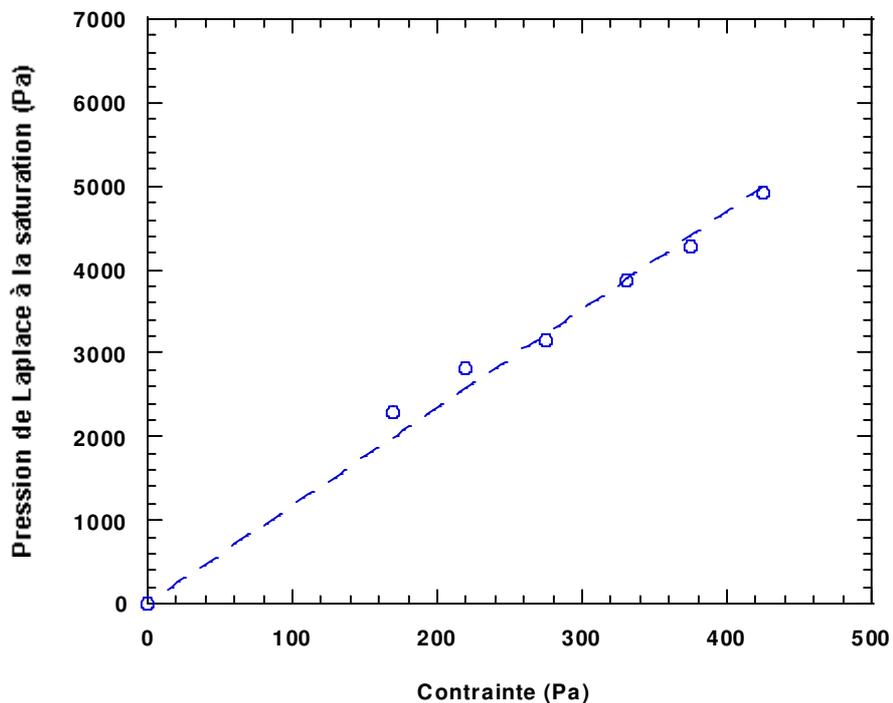
**Figure II.19.** Evolution de l'uniformité des émulsions à la saturation avec la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la valeur de l'uniformité ( $\pm 2\%$ ).

Sur la figure II.20., nous reprenons les données expérimentales de la figure II.18. en traçant l'évolution de la pression de Laplace des gouttes à la saturation ( $P_{Lsat}$ ) en fonction de la contrainte de cisaillement  $\tau$ . Nous rappelons que la pression de Laplace d'une goutte sphérique est donnée par la relation :  $P_L = 4 \gamma_{AB} / d$  où  $\gamma_{AB}$  est la tension interfaciale et  $d$  le diamètre de la goutte. Nous imposons par ailleurs que  $P_{Lsat} = 0$  lorsque  $\tau = 0$ . En effet, lorsque  $\tau = 0$ , on n'apporte pas d'énergie au système eau/huile. L'huile et l'eau sont alors séparées à l'échelle macroscopique et l'interface entre les deux fluides est plane, donc :  $P_{Lsat} = 0$ .

La figure II.20. montre que  $P_{Lsat}$  est proportionnelle à  $\tau$ . Les données expérimentales sont bien décrites par la loi :

$$P_{Lsat} = 11.7 \tau \quad (\text{coefficient de corrélation} = 0.995)$$

Cette loi indique que pour casser une goutte de taille donnée, il suffit d'appliquer une contrainte qui est environ 10 fois plus petite que sa pression de Laplace.



**Figure II.20.** Evolution de la pression de Laplace des gouttes à la saturation en fonction de la contrainte de cisaillement.

La loi précédente a été déterminée pour des émulsions diluées. Qu'en est-il pour des émulsions concentrées ? Conserve-t-on la proportionnalité et le préfacteur ?

Nous préparons un prémélange qui consiste en une dispersion d'huile silicone de viscosité 350 mPa.s (fraction massique en phase dispersée = 75 %) dans une solution aqueuse constituée de 45 % en masse d'Ifralan 0205. En utilisant l'émulsificateur Couette (cf. chapitre IV), nous déterminons comment  $d_{\text{sat}}$  évolue en fonction du gradient de cisaillement imposé pour  $\dot{\gamma}$  variant entre 1000 et 14200  $\text{s}^{-1}$  (cf. figure IV.2.). Nous connaissons ainsi  $P_{\text{Lsat}} = f(\dot{\gamma})$ .

Parallèlement, nous déterminons la courbe d'écoulement de l'émulsion. Les rhéomètres classiques ne permettent pas d'effectuer cette mesure sur toute la gamme de gradients de cisaillement explorée (1000 – 14200  $\text{s}^{-1}$ ) car le gradient de cisaillement maximal est généralement limité 2500  $\text{s}^{-1}$ . A l'aide du rhéomètre Rheomat 265 de la société Jean LAMY (69300 Caluire) équipé de la géométrie HS 125 (géométrie à cylindres coaxiaux caractérisée par un entrefer de 100  $\mu\text{m}$ ), nous avons pu déterminer la courbe d'écoulement de l'émulsion entre 500 et 7000  $\text{s}^{-1}$ . Ainsi, à partir des données  $P_{\text{Lsat}} = f(\dot{\gamma})$  et  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , nous sommes en mesure de relier  $P_{\text{Lsat}}$  à  $\tau$ .

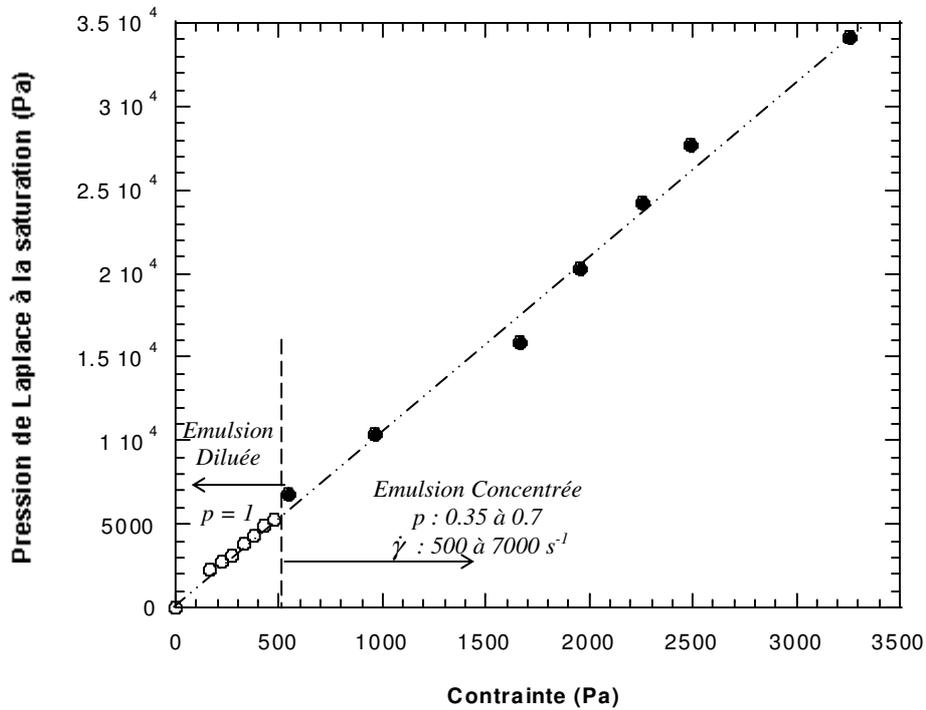
Sur la figure II.21., nous avons représenté  $P_{\text{Lsat}} = f(\tau)$  pour l'émulsion concentrée (cercles pleins). Nous avons également rappelé sur cette figure les données expérimentales obtenues pour le système dilué (cercles vides). Cette figure montre que les évolutions  $P_{\text{Lsat}} = f(\tau)$  pour les deux systèmes peuvent être décrites par la même équation :

$$P_{\text{Lsat}} = 10.6 \tau \quad (\text{coefficient de corrélation} = 0.998)$$

Sur cette droite, certains points correspondent à l'émulsion diluée (cercles vides), d'autres à l'émulsion concentrée (cercles pleins) et, pour l'émulsion concentrée,  $\dot{\gamma}$  et  $p$  ne sont pas constants lorsque  $\tau$  varie (remarque : pour une émulsion, le rapport des viscosités  $p$  correspond au rapport entre la viscosité  $\eta_A$  de la phase dispersée et la viscosité  $\eta_{\text{em}}$  de l'émulsion). En effet,  $p$  varie entre 0.35 et 0.7 et,  $\dot{\gamma}$  entre 500 et 7000  $\text{s}^{-1}$ , lorsque  $\tau$  varie entre respectivement 500 et 3250 Pa.

La loi  $P_{\text{Lsat}} \sim 10 \tau$  semble donc être assez générale. Elle indique qu'il suffit d'appliquer un dixième de la pression de Laplace des gouttes pour fragmenter.

Ainsi, comme dans le cas d'une goutte isolée ([Taylor, 1934]), nous avons montré que pour une population de gouttes, on a proportionnalité entre  $\tau$  et  $1/d_{\text{sat}}$ .



**Figure II.21.** Evolution de  $P_{Lsat} = f(\tau)$  pour une émulsion diluée (cercles vides), et pour une émulsion concentrée (cercles pleins). La droite en pointillés a pour équation :  $P_{Lsat} = 10.6 \tau$ .

## Conclusion du § II.5 :

Nous avons montré dans ce paragraphe que pour la fragmentation des émulsions, la pression de Laplace des gouttes à la saturation est proportionnelle à la contrainte visqueuse  $\tau$  avec un préfacteur qui est de l'ordre de 10 :  $P_{Lsat} \sim 10 \tau$ . Cette loi semble être assez générale et indique qu'il suffit d'appliquer un dixième de la pression de Laplace des gouttes pour fragmenter.

Par ailleurs, nous avons également mis en évidence qu'il est préférable de mettre en jeu des contraintes visqueuses importantes pour obtenir des émulsions calibrées.

Ainsi, dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de la contrainte visqueuse sur l'état stationnaire. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier l'influence du gradient de cisaillement à contrainte et rapport des viscosités fixés.

## II.6. Influence du gradient de cisaillement ( $\tau$ et $p$ fixés)

Nous procédons de la même façon que dans le paragraphe précédent mais fixons ici la contrainte visqueuse et faisons varier le gradient de cisaillement.

Nous avons choisi de mettre en jeu une contrainte visqueuse de 325 Pa (cf. figure II.16.) et un rapport des viscosités  $p \sim 0.3$ .

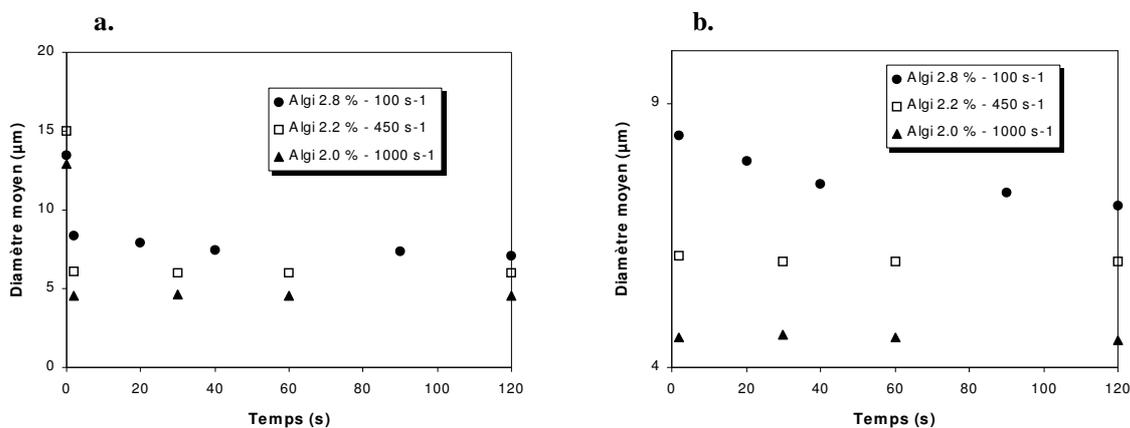
Nous préparons trois prémélanges à teneur différente en alginate  $x = 2.0, 2.2$  et  $2.8 \%$  et déterminons leur cinétique de fragmentation à respectivement 1000, 450 et  $100 \text{ s}^{-1}$  en leur appliquant des créneaux de cisaillement simple plus ou moins longs.

Les prémélanges considérés sont polydisperses, mais la polydispersité n'est pas gênante puisque nous nous intéressons à l'état stationnaire.

Nous présentons sur la figure II.22. les cinétiques de fragmentation de ces trois prémélanges.

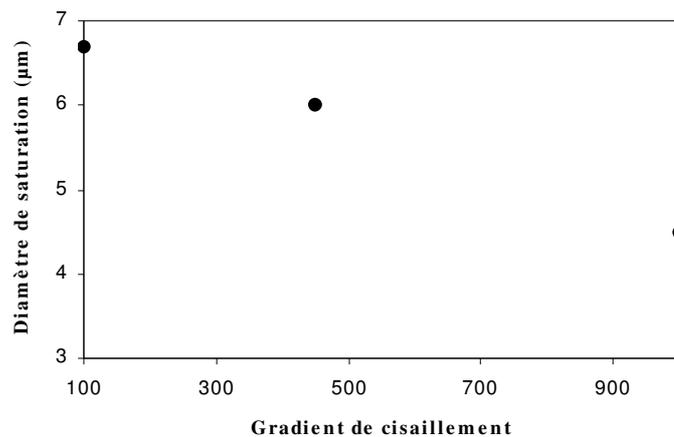
Pour une même contrainte visqueuse ( $\tau = 325 \text{ Pa}$ ), plus le gradient de cisaillement imposé est important, plus la taille moyenne de l'émulsion obtenue à un temps de cisaillement donné est petite.

A  $450 \text{ s}^{-1}$  et  $1000 \text{ s}^{-1}$ , l'état stationnaire est atteint quasi instantanément. En revanche, à  $100 \text{ s}^{-1}$ , il faut cisailler l'émulsion pendant environ 2 minutes pour atteindre la saturation.



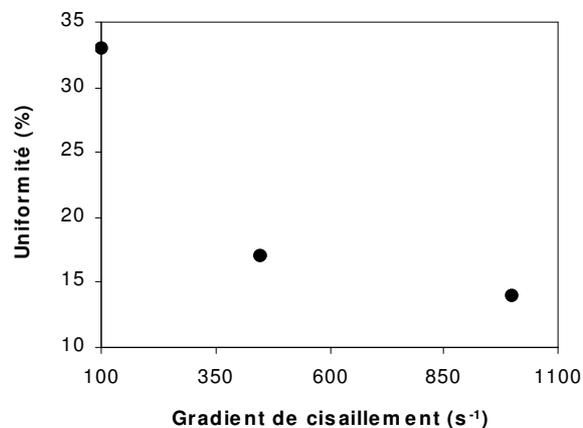
**Figure II.22.** Cinétiques de fragmentation de prémélanges polydisperses. La contrainte de cisaillement mise en jeu est la même pour les trois prémélanges. Elle est de 325 Pa et le rapport des viscosités  $p$  est de 0.3. La figure b est un agrandissement de la figure a.

Nous avons reporté sur la figure II.23. la variation de la taille moyenne des émulsions à la saturation en fonction du gradient de cisaillement. La taille de saturation dépend faiblement du gradient de cisaillement : en multipliant par dix le gradient de cisaillement, la taille moyenne de l'émulsion à la saturation est divisée par deux. Avec le système que nous considérons, nous ne pouvons pas imposer des gradients de cisaillement supérieurs à  $1000 \text{ s}^{-1}$  (car sinon l'échantillon est expulsé). Nous ne pouvons donc pas donner une expression analytique fiable décrivant l'évolution de  $d_{\text{sat}}$  avec  $\dot{\gamma}$ .



**Figure II.23.** Evolution de la taille de saturation avec le gradient de cisaillement à  $\tau$  et  $p$  fixés.

Sur la figure II.24., nous présentons l'évolution de l'uniformité  $U$  des émulsions à la saturation en fonction du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .  $U$  dépend fortement  $\dot{\gamma}$  : plus le gradient de cisaillement imposé est élevé, plus l'émulsion résultante est calibrée.



**Figure II.24.** Influence du gradient de cisaillement sur l'uniformité des émulsions à la saturation.

Ainsi, à contrainte visqueuse et rapport des viscosités fixés, la fragmentation d'une émulsion est calibrée lorsque le gradient de cisaillement imposé est élevé. Nous avons par ailleurs montré que la taille moyenne de l'état stationnaire diminue légèrement lorsque le gradient de cisaillement augmente.

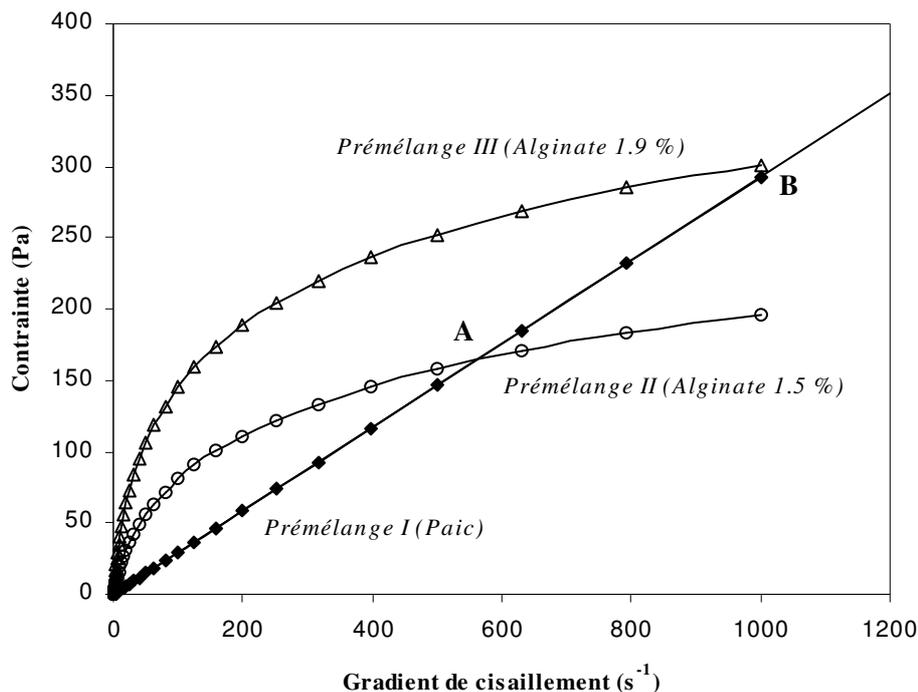
Dans ce paragraphe et le précédent, nous avons déterminé les effets de la contrainte visqueuse et du gradient de cisaillement sur la distribution de tailles de l'état stationnaire. Dans le paragraphe suivant, nous allons déterminer si cette distribution de tailles dépend de la façon avec laquelle la contrainte est reliée au gradient de cisaillement. En d'autres termes, quelle est l'influence de l'équation rhéologique d'état de l'émulsion ?

## **II.7. Influence de l'équation rhéologique d'état de l'émulsion**

Pour cette étude, nous considérons trois prémélanges (polydisperses) à faible fraction massique en phase dispersée ( $\phi \sim 2.5\%$ ) de façon à ce que leur comportement rhéologique soit régi par celui de leur phase continue.

Ces prémélanges consistent en une dispersion d'huile silicone de viscosité 350 mPa.s dans une solution aqueuse constituée, dans un cas, de Paic<sup>®</sup> (Prémélange I) et, dans les deux autres cas, de 3 % en masse d'Ifralan 0205 et de 1.5 ou de 1.9 % en masse d'Alginate (Prémélanges II et III). Les tensions interfaciales dans ces systèmes sont de 4.3 mN/m pour le prémélange I et de 5.9 mN/m pour les prémélanges II et III.

Nous présentons sur la figure II.25. la courbe d'écoulement de chaque prémélange. Le prémélange I a un comportement newtonien (sa viscosité est de 300 mPa.s) et les prémélanges II et III ont un comportement rhéofluidifiant. La courbe d'écoulement du prémélange I coupe les deux autres courbes d'écoulement. Soient A et B les points d'intersection.



**Figure II.25.** Courbes d'écoulement de 3 prémélanges. La fraction massique en phase dispersée est de 2.5 %.

Nous nous plaçons en A et B et effectuons en chacun de ces points les cinétiques de fragmentation des deux prémélanges concernés par l'intersection. Pour ce faire, nous appliquons des créneaux de cisaillement simple. Les cinétiques de fragmentation qui sont mises en jeu en ces points sont très rapides : les états stationnaires sont atteints quasi instantanément. Nous avons reporté sur le tableau II.2. les distributions de tailles des différents états stationnaires.

En A, que le comportement soit newtonien ou rhéofluidifiant, les émulsions obtenues sont polydisperses. Les uniformités sont les mêmes :  $U = 35 \%$ . Par ailleurs, les tailles moyennes sont dans un rapport de 1.4 qui correspond au rapport des tensions interfaciales. En B, les émulsions obtenues sont calibrées puisque les uniformités sont environ de 20 % dans les deux cas. Le rapport des tailles moyennes (1.3) correspond là aussi approximativement au rapport des tensions interfaciales. Ainsi, aux points A et B, l'uniformité de l'émulsion obtenue ne dépend pas du prémélange et le rapport entre les deux tailles moyennes est égal au rapport entre les tensions interfaciales.

Ceci signifie que l'équation rhéologique d'état n'a aucune influence sur la distribution de tailles de l'état stationnaire.

