Réarrangements et auto-organisation induits par une déformation dans une émulsion concentrée

Pierre-Yves Perrin

▶ **To cite this version:**

Pierre-Yves Perrin. Réarrangements et auto-organisation induits par une déformation dans une émulsion concentrée. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066319 . tel-01724115

HAL Id: tel-01724115
https://theses.hal.science/tel-01724115

Submitted on 6 Mar 2018

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

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

École doctorale nº 564 : Physique en Ile-de-France

Doctorat

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité doctorale "Physique"

présentée et soutenue publiquement par

Pierre-Yves PERRIN

le mercredi 13 Décembre 2017

Réarrangements et auto-organisation induits par une déformation dans une émulsion concentrée

Jury

Mme Laurence RAMOS,	Directrice de recherches	Rapporteur
Mme Florence ROUYER,	Maître de conférences	Rapporteur
M. Eric CLEMENT,	Professeur des universités	Examinateur
Mme Laurence TALINI,	Maitre de conférences	Examinateur
Mme Sylvie COHEN-ADDAD,	Professeur des universités	Directeur de thèse
M. Reinhard HOHLER,	Professeur des universités	Directeur de thèse

Université Pierre et Marie Curie

THESE

Résumé

Les émulsions concentrées sont des empilements compacts désordonnés de gouttes d'huile dans de l'eau. A l'instar des suspensions colloïdales ou des mousses, leur comportement rhéologique est celui d'un liquide d'Herschel-Bulkley. A l'échelle microscopique, l'écoulement s'explique par des réarrangements plastiques et localisés des gouttes d'huile. L'objectif de cette thèse est de caractériser et comprendre ces dynamiques microscopiques.En adaptant la technique de Diffusing Wave Spectroscopy (DWS), nous avons mis au point une technique de détection résolue dans le temps et dans l'espace des réarrangements plastiques de gouttes. Nous avons élaboré des émulsions concentrés désordonnées et non Brownienne par émulsification membranaire. Un dispositif osmotique nous permet de contrôler *in situ* la pression de confinement de nos échantillons.Nous avons sondé les réarrangements de gouttes déclenchés en appliquant à nos échantillons des déformations uniaxiales d'amplitudes contrôlées. Nous avons observé la présence de réarrangements plastiques même aux plus petites amplitudes de déformations.

The concentrated emulsions are disordered compact packing of droplets of oil in water. As in the case of colloidal suspensions or foams, their rheological behavior is that of a Herschel-Bulkley liquid. On the microscopic scale, the flow is explained by plastic and localized rearrangements of the oil droplets. The objective of this thesis is to characterize and understand these microscopic dynamics. By adapting the Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) technique, we have developed a time and space resolved detection technique for the plastic rearrangement of droplets . Concentrated, non-Brownian emulsions were developed by membrane emulsification. An osmotic device allows us to monitor *in situ* the confinement pressure of our samples. We have probed the rearrangements of droples triggered by applying to our samples uniaxial deformations of controlled amplitudes. We have observed the presence of plastic rearrangements even at the smallest amplitudes of deformations.

Remerciements

A vous toutes et tous, merci pour ce moment.

Heureusement au cours de cette longue épopée,
observant et veillant sur moi, très patients,
résilients, vous êtes tous restés. Même quand j'ai
très souvent douté de mes travaux et pensé
en trois ans que la tâche était vaine, je pouvais
nerveusement venir tout penaud vous trouver,
silencieux vous parler ou trop bavard me taire
et alors rassuré, retourner aux affaires.

Toutes et tous avez partagé les passions
heureuses et nombreuses que je n'aurais su taire
ou cacher même le temps d'un instant. Et si on
m'applaudit si vivement aujourd'hui, si cet air
apaisé vous réjouit ici, alors fêtez
surtout ceux sur lesquels j'ai pu toujours compter.

Table des matières

Résumé 3

Remerciements 5

Table des matières 7

Liste des figures 11

Liste des tableaux 15

Notations 17

Introduction 25

1 Généralités 29

1.1 Émulsions . . . 31

1.1.1 Structure . . . 31

1.1.2 Pression osmotique . . . 33

1.1.3 Instabilités et évolutions . . . 35

1.1.3.1 Vieillissement . . . 35

1.1.3.2 Dynamique . . . 36

1.2 Rhéologie . . . 37

1.2.1 Comportement des matériaux . . . 37

1.2.1.1 Comportement d'un solide . . . 37

1.2.1.2 Comportement d'un fluide newtonien . . . 38

1.2.1.3 Fluide non newtonien . . . 39

1.2.2 Rhéologie des émulsions . . . 42

1.2.2.1 Lois de comportement d'une émulsion . . . 42

1.2.2.2 Modélisation . . . 44

1.3 Optique . . . 45

1.3.1 Propagation en milieux complexe . . . 45

1.3.1.1 Diffusion de la lumière . . . 45

1.3.1.2 Équation de la diffusion . . . 47

1.3.2 Statistique de l'intensité . . . 48
1.3.2.1 Figure de speckle . . . 48
1.3.2.2 Diffusion dynamique de la lumière . . . 49
1.3.3 Localisation du speckle . . . 52
1.3.4 Optique de Fourier et filtrage spatial . . . 52

2 Élaboration et caractérisation des émulsions 57
2.1 Cahier des charges : Caractéristiques des émulsions . . . 59
2.2 Émulsification par membrane . . . 61
2.2.1 Principe . . . 61
2.2.2 Émulsifieur . . . 62
2.2.3 Protocole de production . . . 64
2.2.3.1 Préparation . . . 64
2.2.3.2 Production . . . 65
2.2.3.3 Nettoyage . . . 66
2.2.4 Fractionnement de l'émulsion . . . 67
2.3 Émulsification par mélange turbulent . . . 68
2.3.1 Matériel et protocole . . . 68
2.3.2 Centrifugation des bulles d'air . . . 69
2.4 Fabrication des échantillons . . . 69
2.4.1 Caractérisation de la taille des gouttes . . . 69
2.4.2 Tailles des gouttes des émulsions . . . 70
2.4.2.1 Émulsions monodisperses . . . 70
2.4.2.2 Émulsions Polydisperses . . . 71
2.5 Caractérisation optique des émulsions . . . 75
2.5.1 Libre parcours moyen de transport de la lumière . . . 75
2.5.2 Banc de transmission diffuse . . . 76
2.5.3 Résultats . . . 79

3 Méthode de détection de l'activité dynamique locale dans une émulsion 83
3.1 Introduction . . . 85
3.2 Cellule de déformation uniaxiale . . . 86
3.2.1 Conception de la cellule . . . 86
3.2.2 Parallélisme des vitres . . . 91
3.2.3 Contrôle du glissement : traitement hydrophile de la surface des vitres 92
3.3 Contrôle de la fraction volumique . . . 95
3.4 Contrôle de la pression osmotique . . . 97
3.4.1 Caractéristiques du pressostat . . . 97
3.4.2 Imposer la pression osmotique . . . 98

3.5 Banc de mesure optique . . . 100
3.5.1 Montage optique . . . 102
3.5.1.1 Bloc d'éclairage . . . 102
3.5.1.2 Bloc de déformation . . . 103
3.5.1.3 Bloc de mesure . . . 104
3.5.2 Détection de la lumière transmise à travers l'émulsion . . . 107
3.5.3 Enregistrement des images . . . 110
3.6 Mesures des fonctions d'autocorrélation . . . 111
3.6.1 Fonction d'autocorrélation temporelle moyenne $\mathbf{F}(t,\Delta t)$ . . . 112
3.6.2 Fonction d'autocorrélation temporelle résolue dans l'espace $\tilde{\mathbf{F}}(t,\Delta t,\mathbf{X})$ 113
3.7 Résolution spatiale des cartes d'activité dynamique . . . 116
3.7.1 Dispositif expérimental . . . 116
3.7.2 Résultats expérimentaux . . . 118
3.7.3 Discussion . . . 119
3.8 Mise en place d'un échantillon . . . 119

4 Expériences et modélisations **123**
4.1 Dynamique à l'échelle locale dans une émulsion . . . 125
4.1.1 Expériences et simulations . . . 125
4.1.2 Modèles mésoscopiques . . . 132
4.2 Expériences . . . 134
4.2.1 Rappel des caractéristiques des échantillons . . . 134
4.2.2 Déformation élastique ou plastique à l'échelle locale . . . 136
4.2.3 Cycles de déformation . . . 140
4.2.4 Mesures de la figure de speckles . . . 141
4.2.5 Changements de structure de cycle en cycle. . . . 142
4.2.6 Effacement de l'histoire des contraintes par des précycles de préparation . . . 146
4.2.7 Durée des réarrangements locaux . . . 147
4.2.8 Discussion des résultats expérimentaux . . . 149
4.3 Modélisation des expériences . . . 151
4.3.1 Modèle de Hébraud et Lequeux . . . 152
4.3.2 Effet des précycles de déformation . . . 152
4.3.3 Réponse transitoire . . . 155
4.3.4 Conclusion et perspectives . . . 158

Conclusions et perspectives **161**

Liste des figures

1.1 Différentes échelles d'observation d'une émulsion . . . 31
1.2 Empilement dans une émulsion concentrée . . . 32
1.3 Pression osmotique . . . 33
1.4 Profil de la fraction volumique dans un champ de gravité . . . 35
1.5 Déformation d'un solide . . . 37
1.6 Profil de vitesse dans un Couette plan . . . 39
1.7 Rhéogramme d'un fluide rhéofluidifiant . . . 41
1.8 Diagramme de phase d'une émulsion . . . 41
1.9 Fluide de Bingham et loi de Herschel-Bulkley . . . 42
1.10 Observation d'une émulsion . . . 46
1.11 Libres parcours moyens de diffusion et de transport . . . 47
1.12 Figure de speckle . . . 48
1.13 Diffusion de la lumière à travers un échantillon . . . 50
1.14 Speckle subjectif . . . 53
1.15 Décomposition d'une image en somme harmonique . . . 54
1.16 Décomposition d'un front d'onde en une somme d'onde plane . . . 55
1.17 Filtrage spatial . . . 55

2.1 Profil de fraction volumique sur la hauteur d'une lame d'émulsion . . . 61
2.2 Schéma de principe de l'émulsification par membrane . . . 62
2.3 Schéma de l'émulsifieur MN-20 . . . 63
2.4 Mise en place de la membrane . . . 65
2.5 Principe de l'émulsification par mélange turbulent . . . 69
2.6 Émulsion monodisperse fabriquée par émulsification membranaire . . . 70
2.7 Émulsion polydisperse fabriquée par mélange turbulent . . . 71
2.8 Distribution des diamètres de gouttes pour les émulsions monodisperses . . . 72
2.9 Distribution des diamètres de gouttes pour les émulsions polydisperses . . . 74
2.10 Intensité spécifique . . . 76
2.11 Schéma de principe du banc de « Diffuse Transmission Spectroscopy » . . . 77
2.12 Schéma de la cellule de transmission diffuse . . . 78

2.13 Évolution de z_e avec la fraction volumique Φ 80
2.14 Émulsions polydisperses : distribution angulaire d'intensité spécifique et libre parcours moyen de transport 81
2.15 Émulsions monodisperses : distribution angulaire d'intensité spécifique . . . 82

3.1 Schéma de principe du montage expérimental 85
3.2 Schéma de principe de la cellule de déformation uniaxiale 87
3.3 Vue de dessus de la potence et du plateau tilt 88
3.4 Photographie de la pince 89
3.5 Arche 90
3.6 Fusible 90
3.7 Fusible, arche et piston montés 91
3.8 Interférence de coin d'air 92
3.10 Champ de déplacement des gouttes 94
3.11 Déformation radiale mesurée en fonction du taux de déformation 95
3.12 Intensité transmise à travers une émulsion polydisperse, au cours du temps . 96
3.13 Schéma de principe du pressostat 98
3.14 Éléments du pressostat 98
3.15 Schéma de principe du Banc de mesure optique 101
3.16 Bloc d'éclairage 102
3.17 Éclairage large cohérent 103
3.18 Support du miroir 104
3.19 Schéma optique du bloc de mesure 104
3.20 Bloc de mesure optique 106
3.21 Zone observée 108
3.22 Effet de l'échantillonnage sur la figure de speckle 109
3.23 Distribution χ^2 de l'intensité de la figure de speckle 109
3.24 Effet du diaphragme sur la figure de speckle 110
3.25 Effet du nombre de speckles N sur la mesure de la fonction d'autocorrélation 113
3.26 Calcul de la carte d'activité dynamique $\tilde{\mathrm{F}}(t, t+\Delta t, \mathbf{X})$ 115
3.27 Influence de σ_g sur la carte d'activité dynamique 115
3.28 Profils de corrélation pour différents écarts-types σ_g de la fonction gaussienne de floutage 116
3.29 Schéma du montage expérimental pour la mesure de la résolution spatiale . 117
3.30 Profil radial d'intensité diffusée par une émulsion monodisperse 118
3.31 Évolution de $\mathrm{F}(t_w, \Delta t)$ après une marche de pression osmotique $\Pi = 78$ Pa . 121

4.1 Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement 126

4.2 Variation du seuil d'écoulement d'une émulsion en fonction de la fraction volumique de phase dispersée . . . 127
4.3 Densité de probabilité du déplacement des gouttes pendant un cycle . . . 129
4.4 Fraction volumique réarrangée au cours d'un cycle de déformation . . . 130
4.5 Écoulement local dans un canal microfluidique . . . 131
4.6 Distribution des contraintes mésoscopiques prédite par le modèle de Hébraud et Lequeux, en présence d'un cisaillement à taux constant . . . 134
4.7 Intensité moyenne transmise par nos échantillons au cours du temps . . . 135
4.8 Carte d'activité dynamique $\tilde{F}(t,\tau_{acq},\mathbf{X})$ pendant une rampe de déformation 137
4.9 Autocorrélation moyenne $F(0,\Delta t)$ pendant une rampe de déformation . . . 138
4.10 Déformation locale mesurée en fonction de la déformation macroscopique imposée . . . 139
4.11 Profils expérimentaux des cycles de déformation périodique . . . 141
4.12 Cartes d'activité dynamique d'une émulsion soumise à un profil de déformation . . . 143
4.13 Relaxation de l'autocorrélation $F(t,T)$ pour différentes amplitudes de la déformation périodique . . . 144
4.14 Mesures d'autocorrélation $F(t,T=1.3s)$ des expériences . . . 145
4.15 corrélation moyenne du régime stationnaire $F_\infty(\varepsilon_C/\varepsilon_y)$ et temps caractéristique $\tau_F(\varepsilon_C/\varepsilon_y)$ . . . 146
4.16 Influence du nombre de précycles sur F_∞ et τ_F . . . 147
4.17 Durée des réarrangements locaux . . . 148
4.18 Distributions initiales de la contrainte pour le modèle de Hébraud et Lequeux153
4.19 Cycle de déformation modélisé . . . 153
4.20 Évolution temporelle de la distribution des contraintes calculée avec le modèle de Hébraud et Lequeux . . . 153
4.21 Distribution des contraintes modélisée après 50 cycles avec $\alpha_{HL}=0$ . . . 155
4.22 Distribution des contraintes modélisée après 50 cycles avec $\alpha_{HL}=1$ . . . 155
4.23 Distribution des contraintes modélisée après 50 cycles avec $\alpha_{HL}=1$ pour différente amplitude de déformation . . . 156
4.24 Fraction des zones mésoscopiques modélisées dont la contrainte locale est supérieure à σ_y pour un échantillon au repos après les précisaillements . . . 157
4.25 Fraction des zones mésoscopiques modélisées dont la contrainte locale est supérieure à σ_y pendant des cycles de déformation périodique . . . 159

Liste des tableaux

2.1 Caractéristiques des émulsions monodisperses 71
2.2 Caractéristiques des émulsions monodisperses après vieillissement 73
2.3 Caractéristiques des émulsions polydisperses 73

Notations

c	célérité de la lumière	$\mathrm{m.s^{-1}}$
d	diamètre moyen des gouttes	m
d_{32}	diamètre de Sauter de l'émulsion	m
d_b	diamètre d'une bulle	m
d_p	diamètre des pores de la membrane	m
f	distance focale	m
f_e	fraction surfacique d'eau	$\mathrm{m^2}$
f_h	fraction surfacique d'huile	$\mathrm{m^2}$
g	accélération de la pesanteur	$\mathrm{m.s^{-2}}$
g_c	accélération de centrifugation	$\mathrm{m.s^{-2}}$
g_a	coefficient d'anisotropie	1
g_o	grandissement	1
g_1	corrélation du champ électrique	1
g_2	corrélation de l'intensité	1
h	épaisseur verticale de l'échantillon	m
δh	variation de l'épaisseur verticale de l'échantillon	m
h_0	épaisseur standard de l'échantillon lors de nos expériences	m
h_f	hauteur du fritté	m
h_{frac}	hauteur de crémage	m
h_R	position verticale du réservoir	m
h_P	position verticale de la platine de translation	m
i	interfrange	m
k	perméabilité de l'émulsion	$\mathrm{m^2}$
k	nombre d'onde	$\mathrm{m^{-1}}$
$\vec{\mathbf{k}}$	vecteur d'onde	$\mathrm{m^{-1}}$
k_B	constante de Boltzmann	$\mathrm{J.K^{-1}}$
k_r	constante de raideur des ressorts	$\mathrm{N.m^{-1}}$

k_f	constante de raideur du fusible	$\mathrm{N.m^{-1}}$
l_0	longueur des ressorts au repos	m
l_f	longueur du fusible au repos	m
l_{fc}	longueur du fusible en fin de course	m
l_c	longueur capillaire	m
ℓ_a	longueur d'absorption de l'échantillon	m
ℓ_{ae}	longueur d'absorption lumineuse de l'eau	m
ℓ_{ah}	longueur d'absorption lumineuse de l'huile	m
ℓ_d	libre parcours moyen de diffusion	m
ℓ^*	libre parcours moyen de transport	m
n	chemin optique	1
n_a	indice optique de l'air	1
n_e	indice optique de l'eau	1
n_h	indice optique de l'huile	1
n_v	indice optique du verre	1
p	fonction de phase	1
p_c	période spatiale minimale	m
$\vec{\mathbf{q}}$	variation du vecteur d'onde lors d'une diffusion	$\mathrm{m^{-1}}$
$\vec{\mathbf{r}}$	position	m
r	distance au centre de l'échantillon	m
r	rayon moyen des gouttes	m
r_{32}	rayon de Sauter de l'émulsion	m
s	longueur du chemin optique n	m
t	temps	s
Δt	écart de temps	s
t_{acq}	temps d'acquisition	s
t_c	temps de relaxation du matériau	s
t_p	temps de sollicitation de l'expérience	s
t_w	temps d'attente à l'installation de l'échantillon	s
t_{frac}	durée de crémage	s
$\vec{\mathbf{u}}$	direction de l'onde diffusée	1
$\vec{\mathbf{u_i}}$	direction de l'onde incidente	1
v_z	vitesse verticale de la vitre supérieure	$\mathrm{m.s^{-1}}$
v_p	vitesse horizontale de la paroi supérieure du Couette	$\mathrm{m.s^{-1}}$

v_s	discontinuité de vitesse à la parois supérieure	$m.s^{-1}$
v_i	discontinuité de vitesse à la parois inférieure	$m.s^{-1}$
v_{lim}	vitesse limite des gouttes lors du crémage	$m.s^{-1}$
w	diamètre de faisceau	m
w_0	waist du faisceau laser	m
z_e	paramètre d'extrapolation	1

A	amplitude du champ électrique	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$
A_n	amplitude du champ électrique issue du chemin optique n	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$
A_C	amplitude de déformation des cycles modélisés	1
A_{PC}	amplitude de déformation des précycles modélisés	1
$\mathcal{C}_I$	moment d'intensité d'ordre 1	1
$\mathcal{C}_{II}$	moment d'intensité d'ordre 2	1
C_s	concentration en tensioactifs de la phase continue	$mol.L^{-1}$
CMC	concentration micellaire critique	$mol.L^{-1}$
C_{int}	concentration minimale pour saturer les interfaces	$mol.L^{-1}$
$\mathcal{D}$	coefficient de diffusion photonique	$m^2.s^{-1}$
$\mathcal{D}_B$	coefficient de diffusion du mouvement Brownien	$m^2.s^{-1}$
$\mathcal{D}_{HL}$	coefficient de diffusion de la contrainte	$Pa^2.s^{-1}$
$\mathcal{D}_\Phi$	coefficient de diffusion de l'eau dans l'émulsion	$m^2.s^{-1}$
De	nombre de Déborah	1
D_c	diamètre de la cellule de transmission diffuse	m
D_f	diamètre du fritté	m
D_i	diamètre intérieur du fritté	m
D_L	diamètre de lentille	m
D_p	diamètre de pinhole	m
D_r	diamètre de la tâche de diffusion	m
D_R	diamètre du réservoir	m
D_Φ	diamètre de diaphragme	m
E	champ électrique	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$
$E_{\vec{\mathbf{r}}}$	champ électrique à la position $\vec{\mathbf{r}}$	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$
E_p	onde plane	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$
E_s	onde sphérique	$kg.m.s^{-3}.A^{-1}$

$\tilde{\mathrm{E}}$	amplitude de la transformée de Fourier 2D de E	$\mathrm{kg.m^3.s^{-3}.A^{-1}}$
$\mathrm{E_v}$	énergie radiative	J
E	module d'Young	Pa
F	fonction d'autocorrélation temporelle moyenne	1
$\mathrm{F_R}$	fonction d'autocorrélation temporelle moyenne sur une zone R	1
$\tilde{\mathrm{F}}$	fonction d'autocorrélation temporelle résolue dans l'espace	1
$\mathrm{F_\varepsilon}$	fonction d'autocorrélation résolue en déformation	1
F_i	puissance lumineuse incidente	W
F_t	puissance lumineuse transmise	W
F_p	puissance lumineuse reçue par une photodiode	W
F_r	fraction des zones mésoscopiques où $\lvert\sigma_i\rvert > \sigma_y$	1
$\mathcal{F}$	fluidité, inverse de la viscosité	$\mathrm{s.Pa^{-1}}$
F	force	N
G	module de Lamé	Pa
G′	module élastique	Pa
G″	module de perte	Pa
H	différence de hauteur entre l'échantillon et le réservoir	m
ΔH	variation de H	m
I	intensité lumineuse	$\mathrm{W.m^{-2}}$ ou NG
$\mathrm{I_S}$	intensité spécifique	$\mathrm{W.m^{-2}.Hz^{-1}.sr^{-1}}$
K	paramètre d'ordre dans les émulsions	1
L	épaisseur d'échantillon	m
Ł	distance à l'axe de centrifugation	m
M	nombre de grains de speckle par pixel	1
$\mathrm{M_S}$	masse molaire du surfactant	$\mathrm{kg.m^{-3}}$
O	densité optique	1
P	distribution ou probabilité	1
$\mathrm{P_M}$	distribution χ^2	1
P_{em}	pression minimale d'émulsification	Pa
Q	débit de phase continue à travers l'émulsion	$\mathrm{m^3.s^{-1}}$
R	probabilité de réflexion émulsion/verre/air	1
$\mathrm{R_n}$	moment de réflexion	1
R_e	probabilité de réflexion eau/verre/air	1
R_h	probabilité de réflexion huile/verre/air	1

R_{reglet}	réglage grossier du bloc de mesure	m
$R_{vernier}$	réglage fin du bloc de mesure	m
S	surface totale des gouttes dans l'émulsion	m^2
T	période de la déformation cyclique	s
T_c	transmittance de la cellule	1
T_e	transmittance de l'échantillon	1
T	Température de l'échantillon	K
U	Densité d'énergie	$J.m^{-3}$
U_p	tension aux bornes d'une photodiode	V
V	volume	m^3
V_e	volume de la phase continue (eau)	m^3
V_h	volume de la phase dispersée (huile)	m^3
$\mathbf{X}$	position sur le capteur CCD	m ou pixel

α	angle entre les vitres de la cellule de déformation	rad
α_D	coefficient de perméabilité des mousses	1
α_{HL}	paramètre de couplage du modèle Hébraud et Leuqeux	1
γ	cisaillement	1
γ_0	amplitude de cisaillement	1
γ_y	seuil d'écoulement en cisaillement	1
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement	1
γ_s	tension de surface	$N.m^{-1}$
ε	déformation longitudinale	1
ε_y	seuil d'écoulement en déformation longitudinale	1
ε_C	amplitude de déformation des cycles expérimentaux	1
ε_{PC}	amplitude de déformation des précycles expérimentaux	1
ε_{zz}	déformation longitudinale	1
ε_{rr}	déformation radiale	1
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	tenseur des déformaions	1
$\dot{\varepsilon}$	taux de déformation longitudinale	s^{-1}
η	viscosité dynamique	Pa.s
η_{eff}	viscosité dynamique effective	Pa.s
η_e	viscosité dynamique de l'eau	Pa.s

η_h	viscosité dynamique de l'huile	Pa.s
θ	angle	rad
θ_m	angle maximal	rad
λ	longueur d'onde optique	m
μ_0	perméabilité de l'air	kg.m.s^{-2}.A^{-2}
μ_2	polydispersité de l'émulsion	1
μ	cos(θ)	1
μ_i^e	cos(θ) incident à l'interface eau/verre/air	1
μ_i^h	cos(θ) incident à l'interface huile/verre/air	1
ν	fréquence	Hz
ν_{Hann}	fréquence de coupure du filtre de Hann	Hz
ν_c	fréquence de coupure spatiale	m^{-1}
ν_x	fréquence spatiale selon la direction $\vec{x}$	m^{-1}
ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
ρ_e	masse volumique de l'eau	kg.m^{-3}
ρ_h	masse volumique de l'huile	kg.m^{-3}
$\delta\rho$	différence de masse volumique entre les deux phases de l'émulsion	kg.m^{-3}
$\Delta\rho$	différence de masse volumique entre l'émulsion et l'air	kg.m^{-3}
σ_d	section efficace de diffusion	m^2
σ_F	écart type de la fonction d'autocorrélation F	1
σ_g	écart type de la gaussienne de floutage	pixel
σ	contrainte de déformation	Pa
σ_i	contrainte de déformation de la zone i	Pa
σ_y	contrainte seuil d'écoulement en déformation	Pa
τ	contrainte de cisaillement	Pa
τ_0	amplitude de la contrainte de cisaillement	Pa
τ_y	contrainte seuil d'écoulement en cisaillement	Pa
τ_{acq}	taux d'acquisition	s
ϕ	phase du champ électrique	1
ϕ_n	phase du champ électrique issue du chemin optique n	1
$\Delta\phi$	déphasage moyen entre deux diffusions	1
ω	pulsation	Hz
ω_c	vitesse de centrifugation	tours.min^{-1}

Γ	fonction gamma	1
Γ_0	concentration surfacique en tensioactifs d'une interface saturée	mol.m^{-2}
Π	pression osmotique de l'émulsion	Pa
Σ	surface de l'échantillon	m^{-2}
Φ	fraction volumique d'huile	1
Φ_c	fraction volumique d'huile critique pour une émulsion désordonnée	1
Φ_c^*	fraction volumique d'huile critique pour une émulsion ordonnée	1
Φ_e	fraction volumique d'eau	1
Ω	angle solide dans la direction d'angle θ	sr

Introduction

Les émulsions sont des fluides complexes qui nous sont familiers. En effet, elles sont mises en œuvre dans des applications dans des domaines aussi variés que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pharmacie, l'extraction du pétrole ou encore les revêtements de surface, pour ne citer que quelques exemples [1]. Elles sont constituées d'une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans un autre liquide non miscible au premier, stabilisée cinétiquement par des tensioactifs qui s'adsorbent aux interfaces liquide-gaz. La structure des émulsions peut évoluer sous les effets de : i) la gravité qui entraine le crémage ou la sédimentation des gouttes selon leur différence de densité avec la phase continue, ii) la coalescence due à la rupture des films entre les gouttes, iii) le mûrissement dû à la solubilité du liquide des gouttes dans la phase continue. De manière remarquable, on peut, par le choix des constituants (liquides, tensioactifs) et de leur concentration, rendre ces effets négligeables sur des échelles de temps très longues devant les temps caractéristiques de mise en œuvre de ces systèmes lors des applications ou d'expériences. On peut aussi ajuster la composition physico-chimique des émulsions pour rendre répulsive ou attractive les interactions entre les gouttelettes. Les émulsions sont souvent recherchées pour leurs propriétés mécaniques originales qui dépendent en premier lieu de la fraction volumique Φ occupée par les gouttes [2]. Au-delà d'une valeur critique $\Phi > \Phi_c$, les gouttes forment un empilement compact dans lequel elles sont déformées. De sphérique à Φ_c, elles sont d'autant plus facettées que Φ croît. A travers ces facettes de contact, l'empilement peut résister à une contrainte tangentielle comme un solide. La pression « osmotique » Π qu'il faut exercer pour confiner les gouttes dans l'empilement est directement reliée à Φ. Tant que la charge mécanique appliquée à l'émulsion est faible, les gouttes se déforment sans subir de changement de structure, puis reprennent leur forme initiale quand la charge cesse. C'est le domaine de la réponse (visco-)élastique linéaire à toute petite déformation, puis non linéaire à grande déformation. Quand la charge appliquée est supérieure à un seuil (de contrainte ou de déformation), elle induit des changements topologiques de structure à l'origine d'un comportement plastique. Enfin quand le taux de déformation est suffisamment grand, l'émulsion s'écoule comme un liquide visqueux rhéofluidifiant [3]. Si la transition de blocage entre les comportements mécaniques « liquide » et « solide » s'observe aisément à l'échelle macroscopique, les processus et leur dynamique qui

l'accompagnent à l'échelle locale des gouttes, pose encore de nombreuses questions fondamentales.