Point	Gradient	$\gamma(\text{algi}) / \gamma(\text{paic})$	Prémélange I (Paic)		Prémélange II (algi 1.5%)		Prémélange III (algi 1.9%)		$d(\text{algi}) / d(\text{paic})$
			<d>	uniformité	<d>	uniformité	<d>	uniformité	
A	562.5 s <sup>-1</sup>	1.4	8.8 μm	35%	12.2 μm	35%			1.4
B	1025 s <sup>-1</sup>	1.4	4.5 μm	20%			5.9 μm	22%	1.3

**Tableau II.2.** Distributions de tailles des différents états stationnaires.

## Conclusion du chapitre II :

Nous avons montré dans ce chapitre que pour un prémélange et des conditions de cisaillement donnés, il existe un état stationnaire et ce, aussi bien lorsque l'émulsion est diluée que lorsqu'elle est concentrée.

L'état stationnaire est indépendant de l'histoire de l'écoulement (si  $p$  est inférieur à quelques unités), de la distribution de tailles du prémélange et de l'équation rhéologique d'état du matériau.

Nous avons établi des lois expérimentales qui relient la taille moyenne finale des gouttes  $d_{\text{sat}}$  à la contrainte visqueuse  $\tau$  :  $P_{\text{Lsat}} = 4 \gamma_{\text{AB}} / d_{\text{sat}} \sim 10 \tau$  et au rapport des viscosités  $p$  :  $d_{\text{sat}} \propto p^{0.2}$  à  $\tau$  et  $\dot{\gamma}_p$  fixés. Nous avons par ailleurs mis en évidence qu'à  $\tau$  et  $p$  fixés,  $d_{\text{sat}}$  diminue légèrement lorsque le gradient de cisaillement augmente. Ainsi, la taille finale des gouttes  $d_{\text{sat}}$  est déterminée par la contrainte visqueuse  $\tau$  et il suffit d'appliquer une contrainte 10 fois plus petite que la pression de Laplace des gouttes pour fragmenter.

La distribution de tailles de l'état stationnaire est étroite, c'est-à-dire l'émulsion finale calibrée, lorsque  $p$  est compris entre approximativement 0.01 et 1 et lorsque  $\tau$  et  $\dot{\gamma}_p$  sont élevés.

Lorsque la taille moyenne du prémélange  $d_0$  est très grande devant la taille finale  $d_{\text{sat}}$ , la fragmentation est quasi instantanée et elle ne dépend pas de la taille des gouttes. Ce cas est rencontré lorsque la contrainte visqueuse mise en jeu dans le cisaillement des émulsions est élevée.

Lorsque  $d_0$  est proche de  $d_{\text{sat}}$  (c'est-à-dire  $\tau$  faible), il existe une cinétique de fragmentation. Si l'émulsion est calibrée, la fragmentation est progressive. En revanche, si elle est polydisperse, il y a deux régimes dans l'évolution cinétique : dans un premier régime rapide, la taille chute

significativement puis, dans un second régime, l'évolution cinétique est similaire à celle d'une émulsion calibrée (évolution progressive). Ce type de fragmentation peut également être rencontré lorsque le cisaillement est imposé progressivement.

Les études effectuées dans ce chapitre permettent d'isoler les conditions physico-chimiques qui favorisent une fragmentation quasi instantanée et calibrée. Nous montrerons dans le chapitre IV comment ces résultats peuvent être utilisés pour produire des matériaux calibrés très variés.

En se basant sur l'ensemble des résultats de ce chapitre, nous allons chercher à comprendre, dans le chapitre suivant, ce qui se passe d'un point de vue plus microscopique lorsqu'une émulsion est soumise à un cisaillement.

---

## **CHAPITRE III**

### **Vers une description microscopique de la fragmentation des émulsions**

---



Dans le chapitre précédent, nous avons montré que pour des conditions de cisaillement et un prémélange donnés, il existe une taille de saturation  $d_{\text{sat}}$ . Si la taille  $d_0$  des gouttes du prémélange est inférieure ou égale à  $d_{\text{sat}}$ , le cisaillement n'a aucun effet sur la distribution de tailles. En revanche, si  $d_0 > d_{\text{sat}}$ , les gouttes du prémélange se fragmentent. L'évolution du diamètre moyen de l'émulsion en fonction du temps de cisaillement dépend principalement de la distribution initiale des nombres capillaires  $C_{a0}$ . Lorsque la distribution initiale des nombres capillaires est telle que toutes les gouttes ont un  $C_{a0}$  élevé (typiquement,  $C_{a0} > 2 C_{\text{asat}}$ ), la fragmentation est quasi instantanée. Lorsque toutes les gouttes ont un nombre capillaire faible (typiquement,  $C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ), la fragmentation est progressive. En revanche, si l'émulsion est composée à la fois de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont faibles et de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont élevés, alors la fragmentation est intermédiaire entre une fragmentation quasi instantanée et une fragmentation progressive.

Dans ce chapitre, nous discutons de ces comportements et tentons de relier nos observations à des mécanismes microscopiques. Nous considérons tout d'abord la fragmentation des émulsions calibrées puis, celle des émulsions polydisperses. Enfin, nous tentons d'expliquer l'influence de l'histoire de l'écoulement sur les cinétiques de fragmentation lorsque  $p \sim 1$ .

*Remarque* : Dans la quasi-totalité du chapitre, nous nous plaçons dans le cas où le cisaillement est imposé brutalement et où le rapport des viscosités  $p$  est compris entre  $10^{-2}$  et 1.

### III.1. Scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$

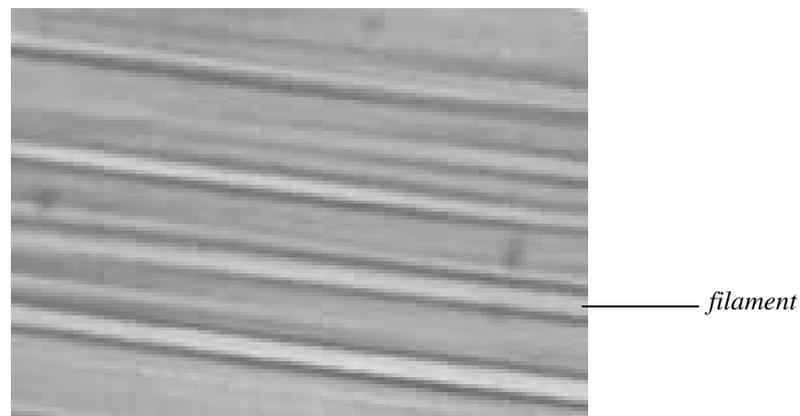
Dans ce paragraphe, nous cherchons à identifier le scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$  (typiquement,  $C_{a0} > 2 C_{\text{asat}}$ ).

Pour ce faire, nous plaçons une émulsion diluée ( $\phi < 1\%$ ) entre deux lames distantes d'une centaine de microns et appliquons à la main un cisaillement important de façon à ce que  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ . Nous observons au microscope optique la déformation transitoire des gouttes et l'émulsion à l'issue du cisaillement. Nous estimons que le cisaillement appliqué est approximativement de  $100 \text{ s}^{-1}$ .

*Remarque* : l'émulsion qui est placée entre les deux lames est polydisperse mais ce n'est pas gênant puisque la fragmentation ne dépend pas de la taille des gouttes lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$  (cf. chapitre II).

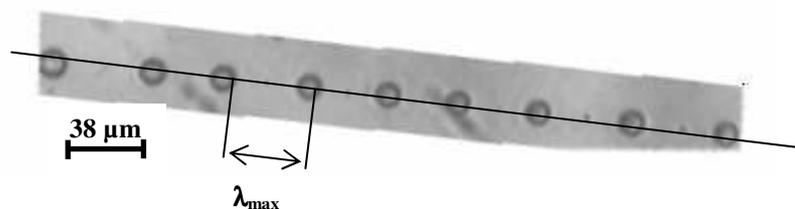
Le système que nous considérons est une émulsion d'huile silicone PDMS ( $\eta_A = 1$  Pa.s) dans une solution aqueuse constituée de 2.4 % en masse d'Alginate HF 120L et de 3 % en masse d'Ifralan 0205. A  $100 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau \sim 240 \text{ Pa}$ ,  $\eta_B \sim 2.4 \text{ Pa.s}$  et  $p \sim 0.4$ .

Nous présentons sur la figure III.1. un cliché de microscopie optique de l'émulsion pendant le cisaillement. Ce cliché montre que les gouttes initialement sphériques s'allongent en longs filaments sous l'effet du cisaillement.



**Figure III.1.** Cliché de microscopie optique d'une émulsion subissant un cisaillement.

En observant l'émulsion par microscopie optique entre lame et lamelle après l'arrêt du cisaillement, nous voyons qu'un long filament s'est fragmenté en  $N_g$  gouttelettes. Ces gouttelettes ont le même diamètre  $d_f$  et sont alignées et régulièrement espacées (*cf.* figure III.2.). Ceci est caractéristique de la rupture d'un filament par le développement d'instabilités capillaires ([Taylor, 1934], [Tomotika, 1935], [Tsakalos, 1995]).



**Figure III.2.** Extrait d'un cliché de microscopie optique d'une émulsion ayant subi un cisaillement important et brutal.

En mesurant l'espace  $e$  entre les centres des gouttelettes, nous pouvons déterminer la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  de la perturbation qui a conduit à la rupture du filament :  $\lambda_{\max} = e$ . Pour la chaîne sélectionnée,  $\lambda_{\max} \sim 40 \mu\text{m}$ .

Cette chaîne est constituée de 11 gouttelettes de diamètre moyen  $d_f \sim 11 \mu\text{m}$  (seules 9 gouttelettes sont visibles sur le cliché).

En négligeant les gouttelettes satellites et en écrivant la conservation du volume, nous pouvons calculer le rayon moyen du filament  $R_{\text{fil}}$  avant la rupture :

$$\frac{\pi d_f^3}{6} = \pi R_{\text{fil}}^2 \lambda_{\max} \quad \Rightarrow \quad R_{\text{fil}} = \sqrt{\frac{d_f^3}{6 \lambda_{\max}}} \approx 2.4 \mu\text{m}$$

Maintenant, nous allons chercher à estimer le temps  $\Delta t$  qu'il a fallu pour déformer de façon affine une goutte sphérique de diamètre  $d_0$  en un cylindre de rayon  $R_{\text{fil}}$ . Le diamètre  $d_0$  de la goutte peut être calculé en écrivant la conservation du volume :  $d_0 = N_g^{1/3} d_f$  avec  $N_g = 11$ , donc  $d_0 \sim 25 \mu\text{m}$ . Remarquons que  $d_0/d_f \sim 2.3$ , la condition  $C_{a0} > 2 C_{\text{asat}}$  est donc remplie.

Les équations de déformation affine (cf. équations (1.21) et (1.22)) conduisent à :

$$\frac{2 R_{\text{fil}}}{d_0} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{L_{\text{fil}}}{d_0} \right)^{-1/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \sqrt{4 + \gamma^2} \right)^{-1/2} \quad \text{avec} \quad \gamma = \dot{\gamma} \Delta t \quad (3.1)$$

Pour des grandes déformations ( $\gamma > 4$ ),  $\sqrt{4 + \gamma^2} \approx \gamma$ , donc l'équation (3.1) devient :

$$\frac{2 R_{\text{fil}}}{d_0} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{L_{\text{fil}}}{d_0} \right)^{-1/2} \approx \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma^{-1/2} \approx \sqrt{\frac{2}{3}} (\dot{\gamma} \Delta t)^{-1/2}$$

D'où :

$$\Delta t \sim 180 \text{ ms et } L_{\text{fil}} \sim 440 \mu\text{m}$$

(remarque :  $\gamma = 100 * 0.18 = 18$  donc l'approximation  $\sqrt{4 + \gamma^2} \approx \gamma$  est correcte).

Pour déformer une goutte de diamètre  $d_0 \sim 25 \mu\text{m}$  en un cylindre de rayon  $R_{\text{fil}} \sim 2.4 \mu\text{m}$  et de longueur  $L_{\text{fil}} \sim 440 \mu\text{m}$ , il faut cisailer pendant environ 180 ms.

Dans le chapitre II (cf. figure II.4), nous avons mis en évidence que lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ , l'évolution cinétique du diamètre moyen d'une émulsion est discontinue à l'échelle de la résolution temporelle : l'état stationnaire est atteint en moins d'une seconde. La déformation et la rupture des gouttes ont donc lieu en moins d'une seconde. Dans la littérature ([Janssen et Meijer, 1993]), il a été montré que si le cisaillement imposé est tel que la taille finale  $d_f$  des gouttes est très petite devant la taille initiale  $d_0$  (cas qui est considéré ici), le temps de rupture est petit devant le temps de déformation. Ceci veut dire que le temps de fragmentation des

gouttes est essentiellement déterminé par le temps qu'elles mettent à se déformer en filaments de rayon  $R_{\text{fil}}$ .

Ainsi, lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ , il semblerait que les gouttes s'allongent en longs filaments et cassent, en un temps très court (de l'ordre de la centaine de millisecondes), par le développement d'instabilités capillaires, en plusieurs gouttelettes de même taille. Toutefois, nous pouvons nous demander si la fragmentation s'effectue en plusieurs étapes de rupture ou en une seule.

Si elle s'effectuait en plusieurs étapes, des étapes de rupture de gouttes de taille  $d \sim d_{\text{sat}}$  seraient mises en jeu. Or, nous avons montré dans le chapitre II que la fragmentation est lente dans ce cas : elle a lieu sur des échelles de temps supérieures à la seconde (*cf.* figure II.3). La fragmentation ne s'effectue donc pas en plusieurs étapes lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ .

En conclusion, lorsque  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ , la fragmentation s'effectue en une seule étape très rapide. Le temps caractéristique de cette étape est essentiellement déterminé par le temps que mettent les gouttes à se déformer. Lorsque la rupture a lieu, les gouttes se fragmentent en plusieurs gouttelettes de même taille. L'émulsion résultante est alors calibrée.

Dans ce paragraphe, nous avons considéré la fragmentation d'émulsions calibrées lorsque  $C_{a0}$  est élevé. Dans le paragraphe suivant, nous considérons le cas où  $C_{a0}$  est proche de  $C_{\text{asat}}$ .

## **III.2. Scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque $C_{a0}$ est faible ( $C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ )**

Dans ce paragraphe, nous identifions le scénario de fragmentation d'une émulsion calibrée lorsque  $C_{a0}$  est proche de  $C_{\text{asat}}$  (typiquement,  $C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ) et proposons un modèle champ moyen pour décrire les évolutions cinétiques.

### **III.2.1. Scénario de fragmentation**

Dans le chapitre II, nous avons montré que lorsque  $C_{a0}$  est faible, la fragmentation est lente : la taille moyenne des émulsions diminue continûment à l'échelle de la résolution temporelle jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. La taille moyenne  $d_{\text{sat}}$  de cet état

stationnaire est proche de la taille initiale  $d_0$  ( $0.5d_0 < d_{\text{sat}} < d_0$ ) ce qui indique que les gouttes initiales cassent en un petit nombre  $n$  de gouttelettes.

Ce type de comportement a par exemple été observé pour le système à base de micelles géantes lorsque le prémélange est calibré et  $d_0 \sim 3.2 \mu\text{m}$  (cf. figure II.3) ou encore pour le cisaillement d'une émulsion calibrée d'huile silicone dans une solution aqueuse d'Ifralan 0205 lorsque la contrainte visqueuse mise en jeu est faible (cf. figure II.5. pour  $\phi = 40 \%$ ). Pour le premier système (système A),  $d_0/d_{\text{sat}} = 1.45$  et pour le second système (système B),  $d_0/d_{\text{sat}} = 1.47$ . En écrivant la conservation du volume, c'est-à-dire en calculant  $(d_0/d_{\text{sat}})^3$ , nous trouvons, dans les deux cas, qu'une goutte casse en 3. Comme cette valeur est strictement inférieure à 4, nous en déduisons que la fragmentation ne peut pas s'effectuer en plusieurs étapes de rupture : elle s'effectue en une seule étape dans laquelle une goutte casse en trois.

Ainsi, les cinétiques de fragmentation ne proviennent pas de l'existence de plusieurs étapes de rupture.

Dans le paragraphe suivant, nous proposons un modèle champ moyen qui permet de déterminer le temps caractéristique de fragmentation  $\tau_{\text{frag}}$  lorsque  $C_{a0}$  est faible.

## III.2.2. Modélisation de $d = f(t)$

### III.2.2.1. Modèle

Le modèle proposé est un modèle de production de gouttes. Il n'est pas basé sur la physique des processus de déformation et de rupture.

Nous considérons que le prémélange est constitué de  $N_0$  gouttes de taille  $d_0$  et que chaque goutte casse, en une seule étape, en  $n$  gouttelettes de même taille  $d_f = d_0 n^{-1/3}$  (conservation du volume).

Nous faisons l'hypothèse que  $n$  est constant et que la réaction de production de gouttes (1 goutte casse en  $n$  gouttelettes) est une réaction du premier ordre caractérisée par une constante de vitesse  $\omega$  ( $\omega$  est la probabilité qu'une goutte casse en  $n$  gouttelettes).

Soit  $N$  le nombre de gouttes de taille  $d_0$  restant à un instant  $t$ . La variation du nombre de gouttes  $dN$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  s'écrit de la façon suivante :

$$dN = - \omega N dt \quad (3.2)$$

Nous intégrons l'équation (3.2) en prenant pour condition aux limites :  $N = N_0$  à  $t = 0$  et  $N = 0$  quand  $t \rightarrow \infty$ . Cette intégration conduit à :

$$N = N_0 e^{-\omega t} \quad (3.3)$$

A un instant  $t$  donné, l'émulsion est composée de deux populations. Une population est constituée de  $N$  gouttes de taille  $d_0$  et l'autre de  $n(N_0 - N)$  gouttes de taille  $d_f = d_0 n^{-1/3}$ .

Le diamètre moyen en volume de l'émulsion à l'instant  $t$  est donné par l'équation suivante (cf. annexe 4):

$$d = \frac{N d_0^4 + n (N_0 - N) d_0^4 n^{-4/3}}{N_0 d_0^3}$$

Soit :

$$d = \frac{d_0}{N_0} \left[ N (1 - n^{-1/3}) + N_0 n^{-1/3} \right] \quad (3.4)$$

*Remarque* : nous avons choisi de calculer le diamètre moyen en volume pour permettre une comparaison directe avec les résultats expérimentaux.

En reportant l'expression de  $N$  dans l'équation (3.4), on obtient finalement :

$$d = d_0 \left[ n^{-1/3} + e^{-\omega t} (1 - n^{-1/3}) \right] \quad (3.5)$$

L'équation (3.5) décrit l'évolution temporelle du diamètre moyen d'une émulsion calibrée lorsque les gouttes qui la constituent subissent une seule étape de rupture dans laquelle elles cassent en  $n$  gouttelettes de même taille.

Confrontons à présent le modèle aux résultats expérimentaux.

### III.2.2.2. Confrontation aux résultats expérimentaux

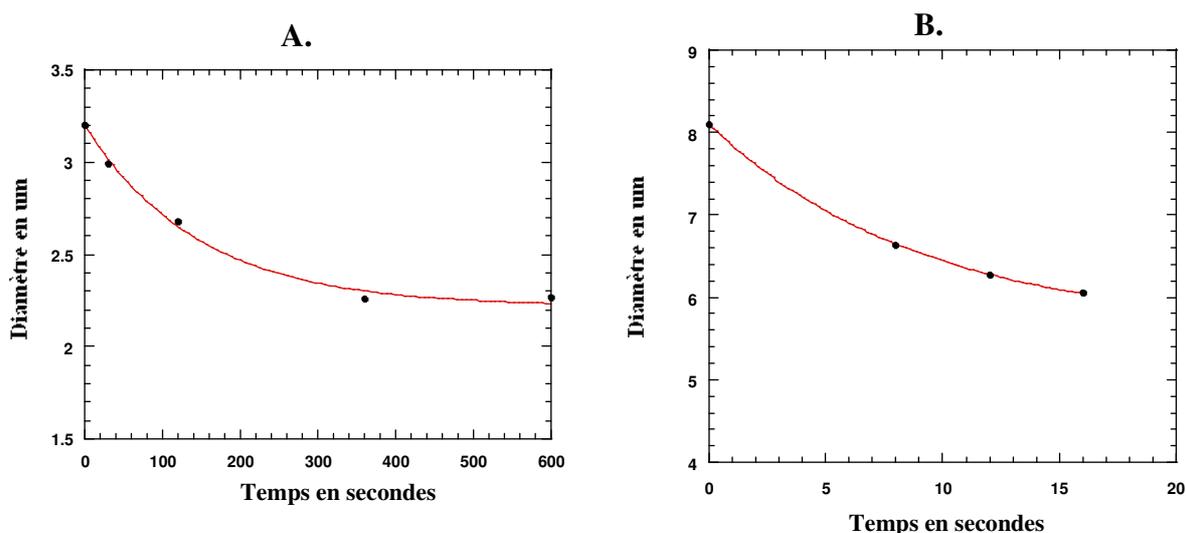
Nous considérons les exemples que nous avons cités au début du § III.2. Pour ces deux exemples, nous avons montré que  $n = 3$ . Le seul paramètre dans le modèle est donc  $\omega$ , la constante de vitesse.

Nous présentons sur la figure III.3. la variation de  $d$  en fonction du temps pour les deux systèmes et dans le tableau suivant, nous avons reporté les valeurs de  $\omega$ , du coefficient de corrélation et de  $\tau_{\text{frag}} = 1/\omega$ .

Nous constatons que le modèle cinétique est en bon accord avec les résultats expérimentaux (les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.99). Ceci signifie que les cinétiques de fragmentation sont du premier ordre.

Nous attirons néanmoins l'attention sur le fait que les paramétrages sont peu sensibles à  $\omega$ . Dans les deux cas envisagés, nous trouvons qu'il faut faire varier  $\omega$  de 30 % pour observer un écart d'environ 10 % par rapport aux points expérimentaux. Toutefois, nous considérons que les paramétrages permettent d'estimer correctement l'ordre de grandeur de  $\omega$ .

Pour le système A (système à base de micelles géantes avec  $\phi = 1 \%$ ,  $\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$ ), le temps caractéristique  $\tau_{\text{frag}}$  est environ de 150 secondes, et pour le système B (émulsion d'huile silicone avec  $\phi = 40 \%$ ,  $\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}$ ), il vaut approximativement 10 secondes.



**Figure III.3.** Exemples de cinétiques de fragmentation d'émulsions calibrées lorsque  $C_{a0}$  est faible. Les symboles correspondent aux points expérimentaux et les lignes sont issues de la modélisation. Figure A : cf. figure II.3. Figure B : cf. figure II.5.

	$\omega \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\tau_{\text{frag}} \text{ (s)}$	Coefficient de corrélation
<b>Exemple A</b>	$6.9 \cdot 10^{-3}$	145	0.996
<b>Exemple B</b>	$1.1 \cdot 10^{-1}$	9	0.999

Ainsi, lorsque  $C_{a0}$  est petit ( $C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ), les cinétiques de fragmentation sont du premier ordre. Ces cinétiques sont lentes : leur temps caractéristique est de l'ordre de la

dizaine voire de la centaine de secondes. La question que nous pouvons nous poser à présent est la suivante : pourquoi les cinétiques de fragmentation sont-elles lentes ?

Pour répondre à cette question, nous proposons d'estimer les temps caractéristiques de déformation des gouttes. Lorsqu'une goutte est soumise à un écoulement de cisaillement simple, elle s'allonge durant un temps caractéristique  $\tau_{\text{déf}} = 1/\dot{\gamma}_A$  où  $\dot{\gamma}_A$  est le gradient de cisaillement transmis à la goutte. La continuité du tenseur des contraintes à l'interface de la goutte permet de relier  $\dot{\gamma}_A$  à  $\dot{\gamma}_B$  où  $\dot{\gamma}_B$  est le gradient de cisaillement imposé à la phase continue :  $\eta_A \dot{\gamma}_A = \eta_B \dot{\gamma}_B$  donc  $\dot{\gamma}_A = \dot{\gamma}_B / p$  ce qui conduit à  $\tau_{\text{déf}} = p/\dot{\gamma}_B$ . Pour l'émulsion diluée à base de micelles géantes (système A :  $p = 0.085$  et  $\dot{\gamma}_B = 400 \text{ s}^{-1}$ ), nous trouvons que  $\tau_{\text{déf}} = 0.2 \text{ ms}$  et, pour l'autre système (système B :  $p = 3.5$  et  $\dot{\gamma}_B = 2500 \text{ s}^{-1}$ ),  $\tau_{\text{déf}} = 1.4 \text{ ms}$ . Dans les deux cas, les temps caractéristiques de déformation sont très petits devant l'échelle de temps sur laquelle a lieu la fragmentation (quelques dizaines voire quelques centaines de secondes). Ceci indique qu'un autre mécanisme vient concurrencer la déformation des gouttes.

Lorsqu'une goutte se déforme, les forces de tension de surface s'opposent à l'étirement de la goutte avec un temps caractéristique  $\tau_{\text{rappel}} = \eta_A R / \gamma_{AB}$  où  $R$  est le rayon de la goutte sphérique et  $\eta_A$  la viscosité de la phase dispersée. Si nous calculons ces temps caractéristiques de rappel, pour le système A ( $\eta_A = 0.08 \text{ Pa.s}$  et  $R = 1.6 \text{ }\mu\text{m}$ ), nous trouvons que  $\tau_{\text{rappel}} = 0.2 \text{ ms} = \tau_{\text{déf}}$  et, pour le système B ( $\eta_A = 0.35 \text{ Pa.s}$  et  $R = 4.1 \text{ }\mu\text{m}$ ),  $\tau_{\text{rappel}} = 0.3 \text{ ms} \sim 0.2 \tau_{\text{déf}}$ . Dans les deux cas, les temps caractéristiques de déformation et de rappel sont du même ordre de grandeur. Il y a donc compétition entre la déformation et la rétraction des gouttes, ce qui explique pourquoi la fragmentation est lente.

Ainsi, lorsque  $C_{a0}$  est faible, la fragmentation s'effectue en une seule étape et cette étape est lente car il y a compétition entre la déformation et la rétraction des gouttes.

Dans ce paragraphe et le précédent, nous avons discuté de la fragmentation des émulsions lorsqu'elles sont calibrées. Dans le paragraphe suivant, nous discutons de la fragmentation des émulsions polydisperses.

### III.3. Fragmentation des émulsions polydisperses

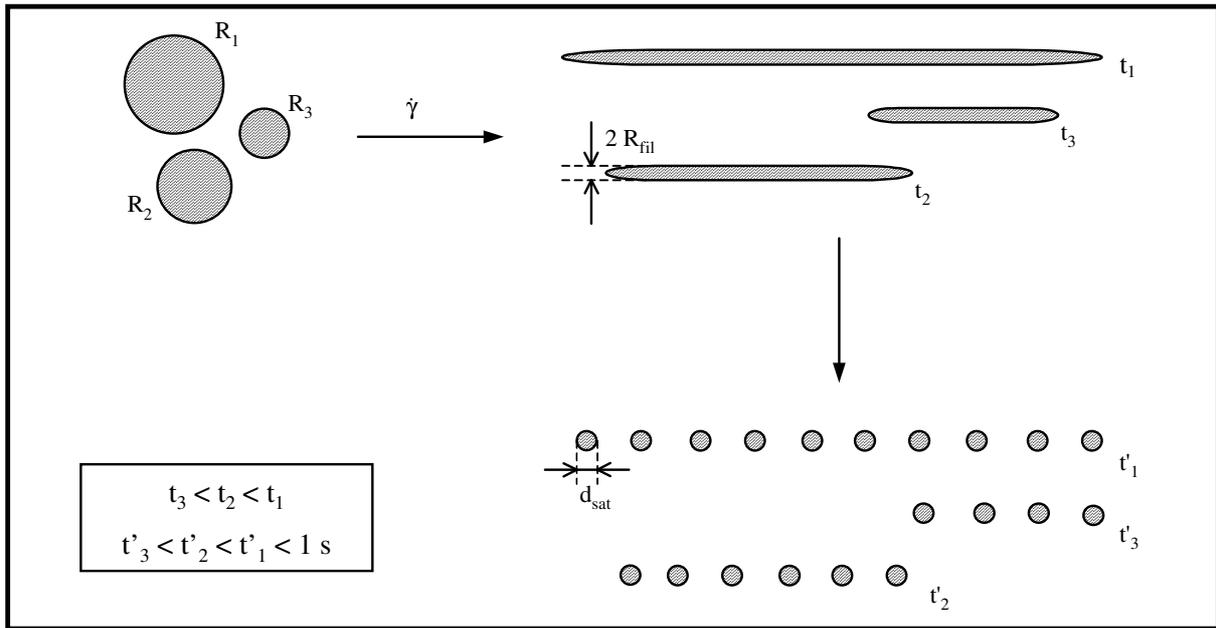
Nous considérons deux cas : le cas où toutes les gouttes du prémélange ont un nombre capillaire  $C_a \gg C_{asat}$  et le cas où le prémélange est composé à la fois de gouttes pour lesquelles  $C_a$  est faible ( $C_{asat} < C_a < 2 C_{asat}$ ) et de gouttes pour lesquelles  $C_a$  est élevé ( $C_a > 2 C_{asat}$ ).

#### III.3.1. Cas où $C_a \gg C_{asat}$

Dans le chapitre II, nous avons montré que lorsque toutes les gouttes d'un prémélange ont un nombre capillaire élevé, la fragmentation ne dépend pas de la taille initiale des gouttes à l'échelle de notre résolution temporelle (*cf.* § II.2.3.1.). Le cisaillement conduit très rapidement à une émulsion calibrée et ce, aussi bien lorsque le prémélange est polydisperse que lorsqu'il est calibré. Nous avons par ailleurs montré dans le paragraphe III.1. que la fragmentation des gouttes s'effectue en une seule étape de rupture dans laquelle les gouttes s'allongent en longs filaments avant de casser en plusieurs gouttelettes de même taille par le développement d'instabilités capillaires.

Comme la fragmentation des gouttes s'effectue en une seule étape et comme l'émulsion finale est calibrée même lorsque l'émulsion initiale est polydisperse, nous en déduisons que toutes les gouttes se déforment de façon à atteindre des filaments de même rayon  $R_{fil}$ . Les gouttes sont alors toutes équivalentes : c'est la même distorsion qui se développe à la surface de toutes les gouttes et conduit à la rupture. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de Tsakalos sur les gouttes isolées ([Tsakalos, 1995]), et de Rusu ([Rusu, 1997]), sur les mélanges de polymères. En effet, ces auteurs ont montré par microscopie optique (Tsakalos) et par diffusion de la lumière (Rusu) que le rayon de rupture des filaments est indépendant de la taille initiale des gouttes. Par ailleurs, ces auteurs ont observé que les gouttelettes issues de la fragmentation des filaments adoptent une forme d'équilibre sous écoulement et donc ne cassent plus ce qui conforte notre résultat selon lequel la fragmentation s'effectue en une seule étape.

L'indépendance de  $R_{fil}$  par rapport à la taille initiale est essentielle car c'est grâce à elle que l'on arrive à des émulsions calibrées en partant de prémélanges polydisperses.



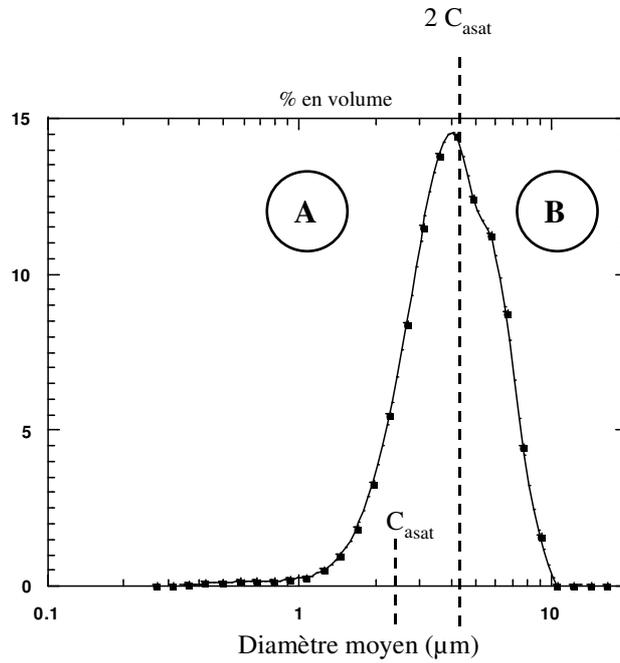
**Figure III.4.** Schématisation du scénario de fragmentation d'une émulsion polydisperse lorsque les nombres capillaires sont élevés.

Dans ce paragraphe, nous avons considéré la fragmentation d'émulsions polydisperses lorsque  $C_a \gg C_{asat}$ . Dans le paragraphe suivant, nous nous plaçons dans le cas général, c'est-à-dire, dans le cas où les prémélanges sont à la fois constitués de gouttes pour lesquelles les  $C_a$  sont élevés et de gouttes pour lesquelles les  $C_a$  sont faibles.

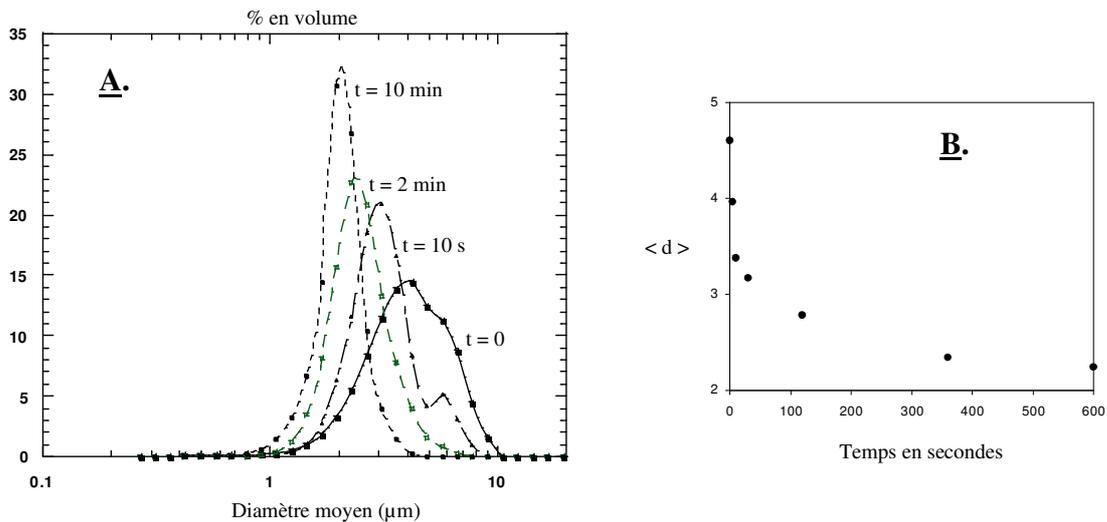
### III.3.2. Cas général

Dans le cas général, les distributions de tailles sont très larges et, par conséquent, les nombres capillaires s'étalent sur une grande gamme de valeurs. Par exemple, sur la figure III.5., ils varient approximativement de 0.5 à 5  $C_{asat}$ . L'émulsion est donc composée de gouttes pour lesquelles  $C_a < 2 C_{asat}$  (gouttes de type A : nombres capillaires faibles) et de gouttes pour lesquelles  $C_a > 2 C_{asat}$  (gouttes de type B : nombres capillaires élevés). A la vue des interprétations qui ont été données dans les paragraphes précédents, on s'attend à ce que les grosses gouttes de la distribution (gouttes de type B) cassent très rapidement ( $t < 1$  s) en petites goutelettes de taille  $d \sim d_{sat}$  et que les gouttes plus petites (gouttes de type A) cassent lentement en un petit nombre de gouttes. C'est effectivement ce que l'on observe sur les distributions de tailles en fonction du temps (cf. figure III.6.). En effet, le profil ne se déplace

pas progressivement des grands diamètres vers les petits mais dès les premiers instants, des petites gouttes apparaissent et leur proportion augmente avec le temps.



**Figure III.5.** Distribution de tailles d'une émulsion initiale. Pour cette distribution, le nombre capillaire des gouttes varie entre approximativement  $0.5 C_{asat}$  et  $5 C_{asat}$ .



**Figure III.6.** A) Evolution temporelle de la distribution de tailles d'une émulsion au cours de son cisaillement.  
B) Variation du diamètre moyen de l'émulsion en fonction du temps (cf. figure II.8.)

Ainsi, lorsque l'émulsion initiale a une large distribution de tailles, on a superposition des deux mécanismes décrits précédemment à savoir une fragmentation très rapide des plus grosses gouttes qui se traduit par le premier régime de l'évolution cinétique et une fragmentation plus lente des petites gouttes qui se traduit par le second régime pour atteindre approximativement la même taille finale  $d_{\text{sat}}$ .

Dans ce paragraphe, nous avons discuté de la fragmentation des émulsions polydisperses. Dans le suivant, nous nous intéressons à l'influence de l'histoire de l'écoulement.

### III.4. Influence de l'histoire de l'écoulement

Nous avons mis en évidence dans le chapitre II – sur un même prémélange polydisperse – que les cinétiques de fragmentation dépendent de l'histoire de l'écoulement, aux petits temps de cisaillement, lorsque le rapport des viscosités  $p$  est proche de 1. En effet, lorsque le cisaillement est imposé progressivement (*cf.* figure II.10.b., histoires B, C et D), la fragmentation est intermédiaire entre une fragmentation progressive et une fragmentation quasi instantanée, alors que lorsque le cisaillement est imposé brutalement (histoire A), la fragmentation est quasi instantanée. Dans ce paragraphe, nous essayons d'expliquer cet effet.

Considérons les cas des histoires A et B appliquées à une même émulsion initiale. Dans les deux cas, on observe une décroissance rapide et importante de la taille moyenne aux temps courts ( $t \sim 1$  s). A la vue des résultats du paragraphe III.1., nous déduisons que la fragmentation s'effectue par le développement d'une instabilité capillaire sur un long filament. A l'issue de cette étape, les deux émulsions sont calibrées mais les tailles moyennes sont sensiblement différentes pour les deux histoires :  $6.2 \mu\text{m}$  pour l'histoire A et  $7.5 \mu\text{m}$  pour l'histoire B (*cf.* figure II.10.). Ceci indique que les rayons des filaments à la rupture sont dépendants de l'histoire et ne sont pas uniquement fonction de la déformation résultante.

Nous pensons que le rayon critique de rupture des filaments est une fonction de la contrainte appliquée, c'est-à-dire ici du gradient de cisaillement et que lorsque nous appliquons une rampe, c'est-à-dire lorsque nous balayons toute une gamme de gradient de cisaillement (histoire B), la condition de rupture peut être remplie avant d'atteindre le palier  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ . En d'autres termes, le filament casse pour un gradient de cisaillement inférieur à  $500 \text{ s}^{-1}$ , la

contrainte étant plus petite que pour le créneau, il en résulte que la taille est supérieure à celle issue de l'histoire A.

Après la fragmentation des longs filaments, pour l'histoire A, on a atteint la taille de saturation alors que pour l'histoire B, on se retrouve dans les conditions du § III.2. : les nombres capillaires des gouttelettes sont faibles et proches de  $C_{\text{asat}}$ . La fragmentation se poursuit donc de manière lente et progressive jusqu'à  $d_{\text{sat}}$ .

## **Conclusion du chapitre III :**

Lorsqu'une émulsion calibrée ou polydisperse est soumise à un cisaillement important de telle sorte que  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ , la fragmentation s'effectue en une seule étape dans laquelle les gouttes s'allongent en longs filaments de même rayon et cassent en plusieurs gouttelettes de même taille, par le développement d'instabilités capillaires. L'émulsion résultante est alors calibrée.

La fragmentation est très rapide dans ce cas ( $t < 1$  s) et le temps caractéristique de fragmentation est déterminé par le temps que mettent les gouttes à se déformer.

Lorsque  $C_{a0}$  est faible ( $C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ) et l'émulsion calibrée, la fragmentation est lente car il y a compétition entre la déformation des gouttes et leur rétraction. Les cinétiques sont du premier ordre et les temps caractéristiques de fragmentation sont de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de secondes.

Enfin, lorsqu'une émulsion initiale a une large distribution de tailles de telle sorte qu'elle est composée à la fois de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont faibles et de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont élevés, la fragmentation s'effectue en deux étapes. Dans une première étape rapide, les grosses gouttes de la distribution se fragmentent ce qui induit une chute brutale de la taille moyenne puis, dans une seconde étape, ce sont les petites gouttes de la distribution qui se fragmentent progressivement. Ce type d'évolution cinétique peut avoir une autre origine que la polydispersité initiale. En effet, il est également rencontré lorsque l'écoulement est imposé progressivement (et  $p \sim 1$ ). Dans ce cas, l'existence des deux étapes est liée au fait que les filaments se fragmentent avant d'atteindre le palier en gradient de cisaillement. La taille des gouttelettes résultant de leur fragmentation est alors plus élevée que

la taille moyenne de l'état stationnaire. De fait, après la rupture des filaments, la fragmentation se poursuit lentement et progressivement jusqu'à ce que  $d_{\text{sat}}$  soit atteint.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir comment nous pouvons utiliser l'ensemble des connaissances acquises dans les chapitres II et III pour produire des émulsions calibrées.

---

## **CHAPITRE IV**

# **PRODUCTION D'EMULSIONS CALIBREES**

---



En 1991, Bibette ([Bibette, 1991]) a mis au point une méthode de préparation d'émulsions calibrées basée sur la cristallisation fractionnée. Cette méthode longue et fastidieuse est difficilement industrialisable.

A partir des travaux empiriques de Mason et Bibette sur le cisaillement des émulsions ([Mason et Bibette, 1996 et 1997]), un émulsificateur Couette a été mis au point. Il permet de produire facilement des émulsions calibrées.

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord cet instrument. Ensuite, à l'aide de ce que nous avons appris dans les chapitres II et III, nous indiquons comment l'utiliser au mieux. Enfin, nous montrons comment la taille moyenne des émulsions calibrées obtenues avec cet appareil peut être contrôlée et donnons un aperçu de l'ensemble des matériaux qui peuvent être élaborés.

## **IV.1. L'émulsificateur Couette**

Dans ce paragraphe, nous décrivons l'émulsificateur Couette.