Les émulsions concentrées, comme les mousses aqueuses, les suspensions concentrées colloïdales de particules molles (sphères dures avec une couche de polymère greffé ou microbilles de gel par exemple) sont des milieux mous vitreux. Ils ont en commun d'être des empilements désordonnés de particules sans friction statique, dont la dynamique rappelle celle des solides amorphes proches de leur température de transition vitreuse [4]. Ils présentent des relaxations viscoélastiques lentes, avec des temps caractéristiques qui divergent à la transition de blocage [5, 6, 7]. À l'échelle locale, on s'attend à ce que le mouvement des particules induit par une déformation imposée devienne de plus en plus collectif au fur et à mesure qu'on approche de la transition. Ce caractère collectif devrait se traduire par des trajectoires complexes des particules au fil des réarrangements déclenchés par la déformation appliquée, ce que Hébraud et Lequeux ont proposé de décrire par un modèle mésoscopique avec couplage de modes [8]. Plus récemment, un modèle basé sur une description élastoplastique de la déformation à l'échelle mésoscopique a été proposé [9]. L'idée est que la déformation imposée induit une déformation élastique à laquelle se superposent des réarrangements plastiques locaux. Ces évènements locaux sont couplés mécaniquement par le champ de déformation élastique qu'ils créent à longue portée, et peuvent créer des zones « liquides » aussi appelées « actives » où les particules se réarrangent fréquemment. On s'attend à de fortes corrélations spatio-temporelles de la dynamique à cette échelle.
Les études expérimentales précédentes de la dynamique locale au sein d'une émulsion concentrée ont montré que la dynamique montre en effet de fortes corrélations spatiales [6, 10, 11]. Sous un cisaillement oscillatoire, dès le seuil de non linéarité de la réponse macroscopique (bien en dessous du seuil de plasticité donc), la dynamique se distingue par un régime stationnaire au cours duquel, de période en période de cisaillement, des zones « liquides » où les particules sont actives coexistent avec des zones « solides » où les particules sont calmes. Ces résultats rappellent ceux observés dans les émulsions ou suspensions de particules dures moins concentrées ($\Phi < \Phi_c$) même si la dynamique locale est différente. Dans ces systèmes, un phénomène d'auto-organisation dans des « états absorbants » induit par un cisaillement périodique a été observé : une fraction finie se réarrange irréversiblement de période en période, alors que la fraction restante se réarrange de manière réversible, c'est-à-dire qu'elle revient à sa configuration initiale après un cycle [12, 13].

Lors de cette thèse, nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement les corrélations spatio-temporelles des déformations au sein d'une émulsion concentrée

soumise à une déformation périodique. Est-ce qu'une telle dynamique d'auto-organisation en états absorbants stationnaires existe dans les émulsions concentrées ? Quelle est la dynamique qui mène à un état absorbant ? Comment évolue-t-elle lorsque l'amplitude de déformation approche du seuil d'écoulement ?

Pour répondre à ces questions, nous avons mis au point un dispositif expérimental original qui associe *in situ* une sonde optique de la dynamique des réarrangements basée sur la diffusion de la lumière cohérente, une cellule de déformation uniaxiale et un pressostat qui contrôle la pression de confinement de l'émulsion. Ce dispositif permet de mesurer la carte résolue dans l'espace de l'activité dynamique spatio-temporelle induite au sein d'une émulsion par une déformation macroscopique. En outre, nous avons élaboré une émulsion de gouttelettes d'huile dans l'eau stabilisée par un tensioactif, répulsive, non brownienne, monodisperse, qui est un système modèle pour répondre aux questions que nous nous sommes posées.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante. Au chapitre 1, nous rappelons les propriétés de la structure d'une émulsion concentrée à l'équilibre ainsi que les concepts rhéologiques et optiques nécessaires à nos travaux. Au chapitre 2, nous présentons la fabrication et les caractéristiques de nos échantillons. Au chapitre 3, nous décrivons notre dispositif expérimental et notre méthode d'observation des réarrangements locaux. Nous commençons le chapitre 4 par un état de l'art concernant les réarrangements locaux dans une émulsion. Nous décrivons ensuite nos expériences visant à comprendre l'auto-organisation d'une émulsion soumise à une déformation oscillatoire et leurs modélisations à l'aide du modèle mésoscopique proposé par Hébraud et Lequeux.

Chapitre 1

Généralités

« Quelle distinction y a t'il entre différentielle et dérivée ? Pour mettre du fer en ciel il faut des rivets. »

Gustave Eiffel

Résumé

Nous présentons tout d'abord les propriétés de la structure d'une émulsion concentrée à l'équilibre. Nous rappelons ensuite les concepts rhéologiques nécessaires à nos travaux. Enfin, nous présentons les principes optiques qui entrent en jeu dans notre observation des réarrangements dans une émulsion.

Sommaire

1.1 Émulsions 31
1.1.1 Structure 31
1.1.2 Pression osmotique 33
1.1.3 Instabilités et évolutions 35
1.1.3.1 Vieillissement 35
1.1.3.2 Dynamique 36
1.2 Rhéologie 37
1.2.1 Comportement des matériaux 37
1.2.1.1 Comportement d'un solide 37
1.2.1.2 Comportement d'un fluide newtonien 38
1.2.1.3 Fluide non newtonien 39
1.2.2 Rhéologie des émulsions 42
1.2.2.1 Lois de comportement d'une émulsion 42
1.2.2.2 Modélisation 44
1.3 Optique 45

1.3.1 Propagation en milieux complexe 45
1.3.1.1 Diffusion de la lumière 45
1.3.1.2 Équation de la diffusion 47
1.3.2 Statistique de l'intensité 48
1.3.2.1 Figure de speckle 48
1.3.2.2 Diffusion dynamique de la lumière 49
1.3.3 Localisation du speckle 52
1.3.4 Optique de Fourier et filtrage spatial 52

1.1 Émulsions

1.1.1 Structure

Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles, ici de l'huile dans de l'eau. L'huile (phase dispersée) est dispersée sous forme de gouttes dans l'eau (phase continue). Ce mélange n'est pas stable thermodynamiquement. On le stabilise cinétiquement par l'ajout de molécules tensioactives qui ralentissent la recombinaison des gouttes dispersées en une phase unique en renforçant les interfaces des gouttes. La structure d'une émulsion dépend de l'échelle à laquelle on l'observe (cf. figure 1.1). À une échelle macroscopique (un grand nombre de gouttes), l'émulsion est un milieu uniforme. À une échelle plus précise (1 mm - 10 µm), chaque goutte se distingue par ses dimensions individuelles et sa trajectoire. À l'échelle submicrométrique (100 nm), la double interface huile/eau/huile constitue la jonction entre les gouttes voisines. À l'échelle nanométrique, les tensioactifs sont absorbés aux interfaces huile/eau.

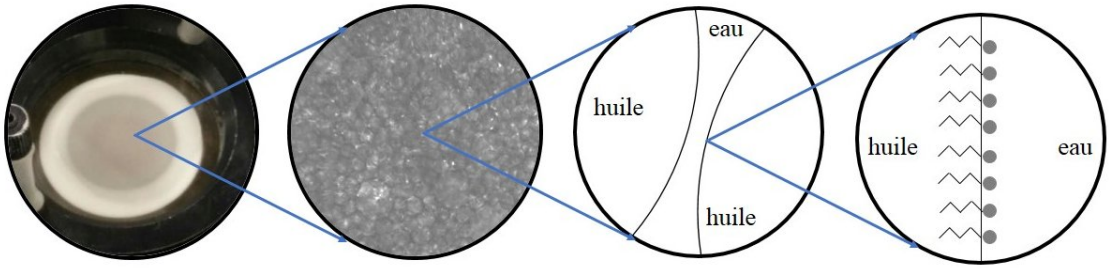

FIGURE 1.1 – Différentes Échelles d'observation d'une émulsion.

À l'échelle macroscopique l'émulsion est caractérisée par le diamètre moyen des gouttes d et la fraction volumique d'huile Φ. Il s'agit du rapport du volume occupé par les gouttes d'huile sur le volume total de l'émulsion. Lorsque les gouttes d'huile sont rares et éloignées de leurs voisines ($\Phi \to 0$), l'émulsion se comporte comme le liquide qui constitue sa phase continue. Lorsque Φ atteint le seuil critique Φ_c proche de 2/3 [14, 15], on observe une transition de blocage (jamming). On parle d'émulsion concentrée. À l'échelle microscopique, les gouttes entrent alors au contact de leurs voisines et forment un empilement capable de résister à des contraintes σ. Au-delà d'une contrainte seuil σ_y, les gouttes changent de voisines et l'émulsion s'écoule comme un liquide visqueux. Lorsque la fraction volumique d'huile Φ dépasse Φ_c, les gouttes se déforment les unes contre les autres jusqu'à atteindre des formes polyédrales quand $\Phi \to 1$.

Une émulsion, ou plutôt la distribution de gouttes qui la compose est caractérisée par le diamètre moyen d des gouttes qui la compose et son degré de polydispersité μ_2(définie

comme le ratio de la largeur de la distribution des diamètres sur le diamètre moyen) [16]. Une émulsion est monodisperse lorsque le diamètre des gouttes qui la compose est uniforme. Dans le cas contraire, on parle d'émulsion polydisperse. On considère qu'une émulsion est monodisperse si $\mu_2 \leqslant 0.1$. Pour μ_2 compris entre 0.1 et 0.4, on parlera d'émulsion faiblement polydisperse et pour $\mu_2 \geqslant 0.4$, d'émulsion fortement polydisperse.

Dans une émulsion monodisperse à l'approche de la transition de blocage, les gouttes s'ordonnent spontanément en mailles cristallines sur des échelles de longueur de l'ordre de la dizaine de gouttes (cf. figure 1.2). Cette optimisation de l'empilement engendre des propriétés mécaniques particulières [17]. Localement, le seuil critique de la fraction volumique devient $\Phi_c^* \approx 0.74$ [17]. Cela correspond à un empilement en une structure cubique face centrée qui est observée plus fréquemment que l'empilement hexagonal compact [18]. La création d'ordre cristallin n'est plus observée dès que $\mu_2 > 0.1$ (cf. figure 1.2) [19].

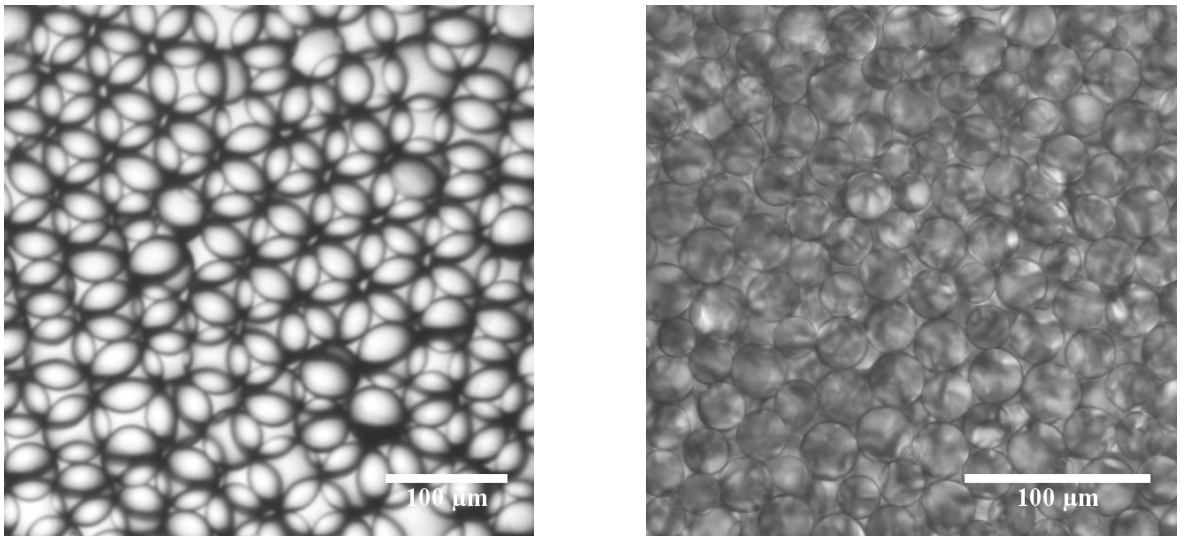

FIGURE 1.2 – a) Une émulsion monodisperse contient des zones où les gouttes s'organisent selon une structure cristalline. Dans ces zones, nous mesurons $\mu_2 = 0.08$. (émulsion hexadécane/eau réalisée par Nanami Takano). b) Une émulsion, même faiblement polysdisperse (ici $\mu_2 = 0.17$), n'est pas propice à un ordre cristallin (émulsion huile silicone/eau).

La forme sphérique des gouttes minimise leur énergie de surface. Chaque goutte voudra donc conserver cette forme malgré la présence de ses voisines. Cependant, lorsque la fraction volumique d'huile Φ dépasse Φ_c, l'émulsion s'organise pour minimiser son énergie de surface totale sans forcément minimiser l'énergie de surface de chaque goutte. Les gouttes se déforment. Une émulsion à l'équilibre macroscopique est donc le lieu d'une multitude de contraintes locales, chaque goutte exerçant une pression sur ces voisines afin de retrouver sa forme sphérique. À la limite où $\Phi \to 1$, la structure de l'émulsion obéit aux conditions de Plateau [20, 21]. Les gouttes polyédrales ne sont plus séparées que par un mince film d'eau.

1.1.2 Pression osmotique

Dans une émulsion concentrée telle que $\Phi \geqslant \Phi_c$, les gouttes d'huile ne sont plus sphériques. Elles ont donc une énergie de surface non minimale. Si on met une émulsion concentrée au contact d'un réservoir de phase continue par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable que seule la phase continue peut traverser, alors on observe un transfert d'eau du réservoir vers l'émulsion (cf. figure 1.3). Ce transfert donne lieu à une diminution de la déformation des gouttes, donc à une diminution de l'énergie de surface de l'émulsion et une diminution de la fraction volumique d'huile Φ. Il est possible d'empêcher ce transfert d'eau en imposant une différence de pression entre le réservoir et l'atmosphère au-dessus de l'émulsion. Par analogie avec les phénomènes d'osmose dans les solutions aqueuses, on appelle cette pression la pression osmotique Π [22]. La pression osmotique influe sur les propriétés mécanique et optique des émulsions. Établir son évolution avec la fraction volumique d'huile nous donne un paramètre de contrôle de nos échantillons.

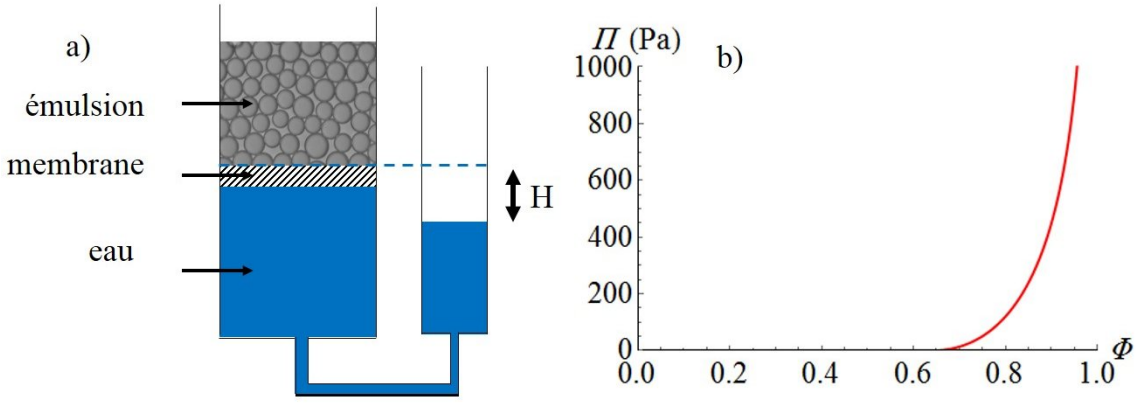

FIGURE 1.3 – a) Le montage schématisé permet de contrôler la pression osmotique dans une émulsion. b) Évolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique d'huile dans une émulsion désordonnée : $\Phi_c = 0.64$.

En négligeant la gravité, on peut déduire la pression osmotique Π du travail qu'il faut fournir pour extraire un volume $d\mathrm{V}_e$ de phase continue de l'émulsion. Ce travail correspond alors à la variation d'énergie de surface de l'émulsion. Soit γ_s la tension de surface eau/huile et S l'aire totale des gouttes dans l'émulsion (ou des interfaces puisque les gouttes sont empilées), on a :

$$\Pi d\mathrm{V}_e = -\gamma_s d\mathrm{S} \tag{1.1}$$

Extraire un volume dV_e d'eau entraîne une variation $d\Phi$ de la fraction volumique d'huile :

$$d\Phi = -\frac{\Phi^2}{V_h} dV_e \tag{1.2}$$

Où le volume d'huile dans l'émulsion V_h reste constant. On obtient donc :

$$\Pi = \gamma_s \Phi^2 \frac{d(S/V_e)}{d\Phi} \tag{1.3}$$

Le lien entre la variation de la densité d'énergie de surface (S/V_e) et la variation de fraction volumique a été établi empiriquement pour les émulsions monodisperses [22, 23, 24] et polydisperses [25]. Ce lien a été expliqué à l'aide de simulations numériques [24] et de calculs analytiques [22, 26]. Dans le cas d'une émulsion polydisperse, la loi suivante permet de prédire la pression osmotique d'une émulsion concentrée pour toute fraction volumique $\Phi \geqslant \Phi_c$.

$$\Pi = K \frac{\gamma_s}{r_{32}} \frac{(\Phi - \Phi_c)^2}{\sqrt{1-\Phi}} \tag{1.4}$$

Lorsque Φ se rapproche de Φ_c, la précision de cette formule se dégrade même si elle prédit correctement que à $\Phi = \Phi_c$, la pression osmotique s'annule. Aux fractions volumiques inférieures, la pression osmotique est nulle (cf. figure 1.3). Le paramètre K et la valeur de la fraction volumique critique Φ_c dépendent de la nature de l'émulsion. Pour une émulsion monodisperse ordonnée, on a $K = 7.3$ et $\Phi_c^* = 0.74$. Pour une émulsion faiblement polydisperse désordonnée, on a $K = 3.2$ et $\Phi_c = 0.64$. Le rayon de Sauter $r_{32} = \langle r_i^3 \rangle / \langle r_i^2 \rangle$ caractérise la distribution de gouttes pour un ensemble de gouttes de rayons $\{r_i\}$

Dans une émulsion soumise à un champ de gravité, la différence de densité $\delta\rho$ entre les deux phases induit un drainage de la phase continue. Celui-ci se traduit par une variation de la pression osmotique Π et de la fraction volumique d'huile Φ avec la hauteur z. Prenons un échantillon d'émulsion (où l'eau est plus dense que l'huile) dont la face inférieure est maintenue à une pression osmotique nulle par un contact direct avec un réservoir de phase continue (cf. figure 1.4). À l'équilibre à la hauteur z, la poussée d'Archimède est liée à la pression osmotique [22, 27].

$$d\Pi = \delta\rho g \Phi(z) dz \tag{1.5}$$

En explicitant la pression osmotique en fonction de la fraction volumique d'huile à l'aide de l'équation 1.4 et en intégrant l'équation 1.5 sur la hauteur de l'échantillon, on écrit la relation 1.6 entre une fraction volumique d'huile Φ et la hauteur $z(\Phi)$ à laquelle cette

fraction volumique d'huile est observée dans l'échantillon d'émulsion (cf. figure 1.4) [28].

$$z(\Phi) = \mathrm{K}\frac{{l_c}^2}{r_{32}}\left(\left(\sqrt{1-\Phi_c}-\sqrt{1-\Phi}\right)\left(3+\frac{\sqrt{1-\Phi_c}^3}{\sqrt{1-\Phi}}\right)+\frac{1}{2}\Phi_c\left(4-\Phi_c\right)\ln\left(\frac{(\sqrt{1-\Phi}+1)(\sqrt{1-\Phi_c}-1)}{(\sqrt{1-\Phi}-1)(\sqrt{1-\Phi_c}+1)}\right)\right) \tag{1.6}$$

La longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma_s/(\delta\rho g)}$ est caractéristique de l'opposition entre la gravitation et les forces capillaires.

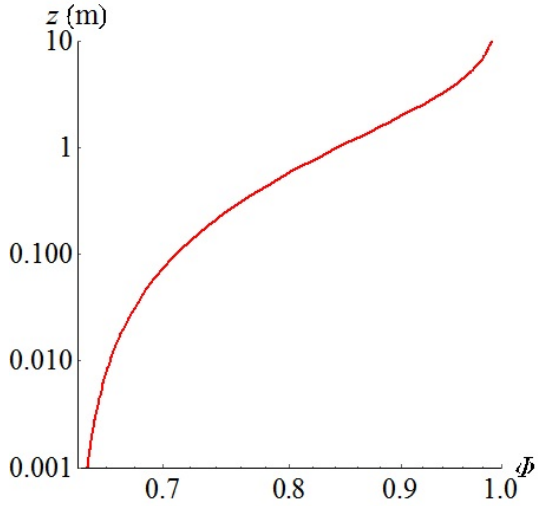

FIGURE 1.4 – Hauteur $z(\Phi)$ à laquelle la fraction volumique d'huile Φ est observée dans une émulsion au contact d'un réservoir d'eau à l'équilibre dans un champ de pesanteur. Nous avons ici : $r_{32} = 15$ µm, $\mathrm{K} = 3.2$, $\Phi_c = 0.64$, $\gamma_s = 9.8$ mNm^{-1} et $\delta\rho = 28$ kg.m^{-3}, dont on déduit : $l_c = 6.0$ mm.

1.1.3 Instabilités et évolutions

1.1.3.1 Vieillissement

Le drainage caractérise l'écoulement de la phase continue au travers du milieu granuleux constitué par les gouttes de phase dispersée. Il peut être engendré par la gravité lorsqu'il y a une différence de densité entre les deux phases ou bien par les forces de capillarité dans les bords de plateau d'une émulsionou d'une mousse sèche [17]. Au sein de l'émulsion, le drainage crée un gradient de fraction volumique d'huile. Lorsque la gravité est à l'origine du drainage, cela correspond au profil de fraction volumique d'huile décrit par l'équation 1.5. La cinétique du drainage est déterminée par la différence de densité entre les deux phases, la fraction volumique d'huile initiale et la distribution de taille des gouttes mais aussi par la viscosité de la phase liquide [29] et la rhéologie aux interfaces [17]. À l'échelle macroscopique, un drainage important d'une émulsion initialement homogène et diluée donnera lieu à de la sédimentation si la phase dispersée est plus dense que la phase continue ou bien à du crémage dans le cas inverse. Dans les deux cas, l'émulsion se sépare en deux phases : une émulsion concentrée respectivement en dessous ou

au-dessus d'un réservoir de phase continue.

En présence de forces attractives entre les gouttes, par exemples dues à l'interaction de déplétion on constate une floculation. Il s'agit d'une agglomération de gouttes d'huile en amas poreux appelés flocs. Les gouttes d'huile restent distinctent au sein du floc [30]. Le crémage d'une émulsion est plus rapide en présence de flocs. De plus, la variation locale de fraction volumique d'huile due à la présence d'un floc engendrera des variations des propriétés mécaniques et optiques des émulsions.

La taille des gouttes dans une émulsion peut augmenter au cours du temps par coalescence. Suite à la rupture du film les séparant, deux gouttes voisines fusionnent. L'émulsion réduit ainsi son énergie superficielle.