Nous présentons sur la figure IV.1. une schématisation de cet instrument. Il consiste en deux cylindres coaxiaux et un système d'injection. L'un des cylindres est fixe (le stator) et l'autre (le rotor) est entraîné par un moteur à une vitesse contrôlée  $\omega$  (gamme de vitesse : 0 à 680 tours/min). Le gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé à l'émulsion est déterminé par la vitesse de rotation du rotor  $\omega$  et la largeur de l'entrefer  $e$  :

$$\dot{\gamma} \cong \frac{\omega R_r}{e} = \frac{\omega R_r}{R_s - R_r}$$

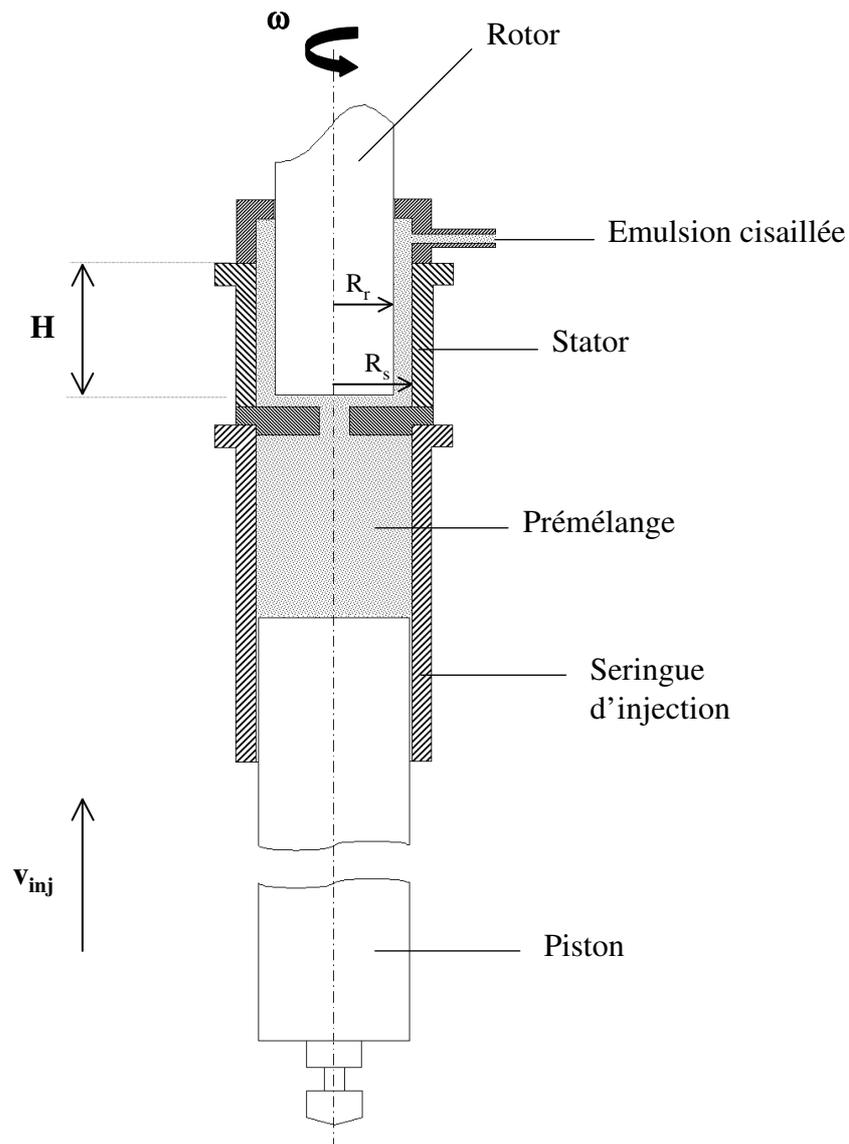
où :  $R_r$  est le rayon du rotor ( $R_r = 19.89$  mm) et  $R_s$  le rayon interne du stator.

La largeur standard de l'entrefer est de 100  $\mu\text{m}$  ce qui permet d'imposer des gradients de cisaillement très élevés ( $\dot{\gamma}_{\text{max}} \sim 14280$   $\text{s}^{-1}$ ). Néanmoins, le stator est amovible et peut être remplacé par des stators de rayon interne  $R_s$  supérieur. La largeur des entrefers est alors plus élevée.

L'émulsion contenue initialement dans la seringue (volume standard  $\sim 250$  mL) est poussée par un piston dans l'entrefer entre le rotor et le stator où elle subit brutalement un cisaillement important. La vitesse de montée du piston  $v_{\text{inj}}$  est contrôlée électroniquement et la seringue est amovible pour permettre son remplissage et son nettoyage.

L'émulsion cisailée est recueillie dans la partie supérieure de l'émulsificateur.

L'ensemble stator et seringue est fixé sur un chariot guidé par un rail autorisant un déplacement vertical. Ce déplacement permet de choisir la hauteur de recouvrement  $H$  rotor / stator. Typiquement, nous travaillons à hauteur de recouvrement maximale et vitesse d'injection minimale. Dans ces conditions, les émulsions sont cisillées approximativement pendant 10 secondes.



**Figure IV.1.** Schéma de l'émulsificateur Couette. Le prémélange, contenu initialement dans la seringue est poussé par un piston entre le rotor et le stator. L'émulsion cisillée est recueillie en haut de l'émulsificateur.

---

## IV.2. Comment utiliser au mieux l'émulsificateur Couette ?

Nous disposons d'un émulsificateur qui permet d'imposer brutalement des gradients de cisaillement intenses (créneaux de cisaillement simple). Dans ce paragraphe, nous montrons comment son utilisation peut être optimisée pour produire rapidement et facilement des émulsions calibrées.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que lorsque la taille initiale  $d_0$  des gouttes est très grande devant la taille finale  $d_{\text{sat}}$ , la fragmentation est quasi instantanée et ne dépend pas de  $d_0$  (et donc de la polydispersité des prémélanges *cf.* § II.2.3.1.). De plus, si le rapport des viscosités  $p$  est compris entre  $10^{-2}$  et 1 (*cf.* figure II.15.), la fragmentation est calibrée. C'est donc dans ces conditions que nous allons nous placer pour produire facilement (on peut partir de prémélanges polydispersés) et rapidement des émulsions calibrées.

Pour remplir la condition  $d_0 \gg d_{\text{sat}}$ , il faut que la taille initiale des gouttes soit grande et il faut imposer une contrainte visqueuse élevée (*cf.* § II.2.2.). Pour ce faire, nous préparons les prémélanges en suivant le mode opératoire décrit dans le § I.2.1. et choisissons la composition des émulsions de façon à ce que leur viscosité soit élevée (typiquement,  $\eta_{\text{em}} > 1$  Pa.s). Par ailleurs, dans le choix de la formule des émulsions, il faut veiller à ce que la condition sur le rapport des viscosités  $p$  soit remplie.

Dans les paragraphes suivants, nous montrons comment la taille moyenne des émulsions calibrées obtenues avec l'émulsificateur Couette peut être contrôlée et donnons un aperçu de l'ensemble des matériaux qui peuvent être élaborés avec cet instrument.

## IV.3. Sélection de la taille moyenne des émulsions

Dans le chapitre II, nous avons mis en évidence que la taille moyenne des émulsions est directement déterminée par la contrainte visqueuse qui est mise en jeu lors du cisaillement ( $P_{\text{Lsat}} \sim 10 \tau$  *cf.* § II.5.).

Dans notre procédé de fabrication d'émulsions calibrées avec l'émulsificateur Couette, pour faire varier  $\tau$ , on peut soit faire varier le gradient de cisaillement imposé pour un prémélange

donné, soit moduler la viscosité de l'émulsion pour un gradient de cisaillement fixé. Nous donnons ci-dessous un exemple.

Le système étudié consiste en une dispersion d'huile silicone PDMS (viscosité  $\eta_A \sim 350$  mPa.s) dans une solution aqueuse d'Ifralan 0205.

Afin de conférer au système une viscosité suffisante pour permettre une fragmentation quasi instantanée et calibrée, nous choisissons de mettre en jeu une fraction massique en phase dispersée de 75 %. Pour faire varier la viscosité du système, nous jouons alors sur la viscosité de la phase continue en modulant la concentration en tensioactif  $C_{TA}$  contenu dans cette phase. Le tensioactif a donc un double rôle : une petite quantité sert à stabiliser les interfaces et l'excès gouverne les caractéristiques de la phase continue (structure et propriétés rhéologiques). Nous préparons cinq prémélanges qui diffèrent par leur concentration  $C_{TA}$ . Les concentrations  $C_{TA}$  envisagées sont les suivantes :  $C_{TA}$  massique = 15, 25, 30, 45 et 55 %. Nous avons reporté en annexe 9 les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses d'Ifralan 0205 en fonction de la concentration en tensioactif. Nous déterminons le profil de fragmentation de chaque prémélange à l'émulsificateur Couette, c'est-à-dire l'évolution de la taille moyenne de l'émulsion en fonction du gradient de cisaillement imposé. Les cinq prémélanges sont polydisperses et de taille moyenne  $d_0 > 20$   $\mu\text{m}$ .

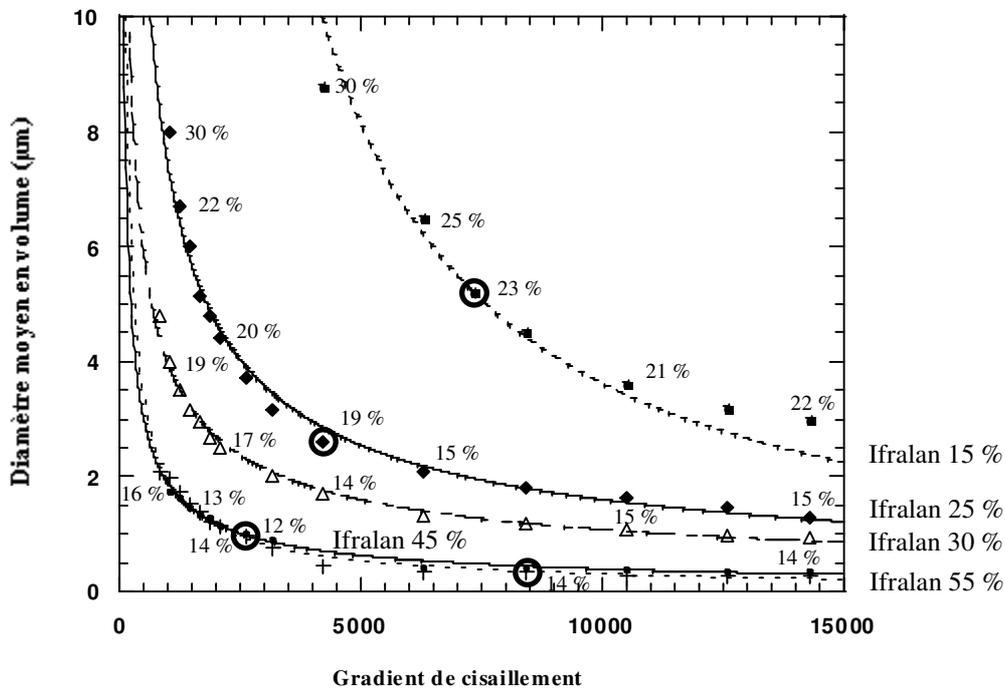
Nous présentons sur la figure IV.2. les profils de fragmentation des différents prémélanges. Nous avons également reporté sur cette figure la valeur des uniformités des distributions de tailles.

A bas gradients de cisaillement ( $< 5000$   $\text{s}^{-1}$ ) et aux faibles concentrations en tensioactif ( $C_{TA} = 15$  et 25 %), les émulsions obtenues sont polydisperses (uniformité = 30 %). Les prémélanges qui conduisent à ces émulsions sont très fluides (la taille moyenne des gouttes est grande  $d_0 \sim 80$   $\mu\text{m}$  et les viscosités des phases continues sont faibles :  $\eta_B \sim 20$  mPa.s pour  $C_{TA} = 15$  % et  $\eta_B \sim 70$  mPa.s pour  $C_{TA} = 25$  %). Nous estimons que leur viscosité est de l'ordre de la cinquantaine de mPa.s. Les rapports des viscosités  $p$  qui sont mis en jeu sont donc supérieurs à 7 (rappel :  $p = \eta_A / \eta_{em}$  pour une émulsion). Pour les deux points considérés, on est alors en dehors de la gamme pour laquelle la fragmentation est calibrée (*cf.* figure II.15.). Nous pensons donc que la fragmentation est polydisperse car le rapport des viscosités  $p$  est élevé.

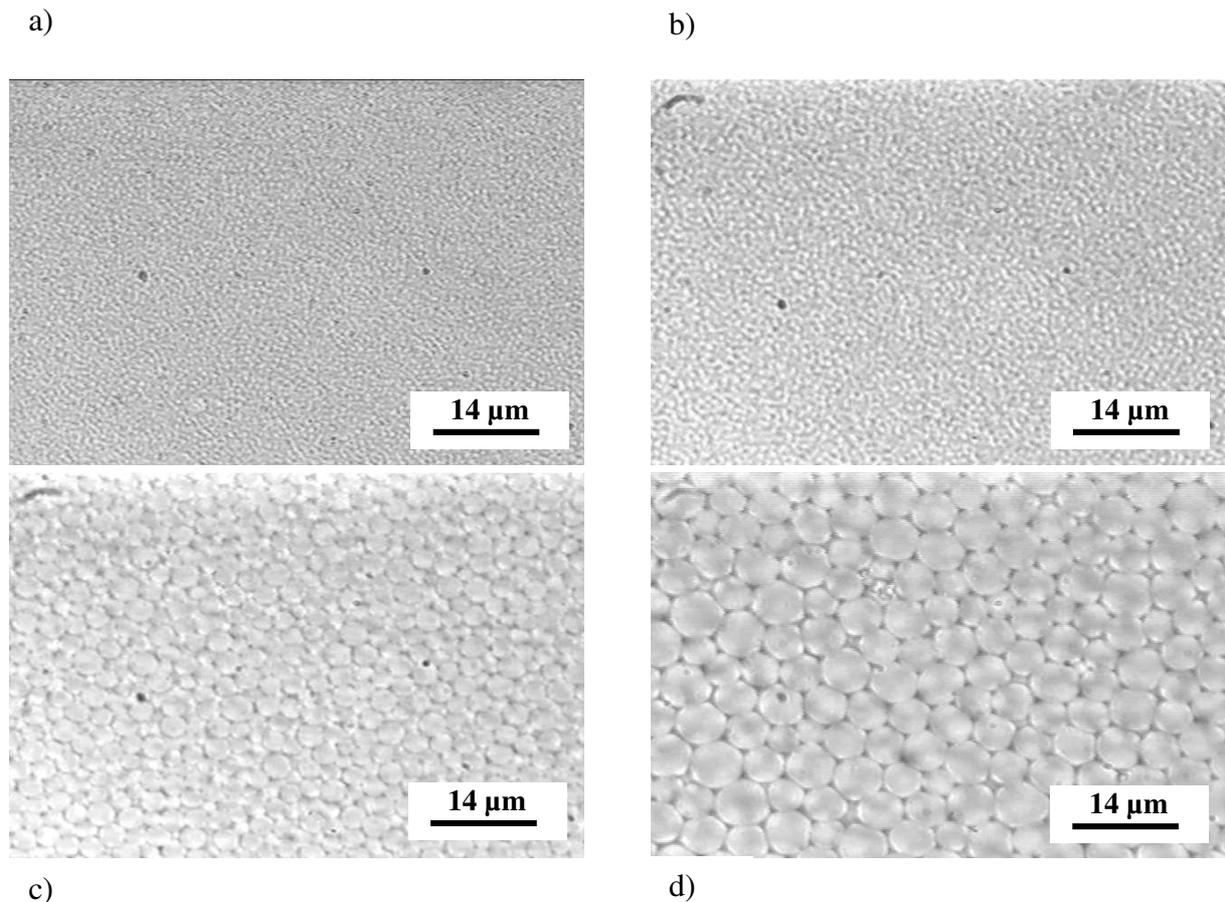
Pour les autres points, les émulsions sont calibrées (leur uniformité est inférieure ou égale à 25 %) et leur taille moyenne est très petite devant la taille moyenne initiale (rappel :  $d_{0min} = 20 \mu m$ ). Nous pensons donc que ces points correspondent aux états stationnaires.

Par ailleurs, nous voyons sur cette figure qu'il est possible de sélectionner la taille moyenne des émulsions calibrées entre 0.3 et 6  $\mu m$  en contrôlant  $C_{TA}$  et  $\dot{\gamma}$ .

Nous présentons sur la figure IV.3. les clichés de microscopie optique de quelques émulsions calibrées qui ont été obtenues avec ce système.



**Figure IV.2.** Variation de la taille moyenne des émulsions en fonction du gradient de cisaillement appliqué pour différentes concentrations en tensioactif dans la phase continue. La fraction massique en phase dispersée est de 75 %. Les chiffres reportés correspondent aux uniformités des distributions de tailles. Les lignes sont des guides pour les yeux et les cercles repèrent les points où nous avons effectué les clichés de microscopie optique de la figure IV.3.



**Figure IV.3.** Clichés de microscopie optique d'émulsions calibrées ( $\phi = 75\%$ ) : a) Ifralan 55 %,  $8400\text{ s}^{-1}$ ,  $\langle d \rangle = 0.3\text{ }\mu\text{m}$  (14 %) ; b) Ifralan 45 %,  $2600\text{ s}^{-1}$ ,  $\langle d \rangle = 1.0\text{ }\mu\text{m}$  (12 %) ; c) Ifralan 25%,  $4200\text{ s}^{-1}$ ,  $\langle d \rangle = 2.64\text{ }\mu\text{m}$  (19 %) ; d) Ifralan 15%,  $7350\text{ s}^{-1}$ ,  $\langle d \rangle = 5.2\text{ }\mu\text{m}$  (23 %).

Dans ce paragraphe, nous avons montré qu'en contrôlant le gradient de cisaillement imposé et la viscosité de l'émulsion, la taille moyenne des émulsions calibrées produites à l'émulsificateur Couette peut être contrôlée.

Maintenant, nous allons donner un aperçu de l'ensemble des matériaux qui peuvent être élaborés avec cet instrument.

#### **IV.4. Exemples de matériaux pouvant être élaborés avec l'émulsificateur Couette**

Pour préparer des émulsions calibrées par fragmentation, il faut appliquer des gradients de cisaillement importants et choisir la composition des émulsions de façon à ce que

leur viscosité soit élevée ( $\eta_{em} \sim 1 \text{ Pa.s}$ ). Dans ce paragraphe, nous considérons tout d'abord des émulsions directes et mettons en évidence que l'émulsificateur Couette permet de produire des émulsions calibrées quelle que soit l'origine de la viscosité des émulsions. Ensuite, nous montrons qu'il permet également de produire des émulsions calibrées plus élaborées telles que les émulsions inverses, multiples, de ferrofluide ou encore les émulsions stabilisées par des polymères.

#### **IV.4.1. Emulsions directes**

Dans le paragraphe IV.3., la viscosité des émulsions était conférée par la fraction massique élevée en phase dispersée ( $\phi \sim 75 \%$ ) et par la concentration importante en tensioactif ( $\eta_B$  élevée). Dans ce paragraphe, nous montrons qu'il est possible de préparer des émulsions calibrées avec l'émulsificateur Couette lorsque la fraction massique en phase dispersée est faible ( $\phi < \phi_{RCP}$ ) ou lorsque la viscosité de la phase continue est peu importante ( $\eta_B \sim 1 \text{ mPa.s}$ ).

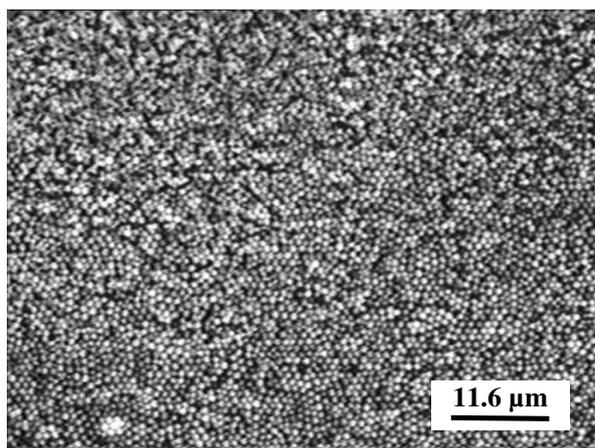
##### **IV.4.1.1. Fabrication d'émulsions calibrées lorsque $\phi$ est faible**

Lorsque la fraction massique en phase dispersée est peu importante ( $\phi < \phi_{RCP}$ ), pour que la viscosité des émulsions soit élevée (pour permettre une fragmentation calibrée), il faut utiliser une phase continue très visqueuse ( $\eta_B \sim 1 \text{ Pa.s}$ ). Pour ce faire, on peut soit ajouter un polymère épaississant ou structurer la phase continue de l'émulsion. La structuration de la phase continue peut être induite soit en ajoutant un excès de tensioactif par rapport à la quantité nécessaire à la stabilisation des interfaces soit encore en ajoutant une petite quantité de cotensioactif. Nous donnons ci-dessous deux exemples : dans le premier, la viscosité de la phase continue est conférée par l'ajout d'un polymère épaississant et dans le deuxième, par l'ajout d'un cotensioactif. Dans ces deux exemples, la quantité de tensioactif utilisée est faible ( $C_{TA} \sim \text{quelques } \%$ ).

Ajout d'un polymère épaississant :

En ajoutant quelques pourcents d'alginate (polysaccharide) à une solution peu concentrée de tensioactif, la viscosité de la solution obtenue est suffisante pour permettre la production d'émulsions calibrées.

Nous présentons sur la figure IV.4. le cliché de microscopie optique d'une émulsion calibrée centrée sur 1  $\mu\text{m}$  (uniformité : 14 %). Cette émulsion a été produite à l'émulsificateur Couette par cisaillement à  $14280 \text{ s}^{-1}$  d'un prémélange consistant en une dispersion d'huile silicone PDMS de viscosité 350 mPa.s (fraction massique  $\sim 30 \%$ ) dans une solution aqueuse constituée de 4 % en masse d'alginate HF 120L et de 3 % en masse de Tergitol NP7 (tensioactif non ionique).



**Figure IV.4.** *Cliché de microscopie optique d'une émulsion calibrée centrée sur 1  $\mu\text{m}$ . L'uniformité de l'émulsion est de 14 %. La fraction massique en phase dispersée est de 30 % et la teneur en tensioactif dans la phase continue est faible et égale à 3 %.*

Structuration de la phase continue :

Pour structurer la phase continue d'une émulsion contenant peu de tensioactif, on peut ajouter un cotensioactif.

Prenons l'exemple du système {eau / SDS / octanol}. Pour 5 % en masse de SDS et 0 % d'octanol, les molécules de tensioactif forment une phase micellaire directe peu visqueuse. En revanche, si on ajoute 5 % en masse d'octanol, elles forment une phase lamellaire très épaisse ([Auguste, 1993]).

En utilisant cette phase lamellaire comme phase continue, nous pouvons préparer des émulsions calibrées à faibles fractions massiques  $\phi$  en phase dispersée. Par exemple, pour  $\dot{\gamma} = 14280 \text{ s}^{-1}$  et  $\phi = 10 \%$ , l'émulsion produite à l'émulsificateur Couette est centrée sur 3.4  $\mu\text{m}$  et son uniformité  $U$  est de 14 % (l'huile utilisée est de l'huile silicone PDMS de viscosité 350 mPa.s).

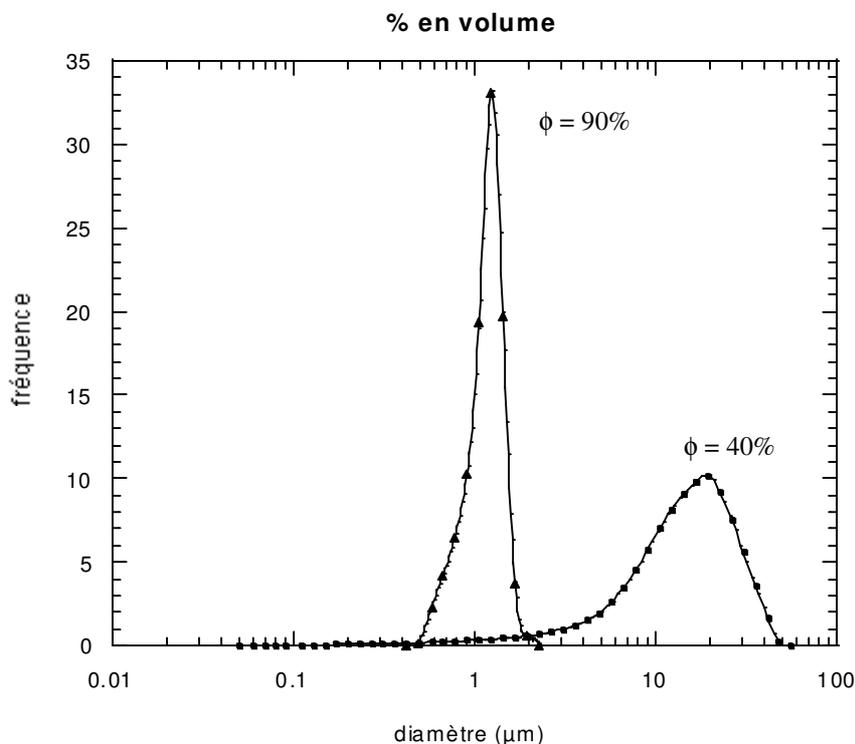
En conclusion, il est possible de produire des émulsions calibrées peu concentrées ( $\phi < \phi_{RCP}$ ) à l'émulsificateur Couette si la composition des phases continues est choisie de façon à ce que leur viscosité soit importante ( $\eta_B \sim 1 \text{ Pa.s}$ ).

#### **IV.4.1.2. Fabrication d'émulsions calibrées lorsque la viscosité de la phase continue est faible ( $\eta_B \sim 1 \text{ mPa.s}$ )**

Lorsque la viscosité des phases continues est faible, pour que l'émulsion ait une viscosité suffisamment importante pour permettre une fragmentation calibrée, il faut mettre en jeu des fractions massiques en phase dispersée très élevées ( $\phi \gg \phi_{RCP}$ ).

Pour illustrer ceci, nous considérons un système qui consiste en une dispersion d'huile silicone PDMS de viscosité 350 mPa.s dans une solution aqueuse constituée de 15 % en masse d'Ifralan 0205. A cette concentration, les molécules de tensioactif forment une phase micellaire directe peu visqueuse ( $\eta_B \sim 20 \text{ mPa.s}$ ). Nous incorporons l'huile au sein de la phase aqueuse jusqu'à ce que la fraction massique  $\phi$  soit de 90 %. Nous cisailons ensuite le prémélange obtenu à l'émulsificateur Couette à un gradient de cisaillement de  $14280 \text{ s}^{-1}$ . Nous présentons sur la figure IV.5. la distribution de tailles de l'émulsion obtenue. Nous avons également reporté sur cette figure la distribution de tailles de l'émulsion obtenue dans les mêmes conditions de cisaillement lorsque la fraction massique en huile est de 40 %.

L'émulsion résultant du cisaillement du prémélange de fraction massique  $\phi \sim 90 \%$  est calibrée. Sa taille moyenne est de  $1 \mu\text{m}$  et son uniformité est de 15 %. En revanche, celle issue du cisaillement du prémélange de fraction massique  $\phi \sim 40 \%$  est polydisperse. Cette expérience montre donc clairement que lorsque la phase continue de l'émulsion est peu visqueuse, une fraction massique en phase dispersée élevée est indispensable pour permettre la préparation d'émulsions calibrées à l'émulsificateur Couette.



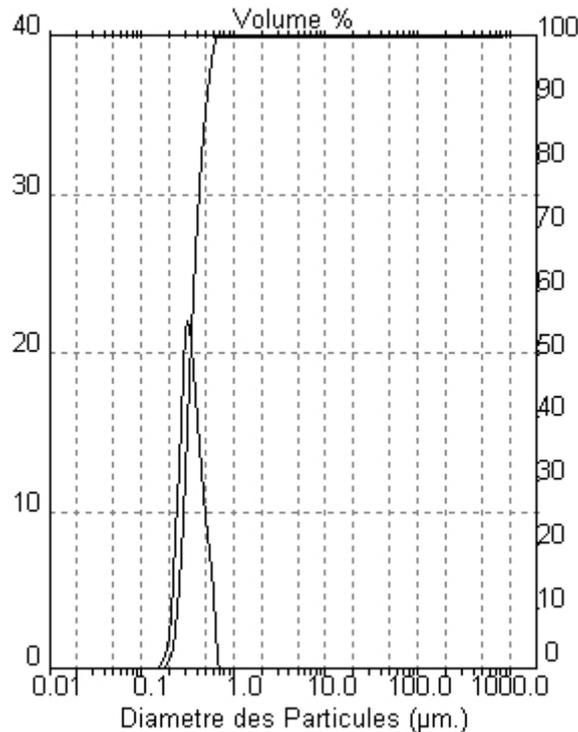
**Figure IV.5.** Distributions de tailles des émulsions issues du cisaillement à  $14280 \text{ s}^{-1}$  dans l'émulsificateur Couette de prémélanges de fraction massique  $\phi \sim 40$  et  $90$  %. Les phases continues des deux prémélanges sont identiques. Elles sont peu visqueuses :  $\eta_B \sim 20 \text{ mPa.s}$ .

Ainsi, que la viscosité  $\eta_{em}$  des émulsions provienne de la fraction massique  $\phi$  en phase dispersée ou de la viscosité la phase continue, le cisaillement d'une émulsion polydisperse dans l'émulsificateur Couette conduit à une émulsion calibrée si  $\eta_{em}$  est suffisamment élevée. Dans les études que nous avons effectuées jusqu'à présent, nous avons considéré des émulsions simples directes. Nous montrons dans les paragraphes suivants que l'émulsificateur Couette permet également de produire des matériaux plus élaborés si on se place toujours dans les conditions de fragmentation quasi instantanée et calibrée.

#### IV.4.2. Emulsions inverses

Une émulsion inverse est une dispersion d'une solution aqueuse au sein d'une phase huileuse. Avec l'émulsificateur Couette, il est possible de produire des émulsions calibrées de ce type. Nous donnons ci-dessous un exemple ([Pays, 1999]).

Le système étudié consiste en une dispersion d'eau salée ( $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$ ) dans du Span 80 (tensioactif non ionique lipophile,  $\eta_B \sim 1 \text{ Pa.s}$ ). La fraction massique en eau salée est de 85 %. Le sel stabilise l'émulsion inverse vis-à-vis du mûrissement d'Ostwald ([Aronson et Petko, 1993]). Le cisaillement de ce système à  $2100 \text{ s}^{-1}$  dans l'émulsificateur Couette permet de produire une émulsion inverse calibrée centrée sur  $0.36 \mu\text{m}$  (uniformité = 23 %). Nous avons reporté sur la figure IV.6. la distribution de tailles de cette émulsion.



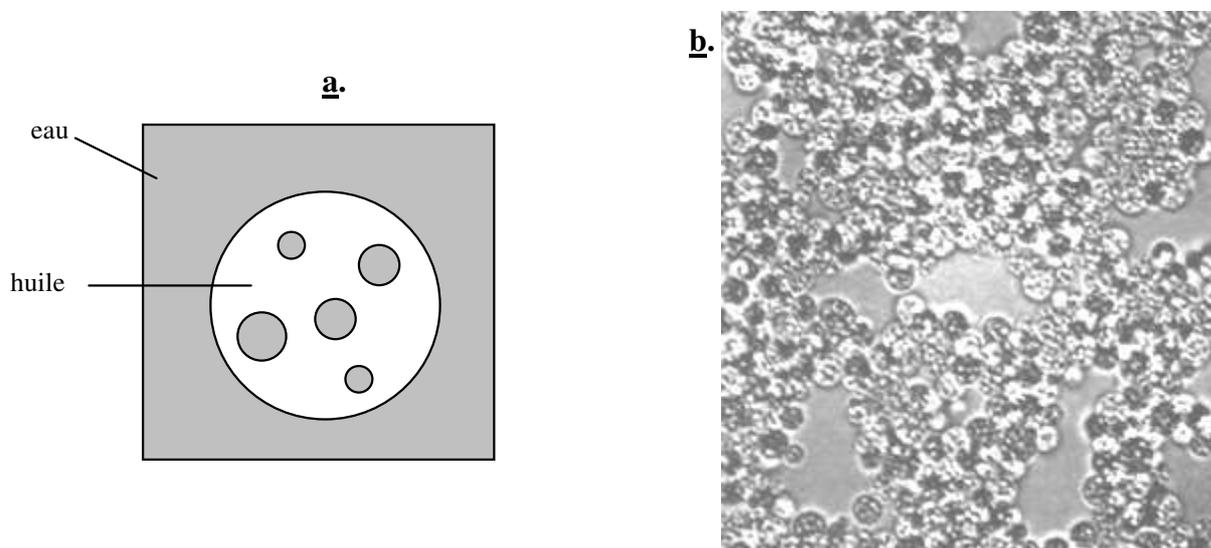
**Figure IV.6.** *Distribution de tailles des gouttelettes d'une émulsion inverse produite à l'émulsificateur Couette. Le diamètre moyen des gouttelettes est de  $0.36 \mu\text{m}$ . D'après [Pays, 1999].*

### IV.4.3. Emulsions multiples

L'émulsificateur Couette permet également de produire des émulsions multiples calibrées. Nous considérons dans ce paragraphe le cas particulier des émulsions doubles "eau dans huile dans eau". Ces émulsions consistent en une dispersion d'une émulsion inverse au sein d'une solution aqueuse. Nous avons représenté schématiquement sur la figure IV.7.a. une émulsion double "eau dans huile dans eau" (E/H/E). Nous appelons gouttelettes, les gouttes d'eau interne et, globules, les gouttes d'huile contenant les gouttelettes.

La préparation d'une émulsion double, doublement calibrée (c'est-à-dire calibrée à la fois au niveau des gouttelettes et des globules) nécessite tout d'abord la préparation d'une émulsion inverse calibrée. Cette émulsion est préparée à l'émulsificateur Couette. Celle-ci est ensuite dispersée dans une phase continue suffisamment visqueuse et le prémélange résultant est cisailé à l'émulsificateur Couette.

Nous présentons sur la figure IV.7.b. un cliché de microscopie optique d'une émulsion double calibrée qui a été produite à l'émulsificateur Couette (*cf.* brevet [Leal et al., 1999] pour la formule de cette émulsion). Le diamètre moyen des globules est de 4  $\mu\text{m}$  et l'uniformité de leur distribution de tailles est de 15 %. Les gouttelettes internes ont un diamètre moyen de 0.3  $\mu\text{m}$  (uniformité  $\sim$  20 %) et la fraction massique en gouttelettes dans les globules est de 65 %.



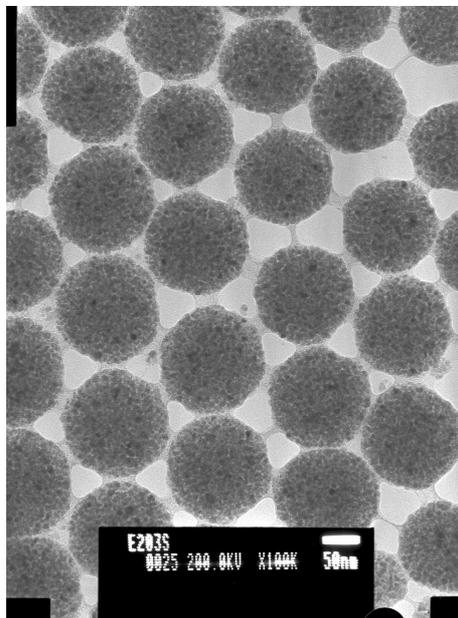
**Figure IV.7.** a) Représentation schématique d'une émulsion double E/H/E  
b) Cliché de microscopie optique d'une émulsion double calibrée produite à l'émulsificateur Couette. D'après [Goubault, 1999].

#### IV.4.4. Emulsions de ferrofluide

L'émulsificateur Couette peut être utilisé pour produire des émulsions de ferrofluide calibrées. Nous envisageons ici le cas particulier d'une émulsion directe de ferrofluide.

Le ferrofluide utilisé consiste en une dispersion de grains d'oxyde de fer (fraction massique = 80 %) dans de l'octane. La taille des grains est de 7 nm. Ce ferrofluide est dispersé goutte à goutte dans une solution aqueuse constituée de 31 % en masse de Tergitol NP10 (tensioactif non ionique) jusqu'à ce que la fraction massique en ferrofluide soit de 80 %. Le prémélange obtenu est cisailé à l'émulsificateur Couette à un gradient de cisaillement de 14280  $\text{s}^{-1}$

([Gorria et Bosc, 2000]). Nous présentons sur la figure IV.8. un cliché de microscopie électronique à balayage de l'émulsion obtenue à ce gradient de cisaillement. L'émulsion est calibrée. Le diamètre de ses gouttelettes est de 206 nm.



**Figure IV.8.** Cliché de microscopie électronique à balayage d'une émulsion calibrée de ferrofluide. La taille des gouttelettes est de 206 nm. La fraction massique en ferrofluide est de 80 %. D'après [Gorria et Bosc, 2000].

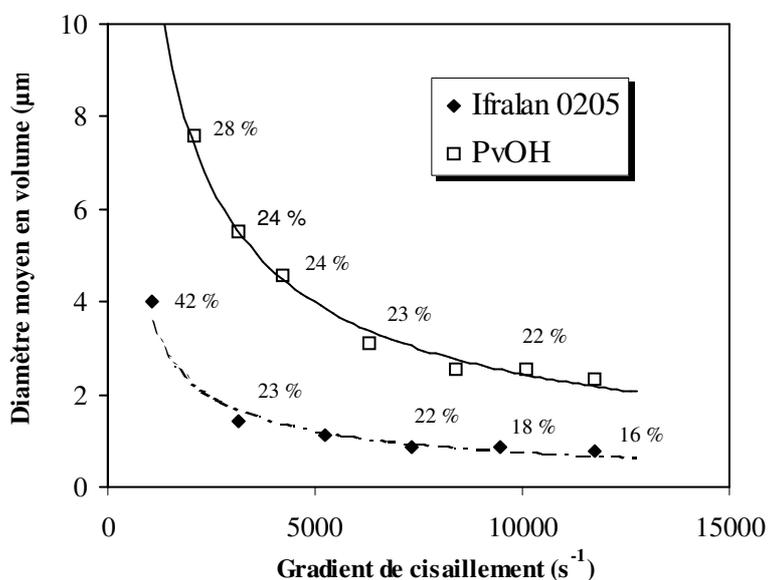
#### IV.4.5. Emulsions stabilisées des polymères adsorbants

Dans les systèmes que nous avons étudiés jusqu'à présent, les tensioactifs utilisés étaient des molécules amphiphiles de bas poids moléculaire (typiquement quelques centaines de g/mol). Dans ce paragraphe, nous comparons la fragmentation d'une émulsion stabilisée par un tensioactif classique à celle d'une émulsion stabilisée par un polymère en utilisant l'émulsificateur Couette.

Le polymère que nous utilisons est un alcool polyvinylique (PvOH) de poids moléculaire  $M_w \sim 15000$  g/mol (cf. annexe 7). Ce polymère est soluble dans l'eau. Nous avons reporté sur la figure IV.9. les profils de fragmentation de deux prémélanges (diamètre moyen des gouttelettes =  $f(\dot{\gamma})$ ). Ces profils ont été déterminés en utilisant l'émulsificateur Couette. Un des prémélanges est stabilisé avec de l'Ifralan 0205 (tensioactif

hydrophile non ionique  $M_w \sim 390$  g/mol) et l'autre avec du PvOH. Nous avons également reporté sur cette figure la valeur des uniformités des distributions de tailles.

La fraction massique en huile des émulsions (huile = huile silicone PDMS 350 mPa.s) est de 75 % et les compositions des phases continues ont été choisies de façon à ce que ces phases aient des caractéristiques rhéologiques identiques (comportement Maxwellien avec le même module élastique au plateau  $G_p \sim 40$  Pa et la même viscosité  $\eta(\dot{\gamma}=0) \sim 100$  mPa.s). Les compositions des émulsions sont données dans le tableau IV.1. Nous avons également reporté dans ce tableau la valeur des tensions interfaciales à l'équilibre d'adsorption. Ces tensions interfaciales ont été mesurées par la méthode de la goutte pesée (*cf.* annexe 3). Il faut noter que la tension interfaciale entre l'huile et la phase continue est environ 3.5 plus grande pour le polymère (17.2 mN/m) que pour le tensioactif (5 mN/m).



**Figure IV.9.** Profils de fragmentation de deux prémélanges.

Un des prémélanges est stabilisé avec un tensioactif classique (Ifralan 0205,  $M_w \sim 390$  g/mol), l'autre avec un polymère adsorbant (alcool polyvinylique PvOH,  $M_w \sim 15000$  g/mol). Les chiffres correspondent aux uniformités des distributions de tailles et les lignes sont des guides pour les yeux.

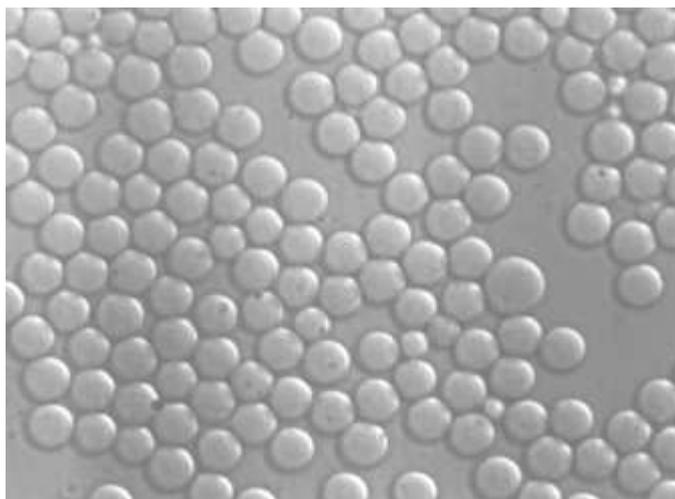
	<b>Prémélange I</b>	<b>Prémélange II</b>
<b>Phase continue</b>	Ifralan 35%	PvOH 14.8%
<b>Phase dispersée</b>	Si 350 mPa.s	Si 350 mPa.s
<b>Fraction massique en phase dispersée</b>	75%	75%
<b>Tension interfaciale</b>	5 mN/m	17.2 mN/m

**Tableau IV.1.** Composition de deux prémélanges ayant des propriétés rhéologiques équivalentes. L'un des prémélanges est stabilisé avec un tensioactif classique (Prémélange I), l'autre avec un polymère (Prémélange II).

Si le gradient de cisaillement imposé est supérieur à  $2500 \text{ s}^{-1}$ , les émulsions stabilisées avec le PvOH sont calibrées puisque leur uniformité est comprise entre 20 et 25 %.

Nous présentons sur la figure IV.10. un cliché de microscopie optique de l'émulsion produite à  $3150 \text{ s}^{-1}$ . Le diamètre moyen des gouttelettes est de  $5.8 \mu\text{m}$  et l'uniformité est de 24 %.