Le mûrissement d'une émulsion est dû au transfert de molécules de phase dispersée entre gouttes voisines. Ce transfert s'opère par diffusion au travers de la phase continue. Le mûrissement est dû aux différences de pression de Laplace entre les gouttes voisines. Dans une émulsion faiblement concentrée où les gouttes d'huile sont quasi sphériques, la différence de diamètre entre les gouttes est le premier moteur du mûrissement. Les gouttes les plus petites ont une pression de Laplace plus élevée que la moyenne et se vident dans leurs voisines plus larges. Dans les émulsions sèches, l'évolution de la taille d'une goutte est gouvernée par son nombre de voisins [17, 31]. Au niveau macroscopique, la distribution initiale de la taille des gouttes influe sur la cinétique du mûrissement. Une émulsion monodisperse présente peu de différence entre les pressions de Laplace des gouttes voisines. Le mûrissement aura une cinétique lente. Au niveau microscopique, la cinétique du mûrissement dépend de la solubilité et le coefficient de diffusion de la phase dispersée dans la phase continue ainsi que l'épaisseur des films entre les gouttes [17].

1.1.3.2 Dynamique

La limite colloïdale de taille de gouttes, au-delà de laquelle le mouvement brownien est négligeable devant l'effet de la gravité, correspond au rayon $d/2$ tel que l'énergie thermique $k_B T$ est égale à la variation d'énergie potentielle de gravité sur une hauteur $d/2$:

$$d = 2\left(\frac{3k_B T}{4\pi\delta\rho g}\right)^{(1/4)} \tag{1.7}$$

où $\delta\rho$ est la différence de densité entre l'eau et l'huile. Par exemple, pour des gouttes d'huile silicone dispersées dans l'eau, on a $d \approx 1$ µm.

Dans les émulsions concentrées, le mouvement d'une goutte est restreint par les contacts avec ses voisins. Proche de la transition de blocage, il existe des modes de déplacement collectif de très faible énergie qui pourraient être excités par l'agitation thermique. De tels phénomènes ont été observés dans les colloïdes [32, 33].

1.2 Rhéologie

1.2.1 Comportement des matériaux

Lorsqu'un corps quelconque est soumis à des efforts, il est possible mesurer les déformations de ce corps et leur évolution dans le temps. La rhéologie a comme objectif de relier les différentes géométries de déformations aux contraintes qu'il faut appliquer pour les réaliser en fonction du matériau.

1.2.1.1 Comportement d'un solide

Lorsque l'on soumet un solide à un effort, il va présenter trois régimes de déformation (cf. figure 1.5). Lorsque la contrainte qui lui est appliquée est faible, le solide présente une déformation élastique. Les déformations appliquées aux matériaux sont alors réversibles. Une fois que l'effort cesse, chaque élément de volume du solide revient à sa position de départ. Lorsque la contrainte appliquée au solide dépasse le seuil de plasticité, celui-ci passe dans un régime plastique. Une déformation plastique accompagne alors la déformation élastique. La déformation plastique engendrée est irréversible et ne disparaît plus lorsque l'effort cesse. Au-delà de la contrainte de rupture, le solide se fracture.

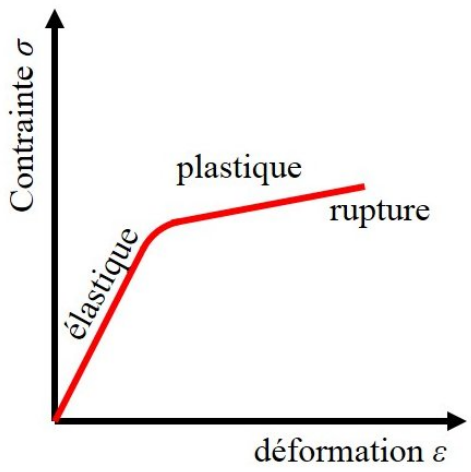

FIGURE 1.5 – Déformation d'un solide.

Dans le cas d'une faible déformation longitudinale, le régime élastique linéaire peut être décrit par la loi de Hooke [34]. La contrainte appliquée est proportionnelle à la déformation.

$$\sigma = E\varepsilon \tag{1.8}$$

Où σ est la contrainte longitudinale mesurée en Pascal. $\varepsilon = \frac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}$ est la déformation longitudinale relative, c'est-à-dire le rapport de l'allongement ΔL du solide et de sa longueur initiale L. Et E est le module d'élasticité aussi appelé module d'Young. Dans le cas d'une déformation tangentielle, on notera y la direction de déplacement. Une loi similaire permet de décrire le comportement du solide : la contrainte de cisaillement tangentielle à la surface d'application est classiquement notée τ. La déformation ε est remplacée par le cisaillement $\gamma = \frac{\Delta y}{\mathrm{L}}$. Le module de Lamé G, ou module de cisaillement, remplace le module d'Young.

$$\tau = \mathrm{G}\gamma \tag{1.9}$$

On a $E = 2(1 + \nu_\mathrm{P})\mathrm{G}$ où ν_P est le coefficient de Poisson.

1.2.1.2 Comportement d'un fluide newtonien

Lorsque l'on soumet un fluide à une contrainte, il répond par un taux de déformation. La loi de Newton permet de décrire le comportement des fluides dans le cas où la contrainte de cisaillement appliquée τ est proportionnelle au gradient de la vitesse du fluide $\dot{\gamma}$ aussi appelé taux de cisaillement. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique η mesurée en Pa.s [35].

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{1.10}$$

À température et pression constante, lorsque la viscosité est indépendante du taux de cisaillement et du temps, on parle d'un fluide newtonien. Tant que la contrainte de cisaillement imposée au fluide est maintenue, celui-ci s'écoule en engendrant une déformation irréversible. À température et pression constante, certains fluides n'obéissent pas à cette loi linéaire. On parle de fluide non newtonien.

L'expérience classique utilisée pour identifier la viscosité dynamique est l'écoulement de Couette plan (cf. figure 1.6a). On place le fluide entre deux plaques parallèles distantes d'une hauteur h. Le plan inférieur est fixe et le plan supérieur est mobile et se déplace à la vitesse v_p. On mesure la force tangentielle résultante et on en déduit la scission τ. À faible vitesse l'hypothèse laminaire homogène permet de calculer le taux de cisaillement uniforme $\dot{\gamma} = \frac{v_p}{h}$. La viscosité dynamique est donnée comme le rapport : $\eta = \tau/\dot{\gamma}$.

Dans cette expérience, il faut prendre garde au glissement aux parois. En effet, si le liquide à une discontinuité de glissement v_i par rapport à la plaque inférieure et $-v_s$ par rapport à la face supérieure, alors le taux de cisaillement dans le liquide doit être corrigé en : $\dot{\gamma} = \frac{v_p - v_i - v_s}{h}$ (cf. figure 1.6b).

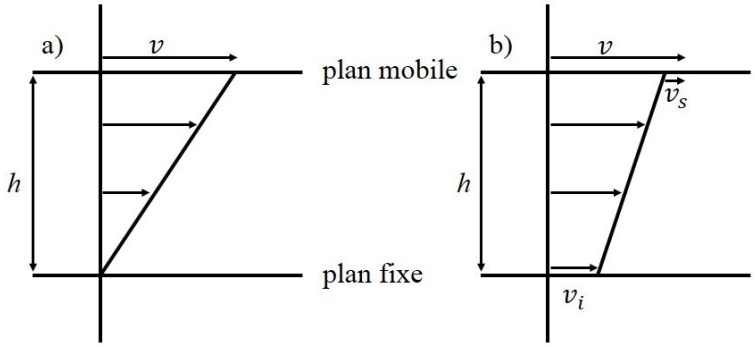

FIGURE 1.6 – Profil de vitesse dans un Couette plan : a) sans glissement aux parois, b) avec glissement aux parois

Supposer l'absence de glissement aux parois est raisonnable dans le cas des fluides composés de petites molécules comme l'eau [36]. Dans le cas des matériaux complexes comme les mousses ou les émulsions, la différence de vitesse entre la paroi et le fluide peut devenir importante [37, 38]. Une solution souvent appliquée en rhéométrie pour diminuer l'effet du glissement est de dépolir les surfaces pour les rendre rugueuses et ainsi aider l'adhésion des gouttes [39, 40].

Dans le cas d'une imagerie en lumière cohérente comme nous voulons le faire dans nos travaux, le dépolissage des vitres introduirait une déviation aléatoire des rayons faiblement diffusés dans une direction proche de l'axe optique. Cette solution ne nous convient donc pas.

1.2.1.3 Fluide non newtonien

Les fluides non newtoniens ne respectent pas la loi de Newton. La contrainte qui leur est appliquée et le taux de cisaillement par lequel ils répondent sont reliés de manière non linéaire. Cette caractéristique peut provenir de la présence dans le fluide de particules plus larges que l'échelle atomique mais moins larges que la dimension de l'écoulement. C'est le cas des émulsions. Pendant une déformation, les réarrangements de ces particules donnent au fluide ses caractéristiques non newtoniennes. On observera alors une viscosité qui peut dépendre du temps de l'expérience, du temps de sollicitation, du taux de cisaillement et même de la succession des taux de cisaillement.

Beaucoup de matériaux finissent par s'écouler si le temps d'observation est suffisamment long. Le nombre de Deborah est défini comme le rapport entre le temps de relaxa-

tion du matériau t_c et le temps de sollicitation de l'expérience t_p [41, 42] :

$$De = \frac{t_c}{t_p} \tag{1.11}$$

Plus le nombre de Deborah est petit, plus le matériau s'écoule.

Soumis à un cisaillement constant, certains fluides voient leur viscosité varier avec le temps. La viscosité des fluides thixotropes diminue avec le temps. Après un repos suffisamment long, le fluide retrouve sa viscosité initiale [43]. De nombreuses émulsions comme les peintures et les boues de forage présentent des comportements thixotropes. Ainsi, dans une émulsion soumise à un cisaillement, la structure interne créée par l'empilement des gouttes peut s'affaiblir ce qui entraîne la diminution de la viscosité. Pour mémoire, signalons que le comportement opposé existe : les fluides antithixotropes voient leur viscosité augmenter avec le temps lorsqu'ils sont soumis à une contrainte constante [44]. La présence d'interactions attractives entre les particules présentes dans le fluide favorise les comportements thixotrope ou antithixotrope alors qu'ils ne sont que rarement observés dans lorsque les interactions sont répulsives [35].

Le solide élastique et le fluide newtonien sont deux comportements très différents. Le premier se déforme sans jamais dissiper d'énergie. Le second dissipe toute l'énergie impliquée dans sa déformation. Un matériau viscoélastique se comporte tantôt comme un solide, tantôt comme un liquide. Son comportement dépend du temps caractéristique de la sollicitation à laquelle il est soumis. La transition entre la réponse élastique et la réponse visqueuse du matériau peut être caractérisée par le nombre de Deborah. Le temps de relaxation du matériau peut être défini comme : $t_c = \frac{\eta}{G}$. Il est à comparer au taux de déformation qui caractérise la durée de sollicitation de l'expérience. On a alors : $De = \dot{\gamma} t_c$. Il existe de nombreux modèles pour décrire les différents comportements viscoélastiques. Le liquide de Maxwell présente une réponse majoritairement élastique aux temps courts et une réponse majoritairement visqueuse aux temps longs. Le solide de Kelvin-Voigt présente les réponses inverses [45]. Beaucoup de matériaux désordonnés sont caractérisés par tout un spectre de temps de relaxation.

La viscosité du fluide peut aussi dépendre du taux de cisaillement. La viscosité effective $\eta_{eff} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ d'un fluide rhéofluidifiant diminue lorsque le taux de cisaillement augmente (cf. figure 1.7). Dans les émulsions, on attribue ce comportement au réarrangement des empilements de gouttes.

Un fluide à seuil ne s'écoule que lorsque la contrainte τ qui lui est appliquée dé-

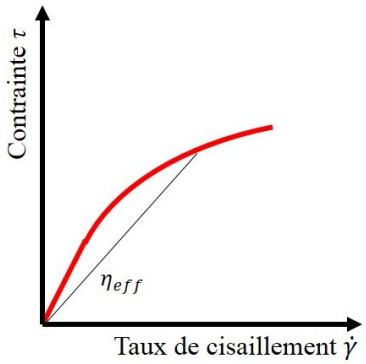

FIGURE 1.7 – Rhéogramme d'un fluide rhéofluidifiant.

passe un seuil d'écoulement τ_y. Tant que $\tau < \tau_y$, le fluide se comporte comme un solide. Lorsque $\tau \geq \tau_y$, le fluide s'écoule. Les émulsions concentrées ont un comportement de fluide à seuil [19]. L'empilement des gouttes crée des structures qui bloquent l'écoulement des deux phases pourtant liquides. Un diagramme de phase proposé par Liu et Nagel [46] résume le comportement d'un tel système. Lorsque la fraction volumique des gouttes est supérieure à Φ_c et que la contrainte est inférieure à τ_y, on observe une transition vers un comportement solide. On parle de transition de blocage dite aussi transition de jamming (cf. figure 1.8).

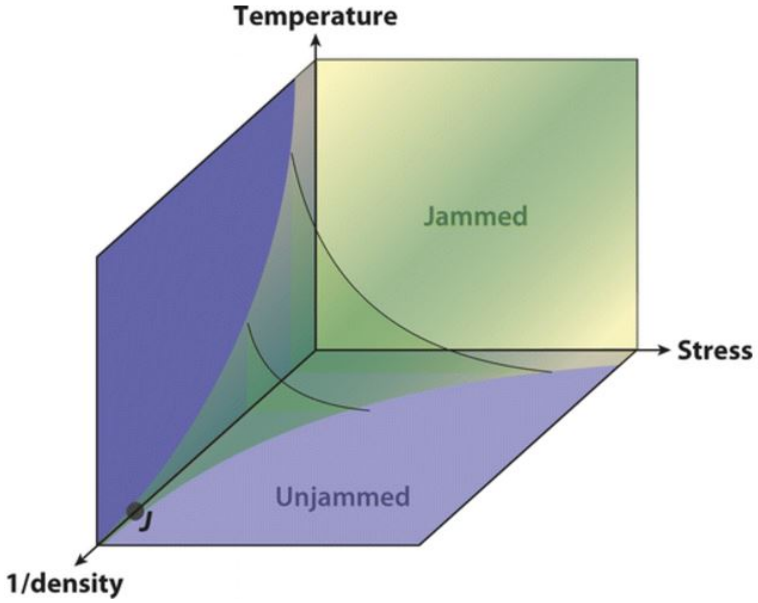

FIGURE 1.8 – Diagramme de phase d'une émulsion [46].

Le modèle de Bingham permet de décrire l'écoulement stationnaire d'un fluide à seuil. Il permet de prendre en compte les contraintes visqueuses dans le matériau. Pour un fluide à seuil en écoulement, la contrainte n'est pas nulle à taux de cisaillement nul. Au-

delà de la contrainte seuil, un fluide de Bingham est rhéofluidifiant (cf. figure 1.9).

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma} \tag{1.12}$$

La loi de Herschel-Bulkley ajoute un paramètre libre pour permettre un ajustement plus juste aux données expérimentales pour mieux décrire le caractère rhéofluidifiant du fluide [47] (cf. figure 1.9). On l'utilise notamment pour décrire les émulsions concentrées [48].

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}^{\beta} \tag{1.13}$$

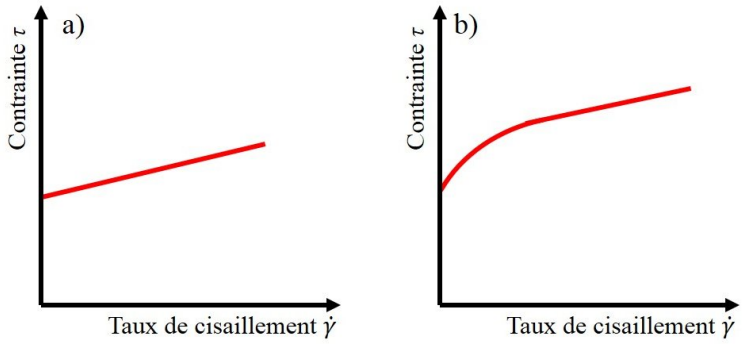

FIGURE 1.9 – Rhéogrammes a) d'un fluide de Bingham et b) d'un fluide de Herschel-Bulkley.

1.2.2 Rhéologie des émulsions

La présence de nombreuses interfaces entre eau et huile dans une émulsion est à l'origine de propriétés rhéologiques complexes. On observe un comportement élastique où l'émulsion stocke l'énergie mécanique reçue par une déformation réversible et la restitue en revenant à sa configuration initiale. Au-delà du seuil de plasticité, une partie de la déformation est irréversible. L'émulsion dissipe alors de l'énergie mécanique et ne reviendra plus à sa configuration initiale. L'énergie dissipée dépend de la déformation et du taux de déformation.

1.2.2.1 Lois de comportement d'une émulsion

Prenons le cas d'une émulsion sèche où $\Phi \approx 1$. Dans des conditions quasi statiques la structure de l'émulsion est toujours organisée de manière à minimiser l'énergie de surface. Face à un cisaillement de faible amplitude, l'émulsion va répondre en déformant les gouttes qui la composent. Les bords de plateau les films sont d'épaisseurs négligeables devant la taille des gouttes. Le module de cisaillement dépend de la tension de surface des interfaces γ_s et du rayon de Sauter des gouttes r_{32}. Le module de cisaillement est de

l'ordre de $G \approx \frac{\gamma_s}{r_{32}}$. Pour nos émulsions ($\gamma_s = 9.8$ mNm^{-1} et $r_{32} = 15$ µm) cela correspond à $G \approx 670$ Pa. Cet ordre de grandeur très faible par rapport au module de rigidité des solides (81 GPa pour l'acier) justifie la dénomination : solide mou. À plus grande amplitude de cisaillement, les gouttes se déforment jusqu'à changer de plus proche voisine. On observe un écoulement de l'émulsion constitué d'une succession de réarrangement plastique.

Prenons à l'opposé le cas d'une émulsion très diluée où $\Phi \approx 0$. L'émulsion se comporte alors comme sa phase continue, ici de l'eau. C'est un fluide purement visqueux. La formule d'Einstein permet d'en établir la viscosité η en fonction de la viscosité de l'eau η_e et de la fraction volumique d'huile [49, 50].

$$\eta = \eta_e \left(1 + \frac{5}{2}\Phi\right) \tag{1.14}$$

On notera que cette formule prend comme hypothèse que les gouttes sont des sphères dures de viscosité dynamique infinie. Une amélioration de cette formule prenant en compte la viscosité dynamique de l'huile qui forme les gouttes η_h permet de prolonger sa validité pour des fractions volumiques plus élevées [51]. Pour les émulsions monodisperses, elle est vérifiée pour $\Phi < 0.25$ [19].

$$\eta = \eta_e \left(1 + \frac{5}{2}\Phi \frac{(2/5)\eta_e + \eta_h}{\eta_e + \eta_h}\right) \tag{1.15}$$

Entre ces deux comportements aux fractions volumiques extrêmes, la réponse d'une émulsion à une sollicitation mécanique dépend non seulement des caractéristiques de la contrainte imposée (amplitudes, fréquence, orientation), mais aussi des propriétés intrinsèques de l'émulsion (rayon des gouttes, fraction volumique).

Lorsqu'elle a un comportement élastique, le module de cisaillement d'une émulsion dépend du rayon des gouttes et de sa fraction volumique. La relation suivante a été observée expérimentalement [17].

$$G = 1.4\Phi(\Phi - \Phi_c)\frac{\gamma_s}{r_{32}} \tag{1.16}$$

Où $\Phi_c = 0.64$ est la fraction volumique critique à laquelle une émulsion désordonnée subit la transition de blocage et r_{32} est le rayon de Sauter de l'émulsion. Pour les émulsions sèches, on retrouve $G \approx \frac{\gamma_s}{r_{32}}$. Lorsque la fraction volumique devient inférieure à Φ_c, les contacts entre les gouttes s'estompent et l'émulsion perd sa rigidité et passe d'un comportement solide à un comportement visqueux. C'est la transition de blocage (jamming) représentée selon l'axe densité de la figure 1.8.

Lorsque l'émulsion est en état bloqué ($\Phi \geq \Phi_c$), à fraction volumique constante, l'application d'une contrainte de cisaillement sur une émulsion déclenchera tout d'abord une réponse élastique linéaire, puis une réponse élastique non linéaire [17] et enfin un écoulement. C'est un comportement de fluide à seuil. La contrainte de cisaillement au-delà de laquelle l'émulsion s'écoule est la contrainte seuil τ_y. La déformation correspondante est appelée seuil d'écoulement γ_y. Tous les deux dépendent de la fraction volumique et du rayon de Sauter.

$$\begin{aligned} \tau_y &= \alpha_1 \frac{\gamma_s}{r_{32}} (\Phi - \Phi_c)^2 \\ \gamma_y &= \alpha_2 (\Phi - \Phi_c) \end{aligned} \tag{1.17}$$

Les coefficients $\alpha_1 \approx 0.5$ à 1 et $\alpha_2 \approx 0.2$ à 0.5 sont établis empiriquement [52].

Une émulsion atteint un équilibre mécanique lorsqu'elle réussit à atteindre un minimum d'énergie. Cet équilibre est atteint à l'échelle de l'échantillon. Si la contrainte moyenne est nulle, à l'échelle de la structure de l'émulsion, la contrainte varie néanmoins localement. Tant que la contrainte locale est inférieure à la contrainte seuil, la zone ne s'écoule pas. Ces contraintes locales ont été piégées dans l'émulsion au cours des différentes déformations qu'elle a connues. Ainsi, l'écoulement d'une émulsion n'est pas toujours homogène. Lorsque la contrainte de cisaillement n'est que légèrement supérieure à la contrainte seuil, on peut observer la coexistence de régions où l'émulsion se comporte comme un solide et de régions où le comportement est liquide [10, 11]. Dans les régions solides, les déformations sont inexistantes ou élastiques. Dans les régions liquides, on observe des déformations plastiques. Les zones abritant des contraintes piégées pourront présenter des déformations plastiques alors que la contrainte moyenne est inférieure à la contrainte seuil. Il n'est pas évident de déterminer jusqu'à quelle échelle de longueur le concept d'une contrainte seuil est bien défini. La mécanique des milieux continus ne s'applique pas à l'échelle des gouttes individuelles.

1.2.2.2 Modélisation

La modélisation des émulsions ou des verres permet d'étudier leurs propriétés macroscopiques grâce à l'analyse de leur comportement microscopique. Trois approches sont possibles. Dans une approche locale, on modélise directement les interactions entre les gouttes ou atomes [53]. Différents modèles d'interaction entre particules sont utilisés : potentiel de Lennard-Jones pour les atomes d'un verre métallique [54, 55], superposition de termes de répulsion élastique et dissipation visqueuse [56, 57], ou encore des interactions élastohydrodynamiques pour les mousses et émulsions [58]. Ces approches ont

permis de reproduire des propriétés de matériaux vitreux [57, 59, 60]. Dans une approche mésoscopique, on découpe l'échantillon d'émulsion en volumes élémentaires contenant plusieurs gouttes. Ce volume doit être assez grand pour qu'une description par la mécanique des milieux continus soit pertinente, et assez petit pour que les hétérogénéités du matériau soient représentées. Les particules soumises à une contrainte commenceront par se déformer élastiquement, puis au-delà d'un seuil d'écoulement elles changent de voisines lors d'un réarrangement plastique au sein du volume. Les différents modèles se distinguent par leur description des réarrangements plastiques et de leur conséquence [61]. Dans le modèle SGR (Soft Glassy Rheology), les zones mésoscopiques se trouvent dans des états distribués dans un paysage de potentiel caractéristique de la structure désordonnée de l'émulsion [4]. Elles passent d'un puits de potentiel à un autre lors d'un réarrangement plastique. Dans le modèle de mode-coupling proposé par Hébraud et Lequeux [8], chaque volume élémentaire a sa propre contrainte σ_i déterminée selon une distribution des contraintes $P(\sigma, t)$ qui décrit le désordre de l'émulsion. Lors d'une déformation, chaque volume élémentaire se déforme élastiquement jusqu'à dépasser un seuil d'écoulement microscopique au-delà duquel un réarrangement plastique a lieu. Ce réarrangement induit un relâchement de la contrainte dans le milieu [62, 63]. Dans le modèle STZ (Shear Transformation Zone), on considère que les réarrangements plastiques sont localisés dans des régions préférentielles [54].

1.3 Optique

1.3.1 Propagation en milieux complexe

Lorsqu'on éclaire une émulsion avec un faisceau lumineux, deux phénomènes atténuent l'intensité lumineuse transmise, l'absorption des matériaux et la diffusion de la lumière aux interfaces entre les gouttes d'huile et la phase continue aqueuse. Dans nos expériences, l'eau et l'huile ont des longueurs d'absorption très élevées (respectivement $\ell_{ae} = 50$ m [64] et $\ell_{ah} = 10$ m [65]). Ces longueurs étant très grandes par rapport à l'épaisseur de nos échantillons, l'absorption est négligeable dans nos expériences.

1.3.1.1 Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière n'est pas à proprement parler un phénomène d'atténuation de la puissance lumineuse. Lors d'une diffusion par une particule ou une interface, le rayonnement lumineux est dévié dans différentes directions. À l'échelle macroscopique, le matériau, observé en réflexion, n'est pas sombre comme dans le cas de l'absorption. Dans le cas d'une forte diffusion, il prend une couleur blanche. La lumière incidente est

envoyée dans toutes les directions et il est impossible d'en observer la structure intérieure. C'est ce que nous observons avec nos émulsions. L'échantillon apparaît blanc et opaque. Il est juste possible d'observer la première couche de gouttes au microscope. La seconde est indiscernable (cf. figure 1.10).

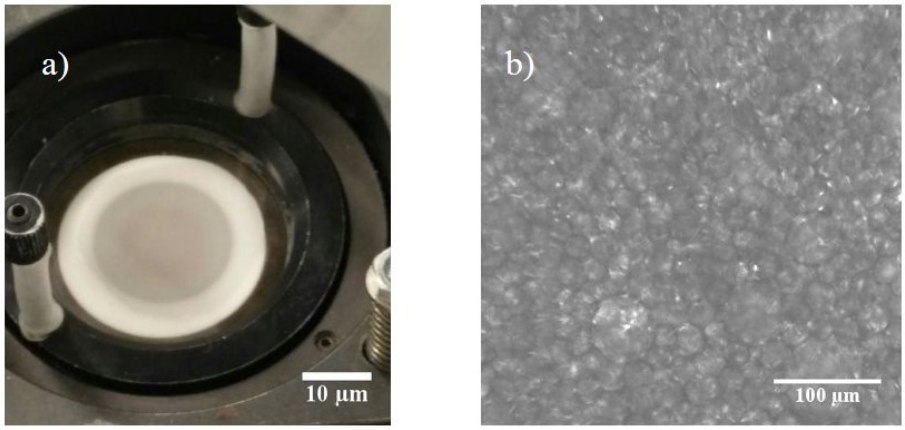

FIGURE 1.10 – a) Dans la cellule de déformation, l'échantillon d'émulsion est opaque à la lumière. b) À l'aide d'un microscope, on peut distinguer les gouttes d'huile qui forment la couche supérieure de l'émulsion.