Pour un même gradient de cisaillement, les tailles moyennes obtenues avec le PvOH sont approximativement 3.5 fois plus importantes que celles obtenues avec le tensioactif. La tension interfaciale entre l'huile et la phase continue est également environ 3.5 fois plus élevée pour le PvOH (17.2 mN/m) que pour l'Ifralan 0205 (5 mN/m). Le rapport des tailles moyennes correspond donc approximativement au rapport des tensions interfaciales. Ceci veut dire que pour une même contrainte visqueuse, la condition de rupture  $C_{\text{asat}} (= \tau_{\text{sat}}/2\gamma_{\text{AB}})$  pour l'émulsion stabilisée avec le polymère est la même que celle pour l'émulsion stabilisée avec le tensioactif :  $C_{\text{asat}}$  ne dépend donc pas de la nature chimique de l'agent de surface.



**Figure IV.10.** Cliché de microscopie optique d'une émulsion calibrée stabilisée avec de l'alcool polyvinylique. La taille moyenne des gouttes est de  $5.8 \mu\text{m}$ .

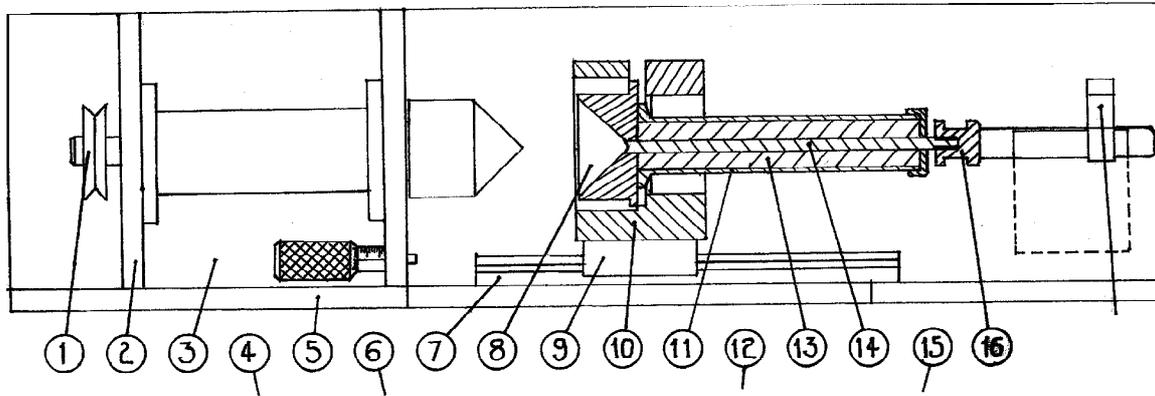
Ainsi, il n'y a pas de différence fondamentale entre la fragmentation d'une émulsion stabilisée par un polymère et celle d'une émulsion stabilisée par un tensioactif : dans les deux cas, le cisaillement contrôlé d'une émulsion polydisperse conduit à une émulsion calibrée si le gradient de cisaillement imposé est suffisamment important.

Nous avons mis en évidence qu'à propriétés rhéologiques équivalentes, la fragmentation d'une émulsion stabilisée par un polymère conduit à des gouttes de taille plus grande (car  $\gamma_{AB}(\text{polymère}) > \gamma_{AB}(\text{tensioactif})$ ).

Nous avons cherché à atteindre des petites tailles. Pour ce faire, nous avons considérablement épaissi la phase continue des émulsions en augmentant la concentration en polymère. Les émulsions résultantes sont alors très dures et ressemblent à des gommés. Pour préparer des émulsions calibrées dans ce cas, nous préparons les prémélanges à chaud ( $T \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) afin de faciliter l'incorporation de la phase dispersée au sein de la phase continue (les solutions de polymères sont thermofluidifiantes). Nous cisailons ensuite les prémélanges obtenus à température ambiante à l'aide d'un dispositif qui permet une introduction plus astucieuse de l'émulsion vers l'entrefer.

Nous présentons sur la figure IV.11. le schéma du dispositif expérimental utilisé dans ce cas. Ce dispositif consiste en un système d'injection et un système de cisaillement. L'injection de la gomme dans l'entrefer se fait par un piston. La pression exercée par le piston est contrôlée par un système pneumatique. La géométrie de cisaillement consiste en deux cônes concentriques et non plus en deux cylindres coaxiaux. L'un des cônes est fixe et l'autre est mobile. Cette géométrie doublement cônica permet à la fois de guider la gomme vers

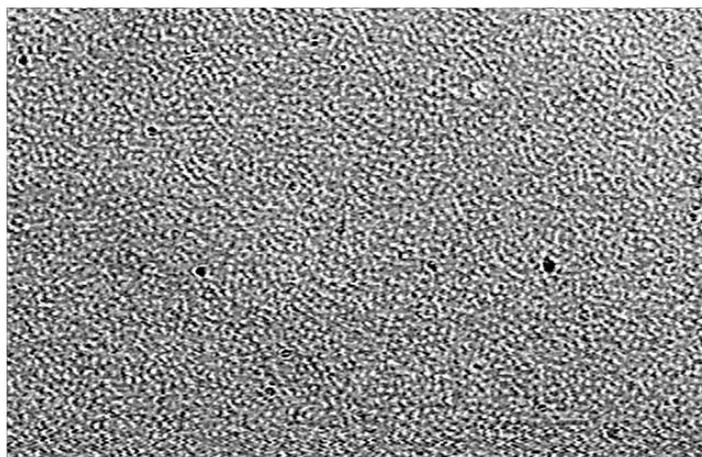
l'entrefer et de lui faire subir un cisaillement progressif ce qui a pour effet de faciliter son extrusion. L'émulsion cisailée est récupérée à l'aide d'une rigole à la sortie du système de cisaillement.



**Figure IV.11.** Schéma d'un dispositif permettant de cisailier des matériaux ressemblant à des gommes. 1 à 10 système de cisaillement, 11 à 16 système d'injection. D'après [Sorin, 2000].

L'avantage de la géométrie cônica est qu'elle facilite l'extrusion de l'émulsion et son inconvénient est qu'elle la soumet à une rampe de cisaillement et non plus à un créneau. De ce fait, la fragmentation n'est sans doute plus quasi instantanée (cf. § II.3.1.). Toutefois, cela n'empêche pas la production d'émulsions calibrées. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure IV.12. un cliché de microscopie optique d'une émulsion calibrée qui a été produite avec cet instrument. L'émulsion considérée consiste en une dispersion d'huile silicone (viscosité  $\sim 1000$  mPa.s) dans une solution aqueuse contenant 20 % d'alcool polyvinylique greffé par des chaînons alkyle (cf. annexe 7). La fraction massique en huile est de 75 %. L'émulsion est calibrée et est centrée sur  $0.3 \mu\text{m}$ .

Comme le cisaillement est imposé progressivement, nous pensons que la fragmentation est intermédiaire entre une fragmentation quasi instantanée et une fragmentation progressive (cf. § II.3.1.). Elle s'effectue en deux étapes : dans une première étape rapide, la taille moyenne et l'uniformité de l'émulsion chutent significativement puis, dans une seconde étape, la fragmentation se poursuit progressivement. Comme les émulsions obtenues sont calibrées, nous en déduisons que le temps de séjour dans l'entrefer est suffisant pour que la première étape ait lieu. Ainsi, le dispositif de la figure IV.11. permet de produire des émulsions calibrées même si les émulsions obtenues ne correspondent pas aux états stationnaires.



**Figure IV.12.** *Cliché de microscopie optique d'une émulsion calibrée de petite taille stabilisée par un polymère. La taille des gouttelettes est de 0.3  $\mu\text{m}$ .*

## **Conclusion du chapitre IV :**

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre que l'émulsificateur Couette est un instrument bien adapté à la production d'émulsions calibrées très variées à condition de se placer dans les conditions de fragmentation quasi instantanée et calibrée qui ont été cernées dans les chapitres précédents. Du fait de son système d'injection, c'est un appareil qui possède déjà les bases d'un prototype qui pourrait fonctionner en continu et qui serait donc utilisable à l'échelle industrielle.

---

## **Conclusion Générale**

---



---

Le travail de cette thèse a consisté à étudier la fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple. Les résultats de ce travail sont les suivants :

Pour des conditions de cisaillement et un prémélange donnés, il existe un état stationnaire et ce, aussi bien lorsque l'émulsion est diluée que lorsqu'elle est concentrée. Cet état stationnaire est indépendant de la distribution de tailles initiale, de l'histoire de l'écoulement (si le rapport des viscosités  $p$  est inférieur à quelques unités) et de l'équation rhéologique d'état de l'émulsion.

Nous avons montré que la taille moyenne de l'état stationnaire  $d_{\text{sat}}$  est inversement proportionnelle à la contrainte visqueuse  $\tau$  et qu'elle dépend peu du rapport des viscosités  $p$  et du gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_p$ . La taille finale des gouttes est donc déterminée par la contrainte visqueuse  $\tau$  appliquée à l'émulsion.

La distribution de tailles de l'état stationnaire est étroite lorsque  $p$  est compris entre approximativement  $10^{-2}$  et 1 et lorsque  $\tau$  et  $\dot{\gamma}_p$  sont élevés.

Lorsque les gouttes d'une émulsion ont des tailles  $d_0$  supérieures à  $d_{\text{sat}}$ , elles se fragmentent.

Si le cisaillement imposé est tel que  $C_{a0} \gg C_{\text{asat}}$ , la fragmentation d'une émulsion calibrée ou d'une émulsion polydisperse s'effectue en une seule étape dans laquelle les gouttes s'allongent en longs filaments de même rayon et cassent, en plusieurs gouttelettes de même taille, par le développement d'instabilités capillaires. L'émulsion résultante est alors calibrée. La fragmentation est très rapide dans ce cas ( $t < 1$  s) et le temps caractéristique de fragmentation est essentiellement déterminé par le temps que mettent les gouttes à se déformer.

Lorsque  $C_{a0}$  est faible ( $C_{\text{asat}} < C_{a0} < 2 C_{\text{asat}}$ ) et l'émulsion calibrée, la fragmentation est lente car il y a compétition entre la déformation et la rétraction des gouttes. Les cinétiques de fragmentation mises en jeu sont du premier ordre.

Lorsque l'émulsion initiale a une large distribution de tailles de telle sorte qu'elle est composée à la fois de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont faibles et de gouttes pour lesquelles les  $C_{a0}$  sont élevés, la fragmentation s'effectue en deux étapes. Dans une première étape rapide, les grosses gouttes de la distribution se fragmentent, ce qui induit une chute brutale de la taille moyenne et de l'uniformité de l'émulsion puis, dans une seconde étape, ce sont les petites gouttes de la distribution qui se fragmentent progressivement. Ce type d'évolution

cinétique peut également être rencontré lorsque l'écoulement est imposé progressivement (et  $p \sim 1$ ).

Enfin, un des résultats importants de ce travail est d'avoir établi que pour fragmenter une assemblée concentrée ou diluée de gouttes, il faut appliquer une contrainte visqueuse environ dix fois plus faible que la pression de Laplace des gouttes. Cette condition de rupture a été établie de façon phénoménologique et l'une des perspectives de ce travail sera certainement de comprendre son origine microscopique. Comme la taille de l'émulsion finale est fixée par la longueur d'onde de l'instabilité capillaire qui se déploie à la surface des gouttes déformées, il reste à comprendre comment cette longueur d'onde est reliée à la contrainte de cisaillement appliquée. Nous pensons qu'il s'agit là d'un challenge à la portée des spécialistes de l'hydrodynamique ...

---

## **Références Bibliographiques**

---



## A

- [Aronson, 1989] Aronson, M.P. *Langmuir* **1989**, 5, 494  
The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions.
- [Aronson et Petko, 1993] Aronson, M.P.; Petko, M.F. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 159, 134  
Highly concentrated water-in-oil emulsions: influence of electrolyte on their properties and stability.
- [Auguste, 1993] Auguste, F. *Thèse de doctorat* de l'Université de Bordeaux I, **1993**, Flexibilité et structure de deux phases lyotropes : phase lamellaire et phase de vésicules.

## B

- [Bancroft, 1913] Bancroft, W.D. *J. Phys. Chem.* **1913**, 17, 501  
The theory of emulsification.
- [Bancroft, 1915] Bancroft, W.D. *J. Phys. Chem.* **1915**, 19, 275
- [Bartok et Mason, 1959] Bartok, W.; Mason, S.G. *J. Colloid Sci.* **1959**, 14, 13  
Particle motions in sheared suspensions. VIII. Singlets and doublets of fluid spheres.
- [Berret et al., 1993] Berret, J.F.; Appell, J.; Porte, G. *Langmuir* **1993**, 9, 2851  
Linear rheology of entangled wormlike micelles.
- [Berret et al., 1994] Berret, J.F.; Roux, D.; Porte, G. *J. Phys. (France) II* **1994**, 4, 1261  
Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear.
- [Bibette, 1991] Bibette, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 147, 474  
Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification.
- [Bibette et Mason, 1996] Bibette, J.; Mason, T.G. French Patent 96 04736, PCT SR97/00690, 1996  
Procédé de préparation d'une émulsion.
- [Bousfield et al., 1986] Bousfield, D.W.; Keunings, R.; Marrucci, G.; Denn, M.M. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1986**, 21, 79  
Nonlinear analysis of the surface tension driven breakup of viscoelastic filaments.

## C

- [Cappelaere et al., 1997] Cappelaere, E.; Berret, J.F.; Decruppe, J.P.; Cressely, R.; Lindner, P. *Phys. Rev. E* **1997**, 56(2), 1869  
Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: evidence of a shear-induced phase transition.
- [Cates, 1987] Cates, M.E. *Macromolecules* **1987**, 20, 2289
- [Cates, 1988] Cates, M.E. *J. Phys.* **1988**, 49, 1593  
Dynamics of living polymers and flexible surfactant micelles: scaling laws for dilution.

- [Cates, 1990] Cates, M.E. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 371  
Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles (and other reversibly breakable polymers).
- [Cerf, 1951] Cerf, R. *J. Chim. Phys.* **1951**, 48, 59  
Recherches théoriques et expérimentales sur l'effet Maxwell des solutions de macromolécules déformables.
- [Chappelear, 1964] Chappelear, D.C. *Polym. Prep.* **1964**, 5, 363  
Interfacial tension between molten polymers.
- [Cohen et Carriere, 1989] Cohen, A.; Carriere, C.J. *Rheol. Acta* **1989**, 28, 223  
Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers.
- [Cox, 1969] Cox, R.G. *J. Fluid. Mech.* **1969**, 37(3), 601  
The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow.

## D

- [De Bruijn, 1989] De Bruijn, R.A. *Ph. D. Thesis* **1989**, Eindhoven University of Technology  
Deformation and breakup of drops in simple shear flows.
- [De Bruijn, 1993] De Bruijn, R.A. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48(2), 277  
Tipstreaming of drops in simple shear flow.

## E

- [Elemans et al., 1990] Elemans, P.H.M.; Janssen, J.M.H.; Meijer, H.E.H. *J. Rheol.* **1990**, 34, 1311  
The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: the breaking thread method.
- [Elemans et al., 1993] Elemans, P.H.M.; Bos, H.L.; Janssen, J.M.H.; Meijer, H.E.H. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 267  
Transient phenomena in dispersive mixing.
- [Elmendorp, 1986] Elmendorp, J.J. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26(6), 418  
A study on polymer blending microrheology.
- [Elmendorp, 1986] Elmendorp, J.J. *Thèse de doctorat*, Technical University of Delft **1986**  
A study on polymer blending microrheology.

## F

- [Fagan, 1988] Fagan, M.E. *Thesis Berkeley* **1988**
- [Flumerfelt, 1972] Flumerfelt, R.W. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11, 312  
Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids.

## G

- [Gorria et Bosc, 2000] Communication personnelle.
- [Goubault, 1999] Communication personnelle.
- [Grace, 1982] Grace, H.P. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, 14, 225  
Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems.

## H

- [Harkins et al., 1919] Harkins, W.D.; Brown, F.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 499
- [Hinch et Acrivos, 1980] Hinch, E.J.; Acrivos, A. *J. Fluid Mech.* **1980**, 98(2),305  
Long slender drops in a simple shear flow.

## J

- [Janssen, 1993] Janssen, J.M.H. *Ph. D. Thesis* **1993**, Eindhoven University of Technology  
Dynamics of liquid-liquid mixing.
- [Janssen et Meijer, 1993] Janssen, J.M.H; Meijer, H.E.H. *J. Rheol.* **1993**, 37 (4), 597  
Droplet breakup mechanismns: stepwise equilibrium versus transient dispersion.
- [Janssen et al., 1994] Janssen, J.M.H.; Boon, A.; Agterof, W.G.M. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1994**, 91, 141  
Droplet break-up in simple shear flow in the presence of emulsifiers.

## K

- [Kabalnov et Wennerström, 1996] Kabalnov, A.; Wennerström, H. *Langmuir* **1996**, 12, 276  
Macroemulsion stability: the oriented wedge theory revisited.
- [Kandori, 1995] Kandori, K. Applications of microporous glass membranes: membrane emulsification in A.G. Gaonkar (Ed.), *Food Processing: Recent Developments*, Elsevier, Amsterdam, **1995**
- [Karam et Bellinger, 1968] Karam, H.J.; Bellinger, J.C. *Ind. Engng Chem. Fundam.* **1968**, 7, 576  
Deformation and breakup of liquid droplets in simple shear flow.
- [Karbstein et Schubert, 1995] Karbstein, H.; Schubert, H. *Chem. Eng. Process* **1995**, 34, 205  
Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macroemulsions.
- [Katoh et al., 1995] Katoh, R.; Asano, Y.; Furuya, A.; Tomita, M. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* **1995**, 42 (8), 548  
Conditions for preparation of o/w food emulsions using a membrane emulsification system.

- [Kern et al., 1992] Kern, F.; Lemaréchal, P.; Candau, S.J.; Cates, M.E. *Langmuir* **1992**, 8, 437  
Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide.
- [Khakhar et Ottino, 1986] Khakhar, D.V.; Ottino, J.M. *J. Fluid Mech.* **1986**, 166, 265  
Deformation and breakup of slender drops in linear flows.
- [Khakhar et Ottino, 1987] Khakhar, D.V.; Ottino, J.M. *Int. J. Multiphase Flow* **1987**, 13(1), 71  
Breakup of liquid threads in linear flows.
- [Khatory, 1993] Khatory, A. *Thèse de doctorat* de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg **1993**, Comportement rhéologique des micelles géantes en relation avec leur structure.
- [Kühn, 1953] Kühn, W. *Kolloid Z.* **1953**, 132, 84  
Spontane Aufteilung von Flüssigkeitszylindern in Klein Kugeln.
- L**
- [Leal et al., 1999] Leal Calderon, F.; Bibette, J.; Gorria, Phi. French Patent n° 9911745, **1999**  
Emulsion double polydisperse, émulsion double monodisperse correspondante et procédé de préparation de l'émulsion monodisperse.
- [Lee et al., 1981] Lee, W-K.; Yu, K-L.; Flumerfelt, W. *Int. J. Multiphase Flow* **1981**, 7, 385  
Instability of stationary and uniformly moving cylindrical fluid bodies-II. Viscoelastic threads and experimental observations.
- [Lequeux, 1996] Lequeux, F. *Curr. Op. Coll. Int. Sci.* **1996**, 1, 341
- [Lucassen et Van den Tempel, 1972] Lucassen, J.; Van den Tempel, M. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1283  
Dynamic measurements of dilational properties of a liquid
- [Lucassen-Reynders, 1996] Lucassen-Reynders, E.H. in '*Encyclopedia of emulsion technology*', ed. P.Becher, Dekker, New York, **1996**, vol.4, 63  
Dynamic interfacial properties in emulsification.
- M**
- [Mason et al., 1996] Mason, T.G.; Bibette, J.; Weitz, D.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 179, 439  
Yielding and flow of monodisperse emulsions.
- [Mason et Bibette, 1996] Mason, T.G.; Bibette, J. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3481  
Emulsification in viscoelastic media.
- [Mason et Bibette, 1997] Mason, T.G.; Bibette, J. *Langmuir* **1997**, 13, 4600  
Shear rupturing of droplets in complex fluids.

- [Mewis et al., 1998] Mewis, J.; Yang, H.; Van Puyvelde, P.; Moldenaers, P.; Walker, L.M. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53(12), 2231  
Small-angle light scattering study of droplet break-up in emulsions and polymer blends.
- [Mighri et al., 1997] Mighri, F.; Ajjji, A.; Carreau, P.J. *J. Rheol.* **1997**, 41(5), 1183  
Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow.
- [Mighri et al., 1998] Mighri, F.; Carreau, P.J.; Ajjji, A. *J. Rheol.* **1998**, 42(6), 1477  
Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow.
- [Mikami et al., 1975] Mikami, T.; Cox, R.G.; Mason, S.G. *Int. J. Multiphase Flow* **1975**, 2, 113  
Breakup of extending liquid threads.
- [Milliken et al., 1993] Milliken, W.J.; Stone, H.A.; Leal, L.G. *Phys. Fluids A* **1993** 5(1), 69  
The effect of surfactant on the transient motion of Newtonian drops.
- O**
- [Otsubo et Prud'homme, 1994a] Otsubo, Y.; Prud'homme, R.K. *Rheol. Acta.* **1994**, 33(4), 303  
Effect of drop size distribution on the flow behavior of oil-in-water emulsions.
- [Otsubo et Prud'homme, 1994b] Otsubo, Y.; Prud'homme, R.K. *Rheol. Acta.* **1994**, 33(1), 29  
Rheology of oil-in-water emulsions.
- P**
- [Palierne, 1990] Palierne, J.F. *Rheol. Acta.* **1990**, 29, 204  
Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension.
- [Palierne et Lequeux, 1991] Palierne, J.F.; Lequeux, F. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1991**, 40, 289  
Sausage instability of a thread in a matrix; linear theory for viscoelastic fluids and interface.
- [Pays, 1999] Communication personnelle.
- [Princen et al., 1967] Princen, H.M.; Zia, I.Y.Z.; Mason, S.G. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, 23, 99  
Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop.
- [Princen et Kiss, 1989] Princen, H.M.; Kiss, A.D. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 128, 176  
Rheology of foams and highly concentrated emulsions. IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions.

**R**

- [Rayleigh, 1878] Rayleigh, L. *Proc. London Math. Soc.* **1878**, 10, 4
- [Rumscheidt et Mason, 1961a] Rumscheidt, F.D.; Mason, S.G. *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 210  
Particle motions in sheared suspensions. XI. Internal circulation in fluid droplets (experimental).
- [Rumscheidt et Mason, 1961b] Rumscheidt, F.D.; Mason, S.G. *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 238  
Particle motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow.
- [Rumscheidt et Mason, 1962] Rumscheidt, F.D.; Mason, S.G. *J. Colloid Sci.* **1962**, 17, 260  
Break-up of stationary liquid threads.
- [Rusu, 1997] Rusu, D. Thèse de doctorat **1997**, Ecole des mines de Paris, Sophia Antipolis  
Etude in-situ, par diffusion de la lumière, de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles pendant un cisaillement

**S**

- [Schmitt, 1994] Schmitt, V. *Thèse de doctorat* de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg **1994**, Contribution à l'étude de la transition isotrope-nématique induite par écoulement.
- [Schmitt et al., 1994] Schmitt, V.; Lequeux, F.; Pousse, A.; Roux, D. *Langmuir* **1994**, 10, 955  
Flow behavior and shear induced transition near an isotropic/nematic transition in equilibrium polymers.
- [Schröder et Schubert, 1999] Schröder, V.; Schubert, H. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 152, 103  
Production of emulsions using microporous ceramic membranes.
- [Sorin, 2000] Communication personnelle
- [Spemley et al., 1993] Spemley, N.A.; Cates, M.E.; McLeish, T.C.B. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 6, 939  
Nonlinear rheology of wormlike micelles.
- [Stone et al., 1986] Stone, H.A.; Bentley, B.J.; Leal, L.G. *J. Fluid Mech.* **1986**, 173, 131  
An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops.

**T**

- [Tavgac, 1972] Tavgac, T. *Ph. D. Thesis (Chemical Engineering)* **1972**  
University of Houston, Texas.
- [Taylor, 1932] Taylor, G.I. *Proc. R. Soc.* **1932**, A138, 41  
The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid.
- [Taylor, 1934] Taylor, G.I. *Proc. R. Soc.* **1934**, A146, 501  
The formation of emulsions in definable fields of flow.
- [Tomotika, 1935] Tomotika, S. *Proc. R. Soc.* **1935**, A150, 322  
On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid.

- [Tomotika, 1936] Tomotika, S. *Proc. R. Soc.* **1936**, A153, 302  
Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate.
- [Torza et al., 1972] Torza, S.; Cox, R.G.; Mason, S.G. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 40, 448  
Particle motions in sheared suspensions. XXVII. Transient and steady deformation and burst of liquid drops.
- [Tsakalos, 1995] Tsakalos, V.T. *Thèse de doctorat* **1995**, Ecole des mines de Paris, Sophia Antipolis, Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple - Relation avec le comportement rhéologique.
- [Tsakalos et al., 1998] Tsakalos, V.T.; Navard, P.; Peuvrel-Disdier, E. *J. Rheol.* **1998**, 42(6), 1403  
Deformation and breakup mechanisms of single drops during shear.
- U
- [Utracki et Shi, 1992] Utracki, L.A.; Shi, Z.H. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32(24), 1824  
Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screwextruder. I: Droplet dispersion and coalescence : a review.
- V
- [Vanoene, 1972] Vanoene, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 40(3), 448  
Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow.
- [Vonnegut, 1942] Vonnegut, B. *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, 13, 6
- W
- [Walstra, 1983] Walstra, P. "Formation of emulsions" In: Becher P. (ed) *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol. I, Dekker, New York



---

# ANNEXES

---



## Annexe 1. Rappels d'hydrodynamique

### **A.1. Transports convectif et diffusif de la quantité de mouvement dans les écoulements et nombre de Reynolds.**

La quantité de mouvement d'un fluide en écoulement peut être transportée à la fois par convection et par diffusion.

Le transport convectif de la quantité de mouvement est dû au déplacement du fluide : chaque élément de fluide transporte avec lui sa quantité de mouvement pendant son déplacement à sa vitesse propre qui est la vitesse locale  $U$  de l'écoulement. Ce transport s'opère dans la direction de l'écoulement.

Si le fluide a une viscosité  $\eta$  non nulle, il existe des forces de frottement entre les différentes couches du fluide qui assurent la propagation (ou la diffusion) de la quantité de mouvement de proche en proche depuis les zones de plus fortes vitesses vers les zones de plus faibles vitesses. Ce transport diffusif de la quantité de mouvement s'effectue dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement.

Selon la vitesse et la géométrie de l'écoulement, les deux mécanismes de transport n'ont pas le même ordre de grandeur. Le nombre de Reynolds  $R_e$  caractérise l'importance relative du transport de quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse. Il est défini comme le rapport entre le flux convectif ( $\rho U^2$ ) et le flux diffusif de quantité de mouvement  $\left(\frac{\eta U}{L}\right)$  :

$$R_e = \frac{\text{flux convectif de quantité de mouvement}}{\text{flux diffusif de quantité de mouvement}} = \frac{\rho U^2}{\frac{\eta U}{L}} = \frac{\rho U L}{\eta}$$

où  $L$  est une longueur caractéristique de l'écoulement, et  $\rho$  est la masse volumique du fluide.

Dans un écoulement à faible nombre de Reynolds, les forces visqueuses et le transport diffusif associé sont dominants. Conformément à l'expression du  $R_e$ , ces écoulements sont observés aux basses vitesses, et/ou dans des systèmes de très petites tailles ou encore pour des fluides très visqueux.

Au contraire, dans les écoulements à grand nombre de Reynolds, le transport de la quantité mouvement par convection est dominant. Ces écoulements sont rencontrés aux fortes vitesses dans des fluides peu visqueux ou dans des systèmes de grande taille.

Pour tous les travaux présentés dans les chapitres I, II, III et IV, les nombres de Reynolds mis en jeu sont faibles et toujours beaucoup plus petits que 1 ( $R_{\text{emax}} \sim 0.1$ ).

## A.2. Equations régissant le mouvement d'un fluide.

De manière générale, pour déterminer le mouvement d'un fluide, il faut écrire :

- l'équation de continuité ou l'équation de conservation de la masse du fluide en écoulement,
- l'équation du mouvement des particules de fluide (= équation de Navier-Stokes), et,
- les conditions aux limites sur la valeur des variables (vitesses et contraintes) à la frontière du domaine limitant le fluide.

Nous considérons ici que le fluide est newtonien et incompressible.

### Equation de continuité ou équation de conservation de la masse d'un fluide en écoulement :

L'équation de conservation de la masse pour un fluide en écoulement s'écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0 \text{ où } \rho \text{ est la masse volumique du fluide.}$$

Pour un fluide incompressible,  $\frac{d\rho}{dt} = 0$  et l'équation de continuité prend alors la forme simple suivante :

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0$$

### L'équation de Navier Stokes du mouvement d'un fluide :

Pour un fluide newtonien et incompressible, l'équation du mouvement des particules de fluide est donnée par la relation suivante :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho ( \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} ) \vec{v} = - \overrightarrow{\operatorname{grad}} p + \rho \vec{f} + \eta \Delta \vec{v}$$

- Le terme  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$  représente l'accélération d'une particule de fluide due à la variation de sa vitesse avec le temps dans un repère eulérien fixe,
- le terme  $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$  correspond à la variation de vitesse associée à l'exploration du champ de vitesse par la particule de fluide au cours de son mouvement,
- le terme  $\rho \vec{f}$  regroupe l'ensemble des forces en volume appliquées au fluide. Pour les forces de pesanteur, on peut écrire que  $\vec{f} = \frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}} p_0$  où  $\overrightarrow{\text{grad}} p_0$  est le gradient de pression hydrostatique,
- le terme  $-\overrightarrow{\text{grad}} p$  représente les forces de pression correspondant aux contraintes normales et,
- le terme  $\eta \Delta \vec{v}$  représente les forces de viscosité dues à la déformation des éléments du fluide.

Lorsque les écoulements considérés sont à faibles nombres de Reynolds (*cf.* § A.1.), la valeur des termes correspondant aux forces d'inertie  $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$  est faible devant celle des termes représentant les forces de frottement visqueux par unité de volume  $\nu \Delta \vec{v}$ .

L'équation précédente devient alors :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}} p + \vec{f} + \nu \Delta \vec{v}$$

Par ailleurs, on se limite généralement aux écoulements pour lesquels les profils de vitesse sont quasi stationnaires. Donc, en combinant ces différentes hypothèses, l'équation de Navier Stokes se réduit à :

$$\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}} p - \vec{f} = \nu \Delta \vec{v}$$

Si la force de pesanteur est l'unique force volumique extérieure à considérer,

$$\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}} (p - p_0) = \nu \Delta \vec{v} \quad \text{soit :}$$

$$\frac{1}{\rho} \overrightarrow{\text{grad}} p' = \nu \Delta \vec{v}$$

C'est cette forme simplifiée de l'équation de Navier Stokes, appelée équation de Stokes, que l'on rencontre généralement dans les travaux théoriques sur la déformation d'une goutte isolée.

Conditions aux limites :

Lorsque l'on étudie la déformation d'une goutte de fluide A dans une matrice de fluide B, on est amené à considérer les conditions aux limites à la surface de séparation entre les deux fluides.

Ces conditions aux limites sont de trois types :

- tout d'abord, les composantes tangentielles et normales des vitesses des deux fluides doivent être égales. Cette condition aux limites traduit l'absence de glissement au niveau de l'interface entre le fluide A et le fluide B,
- par ailleurs, la différence des composantes normales de la contrainte à la surface de la goutte doit être égale à la pression de Laplace de la goutte.
- enfin, les composantes tangentielles de la contrainte doivent être égales. Ceci traduit l'équilibre au niveau de l'interface entre l'action exercée par chaque fluide sur l'autre et la réaction qu'il en reçoit.

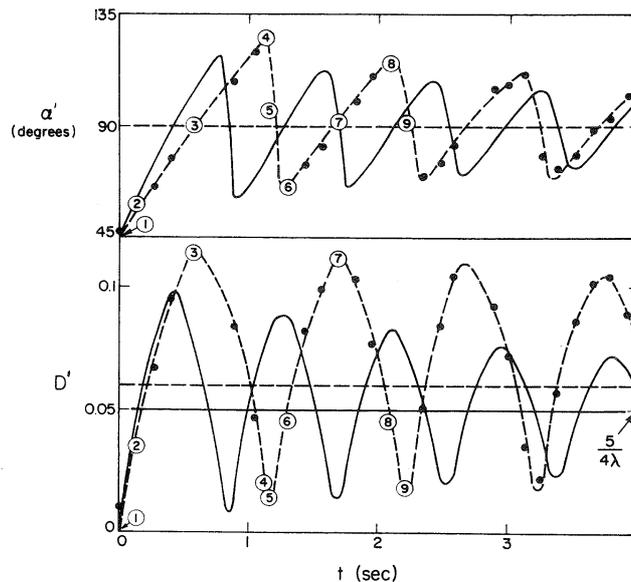
## Annexe 2. Déformation et orientation transitoires d'une goutte isolée

Cox ([Cox, 1969]) a montré que les déformation et orientation transitoires d'une goutte dans un écoulement de cisaillement simple pouvaient être décrites à l'ordre 1 par les relations suivantes :

$$D'(t) = D \left[ 1 - 2e^{-20\dot{\gamma}t/19pCa} \cos(\dot{\gamma}t) + e^{-40\dot{\gamma}t/19pCa} \right]^{0.5}$$

$$\theta'(t) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{19 p \left[ e^{-20\dot{\gamma}t/19pCa} \cos(\dot{\gamma}t) - 1 \right] + 20/C_a e^{-20\dot{\gamma}t/19pCa} \sin(\dot{\gamma}t)}{19 p e^{-20\dot{\gamma}t/19pCa} \sin(\dot{\gamma}t) - 20/C_a \left[ e^{-20\dot{\gamma}t/19pCa} \cos(\dot{\gamma}t) - 1 \right]} \right)$$

Torza et al. ([Torza et al., 1972]) ont confronté les estimations théoriques aux résultats expérimentaux. Ils trouvent que l'accord qualitatif est bon (*cf.* figure A.1.). Cependant, d'un point de vue quantitatif, les valeurs expérimentales de  $D'$ ,  $\alpha'$  ( $= \frac{\pi}{2} - \theta'$ ) et  $T'$  (période des oscillations) sont plus élevées que les valeurs théoriques. Les auteurs attribuent cette différence au fait que les déformations  $D'$  mises en jeu soient relativement importantes alors que la théorie de Cox ne s'applique rigoureusement que lorsque  $D' \rightarrow 0$ .



**Figure A.1.** Déformation et orientation transitoires expérimentales (lignes en pointillés) et théoriques (lignes pleines)  $p = 25$ ,  $\dot{\gamma} = 7.4 \text{ s}^{-1}$ ,  $R_0 = 750 \mu\text{m}$ . D'après [Torza et al., 1972].

### **Annexe 3. Mesure de la tension interfaciale**

Pour mesurer les tensions de surface à l'équilibre, nous avons principalement utilisé la méthode de la goutte pesée. Cette technique consiste à former au bout d'une aiguille une goutte de solution aqueuse dans de l'huile (remarque : dans nos systèmes, les huiles sont généralement moins denses que les solutions aqueuses).

Lorsque l'équilibre est atteint (force capillaire = poids de la goutte), la goutte se détache du bout de l'aiguille. En mesurant la masse de la goutte, il est alors possible d'accéder à la tension de surface  $\gamma$  entre l'huile et la solution aqueuse par la relation suivante :

$$2\pi r f \cdot \gamma = \Delta\rho \frac{m}{\rho} g \quad \text{avec :}$$

$$f = 1.017 - 1.334 \left( \frac{r}{v^{1/3}} \right) + 1.477 \left( \frac{r}{v^{1/3}} \right)^2 - 0.471 \left( \frac{r}{v^{1/3}} \right)^3 \quad \text{pour } \frac{r}{v^{1/3}} < 0.4$$

$$f = 0.9 - 0.71 \left( \frac{r}{v^{1/3}} \right) + 0.4245 \left( \frac{r}{v^{1/3}} \right)^2 \quad \text{pour } \frac{r}{v^{1/3}} > 0.4$$

$$v = \frac{m}{\rho}$$

où :

- $r$  est le rayon de l'aiguille (interne ou externe selon que la goutte mouille l'intérieur ou l'extérieur de l'aiguille),
- $f$  est un facteur correctif prenant en compte la complexité de la forme de la goutte lors de son détachement ([Harkins et al., 1919], [Fagan, 1988]),
- $v$  est le volume de la goutte,  $m$  sa masse et  $\rho$  sa densité.

Lorsque les tensions de surface sont très faibles ( $< 1\text{mN/m}$ ), la méthode ci-dessus n'est plus appropriée. Il est alors préférable d'avoir recours à la technique de la goutte tournante. Le principe est le suivant : une goutte d'un liquide est introduite dans un autre liquide de densité supérieure contenu dans un tube horizontal.

Le tube est mis en rotation autour de son axe à une vitesse angulaire  $\omega$  constante. La goutte s'allonge suivant l'axe de rotation jusqu'à ce que le système atteigne une position d'équilibre géométrique.

Lorsque la longueur de la goutte allongée est très grande (supérieure à quatre fois son diamètre), la tension interfaciale se calcule par la relation suivante ([Vonnegut, 1942]) :

$$\gamma = \frac{1}{4} r^3 \Delta\rho \omega^2$$

- où :
- r est le rayon de la goutte allongée,
  - $\omega$  est la vitesse de rotation,
  - $\Delta\rho$  est la différence de densités.

Le calcul complet décrivant la forme de la goutte et permettant de remonter à la tension interfaciale a été développé par Princen et al. ([Princen et al., 1967]).

## **Annexe 4. Détermination des distributions de tailles des émulsions**

Les distributions de tailles des émulsions sont généralement déterminées à l'aide du granulomètre Malvern qui recueille l'intensité moyenne diffusée par un échantillon dilué dans une large gamme de vecteurs d'onde.

Pour un échantillon polydispense, l'intensité diffusée  $I(q)$  peut s'écrire de la manière suivante :

$$I = \sum_i K_i \phi_i P_i(q)$$

- où :
- $\phi_i$  représente la fraction volumique de la population  $i$ ,
  - $P_i$  est le facteur de forme de la population  $i$ . Il décrit les interférences intraparticulaires : il dépend de la forme, de la taille et de l'orientation des diffuseurs. Dans notre cas, les particules sont sphériques.
  - $K_i \propto \frac{R_i^3}{\lambda_0^4}$  où  $R_i$  est la taille des particules et  $\lambda_0$  la longueur d'onde incidente.

Pour relier le signal  $I(q)$  mesuré à la distribution de tailles en volume, il faut utiliser la théorie de Mie. Cette théorie donne la solution exacte de l'intensité diffusée par une particule sphérique isotrope.

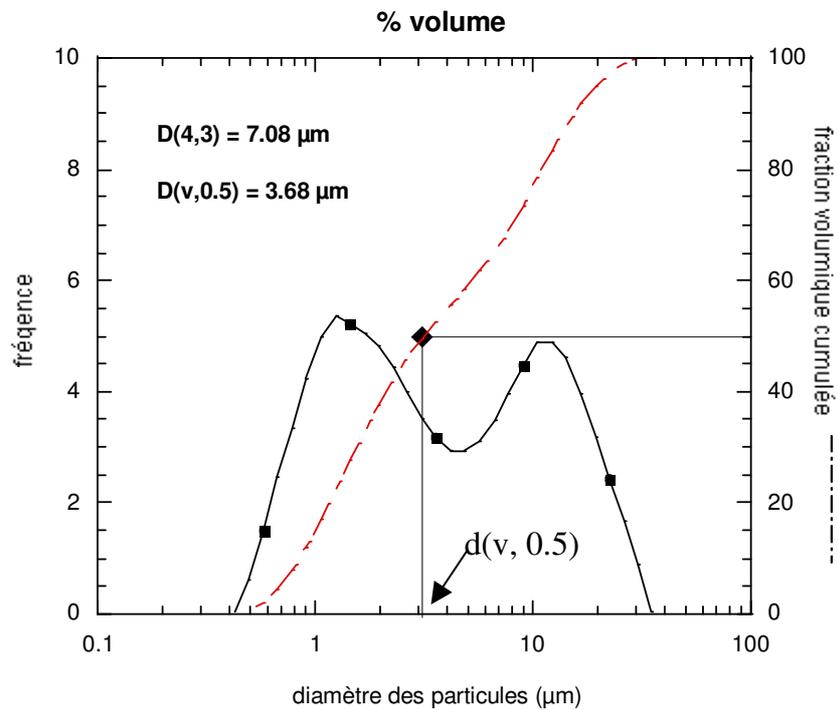
Nous nous intéressons à la taille moyenne de l'émulsion et à sa polydispersité.

Le diamètre moyen en volume de l'émulsion est défini de la façon suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i d_i}{\sum_i V_i} = \frac{\sum_i d_i^4}{\sum_i d_i^3}$$

où  $V_i$  et  $d_i$  sont respectivement le volume et le diamètre des particules de la  $i$ ème population.

La polydispersité de l'émulsion est caractérisée par l'uniformité  $U$  représentant la déviation moyenne au diamètre médian de la distribution. Ce diamètre, noté  $d(v, 0.5)$ , correspond, comme il est schématisé sur la figure A.2., au diamètre pour lequel la fraction volumique cumulée en phase dispersée est égale à 50 %.



**Figure A.2.** Relation entre la distribution de tailles et le diamètre médian  $d(v, 0.5)$ .

L'uniformité  $U$  s'exprime en pourcentage et se calcule par la relation suivante :

$$U = \frac{\sum_i V_i |d(v,0.5) - d_i|}{\sum_i V_i} \frac{1}{d(v,0.5)}$$

Plus  $U$  est élevée, plus l'émulsion est polydisperse. Nous considérons qu'une émulsion est calibrée (c'est-à-dire à largeur de distribution de tailles étroite) lorsque son uniformité est inférieure à 25 %.

## **Annexe 5. Influence de la largeur de l'entrefer**

Nous étudions dans cette annexe l'influence de la largeur de l'entrefer sur les distributions de tailles des émulsions obtenues à l'issue du cisaillement.

Pour cette étude, nous avons utilisé deux géométries à cylindres coaxiaux. L'une de ces géométries a une largeur d'entrefer de 100  $\mu\text{m}$  et l'autre une largeur de 1 mm.