La théorie de Mie permet de calculer rigoureusement la diffusion de la lumière par une particule sphérique homogène dans un milieu dilué [66]. En connaissant le rayon et l'indice optique de la particule, l'indice du milieu extérieur et la longueur d'onde à laquelle on travaille, on peut établir les champs diffusés par la particule. La diffusion de la lumière par une particule peut être décrite par plusieurs paramètres. La section efficace de diffusion σ_d caractérise l'interaction entre la particule et l'onde plane incidente. C'est le rapport entre la puissance diffusée et l'irradiance de l'onde incidence. La fonction de phase $p(\vec{u}, \vec{u_i})$ donne la fraction de la puissance de l'onde incidence selon $\vec{u_i}$ qui est diffusée selon la direction $\vec{u}$ [67]. Le paramètre d'anisotropie g_a est la moyenne du cosinus de l'angle de diffusion. Lorsque la diffusion est quasiment isotropique, on a $g_a \approx 0$. Lorsque la diffusion est principalement vers l'avant, on a $g_a \approx 1$.

Lorsqu'il traverse un échantillon d'épaisseur L d'une émulsion de fraction volumique Φ, un photon peut connaître plusieurs événements de diffusion de section efficace σ_d. Le libre parcours moyen de diffusion $\ell_d = \frac{L^3}{\Phi \sigma_d}$ est la distance moyenne entre deux diffusions d'un photon (cf. figure 1.11). Dans la limite où $L/\ell_d \to 0$, le faisceau incident traverse l'échantillon sans être diffusé. C'est le régime balistique. Lorsque $L \ll \ell_d$, les photons subissent une unique diffusion. C'est le régime de diffusion simple. On utilise ce régime pour les mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Lorsque $L \gg \ell_d$, les photons subissent de nombreuses diffusions lors de leur parcours dans l'émulsion. C'est le

régime de diffusion multiple.

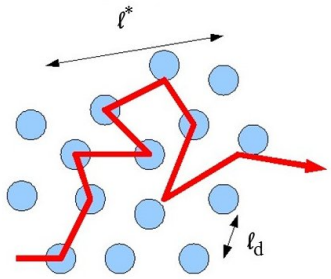

FIGURE 1.11 – Le libre parcours moyen de transport ℓ^* est la distance au-delà de laquelle, la direction de propagation de la lumière est perdue.

Dans nos émulsions, le diamètre des gouttes est grand devant la longueur d'onde. La diffusion par une particule est donc anisotrope. Cependant, en traversant l'émulsion, un photon subit un grand nombre de diffusions. Malgré l'anisotropie de chaque diffusion, la direction du photon finit par devenir aléatoire sur un parcours long. On appelle libre parcours moyen de transport ℓ^* la distance nécessaire pour que la direction de propagation de la lumière soit aléatoire (cf. figure 1.11). Cette longueur est liée au libre parcours moyen de diffusion [68].

$$\ell^* = \frac{\ell_d}{1 - g_a} \tag{1.18}$$

Lorsque $L \gg \ell^*$, on est dans le régime de diffusion multiple. Dans ce régime de diffusion, on utilise les méthodes de spectroscopie de l'onde diffuse (DWS). Pour nos émulsions, nous sommes dans le cas particulier où : $\ell_d \ll L < \ell^*$.

1.3.1.2 Équation de la diffusion

On peut modéliser la propagation de l'énergie lumineuse à l'intérieur d'une émulsion. On se base sur l'équation de transfert radiatif [69]. Cette équation décrit le transport de la luminance. On utilise l'approximation P_1 de la diffusion [68]. Dans un milieu où l'absorption est négligeable par rapport à la diffusion ($\ell_a \gg \ell_d$), on écrit la luminance comme la somme d'un terme isotrope et d'un terme correctif qui dépend de la direction. On peut alors établir une équation de diffusion sur la densité d'énergie U [70].

$$\frac{\partial}{\partial t} U(\vec{\mathbf{r}}, t) - \mathcal{D} \Delta U(\vec{\mathbf{r}}, t) + \frac{c}{\ell_a} U(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0 \tag{1.19}$$

Où $\mathcal{D} = \frac{c\ell^*}{3}$ est le coefficient de diffusion photonique. Cette équation est valable tant que l'échantillon est le lieu d'une diffusion multiple $L \gg \ell^*$ et que l'on observe le flux d'énergie sur un temps très grand par rapport au temps de propagation de la lumière au travers de l'échantillon. Nos émulsions réalisées par mélange turbulent (cf. section 2.3) sont des mi-

lieux très diffusants où ces conditions sont respectées. L'équation de la diffusion permet alors d'établir une relation entre le libre parcours moyen de transport dans un échantillon et sa transmittance (section 2.5.1).

1.3.2 Statistique de l'intensité

1.3.2.1 Figure de speckle

Lorsqu'un faisceau de lumière cohérente éclaire un milieu désordonné stable, par exemple une émulsion fortement diffusante, on observe une figure d'interférence à l'aspect granuleux (cf. figure 1.12). L'intensité présente de fortes variations créant des taches lumineuses aux formes aléatoires. On parle de figure de speckle (ou tavelure en français). L'analyse détaillée d'une figure de speckle et ne révèle pas d'information sur la structure interne de l'échantillon. Son évolution et ses propriétés statistiques permettent d'étudier le milieu diffusant à l'origine de la figure de speckle.

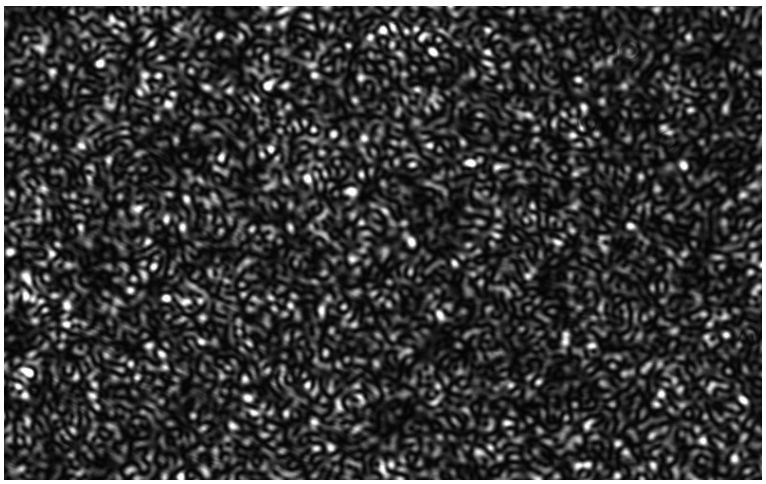

FIGURE 1.12 – Figure de speckle, image de la surface d'un échantillon éclairé en lumière cohérente.

En un point $\vec{\mathbf{r}}$ de la figure d'intensité, le champ électrique est la superposition d'un grand nombre d'onde issue du milieu. Chaque onde a suivi un chemin optique unique et donc a connu une série de diffusion qui lui est propre. Au point $\vec{\mathbf{r}}$, notons $A_n(\vec{\mathbf{r}})$ l'amplitude résultant du chemin optique n et $\phi_n(\vec{\mathbf{r}})$ la phase accumulée sur ce même chemin. l'amplitude complexe du champ est :

$$E(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_n A_n(\vec{\mathbf{r}}) \exp[j\phi_n(\vec{\mathbf{r}})] \tag{1.20}$$

Les amplitudes et les phases ayant pour origine un milieu désordonné, elles sont décrites par des variables aléatoires. Pour observer une figure de speckle, ces deux variables

doivent respecter trois conditions [71]. Les phases $\phi_n(\vec{\mathbf{r}})$ sont distribuées uniformément sur $[0,2\pi]$. Pour un chemin n donné, l'amplitude $A_n(\vec{\mathbf{r}})$ et la phase $\phi_n(\vec{\mathbf{r}})$ sont des variables aléatoires décorrélées. Pour deux chemins n et n' différents, les amplitudes $A_n(\vec{\mathbf{r}})$ et $A_{n'}(\vec{\mathbf{r}})$ et les phases $\phi_n(\vec{\mathbf{r}})$ et $\phi_{n'}(\vec{\mathbf{r}})$ sont des variables aléatoires décorrélées.

Lorsque le nombre de chemins optique est très grand, l'application du théorème centrale limite permet de démontrer que les parties réelles et imaginaires de l'amplitude complexe ont des densités de probabilité gaussienne. On peut alors établir la distribution de l'intensité $I(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2\mu_0 c}|E(\vec{\mathbf{r}})|^2$. Cette loi est appelée statistique de Rayleigh [72].

$$P(I) = \frac{1}{<I>}\exp\left(-\frac{I}{<I>}\right) \tag{1.21}$$

Cette distribution d'intensité n'est plus valable lorsque l'on travaille en lumière non polarisée ou bien lorsqu'il y a un phénomène d'échantillonnage sur la figure de speckle (à cause de la pixellisation par exemple) [73].

1.3.2.2 Diffusion dynamique de la lumière

Les variations du milieu désordonnées se traduisent par des fluctuations temporelles du champ diffusé et donc de la figure de speckle. Les particules en mouvement dans le milieu modifient les chemins optiques empruntés par les photons. Elles modifient principalement le déphasage du chemin optique et donc la phase de l'onde en sortie du milieu. Des méthodes comme la DLS ou la DWS mesurent les fluctuations du milieu diffusant en étudiant les fluctuations de la figure d'intensité.

Dans le cas d'une diffusion simple : $L \approx \ell_d$ (cf. figure 1.13). La DLS permet de caractériser le mouvement des particules. Soit une suspension ou une émulsion peu concentrée dont les particules diffusantes se déplacent d'une distance $\Delta\vec{\mathbf{r}}(\Delta t)$ entre les instants t et $t+\Delta t$. Le déplacement de la particule en $\vec{\mathbf{r}}$ induit un déphasage entre les ondes $E_{\vec{\mathbf{r}}}(t)$ et $E_{\vec{\mathbf{r}}}(t+\Delta t)$ qu'elle diffuse respectivement aux instants t et $t+\Delta t$. Dans une direction de diffusion θ, la fonction de corrélation du champ $g_1(t)$ s'écrit :

$$g_1(t,\Delta t) = \frac{\left\langle E_{\vec{\mathbf{r}}}(t)E^*_{\vec{\mathbf{r}}}(t+\Delta t)\right\rangle_{\vec{\mathbf{r}}}}{\left\langle |E_{\vec{\mathbf{r}}}(t)|^2\right\rangle_{\vec{\mathbf{r}}}} \tag{1.22}$$

On peut écrire cette fonction de corrélation en fonction du déplacement de chaque particule.

$$g_1(t,\Delta t) = \left\langle \exp[-j\,\vec{\mathbf{q}}.\Delta\vec{\mathbf{r}}(\Delta t)]\right\rangle_{\vec{\mathbf{r}}} \tag{1.23}$$

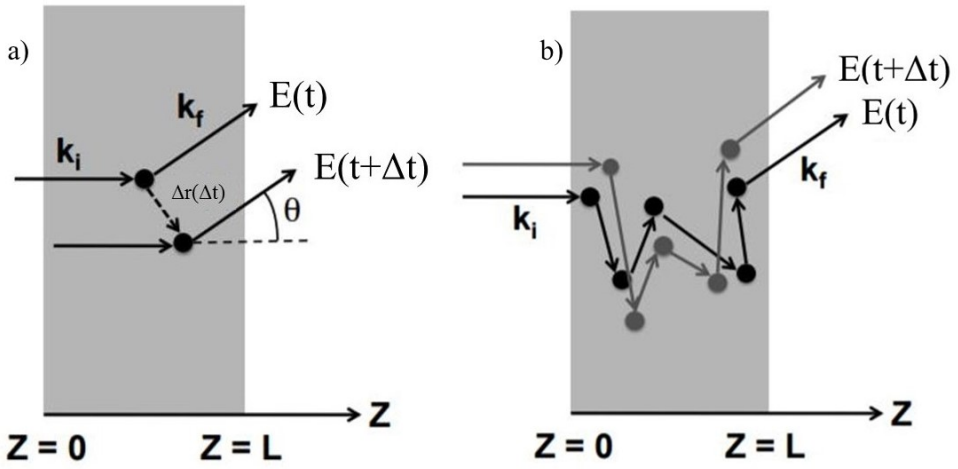

FIGURE 1.13 – Diffusion de la lumière à travers un échantillon. a) diffusion simple. b) diffusion multiple [70].

Où $\vec{\mathbf{q}} = \vec{\mathbf{k}_f} - \vec{\mathbf{k}_i}$, la variation de vecteur d'onde engendrée par la diffusion dépend de l'onde incidente et de la direction d'observation des ondes diffusées. On a $||\vec{\mathbf{q}}|| = \mathrm{q} = 2\mathrm{k}\sin(\theta/2)$ avec k le nombre d'onde de l'onde incidente. La moyenne calculée dans $g_1(t)$ porte sur la variable aléatoire $\Delta\vec{\mathbf{r}}(\Delta t)$. Cette moyenne dépend donc du type du mouvement des particules à l'œuvre dans le milieu. Prenons le cas d'un mouvement brownien de coefficient de diffusion $\mathcal{D}_\mathrm{B}$. La distribution de $\Delta\vec{\mathbf{r}}(\Delta t)$ est gaussienne. On a donc :

$$g_1(t,\Delta t) = \exp[-\mathrm{D_B} q^2 \Delta t] \tag{1.24}$$

Dans une expérience, on mesure la corrélation d'intensité $g_2(t,\Delta t) = \langle \mathrm{I}(t)\mathrm{I}(t+\Delta t)\rangle / \langle \mathrm{I}\rangle^2$. La relation de Siegert permet de relier les deux fonctions de corrélation [74] dans le cas de champs à statistique gaussienne.

$$g_2(t,\Delta t) \propto |g_1(t,\Delta t)|^2 \tag{1.25}$$

La DLS permet donc d'extraire le coefficient de diffusion des particules en mesurant la fluctuation temporelle de la figure de speckle. Lorsqu'on connaît la viscosité de la phase continue, la loi de Stokes-Einstein donne la relation entre le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_\mathrm{B}$ et le rayon des particules. La DLS peut être utilisée comme méthode de particule sizing [74].

Lorsque l'on est en régime de diffusion multiple ($\mathrm{L} \gg \ell_d$), la DLS ne peut plus être appliquée directement. Son champ d'application est donc limité aux suspensions très diluées. Des techniques comme l'étude de corrélations croisées permettent d'extraire des

résultats similaires en supprimant l'influence des multiples diffusions [75, 76, 77, 78].

Dans le cas d'une forte diffusion multiple : $L \gg \ell^*$ (cf.figure 1.13). On a recours à la DWS. Entre les instants t et $t+\Delta t$, l'onde d'amplitude A_n qui atteint le détecteur en suivant le chemin optique n a une phase $\phi_n(t,\Delta t)$. On calcule la corrélation temporelle du champ formé par la superposition des ondes issues des différents chemins optiques.

$$g_1(t,\Delta t) = \sum_n \frac{|A_n|^2}{|A|^2} \langle \exp[-j\phi_n(t,\Delta t)] \rangle \tag{1.26}$$

Entre les instants t et $t+\Delta t$, on peut décomposer chaque phasage $\phi_n(t,\Delta t)$ en la somme des déphasages $\Delta\phi(t,\Delta t)$ entre deux événements de diffusion isotrope successifs présent le long du chemin optique n. Ces déphasages peuvent être représentés comme une variable aléatoire gaussienne. Le chemin optique n de longueur s dans le milieu diffusant dénombre s/ℓ^* diffusions isotropes. Plutôt que de sommer la corrélation temporelle de champ en prenant compte de chaque diffusion sur les différents chemins optiques, on classifie les chemins selon leur longueur s [79].

$$g_1(t,\Delta t) = \int_{s=0}^{\infty} P(s) \exp\Big[-\frac{s\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle}{2\ell^*} \Big] ds \tag{1.27}$$

Où $P(s)$ est la distribution de probabilité des longueurs de chemin optiques. Elle est déterminée par la géométrie de l'échantillon [80, 81]. Pour un échantillon d'épaisseur L éclairé uniformément, la corrélation temporelle du champ transmis est fonction de L et ℓ^* [79].

$$g_{1T}(t,\Delta t) = \frac{\sqrt{X}L/\ell^*}{\sinh(\sqrt{X}L/\ell^*)} \tag{1.28}$$

Pour un échantillon semi-infini éclairé uniformément, la corrélation temporelle du champ rétrodiffusé n'est fonction que du déphasage [79].

$$g_{1R}(t,\Delta t) = \exp[-2\sqrt{X}] \tag{1.29}$$

X s'écrit en fonction du déphasage : $X = \frac{3}{2}\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle$. La relation de Siegert fait le lien entre la corrélation temporelle d'intensité mesurée dans les expériences $g_2(t,\Delta t)$ et la corrélation temporelle de champ calculée $g_1(t,\Delta t)$. On peut ainsi mesurer le déphasage $\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle$ induit par les dynamiques du milieu diffusant.

Le lien entre le déphasage et les dynamiques qui l'induisent dépend du problème étudié. Dans une émulsion suffisamment diluée pour que la dynamique des gouttes soit du mouvement brownien, mais trop concentrée pour utiliser la DLS, la DWS permet de faire la mesure du rayon des gouttes [82]. Le coefficient de diffusion est lié au déphasage :

$\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle = 4k^2 D_B \Delta t$. L'évolution des rayons des particules permet ensuite de mesurer l'effet des phénomènes d'adhésion des gouttes [83] ou l'effet du mûrissement d'Ostwald [84] sans avoir à diluer les échantillons, ce qui ralentirait les phénomènes observés. Dans les mousses concentrées au-delà du jamming, la DWS permet aussi d'observer les dynamiques dues au mouvement brownien des bulles et le mûrissement [85]. Une mousse (ou émulsion concentrée) présente un comportement élastique lorsqu'elle subit une faible déformation. On peut écrire le déphasage $\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle$ entre les instants t et $t+\Delta t$ en fonction du tenseur de déformation ε entre les mêmes instants [86, 87, 88, 89].

$$\langle \Delta\phi^2(t,\Delta t)\rangle = \frac{k^2\ell^{*2}}{15}\left(Tr[\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}(t,\Delta t)]^2 + 2Tr[\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^2(t,\Delta t)]\right) \tag{1.30}$$

Où $\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}(t,\Delta t)$ est la variation du tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ entre les instants t et $t+\Delta t$.

1.3.3 Localisation du speckle

Dans la plupart des expériences, l'intensité d'une figure de speckle est mesurée à l'infini où dans le plan focal d'une lentille convergente. En chaque point du plan de détections, on mesure alors la superposition des ondes diffusées selon une même direction en sortie du milieu diffusant. On parle alors de speckle objectif.

Dans le cas présent, le milieu est suffisamment diffusant pour que les conditions présentées dans la section 1.3.2.1 soient respectées dès la sortie du milieu diffusant. Il est possible d'étudier un speckle localisé dans le plan de sortie dont on fait directement l'image sur un capteur CCD [90] (cf. figure 1.14). On parle alors de speckle subjectif.

1.3.4 Optique de Fourier et filtrage spatial

Le principe de l'optique de Fourier est de calculer la propagation d'une onde (et donc la conjugaison d'un objet à son image) en décomposant cette onde comme la somme d'ondes élémentaires.

La propagation d'une onde lumineuse de fonction d'onde E obéit à l'équation de d'Alembert établie à partir des équations de Maxwell [91].

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \tag{1.31}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le milieu de propagation. À la position $\vec{r} = (x,y,z)$, à l'instant t une onde monochromatique de fréquence ν peut être décrite par sa fonction

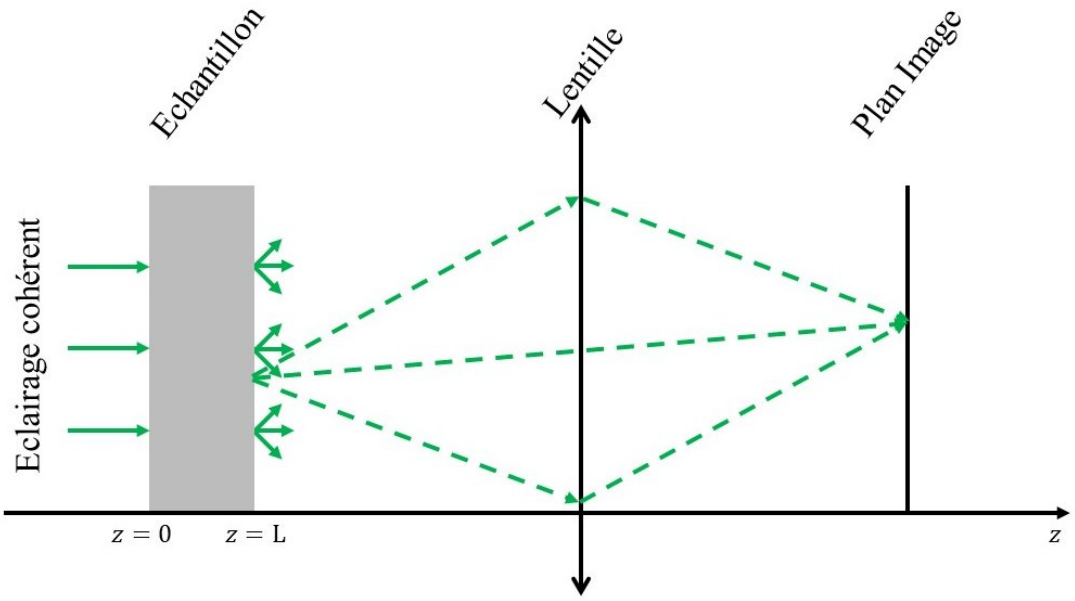

FIGURE 1.14 – Speckle subjectif. La lentille forme une image de la figure d'interférence présente à la surface de l'échantillon diffusant [70, 71].

d'onde complexe.

$$E(\vec{r},t) = A(\vec{r})\exp[j\phi(\vec{r})]\exp[j2\pi\nu t] \tag{1.32}$$

L'amplitude complexe de l'onde $E(\vec{r}) = A(\vec{r})\exp[j\phi(\vec{r})]$ est solution de l'équation d'Helmholtz [92].

$$(\nabla^2 + k^2)E(\vec{r}) = 0 \tag{1.33}$$

où $k = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le nombre d'onde.

L'équation d'Alembert est une équation différentielle linéaire. La somme de deux solutions de cette équation en est aussi solution. Dans un milieu homogène, il existe deux familles de solutions simples à l'équation de propagation : les ondes planent et les ondes sphériques. Le principe de l'optique de Fourier sera de calculer la propagation d'une onde quelconque en la décomposant en une somme d'onde plane où bien une somme d'onde sphérique. Les ondes planes ont pour fonction d'onde au point $\vec{r} = (x,y,z)$:

$$E_p(\vec{r},t) = A\exp[j(2\pi\nu t - \vec{k}\,\vec{r})] = A\exp[j(2\pi\nu t - (k_x x + k_y y + k_z z))] \tag{1.34}$$

où $\vec{k} = (k_x,k_y,k_z)$ est le vecteur d'onde défini de sorte que $k = \|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ soit le nombre d'onde ? Le propagateur d'une fonction d'onde plane décrit un front d'onde de normale $\vec{k}$ qui se déplace parallèlement à cette normale. En optique géométrique, cela correspond à un rayon lumineux d'angles $\theta_x = \arcsin(k_x/k)$ avec le plan y-z et $\theta_y = \arcsin(k_y/k)$ avec le

plan y-z. Les ondes sphériques ont pour fonction d'onde :

$$E_s(\vec{r}, t) = \frac{A}{|\vec{r} - \vec{r_0}|} \exp[j(2\pi\nu t - k|\vec{r} - \vec{r_0}|)] \tag{1.35}$$

Le propagateur d'une fonction d'onde sphérique décrit un front d'onde sphérique qui s'écarte ou bien se rapproche du point $\vec{r_0}$. La décomposition d'une onde quelconque selon l'une ou l'autre de ces deux familles est utilisée implicitement en optique géométrique. Lorsqu'on dessine l'image d'un objet par une lentille de focale f perpendiculaire à l'axe $\vec{z}$, chaque point de l'objet est considéré comme la source ponctuelle d'une onde sphérique. La lentille transmet cette onde comme une onde sphérique centrée sur le point conjugué de l'image. Toute la puissance issue du point objet transmise par la lentille est envoyée sur son point image conjugué. De la même manière, chaque rayon issu de ce point correspond à une onde plane transmise par cette lentille comme une onde sphérique centrée sur un point du plan focal image. Toute la puissance envoyée par l'objet dans une direction fixée $\vec{k}$ est concentrée en au point $(f\tan(\theta_x), f\tan(\theta_y), f)$ du plan focal. Ce second résultat permet le filtrage spatial.

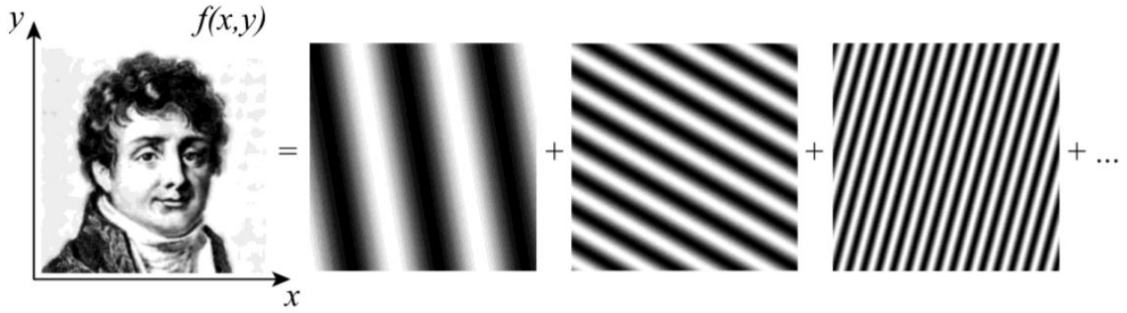

FIGURE 1.15 – Décomposition d'une image en somme harmonique [93].

Soit une onde quelconque $E(x, y, z, t)$, dans le plan $z = 0$ cette onde peut être décomposée comme une somme de fonction harmonique de x et y (cf. figure 1.15).

$$E(x, y, t) = \int\int \tilde{E}(\nu_x, \nu_y) \exp[j2\pi\nu t] \exp[-j2\pi(\nu_x x + \nu_y y)] d\nu_x d\nu_y \tag{1.36}$$

où $\tilde{E}(\nu_x, \nu_y)$ est l'amplitude de la fonction harmonique calculée par transformée de Fourier 2D de $E(x, y)$, et ν_x et ν_y sont les fréquences spatiales (en cycles/m) selon les directions respectives $\vec{x}$ et $\vec{y}$ [94]. Dans l'équation 1.36, chaque terme de la somme sur ν_x et ν_y est une onde plane de vecteur d'onde : $\vec{k} = (2\pi\nu_x, 2\pi\nu_y, 0)$ dont le front d'onde décrit donc la périodicité du motif de fréquences spatiales (ν_x, ν_y) dans le plan $z = 0$. Chaque onde plane de la somme porte donc les fréquences spatiales de l'onde $E(x, y, z, t)$ corres-

pondant à l'angle d'inclinaison de son vecteur d'onde (cf. figure 1.16).

$$\begin{aligned} \theta_x &= \arcsin(\lambda \nu_x) \\ \theta_y &= \arcsin(\lambda \nu_y) \end{aligned} \tag{1.37}$$

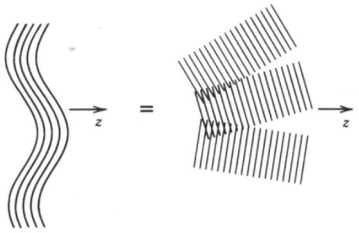

FIGURE 1.16 – Décomposition d'un front d'onde en une somme d'onde plane [93].