Nous avons considéré deux cas :

- ① le cas où l'émulsion est concentrée ( $\phi \sim 75 \%$ )
- ② le cas où elle est diluée ( $\phi \sim \text{quelques } \%$ )

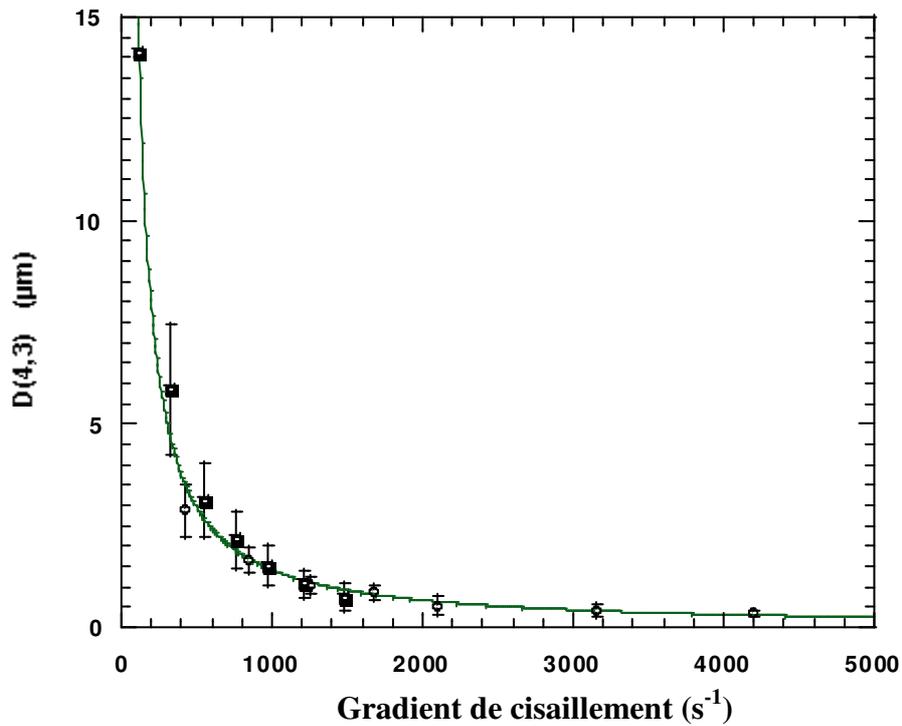
### Emulsion concentrée :

Le système que nous envisageons consiste en une dispersion d'huile silicone PDMS de viscosité 350 mPa.s (fraction massique  $\phi = 75 \%$ ) dans une solution aqueuse constituée de 55 % en masse d'Ifralan 0205. A cette concentration, les molécules de tensioactif forment un biphase  $L_1/L_\alpha$ .

Nous appliquons sur les émulsions des créneaux de cisaillement simple caractérisés par des  $\dot{\gamma}_p$  plus ou moins élevés. La durée des créneaux est approximativement de 10 secondes.

Nous avons reporté sur la figure A.3. l'évolution du diamètre moyen et de la polydispersité des émulsions en fonction du gradient de cisaillement pour les deux largeurs d'entrefer. Les barres représentent la largeur des distributions de tailles.

Cette figure met en évidence que la largeur de l'entrefer a peu d'influence sur la taille moyenne de l'émulsion cisillée : en effet, les tailles moyennes obtenues pour les deux largeurs d'entrefer (100  $\mu\text{m}$  et 1 mm) sont comparables et ce, quel que soit le gradient de cisaillement. En revanche, la largeur de l'entrefer a une influence beaucoup plus marquée sur la largeur des distributions de tailles. Plus la largeur de l'entrefer est importante, plus la distribution de tailles est large. A titre d'exemple, à 1200  $\text{s}^{-1}$ , l'uniformité de l'émulsion est de 27 % pour une largeur d'entrefer de 1 mm alors qu'elle est de 17 % pour une largeur d'entrefer de 100  $\mu\text{m}$  (remarque : les uniformités sont données à  $\pm 2 \%$ ).



**Figure A.3.** Diamètre moyen en volume de l'émulsion en fonction du gradient de cisaillement pour une largeur d'entrefer de 100  $\mu\text{m}$  (ronds) et de 1 mm (carrés). Les barres représentent la largeur des distributions de tailles. La fraction massique en phase dispersée est de 75 %.

Ainsi, pour une émulsion concentrée, lorsque la largeur de l'entrefer augmente, la taille moyenne de l'émulsion reste la même mais sa polydispersité augmente.

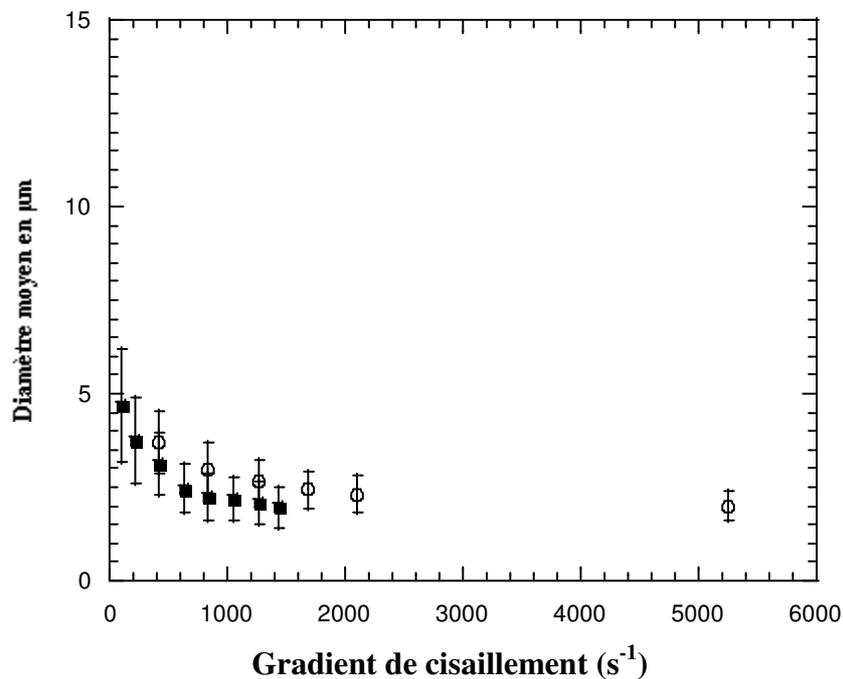
Emulsion diluée :

Nous considérons un système qui consiste en une dispersion d'huile silicone PDMS de viscosité 230 mPa.s ( $\phi \sim 2.5\%$ ) dans une solution aqueuse constituée de 3 % en masse d'Ifralan 0205 et de 3 % en masse d'Alginate HF120L.

Nous procédons de la même façon que précédemment et présentons sur la figure A.4. les résultats obtenus.

Lorsque l'émulsion est diluée, on constate que la largeur de l'entrefer a peu d'influence à la fois sur la taille moyenne des émulsions et la largeur des distributions de tailles. Quel que soit le gradient de cisaillement, les distributions de tailles obtenues pour les deux géométries sont comparables.

On note toutefois un léger effet sur la taille moyenne de l'émulsion cisailée : le diamètre moyen de l'émulsion est sensiblement plus faible lorsque l'entrefer de la géométrie de cisaillement est plus large.



**Figure A.4.**  $D = f(\dot{\gamma})$  pour une largeur d'entrefer de 100 µm (ronds) et de 1 mm (carrés). Les barres représentent la largeur des distributions de tailles. La fraction massique est de 1 %.

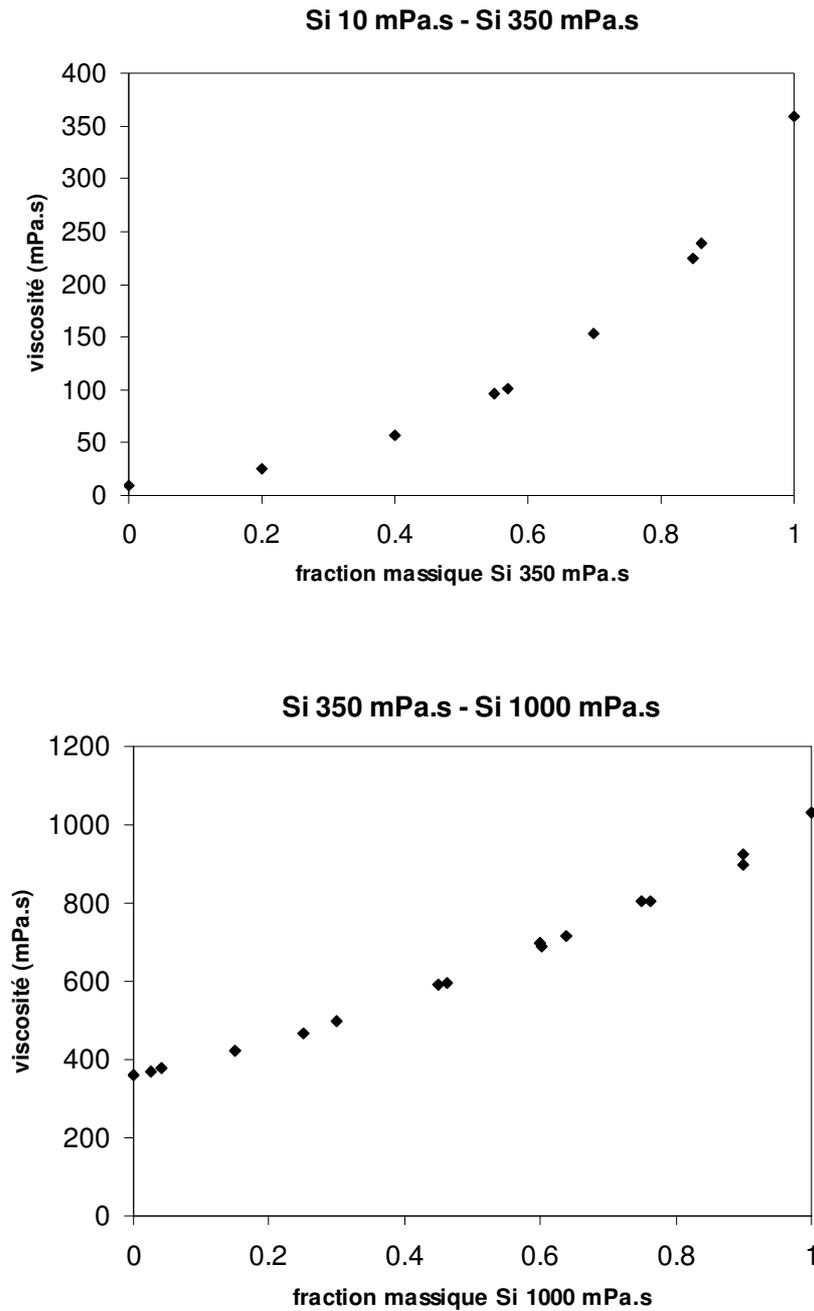
En conclusion, nous pouvons dire que de manière générale la largeur de l'entrefer n'a pas d'influence sur la taille moyenne des émulsions cisillées. En revanche, lorsque l'émulsion est concentrée, nous avons mis en évidence que les émulsions sont plus calibrées lorsque l'entrefer est étroit (100 µm) que lorsqu'il est large (1mm).

## Annexe 6. Viscosités de mélanges d'huiles silicone.

Nous disposons de trois huiles silicone de viscosité 10, 350 et 1000 mPa.s. Nous avons déterminé pour différentes compositions la viscosité des mélanges binaires suivants :

- huile silicone 10 mPa.s / huile silicone 350 mPa.s,
- huile silicone 350 mPa.s / huile silicone 1000 mPa.s.

Nous présentons sur la figure A.5. les abaques obtenus.



**Figure A.5.** Viscosités de mélanges binaires d'huiles silicone de viscosités différentes.

## Annexe 7. Constituants chimiques utilisés.

### Les huiles

Nous avons principalement utilisé des huiles silicone polydiméthylsiloxane de différentes viscosités ( $\eta_A$  : 0.01 à 100 Pa.s) fournies par Fluka Chemika ou Rhodia silicones. Nous avons également utilisé de l'huile d'olive alimentaire (Aceites Ybarra, S.A.).

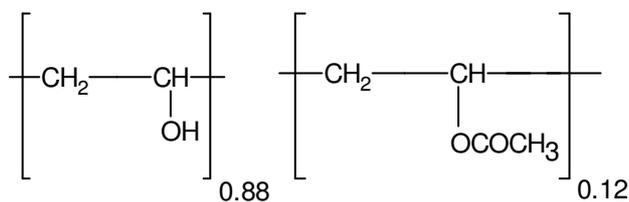
### Les tensioactifs

Le tensioactif non ionique Ifralan 0205 (Ifrachem) est un mélange de polyoxyéthylènes  $C_{10}E_5$  et  $C_{12}E_5$  :  $C_{10}H_{21}-O-(C_2H_4-O)_5-H$  et  $C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4-O)_5-H$ . Ce tensioactif est hydrophile (HLB  $\sim 11.5$ ). Sa masse molaire est environ de 392 g/mol et sa densité à 20 °C est de 0.985 g/cm<sup>3</sup>.

Les autres tensioactifs non ioniques utilisés sont : le Tergitol NP7 (Sigma), le Tergitol NP10 (Sigma) et le Span 80 (Sigma). Les Tergitol NP7 et NP10 sont des tensioactifs hydrophiles. Leurs formules semi-développées sont respectivement  $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(C_2H_4-O)_7-H$  et  $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(C_2H_4-O)_{10}-H$ . Le Span 80 est quant à lui lipophile.

Nous avons aussi utilisé des tensioactifs ioniques tels que le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate :  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) et le CTAB (Cétyl Triméthyl Ammonium Bromide :  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ ).

Enfin, nous avons également utilisé des polymères adsorbants tels que les alcools polyvinyliques (Fluka Chemika) de masse molaire 15000 g/mol ( $DP_n \sim 300$ ). Ces alcools polyvinyliques sont partiellement hydrolysés. Leur formule chimique est la suivante :



Ces polymères sont solubles dans l'eau.

Par une réaction chimique (effectuée avec l'aide de l'équipe d'Etienne Fleury au CRIT Carrières (Rhodia)), nous avons greffé sur ces polymères des chaînons alkyle de type  $C_{12}H_{25}$ . Le taux de greffage est de 1 % (en mole). Ceci signifie qu'il y a en moyenne 1.5 greffon alkyle par chaîne de polymère.

Agent épaississant :

Pour augmenter la viscosité des solutions aqueuses, nous avons quelquefois utilisé de l'Alginate HF120L (Promova). C'est un polysaccharide de masse molaire 54000 g/mol. Il consiste en un enchaînement de D-Mannuronate et de D-Guluronate.

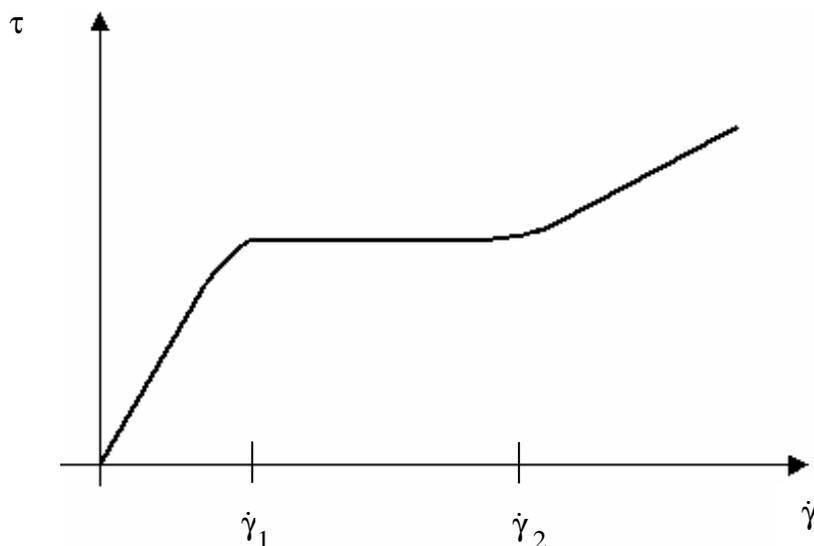
## **Annexe 8. Propriétés rhéologiques des solutions de micelles géantes**

Les micelles géantes sont des objets localement cylindriques, très allongés et flexibles qui résultent de l'auto-association de molécules de tensioactif.

Comme pour les polymères, il existe au delà d'une certaine concentration  $C^*$  en tensioactif, un régime semi dilué dans lequel les micelles sont enchevêtrées.

Les propriétés rhéologiques des solutions de micelles géantes enchevêtrées sont connues et bien comprises (*articles théoriques* : [Cates, 1987 et 1988] ; *articles expérimentaux ou thèse* : [Khatory, 1993], [Kern et al., 1992], [Berret et al., 1993] ; *article de revue* : [Lequeux, 1996]). Nous présentons sur la figure A.6. la courbe d'écoulement générale de ce type de système (*articles expérimentaux ou thèses* : [Khatory, 1993], [Schmitt, 1994], [Berret et al., 1994], [Cappelaere et al., 1997] ; *article théorique* : [Spenley et al., 1993]).

Pour les gradients de cisaillement faibles ( $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$ ) et les gradients de cisaillement élevés ( $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$ ), le comportement rhéologique du matériau est newtonien et l'écoulement est homogène. Pour les gradients de cisaillement intermédiaires ( $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$ ), il y a un plateau en contrainte. Ce plateau est lié au développement d'une instabilité mécanique qui génère un écoulement hétérogène dans l'entrefer. Deux phases coexistent alors sous écoulement : une phase de micelles enchevêtrées caractérisée par une viscosité  $\eta_1$  et un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$ , et, une phase de micelles orientées dans la direction de l'écoulement caractérisée par une viscosité  $\eta_2$  et un gradient de cisaillement  $\dot{\gamma}_2$ .



**Figure A.6.** Courbe d'écoulement d'une solution de micelles géantes enchevêtrées.

$\eta_1, \eta_2, \dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$  sont tels que :

$$\tau = \tau_1 = \tau_2$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement que subit le matériau, donc :

$$\eta_1 \dot{\gamma}_1 = \eta_2 \dot{\gamma}_2$$

$\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2$  et  $\dot{\gamma}$ , le gradient de cisaillement imposé au système, sont reliés par l'équation suivante :

$$\dot{\gamma} = x_1 \dot{\gamma}_1 + (1 - x_1) \dot{\gamma}_2$$

où  $x_1$  représente la proportion relative de la phase de micelles géantes enchevêtrées.

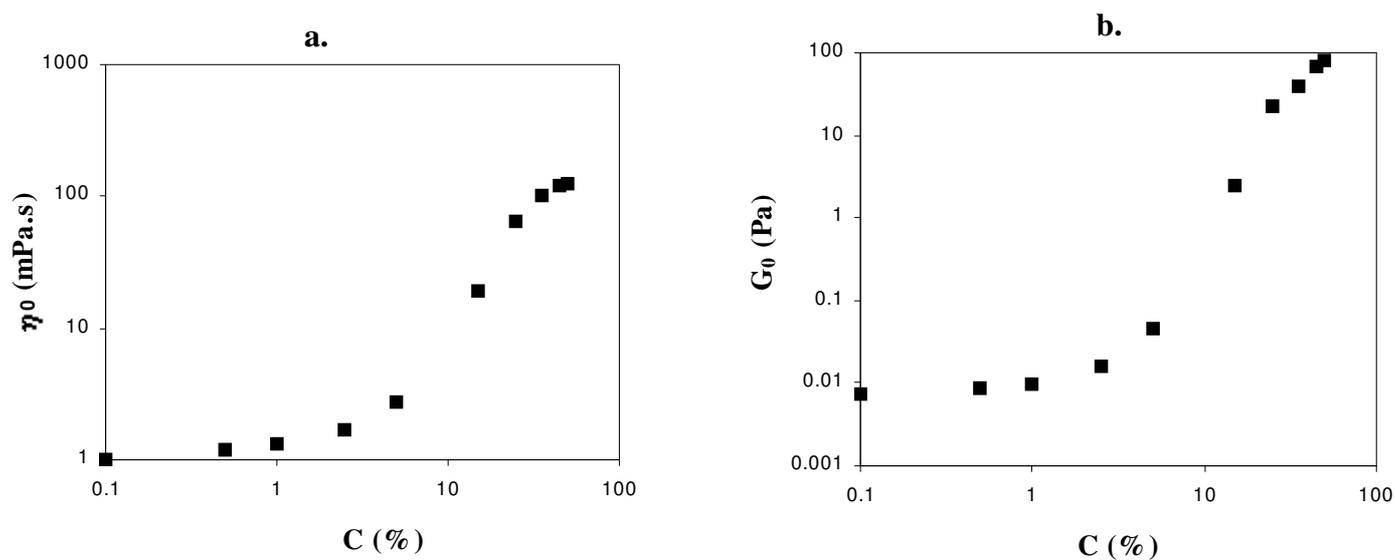
## **Annexe 9. Propriétés rhéologiques des solutions aqueuses d'Ifralan 0205**

Nous avons déterminé les propriétés viscoélastiques des solutions aqueuses d'Ifralan 0205 en fonction de la concentration massique  $C$  en tensioactif.

Ces solutions se comportent comme des fluides de Maxwell (liquides visqueux possédant une élasticité instantanée).

Nous présentons sur la figure A.7. les évolutions de  $G_0$  (module élastique au plateau) et de  $\eta_0$  (viscosité à cisaillement nul) en fonction de la concentration massique  $C$  en tensioactif.

Cette figure montre qu'en faisant varier  $C$ , il est possible de modifier considérablement les propriétés viscoélastiques des solutions.



**Figure A.7.** *Propriétés viscoélastiques des solutions aqueuses d'Ifralan 0205 : (a) viscosité à cisaillement nul et (b) module élastique au plateau en fonction de la concentration massique  $C$  en tensioactif.*