Lorsqu'on utilise une lentille pour faire l'image d'une onde $E(x, y, 0)$ sur une CCD à la position $z = z'$, quelles que soient les distances des plans $z = 0$ et $z = z'$ à la lentille, celle-ci isole chaque composante spatiale de l'onde dans son plan focal image. Dans ce plan, appelé plan de Fourier, l'image obtenue est la transformée de Fourier 2D de l'onde incidente. En positionnant un masque bien choisi dans le plan de Fourier, il est donc possible de sélectionner les fréquences spatiales transmises par le système optique (cf.figure 1.17). Un cache ponctuel positionné sur le foyer image retire les fréquences spatiales basses qui porte l'intensité moyenne de l'onde et fait ressortir les détails de l'image. C'est le principe de la strioscopie. Un diaphragme centré sur le foyer image retire les fréquences spatiales hautes et floute ainsi les variations d'intensité présentent sur des courtes distances [95]. C'est ce dispositif que nous utiliserons pour limiter le nombre de grains de speckle reçus par chaque pixel du capteur CCD (cf. section 3.5.2).

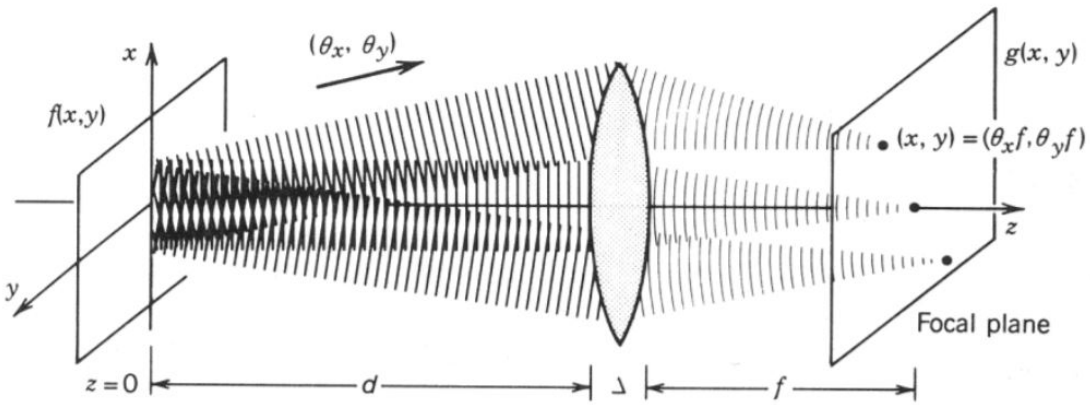

FIGURE 1.17 – Filtrage spatial [93].

Un diaphragme de diamètre D_Φ centré sur le foyer image d'une lentille de focale f sup-

prime les rayons d'incidence supérieure à :

$$\alpha_c = \arctan\left(\frac{D_\Phi}{2f}\right) \tag{1.38}$$

La fréquence de coupure du filtre spatial passe-bas est donc :

$$\nu_c = \frac{\sin\left(\arctan\left(\frac{D_\Phi}{2f}\right)\right)}{\lambda} = \frac{\sqrt{D_\Phi}}{\lambda\sqrt{D_\Phi^2 + 4f^2}} \tag{1.39}$$

Chapitre 2

Élaboration et caractérisation des émulsions

« *En général, on part en thèse à vingt-trois ans.* »

Evariste Galois

Résumé

Nous présentons tout d'abord les caractéristiques des émulsions concentrées recherchées pour mettre en évidence la dynamique des réarrangements induits par une sollicitation mécanique imposée, et par elle seule. Puis nous décrivons les systèmes que nous avons mis en œuvre pour produire nos échantillons. Enfin, nous caractérisons ces échantillons.

Sommaire

2.1 Cahier des charges : Caractéristiques des émulsions 59
2.2 Émulsification par membrane 61
2.2.1 Principe 61
2.2.2 Émulsifieur 62
2.2.3 Protocole de production 64
2.2.3.1 Préparation 64
2.2.3.2 Production 65
2.2.3.3 Nettoyage 66
2.2.4 Fractionnement de l'émulsion 67
2.3 Émulsification par mélange turbulent 68
2.3.1 Matériel et protocole 68
2.3.2 Centrifugation des bulles d'air 69
2.4 Fabrication des échantillons 69
2.4.1 Caractérisation de la taille des gouttes 69
2.4.2 Tailles des gouttes des émulsions 70

2.4.2.1 Émulsions monodisperses 70
2.4.2.2 Émulsions Polydisperses 71
2.5 Caractérisation optique des émulsions 75
2.5.1 Libre parcours moyen de transport de la lumière 75
2.5.2 Banc de transmission diffuse 76
2.5.3 Résultats 79

2.1 Cahier des charges : Caractéristiques des émulsions

Dans une émulsion concentrée, plusieurs sources internes de dynamique des mouvements des gouttes peuvent exister (cf. section 1.1.3) : le drainage / crémage, la coalescence et le mûrissement ou encore le mouvement brownien. En choisissant judicieusement la constitution physico-chimique de l'émulsion, on peut s'affranchir de ces effets [1]. Une huile quasi insoluble dans l'eau bloque le mûrissement. Pour empêcher la coalescence, une condition nécessaire est que la concentration en tensioactifs, C_s, soit assez grande pour former une monocouche dense de surfactants adsorbés sur les interfaces eau/huile [96]. En accordant les masses volumiques de l'huile et de la phase continue ($\delta\rho = \rho_e - \rho_h = 0$) on supprime les effets gravitaires de drainage/crémage, ce qui permet d'obtenir des échantillons de fraction volumique homogène. En choisissant des tailles de gouttes supérieures à la limite colloïdale, $d \approx 1$ µm, (cf. équation 1.7), on rend le mouvement brownien négligeable devant l'effet de la gravité.

Lorsque la concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), il apparaît une attraction de déplétion entre les gouttes, d'origine entropique due au confinement des micelles de surfactants (de taille nanométrique) dans l'espace libre entre les gouttes. Lorsque deux gouttelettes d'huile (de diamètre supérieur à celui des micelles) s'approchent l'une de l'autre, les micelles sont exclues de l'interstice entre les gouttes. Il apparaît une différence de pression osmotique des micelles, non compensée entre cette région et la solution autour, qui induit une attraction entre les gouttes. Ainsi, en augmentant la concentration en surfactant C_s, on passe d'une émulsion répulsive lorsque $C_s < \text{CMC}$, à une émulsion attractive lorsque $C_s > \text{CMC}$, du fait de l'attraction de déplétion entre les gouttes dont l'intensité croît avec $C_s - \text{CMC}$ [97, 98].

Nous cherchons à étudier les propriétés mécaniques d'émulsions désordonnées. Par conséquent la structure de l'émulsion doit être suffisamment polydisperse pour éviter qu'elle ne cristallise [19].

Pour satisfaire ces exigences, nous avons élaboré des émulsions d'huile silicone (V350 Sigma-Aldrich, référence 378372) dans une solution aqueuse de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS, pureté $\geq 98.5\%$, Masse molaire $M_s = 288.38$ g/mol, CMC = 7 – 10 mM, Sigma-Aldrich, référence L4509). Les produits sont utilisés tels que reçus.

Les caractéristiques de l'huile sont : viscosité 350 cSt, masse volumique ρ_h =0.97 g.cm^{-3} à 20°C, indice de réfraction mesuré à $\lambda = 532$ nm est $n_h = 1.405$.

- La solubilité de l'huile silicone dans l'eau est tellement faible que ces émulsions ne mû-

rissent pas à l'échelle de temps d'une thèse. La distribution des diamètres de gouttes n'a pas changé au cours de nos travaux (cf. section 2.4.2.1).

- Deux concentrations de SDS ont été utilisées pour préparer : a) une émulsion répulsive à C_s = 10 mM. À cette concentration, il n'y a pas d'attraction de déplétion. La tension de l'interface entre l'eau SDS 10 mM et l'huile silicone vaut γ_s = 9.8 mN.m^{-1} [19] ; b) une émulsion attractive à C_s = 69 mM. La masse volumique des solutions est ρ_e = 1.00 g.cm^{-3} à 20°C. Les indices de réfraction mesurés à λ = 532 nm pour les deux solutions de SDS sont : n_e = 1.333.

- Nous fabriquons des émulsions avec deux types de structure et deux tailles de goutte différentes, comme nous le décrivons dans la section 2.4 : a) une émulsion répulsive, non brownienne, quasi monodisperse, de diamètre de goutte $d \approx 30$ µm, obtenue à l'aide d'une émulsification par membrane. La polydispersité $\mu_2 \approx 0.1$ à 0.2 garantit l'absence de cristallisation [19]. b) une émulsion attractive, brownienne, polydisperse, de diamètre moyen de goutte $d \approx 5$µm et μ_2 = 0.3 à 0.5, obtenue par mélange turbulent.

- La concentration volumique minimale de surfactants nécessaire pour former une couche dense sur les interfaces eau/huile d'une émulsion de fraction volumique d'huile Φ et de rayon de goutte r, s'écrit : $C_{int} = 3\Phi\Gamma_0/r$. Γ_0 désigne le nombre de molécules de surfactant par unité de surface lorsque l'interface est saturée. Pour le SDS, on a : Γ_0 = 2 molécules.nm^{-2} = 3.33×10^{-6} molm^{-2} [99]. Pour l'émulsion répulsive, on a r = 15 µm et Φ = 0.64, ce qui donne : C_{int} = 0.42 mM, et pour l'émulsion adhésive, on a r = 6µm et Φ = 0.80, ce qui donne C_{int} = 1.6 mM. Pour les deux émulsions, ces deux concentrations sont bien inférieures à la concentration de SDS utilisée (10 mM et 69 mM respectivement). En effet, nous n'observons pas de coalescence, ce qui est cohérent avec les observations antérieures [19].

- Les densités de l'huile et l'eau étant quasi accordées, le gradient résiduel vertical de fraction volumique d'huile sur une hauteur h_0 = 500 µm, égale au gap de la cellule de déformation uniaxiale, est faible comme le montre le calcul qui suit.

Nous estimons la variation de fraction volumique sur la hauteur de l'échantillon en inversant l'équation 1.6. Pour nos émulsions monodisperses, nous avons r_{32} = 15 µm, K = 3.2, Φ_c = 0.64, γ_s = 9.8 mN/m et $\delta\rho$ = 30 kg.m^{-3}, d'où : l_c = 6.0 mm. Dans la cellule de déformation, nos échantillons ont une épaisseur h_0. Lorsque la pression osmotique est nulle en bas de l'échantillon (z = 0 m), nous avons $\Phi(0)$ = 0.64 et calculons $\Phi(h_0)$ = 0.645. Cette variation de la fraction volumique est illustrée sur la figure 2.1. Elle est négligeable

sur la hauteur de l'échantillon et on pourra alors considérer que l'échantillon est homogène. Ceci est a fortiori aussi le cas pour une émulsion avec des gouttes encore plus petites. Dans nos expériences, nous imposons des pressions osmotiques non nulles au bas de l'échantillon. Pour $\Pi_1 = 78$ Pa, nous avons $z(\Phi_1) = z_1 = 0.361$ m. Nous pouvons inverser l'équation 1.6 entre z_1 et $z_1 + h_0$. La différence de fraction volumique du bas en haut de l'échantillon est alors telle que : $(\Phi - \Phi_1)/\Phi_1 = 6.10^{-5}$, ce qui est à nouveau négligeable.

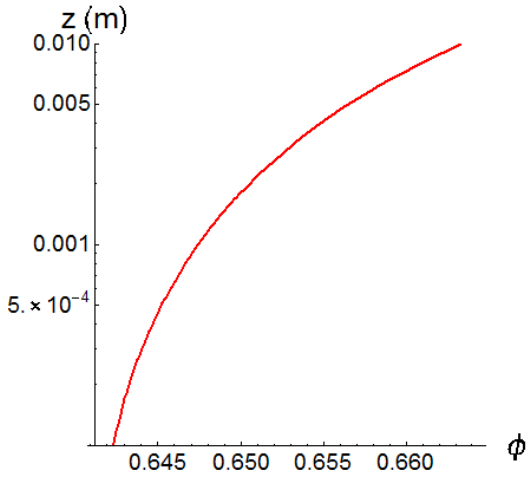

FIGURE 2.1 – Profil de fraction volumique sur la hauteur d'une lame d'émulsion. La coordonnée z désigne la hauteur au sein de la lame et Φ est la fraction volumique de la phase dispersée. Le profil est calculé à l'aide de l'équation 1.6 pour $\gamma_s = 9.8$ mN.m^{-1}, $r_{32} = 15$ µm et $\delta\rho = 28$ kg.m^{-3}. Une pression $\Pi = 0$ (avec K = 3.2 et $\Phi_c = 0.640$) est imposée en $z = 0$. En $z = 500$µm, on a : $\Phi = 0.645$.

2.2 Émulsification par membrane

2.2.1 Principe

Le procédé d'émulsification par membrane consiste à disperser une phase huileuse, sous une pression contrôlée dans une solution aqueuse de surfactants à travers une membrane microporeuse. On obtient ainsi une émulsion d'huile dans l'eau. Lorsque la pression minimale d'émulsification P_{em} est atteinte, l'huile traverse les pores de la membrane et forme des gouttes sur sa surface. On agite la phase continue pour créer un écoulement tangentiel à la membrane afin d'arracher les gouttes formées et de libérer les pores pour les gouttes suivantes. Au niveau des pores de la membrane, la pression minimale d'émulsification est égale à la pression capillaire [100] :

$$P_{em} = \frac{4\gamma_s}{d_p} \tag{2.1}$$

où γ_s est la tension interfaciale entre les deux phases eau et huile et d_p est le diamètre des pores de la membrane.

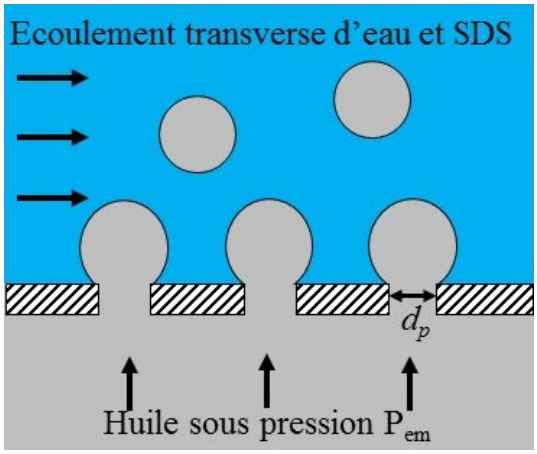

FIGURE 2.2 – Schéma de principe de l'émulsification par membrane. On pousse l'huile (phase dispersée) à travers une membrane hydrophile en imposant une pression P_{em}. Les gouttes d'huile se forment aux pores de diamètre d_p à la surface entre la membrane et l'eau (phase continue).

2.2.2 Émulsifieur

Nous utilisons un émulsifieur MN-20 (SPG Thechnology Co.,Ltd) donc le principe est représenté sur la figure 2.3. Nous utilisons de l'air comprimé pour pousser l'huile à travers la membrane (le numéro 1 sur le schéma indique l'arrivée d'air). La pression d'alimentation en air ne doit pas dépasser 300 kPa pour ne pas endommager l'appareil. Puis un détendeur (numéro 2) permet de contrôler, au kPa près, la pression imposée au réservoir d'huile, mesurée à l'aide du manomètre (numéro 4). La valve (numéro 3) relie le circuit d'air au réservoir d'huile (numéro 5, volume nominal 10 mL). Le réservoir est translucide, ce qui permet de repérer le niveau d'huile et de mesurer son débit au cours de l'émulsification. La membrane est fixée à l'extrémité d'un shaft (numéro 6). Elle est immergée dans la phase continue placée dans un bécher sur un agitateur magnétique.

Lors d'une émulsification par membrane, le diamètre des gouttes produites est 3 à 4 fois plus grande que le diamètre des pores de la membrane [102]. Nous choisissons donc une membrane microporeuse en verre (SPG référence PJN) dont la porosité caractérisée par le fournisseur est : d_p = 9.8µm, et qui est hydrophile pour obtenir une émulsion d'huile dans l'eau. La tension interfaciale eau SDS/huile est a γ_s = 9.8 mN.m^{-1}. L'équation 2.1 donne : P_{em} = 4.0 kPa. Il est important de ne pas imposer une pression excessive. Lorsque la pression d'émulsification est trop élevée, on observe un phénomène de jetting. La phase dispersée est alors expulsée en formant des grandes gouttes polydisperses [103]. À l'inverse, une faible pression d'émulsification implique un faible débit d'huile à travers la membrane, donc une fabrication longue. De plus, à faible pression, les pores

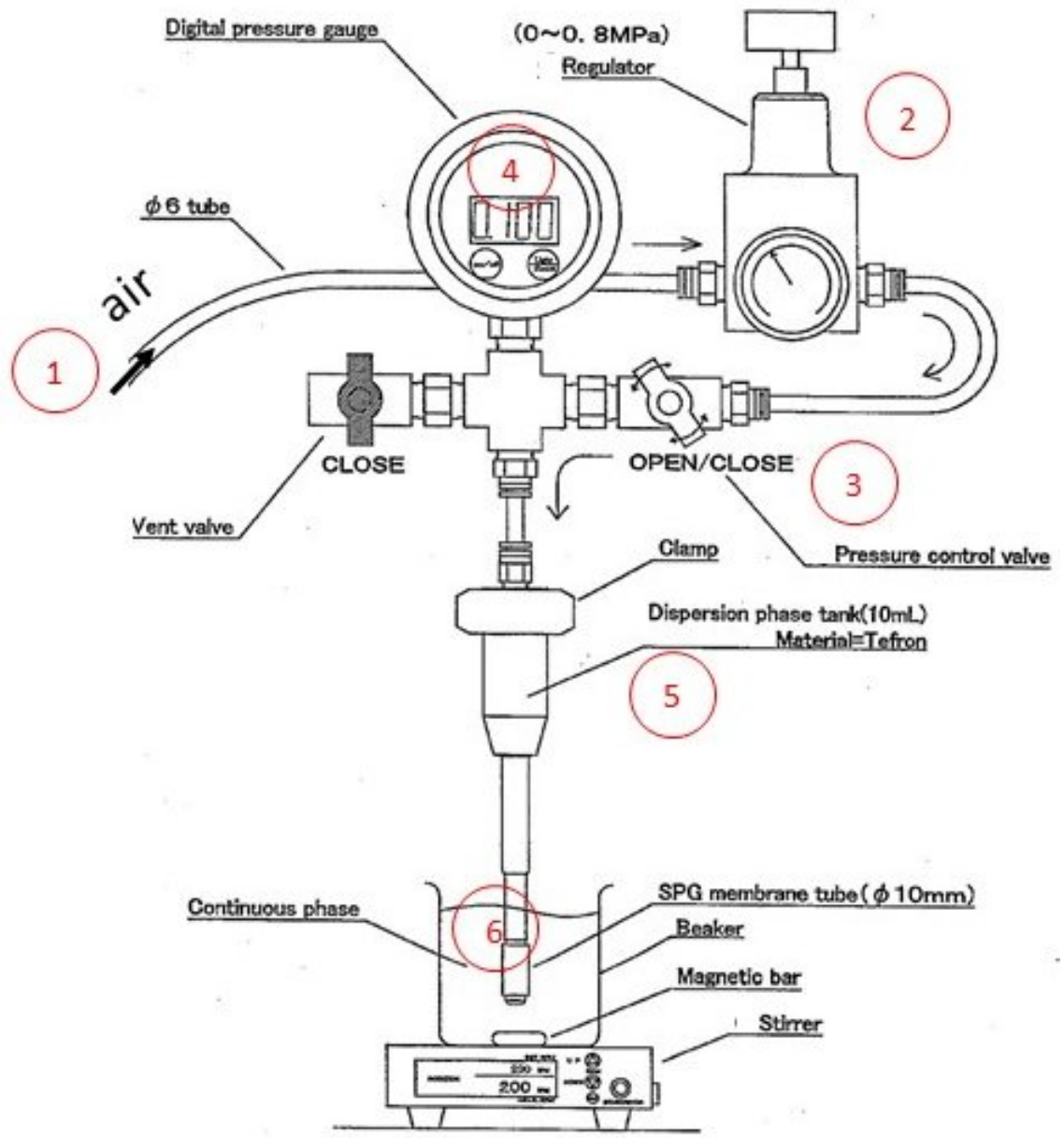

FIGURE 2.3 – Schéma de l'émulsifieur MN-20 adapté de [101].

de la membrane ne sont pas tous activés [104]. L'huile ne passe alors qu'à travers une portion de la membrane, ce qui diminue le débit d'huile. En pratique, il est conseillé de travailler avec une pression de l'ordre de 2 à 10 fois la pression minimale d'émulsification [105]. Au cours de nos expériences, nous avons remarqué qu'une pression de 4.0 kPa à 6.0 kPa active une fraction convenable des pores. L'huile s'écoule alors lentement à travers la membrane sans qu'on agite la phase continue. Au-delà de $6P_{em}$ = 24 kPa, nous avons constaté la création de larges gouttes polydisperses.

2.2.3 Protocole de production

Nous décrivons le protocole pour produire une émulsion dont les gouttes d'huile ont un diamètre moyen d'environ 30 µm et dont la polydispersité μ_2 est comprise entre 0.1 et 0.2. Il permet de produire de 30 mL à 40 mL d'émulsion en 10 h à 24 h typiquement.

2.2.3.1 Préparation

Les solutions aqueuses SDS 10 mM sont préparées en dispersant le SDS dans de l'eau ultrapure (milliQ) sous agitation pendant 15 min. L'huile silicone est utilisée telle que reçue.

La membrane doit être parfaitement mouillée par la phase continue pour que l'émulsification fonctionne. Pour cela elle est mise au contact de la phase eau SDS afin qu'elle s'imprègne par capillarité. On ne descend pas la membrane plus vite que la progression de la ligne de contact. Cela évite le piégeage d'air dans les pores. Une fois la membrane entièrement mouillée, on l'immerge dans la solution que l'on place dans le bain de sonication dans la phase continue pendant 5 minutes (fréquence de sonication 40 kHz). Puis, on conserve la membrane dans la phase continue pour éviter qu'elle ne s'assèche.

On prépare le shaft en enfilant les joints et les adaptateurs sur son embout (figure 2.4). On choisit les joints adaptés au diamètre intérieur de la membrane. Dans notre cas, le joint AS568-008 de diamètre 8.3 mm est le plus adapté. On note que la référence commerciale de la membrane ne garantit pas une géométrie suffisamment précise pour que le joint soit systématiquement le même (ainsi, parmi nos 8 membranes, l'une d'entre elles nécessite des joints de taille supérieure). On serre délicatement la vis axiale de manière à maintenir les 6 pièces en place sans briser la membrane (figure 2.4). On enfile ensuite la membrane autour du shaft. On positionne la membrane de manière à recouvrir également les deux joints. On resserre enfin la vis de manière à immobiliser la membrane grâce à l'écrasement des joints.

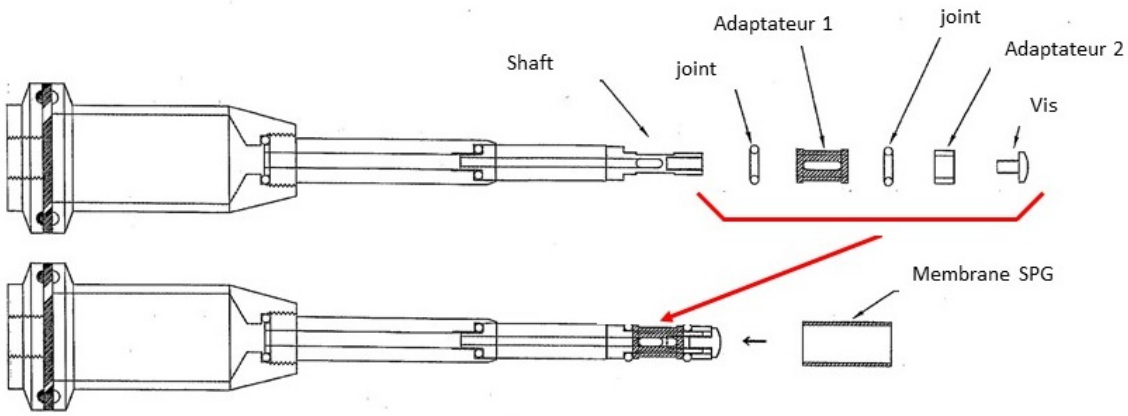

FIGURE 2.4 – Mise en place de la membrane. Adapté de [101].

Lorsque les joints sont usés ou que la membrane est mal positionnée, on risque de provoquer une fuite d'huile dans l'émulsion. Pour éviter cela, on teste à vide l'étanchéité du montage. On impose une pression de 6 kPa à l'aide du détendeur (numéro 2), puis on ferme la valve (numéro 3), et on mesure l'évolution de la pression avec le manomètre (numéro 4, cf. figure 2.3). Si la pression reste constante à ±1 kPa pendant plus de 5 minutes, on considère qu'il n'y a pas de fuite. Les fuites d'air observées sont fréquemment dues à un mauvais positionnement du joint et du collier de serrage en haut du réservoir et plus rarement à un mauvais positionnement de la membrane et de ses joints.

2.2.3.2 Production

Une fois la membrane installée et l'étanchéité vérifiée, on commence la production d'émulsion. On remplit le réservoir de 10 mL d'huile silicone. Pour éviter de piéger de l'air entre l'huile et la membrane, on injecte très délicatement le premier mL d'huile au fond du shaft à l'aide d'une pipette Pasteur. En cas d'oubli, l'air assèche les pores de la membrane en sortant sous forme de mousse lorsque la pression atteint 13 kPa. La membrane fonctionne alors moins bien.

On referme le réservoir et on maintient l'étanchéité à l'aide du joint et du collier serrage. Le réservoir est alors connecté au manomètre. On trempe la membrane dans le flacon (diamètre 30 mm) contenant la phase continue et un barreau aimanté. On s'assure que le barreau ne heurte pas la membrane, quelle que soit sa vitesse de rotation.

On augmente progressivement la pression d'huile à l'aide du détendeur. Lorsque l'on dépasse P_{em}, on observe une première baisse du niveau d'huile dans le réservoir. Des

gouttes d'huile se forment à la surface de la membrane. On observe un nuage blanc autour de cette dernière. On démarre alors l'agitation (250 tours par minute). On augmente la pression à 20 – 22 kPa. Le débit d'huile varie d'une expérience à une autre. Nous avons observé que des débits compris entre 0.1 $mL.h^{-1}$ et 20 $mL.h^{-1}$ conduisent à la production d'émulsions faiblement polydisperses comme souhaitées.

Lorsque le réservoir est presque vide, on peut essayer de le recharger. Cela permet de continuer à utiliser une membrane dont le débit est bon et d'épargner le temps de nettoyage et d'installation (1 à 2 heures). On coupe la pression sans arrêter l'agitation. On ouvre le réservoir et le remplit à nouveau d'huile. On peut alors établir à nouveau la pression. Le succès de cette manœuvre n'est pas garanti. Le débit d'huile après recharge est souvent moins bon que le débit avant celle-ci. Si le réservoir est vidé complètement avant la recharge, la manœuvre sera quasi systématiquement un échec. En effet, si le réservoir est complètement vide, l'émulsifieur à pousse de l'air à travers la membrane et de ce fait l'assèche.

Une fois la production terminée, on ferme l'arrivée d'air sans cesser l'agitation. On retire alors le shaft et la membrane de la phase continue sans interrompre l'agitation. On arrête ensuite l'agitation et on conserve l'émulsion produite dans un flacon scellé hermétiquement. Après une durée de crémage de 12 à 24 heures, on observe deux phases dans le flacon. La phase supérieure est une émulsion faiblement polydisperse proche du jamming, la phase inférieure contient l'excès d'eau + SDS 10 mMol. La présence d'un surnageant ou de grosses gouttes d'huile témoigne d'une fuite au niveau de la membrane.

2.2.3.3 Nettoyage

On dévisse la vis axiale et on retire la membrane. On nettoie les joints uniquement à l'eau chaude savonneuse. On évite les solvants susceptibles de les abîmer. On nettoie les pièces métalliques à l'acétone, afin de retirer toute trace d'huile. Pour nettoyer le réservoir, on l' essuie délicatement l'huile avec un chiffon puis on en dissout les traces avec de l'acétone avant de rincer au méthanol. On trempe la partie métallique dans du toluène 2h pour bien dissoudre les traces d'huile restée dans le shaft.

Le nettoyage de la membrane se fait en trois étapes. On commence par la passer au bain de sonication dans un flacon d'acétone. On répète le processus dans un bain de toluène. Enfin, on calcine la membrane dans un four à 500°C pendant 10 h. Lors de cette calcination, on place la membrane verticalement. Lorsqu'elle est placée horizontalement, on observe que la partie inférieure de la membrane fonctionne moins bien lors de l'utili-

sation suivante.

2.2.4 Fractionnement de l'émulsion

Lorsqu'une goutte se détache de la membrane, elle peut être accompagnée de petites gouttes browniennes (diamètre 1 – 2µm ou moins), appelées satellites. Dans la mesure où nous cherchons à étudier la dynamique due à la seule sollicitation mécanique imposée, nous devons éliminer ces satellites de l'échantillon. En outre, leur taille est comparable à celle des pores du fritté semi-perméable utilisé pour imposer la pression osmotique (cf. section 3.4). Ces satellites peuvent pénétrer dans les pores et rendre ainsi le fritté imperméable à l'eau, ce qui compromet le contrôle de la pression osmotique au sein de l'échantillon. Par ailleurs, on observe parfois la présence de gouttes d'un diamètre 10 fois plus grand que le diamètre moyen des gouttes. On souhaite aussi éliminer ces grosses gouttes.

Afin de réduire la polydispersité des émulsions, nous séparons les gouttes trop petites ou trop grosses à l'aide d'un fractionnement. On disperse l'émulsion dans un grand volume de phase continue (eau SDS 10 mM). Après quelques heures de crémage, on observe deux phases. Le surnageant contient l'émulsion avec une fraction volumique proche de Φ_c. La solution en dessous est légèrement turbide et contient les gouttes d'huile (sub)micrométriques qui restent dispersées par leur mouvement brownien. En effet, la vitesse stationnaire de crémage v_{lim} des gouttes résulte de l'équilibre entre la poussée d'Archimède et la force de frottement visqueux de Stokes. Elle est proportionnelle au rayon r de la goutte au carré [106] :

$$v_{lim} = \frac{2}{9}\frac{\delta\rho g r^2}{\eta} \tag{2.2}$$

Où η est la viscosité dynamique de l'eau et $\delta\rho$ est la différence de masse volumique entre l'eau et l'huile. Le temps de crémage étant fixé par le rayon des gouttes, il suffit de choisir la hauteur d'eau et la durée de crémage pour sélectionner les tailles de gouttes voulues.

Nous effectuons le fractionnement dans une ampoule à décanter de 250 mL. L'ampoule à décanter permet de répéter facilement le protocole en laissant couler la phase inférieure et en recouvrant à nouveau l'émulsion de phase continue. Le protocole fonctionne de manière optimale pour un volume de 50 mL d'émulsion ($\approx$ 40 mL de gouttes d'huile et $\approx$ 10 mL d'eau) auquel on ajoute 200 mL d'eau SDS 10 mM. La hauteur d'eau que les gouttes d'huile remontent avant d'atteindre la crème est $h_{frac} \approx 12$ cm. Les plus

petites gouttes ayant crémé après une durée t_{frac} ont donc un rayon inférieur à r_{lim} :

$$r_{lim} = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta h_{frac}}{\delta \rho g t_{frac}}} \tag{2.3}$$

Nous travaillons avec $t_{frac} = 24$ h. Les gouttes de rayon inférieur à $r_{lim} \approx 6$ µm n'ont alors pas le temps de crémer depuis le bas de l'ampoule. Après 24 heures, nous vidons la phase continue et répétons 2 à 3 fois l'opération jusqu'à ce que la phase continue soit visuellement transparente dans l'ampoule. L'absence de petites gouttes est contrôlée par une observation de l'émulsion au microscope. On récolte la crème à l'exception du millimètre supérieur où peuvent se trouver les très grosses gouttes. On la conserve dans un flacon sur un fond de phase continue. L'émulsion est stable, dans la mesure où nous n'avons observé ni mûrissement ni coalescence pendant plus d'un an.

2.3 Émulsification par mélange turbulent

2.3.1 Matériel et protocole

Pour préparer une émulsion par mélange turbulent, on utilise un mixeur Turrax. Cet appareil est composé d'un système rotor/stator que l'on plonge dans un récipient contenant une pré-émulsion réalisée au mortier. La forte vitesse de rotation du rotor aspire le mélange à l'intérieur de la tête de dispersion dans le sens axial. Le fluide est ensuite aspiré entre les dents du rotor et du stator. Il y subit de très grandes forces de cisaillement et de poussée. Dans cette zone de turbulence, les gouttes d'huile existantes sont fragmentées en gouttes de plus petite taille (cf. figure 2.5). Lors d'une homogénéisation par mélange turbulent, le diamètre des gouttes dans l'émulsion décroît lorsque la vitesse du rotor ou que la durée d'homogénéisation augmentent [107].

Les solutions aqueuses SDS 69 mM sont préparées en dispersant le SDS dans de l'eau ultrapure (milliQ) sous agitation pendant 15 min. L'huile silicone est utilisée telle que reçue. On mélange au pilon la phase continue et la phase dispersée (huile silicone Sigma Aldrich v350) dans un mortier dans les proportions correspondant à la fraction volumique d'huile recherchée ($\Phi = 0.80$). On crée une première émulsion composée principalement de gouttes macroscopiques. On la verse ensuite dans un flacon en verre. On utilise un Ultra-Turrax TP 18/2 pour réaliser l'homogénéisation. Le rotor a une vitesse de rotation de 20000 tours/min. On mélange l'émulsion pendant 2 minutes. Après réalisation, on vérifie que l'eau et l'huile sont entièrement incorporées dans l'émulsion.

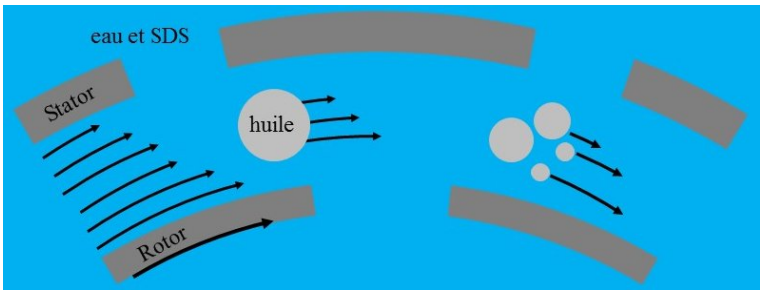

FIGURE 2.5 – Principe de l'émulsification par mélange turbulent. Les gouttes d'huile sont fragmentées sous l'effet du cisaillement.

2.3.2 Centrifugation des bulles d'air

Lors de l'émulsification par mélange turbulent, on forme des bulles d'air non désirées qui peuvent rester piégées au sein de l'émulsion. On les élimine en centrifugeant l'émulsion avec une vitesse de rotation qui doit être suffisante compte tenu de la contrainte seuil de l'émulsion, τ_y, et le diamètre des bulles, d_b.

Lorsqu'une sphère (ici une bulle) est déplacée dans un fluide à seuil, elle est piégée si les forces élastiques pour déformer le fluide autour de la bulle sont supérieures à la poussée d'Archimède. En loi d'échelle, la force élastique est $\simeq \tau_y d_b^2$ et la poussée d'Archimède est $\Delta\rho g_c d_b^3$, où g_c est l'accélération de centrifugation à laquelle est soumis le fluide et $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le fluide et la bulle. On s'attend à ce que la bulle soit piégée quand $\tau_y d_b^2 \gg \Delta\rho g_c d_b^3$, soit $d_b \ll \tau_y/\Delta\rho g_c$. Il a en effet été montré [108, 109] que la bulle est piégée lorsque $d_b < 0.05\Delta\rho g_c/\tau_y$. Ici, l'émulsion ($\Phi = 0.80$) a pour masse volumique 980 kg.m^{-3}, donc $\Delta\rho = 980$ kg.m^{-3}. Le rayon moyen des gouttes est $r_{32} \approx 5$ µm (cf. section 2.4.2.2). Nous estimons la contrainte seuil de l'émulsion en nous basant sur les travaux de Mason et Bibette [19]. Pour $\gamma_s = 9.8$ mN.m^{-1}, $r_{32} = 5$ µm et $\Phi = 0.80$, $\tau_y = 33$ Pa. Dans la centrifugeuse, l'émulsion placée à une distance Ł = 5cm de l'axe de rotation tourne à la vitesse $\omega_c = 6000$ tours/min. L'accélération est donc : $g_c = Ł\omega_c^2 = 20.10^3$ m.s^{-2}. Dans ces conditions, on s'attend à ce que la centrifugation élimine toutes les bulles de rayon supérieur à 35 µm. En effet, après une telle centrifugation pendant 5 minutes, on n'observe plus de bulle dans l'émulsion.

2.4 Fabrication des échantillons

2.4.1 Caractérisation de la taille des gouttes

Pour chaque échantillon, nous caractérisons, par des observations au microscope, la distribution de diamètre de gouttes d_i, leur diamètre moyen d, l'écart-type normé

$\mu_2 = \frac{\sqrt{\langle d_i{}^2\rangle - d^2}}{d}$ et le diamètre moyen de Sauter $d_{32} = \frac{\langle d_i{}^3\rangle}{\langle d_i{}^2\rangle}$. Pour réaliser ces mesures, nous utilisons un microscope Leica Z16APOA équipé d'un objectif PLANAPO 5.0x/0.50 LWD et d'un tube oculaire LEICA 10447367 0.63x avec un éclairage en transmission. Le microscope est piloté à l'aide du logiciel LAS v4.2 (Leica Application Suite). Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra IDS (uEye UI 3480CP-M-GL) pilotée par le logiciel uEye Cockpit.

Émulsions monodisperses : On prélève un échantillon en trempant dans la crème ($\Phi \approx 0.64$) un capillaire en verre borosilicate de section rectangulaire (dimensions intérieures 0.20×2.00 mm, Rectangle Boro Tubing, VitroTubes). L'émulsion monte dans le tube par capillarité (cf. figure 2.6 a). Un grandissement optique de l'ordre de 6 à 12 (atteint respectivement pour les zooms nominaux : ×100 et ×200) permet une observation précise des gouttes. Les distributions sont calculées sur une centaine de gouttes [110] (cf. figure 2.6 b).

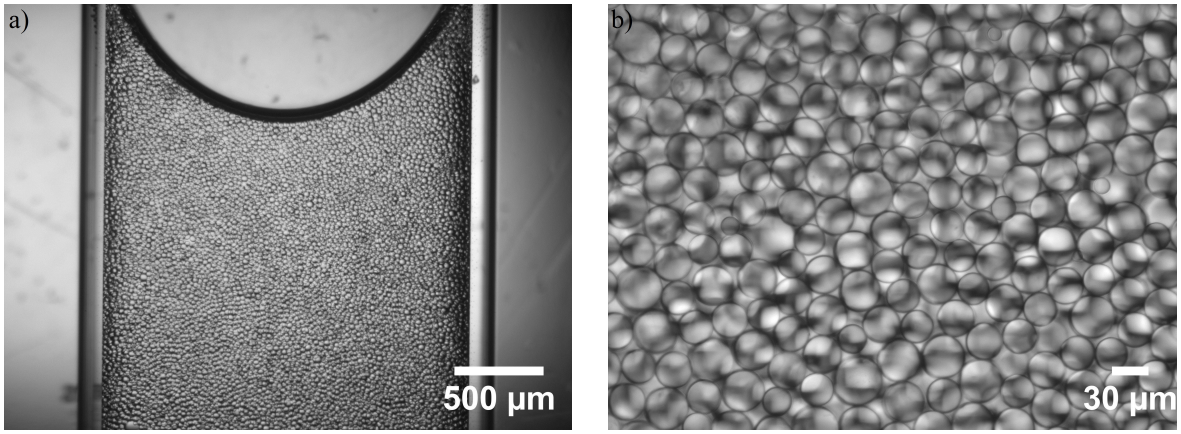

FIGURE 2.6 – Émulsion monodisperse fabriquée par émulsification membranaire. a) dans le capillaire d'observation. b) photo avec le grandissement 12 (zoom ×200) qui permet la mesure de d, μ_2 et d_{32}.

Émulsions polydisperses $\Phi = 0.80$: On dilue les échantillons 20 fois dans la phase continue eau/SDS 69 mM, et on les observe au microscope dans un tube de section carrée comme pour les émulsions monodisperses (cf. figure 2.7).

2.4.2 Tailles des gouttes des émulsions

2.4.2.1 Émulsions monodisperses

Les échantillons d'émulsion monodisperse avec lesquels nous avons travaillé proviennent de 5 fabrications d'émulsions différentes : M1 à M5. Nous avons caractérisé ces émulsions en mesurant la distribution des diamètres de gouttes sur des échantillons de

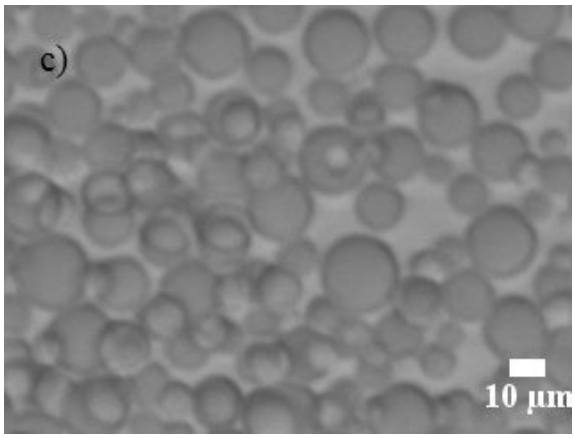

FIGURE 2.7 – Émulsion polydisperse à $\Phi = 0.80$ fabriquer par mélange turbulent. L'émulsion à diluer 20 fois afin de distinguer les plus petites gouttes.

100 gouttes chacune (cf. figure 2.8) afin de calculer d, μ_2 et d_{32} (cf. tableau 2.1).

TABLEAU 2.1 – Caractéristiques des émulsions monodisperses : diamètre moyen d, diamètre de Sauter d_{32} et l'écart-type normé μ_2. Les gouttes sont constituées d'huile silicone (viscosité 350 cSt) dispersées dans l'eau SDS 10 mM.

émulsions	dates de fabrication	d (µm)	d_{32} (µm)	μ_2
M1	09/10/2015	25.7	27.0	0.17
M2	13/10/2015	29.9	31.0	0.14
M3	13/11/2015	29.5	30.6	0.14
M4	24/02/2017	27.8	26.8	0.13
M5	29/03/2017	25.5	26.2	0.12

La taille des gouttes est bien supérieure à la limite colloïdale de 1 µm. On peut donc négliger leur mouvement brownien (cf. section 1.1.3.2). La valeur $0.1 < \mu_2 < 0.2$ assure que : i) l'émulsion est suffisamment polydisperse pour que l'on n'observe pas d'organisation en réseau cristallin [19] ; ii) la fraction volumique de blocage est égale à la valeur attendue pour un empilement aléatoire compact de sphères dures $\Phi_c = 0.64$ [28, 111].

Nous avons vérifié la stabilité des émulsions au cours du temps en mesurant à nouveau leur distribution de diamètre de gouttes 1 à 2 ans après la fabrication (cf. tableau 2.2). Les diamètres moyens, diamètres de Sauter et polydispersité sont stables au cours du temps.

2.4.2.2 Émulsions Polydisperses

Les échantillons d'émulsion polydisperse que nous utilisons (P80, P74 et P70) sont fabriqués à trois fractions volumiques d'huile différentes (respectivement $\Phi = 0.80$, $\Phi = 0.74$, $\Phi = 0.70$). Nous avons caractérisé ces émulsions en mesurant la distribution des diamètres

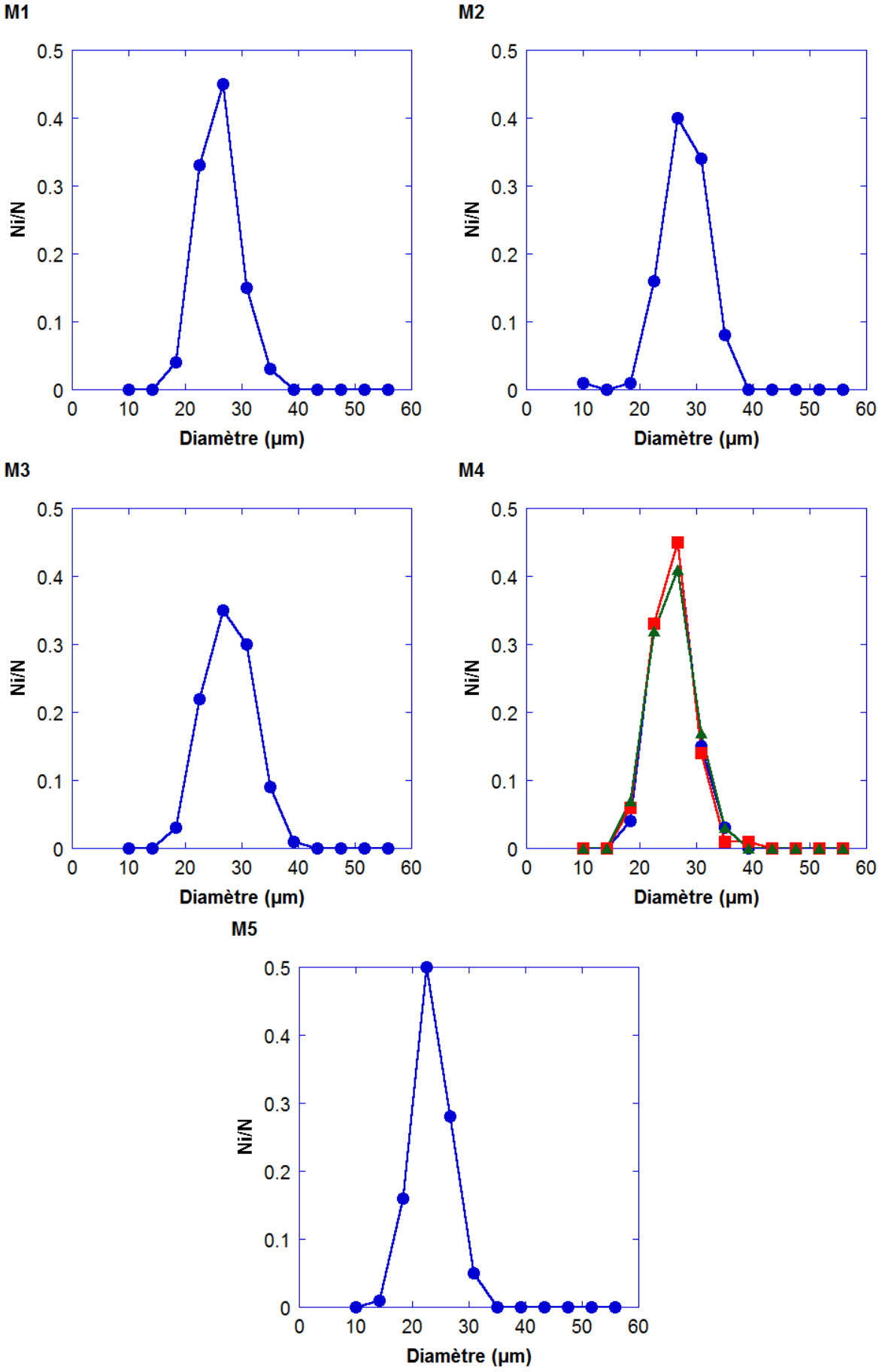

FIGURE 2.8 – Distribution des diamètres de gouttes pour les émulsions monodisperses M1 à M5. N_i représente le nombre de gouttes de diamètre compris entre d_i et $d_i + \delta$ ($\delta = 4.2\mu m$). Le nombre total de gouttes est N = 100. Pour l'émulsion M4, nous avons réalisé 3 mesures indépendantes : ● ■ ▲.

TABLEAU 2.2 – Caractéristiques des émulsions monodisperses après vieillissement.

émulsions	dates de fabrication	âges	d (µm)	d_{32} (µm)	μ_2
M1	09/10/2015	0 mois	25.7	27.0	0.17
M1	09/10/2015	1 an	26.3	27.6	0.16
M1	09/10/2015	2 ans	25.0	26.2	0.16
M2	13/10/2015	0 mois	29.9	31.0	0.14
M2	13/10/2015	6 mois	29.9	30.0	0.14
M2	13/10/2015	2 ans	29.1	30.0	0.13
M3	13/11/2015	0 mois	29.5	30.6	0.14
M3	13/11/2015	2 ans	29.2	30.4	0.14

de gouttes sur des échantillons de 100 gouttes chacune (cf. figure 2.9) afin de calculer d, μ_2 et d_{32} (cf. tableau 2.3).

TABLEAU 2.3 – Caractéristiques des émulsions polydisperses : diamètre moyen d, diamètre de Sauter d_{32} et l'écart-type normé μ_2. Les gouttes sont constituées d'huile silicone (viscosité 350 cSt) dispersées dans l'eau SDS 69 mM.

émulsions	dates de fabrication	d (µm)	d_{32} (µm)	μ_2
P80	07/12/2015	3.9	4.6	0.32
P74	03/01/2016	4.9	6.2	0.38
P70	29/02/2016	4.6	6.8	0.50

On observe la présence de goutte de diamètre inférieure à limite colloïdale de 1 µm. Elles seront sujettes au mouvement brownien. La valeur $0.1 < \mu_2$ assure que l'émulsion est suffisamment polydisperse pour que l'on n'observe pas d'organisation en réseau cristallin [19].

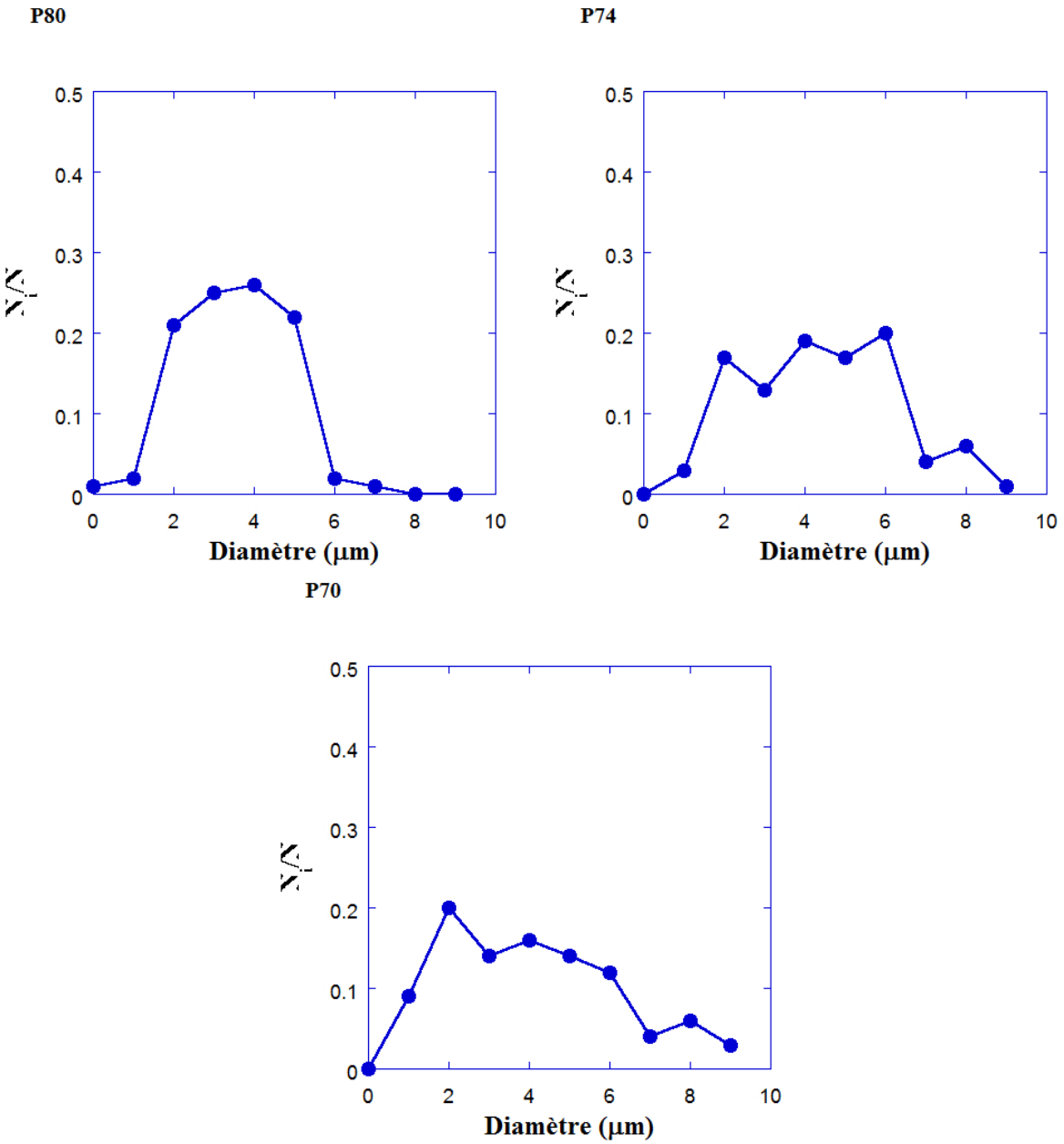

FIGURE 2.9 – Distribution des diamètres de gouttes pour les émulsions polydisperses P80, P74 et P70. N_i représente le nombre de gouttes de diamètre compris entre d_i et $d_i + \delta$ (δ = 1.0µm). Le nombre total de gouttes est N = 100.

2.5 Caractérisation optique des émulsions

Pour interpréter les mesures de spectroscopie par diffusion de la lumière cohérente présentée au chapitre 4, une caractérisation optique du libre parcours moyen de transport des émulsions est nécessaire. Nous décrivons ici la méthode employée pour le mesurer et présentons les caractéristiques de nos échantillons.

2.5.1 Libre parcours moyen de transport de la lumière

Une onde plane de lumière qui pénètre dans un milieu d'indice de réfraction hétérogène subit de nombreuses diffusions. Ainsi dans une émulsion concentrée, la lumière est réfléchie et réfractée aux interfaces eau / huile et devient peu à peu diffuse. Contrairement au cas des émulsions diluées, la notion d'un évènement de diffusion est plus difficile à définir. Le libre parcours moyen de diffusion de la lumière ℓ_d ne peut plus être associé directement à la distance entre deux gouttes (cf section 1.3.1.1). Il convient de l'adapter à la distance entre deux centres diffuseurs et la notion de libre parcours moyen de transport et le formalisme associé restent valables.

Considérons une lame infinie constituée d'un milieu hétérogène, d'épaisseur L, éclairée d'un côté par une onde plane, en incidence normale, de puissance F_i. La transmittance T_e de la lame est définie comme le rapport de la puissance lumineuse F_t totale transmise à travers la lame à la puissance incidente :

$$\mathrm{T}_e = \frac{\mathrm{F}_t}{\mathrm{F}_i} \tag{2.4}$$

La théorie de la diffusion [112] montre que T_e et ℓ^* sont liés :

$$\mathrm{T}_e = \frac{1 + z_e}{\mathrm{L}/\ell^* + 2z_e} \tag{2.5}$$

ou de manière équivalente :

$$\ell^* = \frac{\mathrm{L}\mathrm{T}_e}{1 + z_e - 2\mathrm{T}_e z_e} \tag{2.6}$$

Le paramètre d'extrapolation z_e est sans dimension. On nomme longueur d'extrapolation la quantité $z_e\ell^*$. C'est la distance à laquelle le signal s'annulerait si le milieu diffusant était infini [113, 114]. Cette longueur dépend de la réflectivité de la paroi qui délimite la lame en sortie.

En sortie de l'échantillon, l'intensité spécifique I_S décrit le le rayonnement de la quantité d'énergie radiative $d\mathrm{E}_\nu$ qui traverse la surface $d\Sigma$ dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ dans la direction θ par rapport à sa normale, à la fréquence ν pendant dt (cf. figure 2.10).

Elle est définie par : $dE_v = I_S \cos\theta d\Sigma dt d\nu d\Omega$.

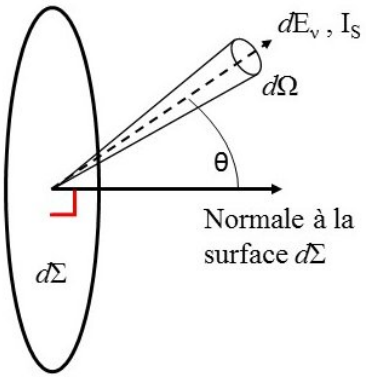

FIGURE 2.10 – Intensité spécifique.

La puissance lumineuse transmise F_t est la somme de l'intensité spécifique $I_S(\theta)$ transmise sur toutes les directions θ sortantes de la lame :

$$F_t = \Sigma \int_0^{2\pi} I_S(\theta) \cos(\theta) d\Omega \tag{2.7}$$

où Σ est l'aire de l'échantillon d'où la lumière provient. En l'absence de dépendance azimutale $d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta$. En posant $\mu = \cos(\theta)$, il vient :

$$F_t = 2\pi\Sigma \int_0^1 I_S(\mu) \mu d\mu \tag{2.8}$$

Notre méthode expérimentale pour déterminer ℓ^* consiste à mesurer la caractéristique angulaire de diffusion $I_S(\mu)$, pour calculer la transmittance T_e, dont on déduit ℓ^* par la relation 2.6. Dans la suite, nous décrivons le banc de transmission diffuse que nous avons utilisé.

2.5.2 Banc de transmission diffuse

L'émulsion est placée dans une cellule constituée de deux lames de verre transparent parallèles, située au centre d'un goniomètre (cf. figure 2.11). La face de sortie de la cellule est positionnée au centre du goniomètre. Le bras fixe du goniomètre porte le laser (NEWPORT, LQx/RLx Series, $\lambda = 658$ nm, $F_i = 30$ mW), les densités optiques appropriées à la mesure et un hacheur optique (PRINCETON APPLIED RESEARCH, Model 197) qui module l'intensité du faisceau. Le bras mobile porte le système de détection. Il est équipé d'une lentille de collection de diamètre $D_L = 100$ mm et de distance focale $f = 100$ mm située 250 mm de la face de sortie de l'échantillon. La photodiode est positionnée au foyer de la lentille de collection. La photodiode est reliée à un amplificateur à détection synchrone (STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR530) dont la référence est le signal du hacheur optique. Cette détection synchrone nous permet de diminuer l'influence des éclai-

rages parasites présents dans la pièce et ainsi, de travailler à lumière ambiante et d'améliorer le rapport signal sur bruit de la lumière reçue par la photodiode. La fréquence du hacheur est réglée à 623 Hz. La lentille de collection est large par rapport au diamètre du faisceau incident ($w \approx 0.7$ mm) et à la tâche de diffusion en sortie de la cellule. Elle récupère donc toute la puissance diffusée par l'échantillon dans la direction θ choisie. En variant θ, on mesure la puissance diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ.

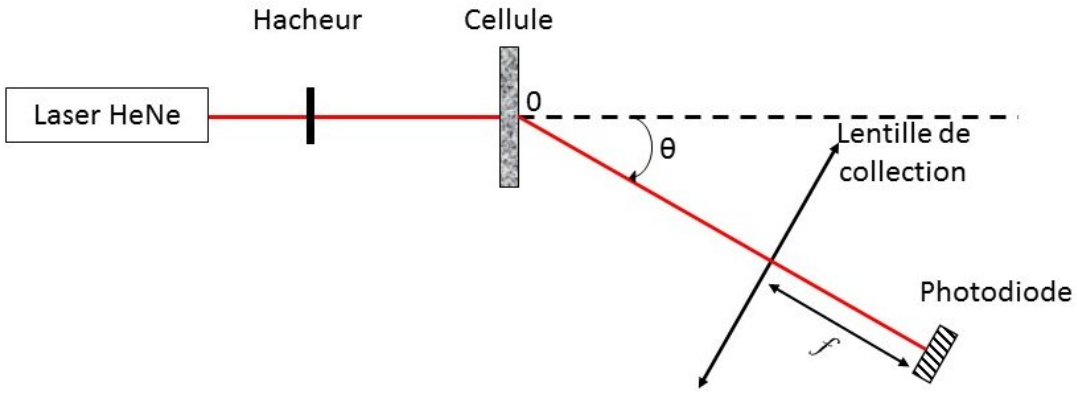

FIGURE 2.11 – Schéma de principe du banc de « Diffuse Transmission Spectroscopy ». La cellule est remplie d'émulsion et positionnée au centre O du goniomètre. Le laser, le hacheur, les densités optiques et la cellule de transmission diffuse sont sur le bras immobile du goniomètre. La lentille de collection et la photodiode sont sur le bras mobile du goniomètre.

Pour déterminer la transmittance, il faut mesurer la puissance incidente F_i du laser en l'absence de cellule. On place le bras mobile du goniomètre à θ = 0. On note U_i la tension aux bornes de la photodiode mesurée en l'absence d'échantillon. Le facteur de proportionnalité α_p relie tension U_i et puissance reçue par la photodiode. Les densités optiques utilisées pour ne pas saturer le capteur ont des opacités (facteurs d'atténuation) O_1 et O_2. La transmittance T_c des parois de la cellule de mesure contenant l'échantillon doit aussi être prise en compte, ce qui donne :

$$F_i = \alpha_p U_i O_1 O_2 T_c \tag{2.9}$$

L'émulsion est placée dans une cellule (Figure 2.12) constituée de deux lames de verre transparent parallèles fermée hermétiquement par un joint en caoutchouc. Le diamètre de l'échantillon est délimité par le diamètre intérieur du joint (D_c = 40 mm), très largement supérieur au diamètre w du faisceau incident. Le rapport $D_c/w \approx 60 \gg 1$ permet de considérer la cellule comme infiniment large. L'épaisseur de la cellule est contrôlée à l'aide d'entretoises d'épaisseur connue. On travaille avec des épaisseurs L allant de 0.5 mm à 8.0 mm. La cellule est délimitée par deux parois transparentes en verre. L'indice de réfraction du verre est $n_v = 1.52$. Lors de l'installation, on introduit de l'émulsion en excès

afin d'éviter la création de bulles d'air dans la cellule.

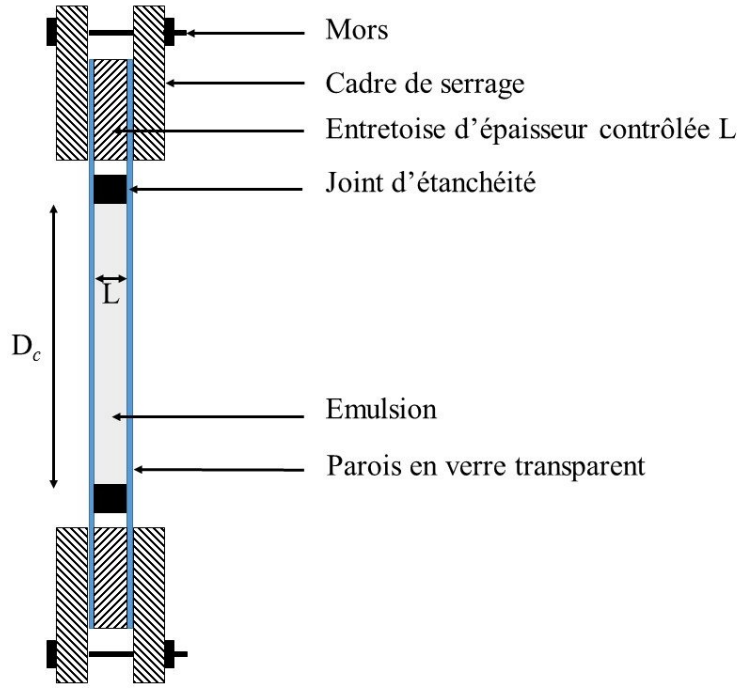

FIGURE 2.12 – Schéma de la cellule de transmission diffuse. Le diamètre de la cellule est D_c, son épaisseur est L.

Le diamètre de la lentille de collection étant bien supérieur au diamètre de la cellule D_c, toute la lumière émise par l'échantillon dans une direction θ est collectée par la lentille. La puissance lumineuse $F_p(\mu)$ reçue par la photodiode (avec $\mu = \cos(\theta)$) est reliée à l'intensité spécifique par :

$$F_p(\mu) = I_S(\mu)\mu\Omega\Sigma \tag{2.10}$$

Où Ω est l'angle solide du détecteur et $\Sigma = \pi {D_c}^2/4$ est l'air de l'échantillon. $F_p(\mu)$ est proportionnelle à la tension mesurée aux bornes de la photodiode $U_p(\mu)$: $F_p(\mu) = \alpha_p U_p(\mu)$. En reportant l'expression de $F_p(\mu)$ dans la puissance transmise (éq. 2.8), on obtient :

$$F_t = \frac{2\pi\alpha_p}{\Omega}\int_0^1 U_p(\mu)d\mu \tag{2.11}$$

En combinant éq. 2.9 et éq. 2.11, on obtient la transmittance de l'échantillon :

$$T = \frac{2\pi}{\Omega}\frac{\int_0^1 U_p(\mu)d\mu}{U_i O_1 O_2 T_c} \tag{2.12}$$

Dans notre montage, nous avons l'angle solide $\Omega = 0.36\times10^{-3}$ sr. Pour ne pas éblouir la photodiode lors des mesures de la puissance incidente, nous avons utilisé deux densités optiques (EDMUND OPTICS) d'absorbance nominale $A_{nom} \approx 2.5$. À l'aide d'une puissancemètre (THORLABS PM100D) nous avons vérifié l'opacité des densités : $O_1 = 286$ et $O_2 = 189$. La transmission des parois de la cellule est $T_c = 0.96$.

2.5.3 Résultats

À l'aide du banc de transmission diffuse (cf. section 2.5.2), nous avons mesuré la distribution angulaire de l'intensité spécifique I(μ) avec μ = cos(θ) pour nos deux types d'émulsion monodisperse et polydisperse. Dans le cas où l'allure de la distribution mesurée est celle attendue en régime de diffusion multiple, nous déduisons le libre parcours moyen de transport ℓ^* à l'aide de la relation 2.6.

Évaluation de z_e et de la distribution de l'intensité spécifique en sortie de la cellule

Pour exploiter à l'aide de l'équation 2.6 les mesures réalisées du banc de transmission diffuse, nous devons connaître la valeur du paramètre z_e correspondant à nos expériences. La valeur de ce paramètre dépend non seulement des indices optiques des phases de l'émulsion et de la vitre de sortie de la cellule, mais aussi de la fraction volumique d'huile de l'échantillon. Il est défini comme suit [115] :

$$z_e = \frac{2}{3}\frac{1+R_2}{1+R_1} \tag{2.13}$$

où R_1 et R_2 sont les moments de réflexion à l'interface émulsion/verre/air. Ces moments sont évalués à l'aide de la probabilité de réflexion à l'interface R d'un photon d'incidence $\cos^{-1}(\mu_i)$ [112].

$$R_n = \int_0^1 (n+1)\mu_i^n R(\mu_i) d\mu_i \tag{2.14}$$

Pour évaluer $R(\mu_i)$, nous devons prendre en compte les deux phases de l'émulsion. L'eau (respectivement l'huile) occupe une fraction surfacique f_e (respectivement f_h) de la vitre. Sur cette fraction de l'interface, la probabilité de réflexion à l'interface est $R_e(\mu_i^e)$ (respectivement $R_h(\mu_i^h)$) pour un photon d'incidence $\cos^{-1}(\mu_i^e)$ (respectivement $\cos^{-1}(\mu_i^e)$). On a alors :

$$R(\mu_i) = f_h R_h(\mu_i^h) + f_e R_e(\mu_i^e) \tag{2.15}$$

Les probabilités de réflexion $R_e(\mu_i^e)$ et $R_h(\mu_i^h)$ sont calculées à partir des coefficients de réflexion aux trois interfaces : eau/verre, huile/verre et verre/air [115]. Les fractions surfaciques d'eau et d'huile sont liées par la relation : $1 = f_h + f_e$. Il est possible de les calculer à partir de la relation suivante [116] :

$$f_h = \left(1 - \sqrt{\frac{1-\Phi}{1-\Phi_c}}\right)^2 \tag{2.16}$$

La figure 2.13 décrit l'évolution de z_e dans nos échantillons fonction de leur fraction volumique d'huile Φ. Nous l'avons calculé pour les paramètres de nos émulsions et de la cellule. Les indices de réfraction de l'huile, de l'eau et du verre sont respectivement

$n_h = 1.405$, $n_e = 1.333$ et $n_v = 1.520$. Pour nos échantillons, nous avons $0.64 \leq \Phi \leq 0.80$. Dans ce domaine, $z_e(\Phi)$ varie peu. Nous trouvons : $1.778 \leq z_e \leq 1.795$.

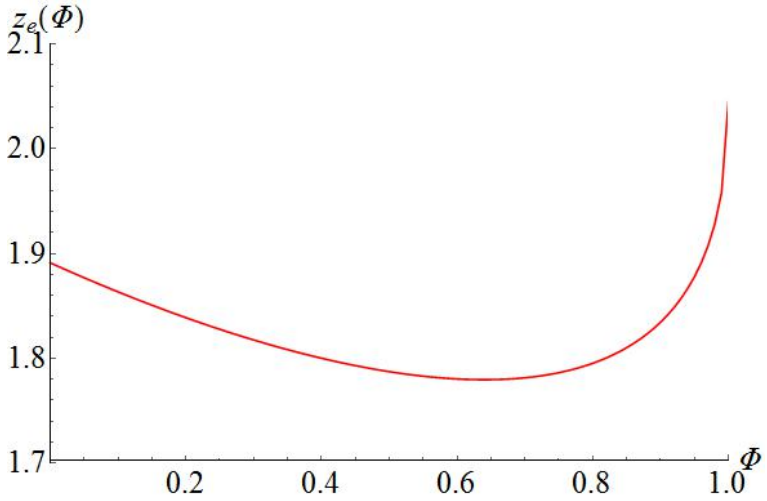

FIGURE 2.13 – Évolution de z_e avec la fraction volumique Φ. Nous avons calculé $z_e(\Phi)$ pour $n_h = 1.405$, $n_e = 1.333$ et $n_v = 1.520$.

En régime de diffusion multiple, l'allure de la distribution angulaire d'intensité spécifique diffusée en sortie de la cellule de transmission diffuse (cf. figure 2.12) peut être calculée à l'aide de la relation suivante [115] :

$$I_S(\mu) \propto f_h \left(\frac{n_a}{n_h}\right)^2 (z_e + \mu_i^h)(1 - R_h(\mu_i^h)) + f_e \left(\frac{n_a}{n_e}\right)^2 (z_e + \mu_i^e)(1 - R_e(\mu_i^e)) \tag{2.17}$$

Cette relation est valable dès que l'échantillon est tel que : $L > 5\ell^*$ [113]. Cette distribution théorique de l'intensité spécifique nous permet d'évaluer si nos échantillons sont en régime de diffusion multiple ou non. Elle est représentée par un trait noir plein sur les figures 2.14a et 2.15a.

Emulsion polydisperse

Les distributions angulaires d'intensité spécifique mesurées pour des émulsions polydisperses ($\Phi = 0.70$ à 0.80, $d \approx 5.0\mu m$) dans une cellule d'épaisseur $L = 6.0$ mm sont représentées sur la figure 2.14a. Ces mesures sont cohérentes avec la distribution attendue dans le cas du régime de diffusion multiple (trait noir plein). Aux grands angles de sortie ($\mu < 0.2$), la géométrie de la cellule obstrue le passage des rayons fortement diffusés. Cela explique l'effondrement des distributions angulaires d'intensité spécifique mesurées par rapport à la distribution théorique. Ce défaut a cependant une influence très faible sur les mesures de T_e de ℓ^*. Nous pouvons donc calculer les valeurs de la transmittance T_e (cf. equation 2.12) et du libre parcours moyen de transport ℓ^* de nos échantillons (cf. équa-

tion 2.6). Il varie peu dans notre gamme de fractions volumiques d'huile (cf. figure 2.14b). Pour nos émulsions polydisperses, nous trouvons : $\ell^* = 83 \pm 2$ µm une fois le défaut géométrique corrigé (et $\ell^* = 81 \pm 2$ µm sans correction). On a $\ell^* / r_{32} \approx 20$, ce qui est cohérent avec l'évolution de ℓ^* observée en fonction du rapport des indices de réfraction de l'huile et de l'eau [117].

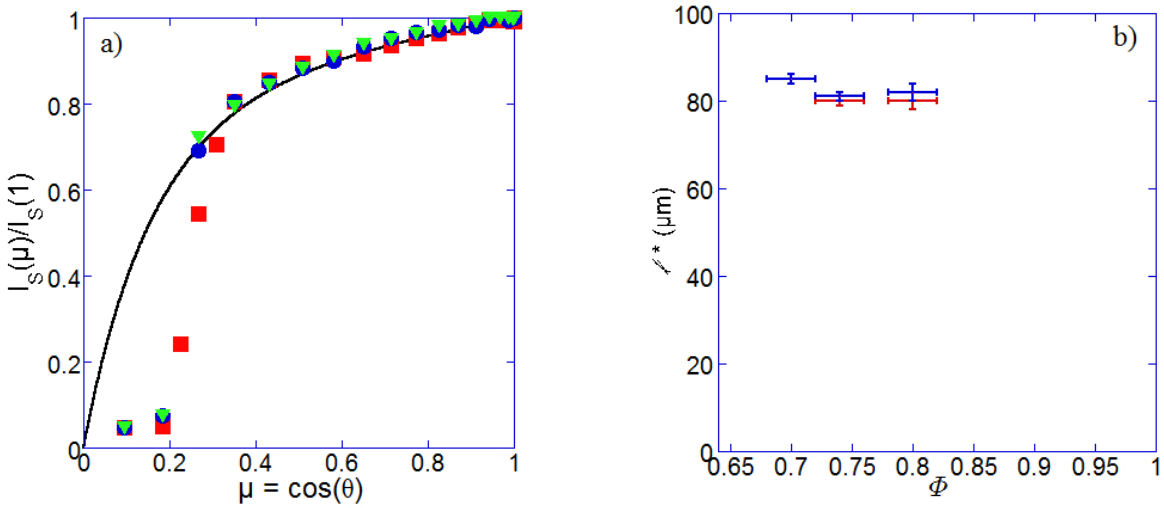

FIGURE 2.14 – a) Distribution angulaire de l'intensité spécifique pour les émulsions polydisperses. ■ P80, ● P74, ▼ P70. La courbe noire décrit l'évolution théorique de l'intensité spécifique dans un régime de diffusion multiple telle que nous l'avons calculée à l'aide de l'équation 2.17 b) Libre parcours moyen de transport en fonction de Φ pour les émulsions polydisperses.

Émulsion monodisperse

La distribution angulaire d'intensité spécifique mesurée pour l'émulsion monodisperse (émulsion M1, $\Phi = 0.64$, $d = 25.7$µm) dans une cellule d'épaisseur $L = h_0 = 500$ µm est représentée sur la figure 2.15. Cette épaisseur est égale à l'épaisseur du gap dans la cellule de déformation h_0 que nous utilisons pour les expériences rhéologiques. Nous comparons cette distribution à celle attendue pour une même émulsion ($\Phi = 0.64$, $n_h = 1.405$, $n_e = 1.333$, $z_e = 1.778$), en régime de diffusion multiple (trait noir plein). On observe que la distribution mesurée est très différente de celle caractéristique du régime de diffusion multiple. La diffusion est prépondérante vers l'avant ($\mu = 1$), on a donc $\ell < L \ll \ell^*$. Nous ne pouvons donc pas estimer le libre parcours moyen de transport de ces échantillons. Pour se placer en régime de diffusion multiple avec nos émulsions monodisperse, il faudrait un échantillon d'épaisseur $L \geqslant 15$ mm. Compte tenu du diamètre $D_c = 40$ mm de la cellule, cela nécessiterait 20 mL d'émulsion, ce qui aurait demandé un temps de fabrication trop long.

À défaut de pouvoir mesurer le libre parcours moyen de transport de nos émulsions

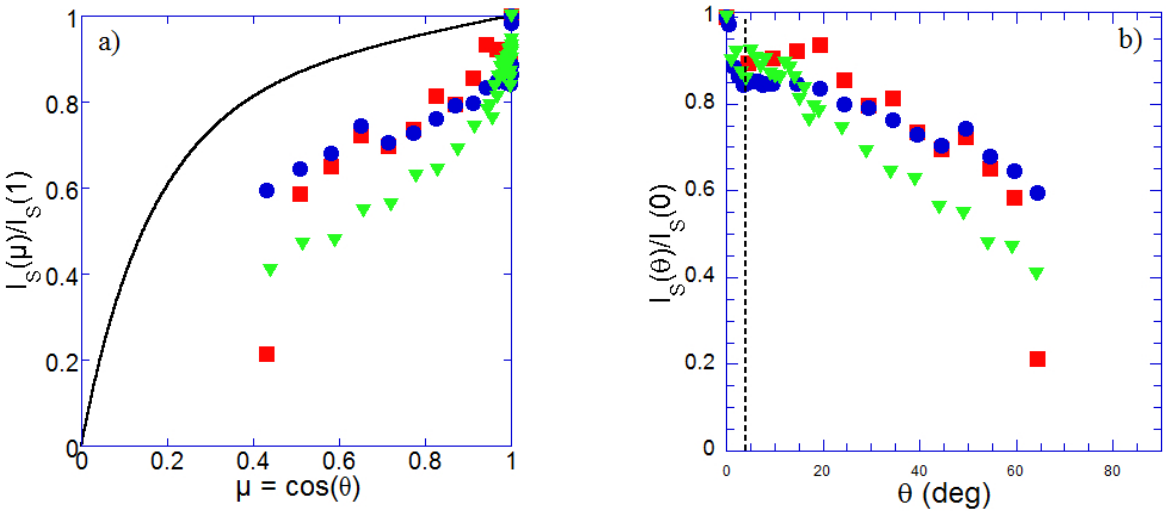

FIGURE 2.15 – Distribution angulaire d'intensité spécifique pour les émulsions monodisperses : a) en fonction de μ = cos(θ) et b) en fonction de θ mesuré avec le banc de transmission diffuse (cf. figure 2.5.2). Nous avons travaillé avec l'émulsion M1 ($\Phi = 0.64$, $d = 25.7\mu$m). ● ■ échantillon 1, ▼ échantillon 2. La courbe noire décrit l'évolution théorique de l'intensité spécifique dans un régime de diffusion multiple telle que nous l'avons calculée à l'aide de l'équation 2.17. L'épaisseur de la cellule est L = h_0 = 500 μm.

monodisperses, nous avons choisi l'épaisseur de la cellule L = h_0 de manière à reproduire au mieux les conditions expérimentales de nos expériences de déformation (cf. chapitres 3 et 4). Le banc de transmission diffuse nous permet donc d'étudier la diffusion de la lumière telle qu'elle a lieu dans ces expériences. La figure 2.15b dévoile l'existence d'un pic de diffusion dans la direction θ = 0. Lors de nos expériences de déformation, nous allons régler notre banc de mesure de manière à détecter le signal issu de ce pic de diffusion (cf. section 3.5 et 3.7). Ce réglage nous permet d'avoir une bonne résolution spatiale de nos cartes d'activité dynamique (cf. sections 3.6.2 et 3.7). Il n'est donc pas souhaitable de se placer dans un régime de diffusion multiple, car celui-ci dégraderait fortement la résolution spatiale de l'expérience.

On notera que les expériences de diffusion multiple présentées dans cette section ont été réalisées à $\Phi = 0.64$. Dans nos expériences mécaniques, la fraction volumique d'huile est plus élevée. Le pic de diffusion vers l'avant sera donc plus marqué encore [79].

Chapitre 3

Méthode de détection de l'activité dynamique locale dans une émulsion

« *Dans tout travail expérimental, on passe du docte au rat.* »

John Steinbeck

Résumé

Nous présentons tout d'abord les trois composantes du montage expérimental : contrôle de la déformation (cf. section 3.2), contrôle de la pression osmotique (cf. section 3.4) et meure du signal (cf. section 3.5). Nous décrivons ensuite nos méthodes de mesure de l'autocorrélation de speckle (cf. section 3.6) et discutons la résolution spatiale obtenue (cf. section 3.7).

Sommaire

3.1 Introduction 85
3.2 Cellule de déformation uniaxiale 86
3.2.1 Conception de la cellule 86
3.2.2 Parallélisme des vitres 91
3.2.3 Contrôle du glissement : traitement hydrophile de la surface des vitres 92
3.3 Contrôle de la fraction volumique 95
3.4 Contrôle de la pression osmotique 97
3.4.1 Caractéristiques du pressostat 97
3.4.2 Imposer la pression osmotique 98
3.5 Banc de mesure optique 100
3.5.1 Montage optique 102
3.5.1.1 Bloc d'éclairage 102
3.5.1.2 Bloc de déformation 103

3.5.1.3 Bloc de mesure 104
3.5.2 Détection de la lumière transmise à travers l'émulsion 107
3.5.3 Enregistrement des images 110
3.6 Mesures des fonctions d'autocorrélation 111
3.6.1 Fonction d'autocorrélation temporelle moyenne $\mathbf{F(t,\Delta t)}$ 112
3.6.2 Fonction d'autocorrélation temporelle résolue dans l'espace $\mathbf{\tilde{F}(t,\Delta t,X)}$ 113
3.7 Résolution spatiale des cartes d'activité dynamique 116
3.7.1 Dispositif expérimental 116
3.7.2 Résultats expérimentaux 118
3.7.3 Discussion 119
3.8 Mise en place d'un échantillon 119

3.1 Introduction

Notre montage permet de sonder les réarrangements de gouttes dans une émulsion soumise à des déformations uniaxiales. Pour cela, il doit permettre la conservation des propriétés de l'échantillon tout le long de nos expériences. Les émulsions sont des milieux optiques complexes. L'empilement des gouttes rend l'échantillon translucide et non transparent à la lumière. Nous nous appuyons sur la corrélation des figures de speckles créée par la lumière transmise à travers l'échantillon pour en sonder la dynamique interne.

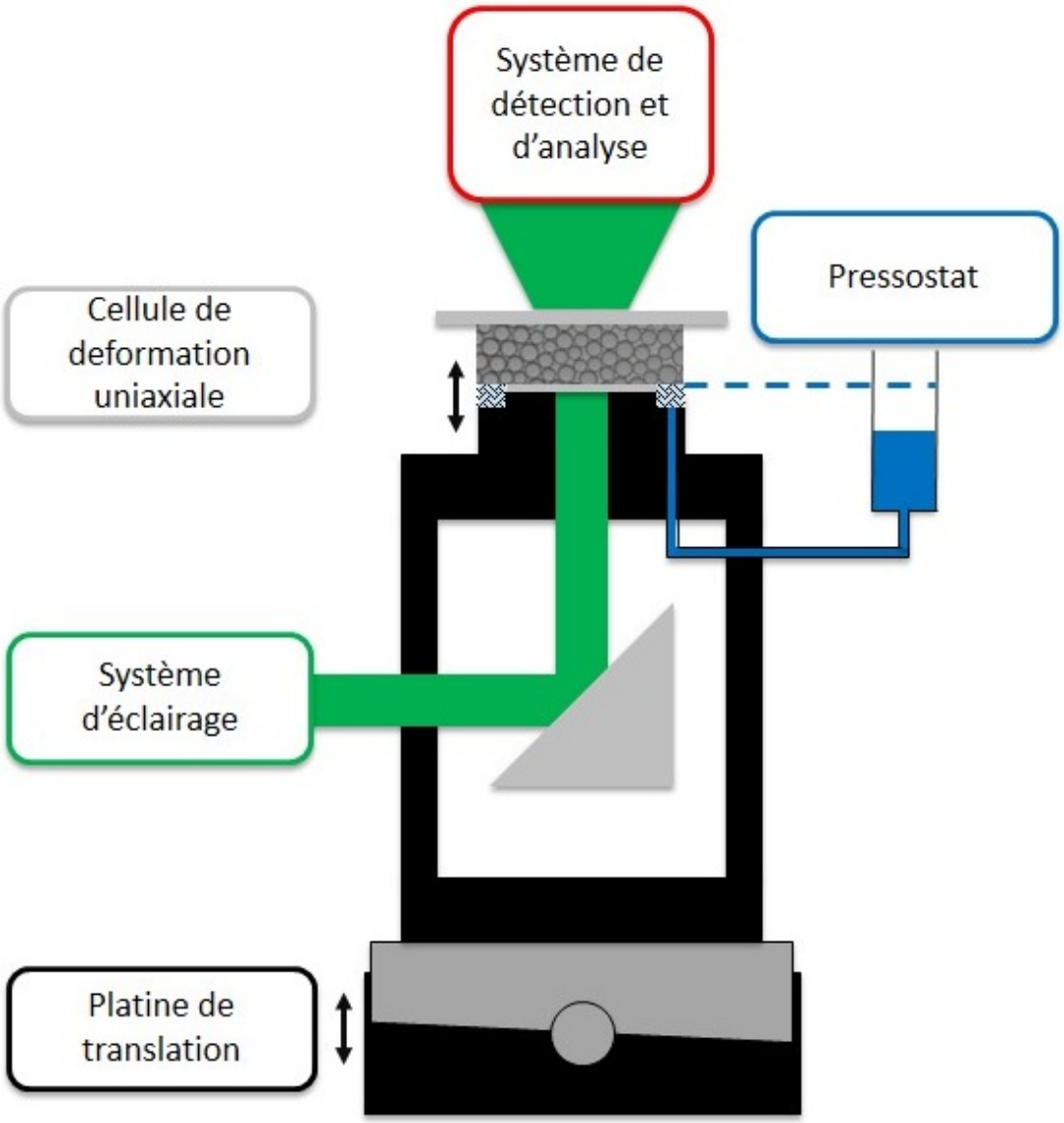

FIGURE 3.1 – Schéma de principe du montage expérimental. L'émulsion est placée dans la cellule de déformation uniaxiale et sa pression de confinement maintenue constante à l'aide du pressostat. La cellule est solidaire d'une platine de translation motorisée qui permet de déformer l'échantillon sans affecter ni l'éclairage ni le banc de mesure optique. La lumière diffusée à travers l'échantillon est mesurée à l'aide d'un banc de collection.

L'émulsion est placée dans une cellule de déformation uniaxiale aux parois horizontales transparentes(cf. figure 3.1). La paroi supérieure est immobile. La paroi inférieure est fixée rigidement sur une arche percée et déplacée verticalement par la platine de translation motorisée. Afin d'assurer la conservation de l'échantillon au cours de l'expérience, celui-ci est mis au contact d'un pressostat. Ce système permet en outre de compenser l'évaporation au sein de l'échantillon. La face inférieure de l'échantillon est éclairée à l'aide d'un laser. Le faisceau est agrandi à l'aide d'un montage optique puis réorienté verticalement à l'aide d'un miroir à 45˚positionné sous la cellule. La lumière diffusée à la surface supérieure de l'échantillon forme une image de speckles. Elle est conjuguée à une caméra par un banc de mesure optique.

L'ensemble du montage est fixé sur une table optique. Il est divisé en trois blocs ayant chacun leur propre support. Cela permet de déplacer les différentes parties du montage en conservant les alignements relatifs au sein d'un bloc. Une première base supporte l'ensemble des pièces de la cellule de déformation uniaxiale. C'est le bloc de déformation. Une seconde base supporte le laser et l'agrandisseur de faisceau. C'est le bloc d'éclairage. Il détermine la position de l'axe optique. Une troisième base supporte l'ensemble du système de détection. C'est le bloc de mesure. Dans la suite nous décrivons chacun de ces éléments.

3.2 Cellule de déformation uniaxiale

3.2.1 Conception de la cellule

La cellule de déformation uniaxiale est constituée d'une dizaine de pièces mécaniques (cf. figure 3.2), que nous avons conçues ex nihilo. Nous avons dessiné les plans, puis fait fabriquer les pièces.

La cellule est constituée de deux lames parallèles, horizontales, en verre transparent (cf. élément n°9 figure 3.2), entre lesquelles est placée l'émulsion. La distance entre les deux lames définit l'épaisseur (gap) h_0 de l'échantillon. Il convient de régler le gap entre les deux lames à une valeur donnée avec le meilleur parallélisme possible, et d'imposer des variations de gap contrôlées. En pratique, nous avons choisi $h_0 = 500$ µm et nous imposons des variations comprises entre 1 et 300 µm. La lame supérieure est immobile, solidaire d'une potence rigide (cf. élément n°2 figure 3.2), elle-même fixée sur des piliers indéformables (cf. élément n°3 figure 3.2) rigidement liés à la table optique (cf. élément n°4 figure 3.2). La lame est calée sur la potence à l'aide d'un plateau appelé « tilt » avec

3 points d'appui (cf. élément n°1 figure 3.2) qui permettent de régler son inclinaison, et donc son parallélisme par rapport à la lame inférieure. Celle-ci est solidaire d'un piston, constitué d'une pince dans laquelle la lame est encastrée, montée sur une arche rigide (cf. élément n°6, figure 3.2) qui est vissée sur un fusible mécanique, lui-même vissé sur une platine de translation (cf. élément n°8 figure 3.2). La pince et l'arche sont percées d'un orifice qui laisse passer la lumière incidente du laser. Le fusible (cf. élément n°7 figure 3.2) est constitué d'une lame calée par des ressorts en butée contre un plan de référence. Les ressorts sont dimensionnés de façon à ne pas dépasser la force normale maximum que peut supporter la platine sans être endommagée. Celle-ci assure les déplacements contrôlés, dans la direction verticale, du piston et donc de la lame inférieure. Les mouvements de la platine sont pilotés par un ordinateur à l'aide d'un programme. Nous utilisons une platine PI UPL-120 qui permet d'effectuer des pas aussi petits que 0.1 µm avec une vitesse qui peut être choisie entre 0.1 µm.s^{-1} et 6.0 mm.s^{-1}.

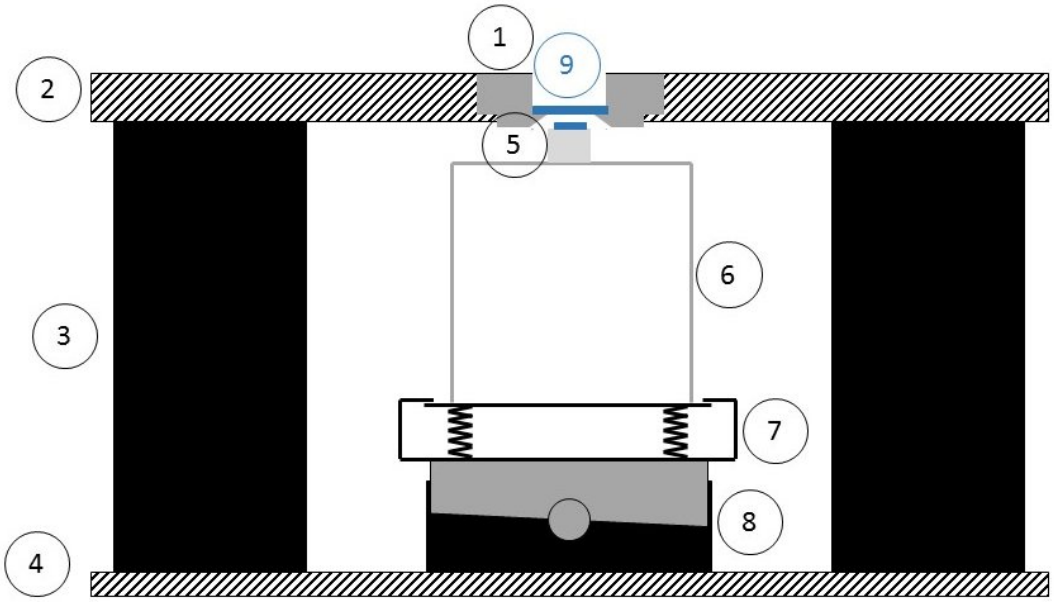

FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la cellule de déformation uniaxiale. Les éléments numérotés sont : le plateau (n°1) avec 3 points d'appui « tilt » pour régler le parallélisme des deux lames (n°9), la potence (n°2) et les pieds qui la supportent (n°3), la table optique (n°4), le piston constitué de la pince (n°5) et de l'arche (n°6), du fusible mécanique (n°7) et de la platine de translation (n°8). Le gap h_0 de la cellule de déformation est donné par l'écart entre les deux vitres qui la délimite (n°9).

La lame supérieure, en verre, est de diamètre 40 mm et d'épaisseur 4.0±0.20 MM. Nous utilisons une lame en N-BK7 d'indice de réfraction $n = 1.520$, traitée antireflet (réflectivité inférieure à 0.005)(TECHSPEC®référence 47-522, EDMUND OPTICS). Elle est maintenue en position à l'aide du plateau tilt (MICRO CONTROL), placé au centre de la potence (cf. figure 3.3), maintenu à l'aide de brides. Le système de fixation de la vitre sur le tilt réduit le diamètre de vitre utilisable pour la cellule de déformation à 36 mm.

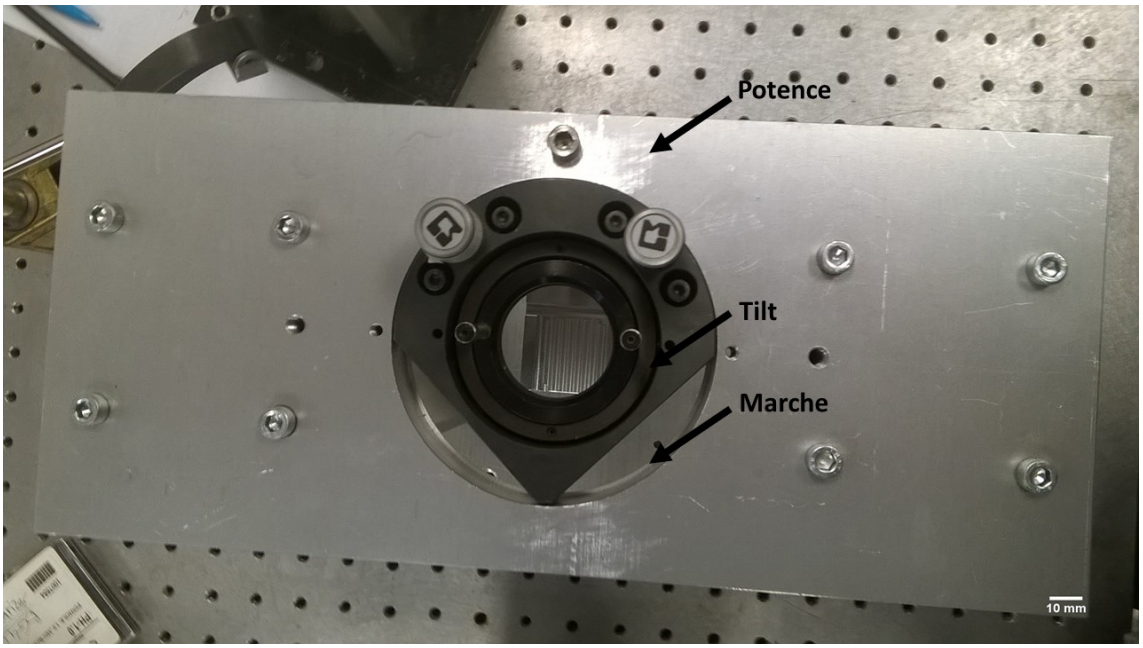

FIGURE 3.3 – Vue de dessus de la potence et du plateau tilt.

La potence est constituée de quatre pièces. La pièce supérieure est une plaque d'aluminium d'épaisseur 20.0 MM. Elle est vissée sur deux profilés X95 (NEWPORT) (élément n°3 figure 3.2 de hauteur 197.0 MM. Les profilés sont vissés sur la base, une seconde plaque d'aluminium d'épaisseur 10.0 mm. Ces quatre pièces ont été usinées précisément de façon à être d'équerre. La hauteur totale de la potence est donc 200.0 mm. Le plateau tilt se loge dans un orifice ajusté au centre de la potence de diamètre ≈ 98.8 MM. La partie immobile du tilt repose sur une marche de largeur 1.0 mm. Un support est fixé à la potence pour supporter un miroir incliné à 45˚sous la cellule de déformation.

La vitre inférieure, en verre, est de diamètre 15 mm et d'épaisseur 1.75 ± 0.20 mm. Nous utilisons une vitre d'indice de réfraction $n_v = 1.472$, non traitée (réflectivité inférieure à 0.1) (Borofloat®référence 43-891, EDMUND OPTICS). La vitre est maintenue par une pince (cf. figure 3.4) conçue pour éviter tout contact avec le tilt. C'est un parallélépipède d'aluminium de côtés 25.0 mm, de hauteur 12.9 mm percé d'un trou de diamètre 13 mm dans le sens de la hauteur pour permettre le passage du faisceau incident. Les bords intérieurs de ce trou sont peints en noir pour réduire les réflexions parasites.

L'arche est constituée de 3 pièces d'aluminium. Deux montants de 10 mm d'épaisseur sont vissés sur le fusible à l'aide de vis M6. La partie supérieure est le support du piston. Elle est fixée aux deux montants par des vis. Un trou de diamètre 13 mm la traverse pour permettre le passage du faisceau incident. Le dessous de cette pièce et les parois du trou sont peints en noire pour éviter les réflexions parasites. Afin de positionner le piston cor-

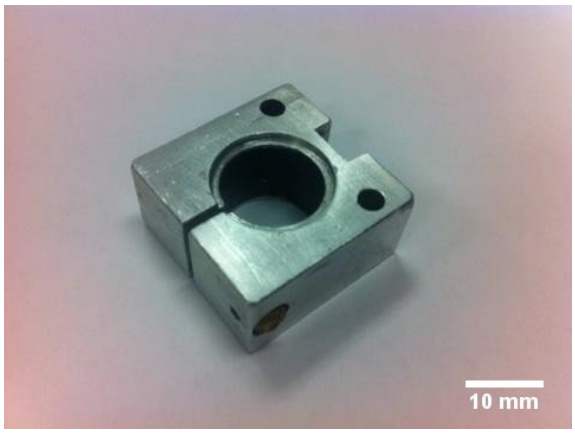

FIGURE 3.4 – Photographie de la pince. À la surface supérieure du piston, le diamètre du trou est élargi à 15 mm sur 1 mm de hauteur. La marche ainsi créée permet de déposer la vitre. On évite de peindre la marche en noir. La couche de peinture gênerait le bon positionnement de la vitre. Un côté de la pince est fendu jusqu'au trou central sur toute sa hauteur et sur une largeur de 1 mm. À mi-hauteur, un trou fileté traverse cette fente, et la pince de part en part. Une vis de 20 mm de long permet ainsi de serrer et de desserrer la pince. Une encoche (6 mm de large et 3 mm de profondeur) est découpée dans la face opposée pour rendre la pince moins rigide. La face inférieure de la pince est équipée de quatre tiges de fer de diamètre 3 mm et de hauteur 6 MM. Ces tiges permettent de fixer le piston aux aimants imbriqués dans l'arche.

rectement, nous avons usiné trois butées sur la face supérieure. Elles sont de hauteur 2 mm et de largeur 10 mm x 5 mm. Ces butées ne permettent que le positionnement du piston. La fixation est garantie à l'aide de quatre aimants imbriqués dans la partie supérieure de l'arche. Les aimants sont collés à la pièce à l'aide de Loctite. La structure de l'arche permet de positionner sous la cellule un miroir à 45˚et son support. Ce miroir permet d'orienter le faisceau incident vers la cellule de déformation. En remplaçant la cellule de déformation par la cellule osmotique, on a ajouté un trou supplémentaire à l'arche pour permettre le passage de tuyaux nécessaires à l'alimentation en phase continue de la cellule osmotique. Dans la cellule osmotique, les tiges de fer imbriquées dans le piston sont remplacées par une base en acier inox. D'une par la fixation est plus robuste, d'autre part, la pièce résiste ainsi mieux à l'humidité et aux fuites potentielles de phase continue.

La cellule de déformation ainsi que les mécanismes de la platine de translation sont des pièces fragiles. Afin d'éviter qu'un écrasement trop fort ou qu'un mauvais alignement endommage la platine, l'arche n'est pas directement fixée sur la platine. Elle est fixée sur un fusible mécanique. Ce fusible est équipé d'une fin de course afin de stopper le mouvement de la platine de translation en cas de contact, sachant que la force normale maximum F_{max} que peut supporter la platine vaut 200 N. Le fusible est équipé de quatre ressorts (référence C.110.090.0200.AP Vanel [118]) de constante de raideur k_r = 2.493 N.mm^{-1} et de longueur au repos l_0 = 20 mm. Les ressorts étant disposés en parallèle, la constante de raideur globale du fusible vaut k_f = 9.97 N.mm^{-1}. Une fois le fusible

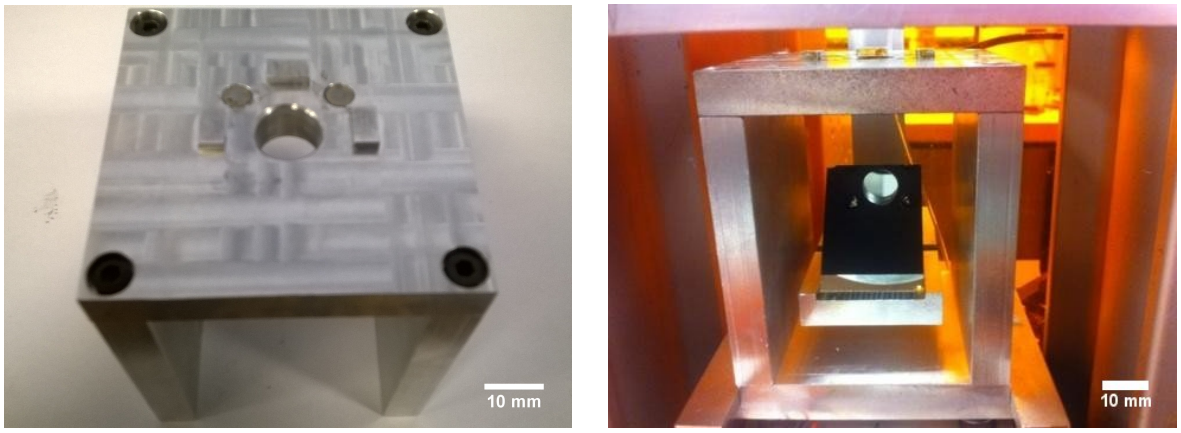

FIGURE 3.5 – À droite, on peut remarquer la présence de deux aimants uniquement. Deux aimants supplémentaires ont été ajoutés au montage pour maintenir le piston lors des expériences.

assemblé, les ressorts sont écrasés à l_f = 10 mm. La fin de course se déclenche lorsque les ressorts sont écrasés de l_{fc} = 1.0 mm. Ainsi la force qu'il faut appliquer pour déclencher la fin de course est $F_f = k_f(l_f + l_{\text{fc}})$ = 110 N, ce qui est inférieur à F_{max}. En pratique, nous avons vérifié qu'une force F_1 = 70 N suffit en effet à déclencher la fin de course. Remarquons que le poids dû à l'arche (masse ≈ 500 g) est bien inférieur à F_1. Enfin, estimons l'ordre de grandeur de la force normale F_y qu'il faut appliquer à nos émulsions pour les déformer au seuil d'écoulement : $F_y = \Sigma\sigma_y$ où Σ est la surface de l'échantillon et σ_y la contrainte seuil de l'émulsion. Pour une émulsion monodisperse (cf. section 2.2) nous estimons $\sigma_y \approx 8$ Pa et pour une émulsion polydisperse (cf. section 2.3) nous estimons $\sigma_y \approx 40$ Pa [19]. Typiquement, F_y est donc compris entre 2 et 10 mN, ce qui est à nouveau bien inférieur à F_1. Comprimer l'émulsion ne déclenchera donc pas le fusible.

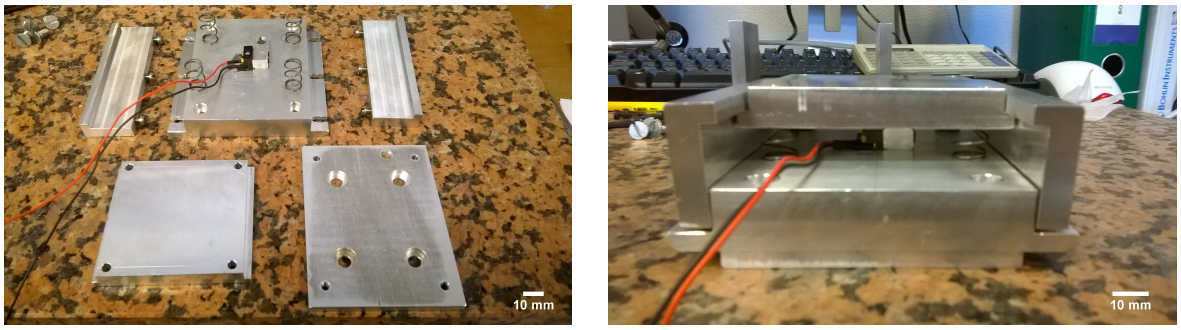

FIGURE 3.6 – A droite, les différentes pièces du fusible avant le montage. À gauche, les six pièces constituant le fusible sont montées. La pièce inférieure permet le positionnement du fusible sur la platine de translation.

Les montage et démontage du fusible doivent être effectués avec prudence afin d'éviter l'éjection brusque des pièces. Une solution est de placer les deux pièces horizontales dans un étau et de compresser délicatement les ressorts à l'aide de celui-ci avant de visser les montants en L. Lors du montage du fusible, aucun repère mécanique ne régit le

positionnement de la pièce supérieure sur laquelle se visse l'arche. Nous pouvons donc déplacer cette pièce très légèrement pour améliorer l'alignement de l'arche et du piston avec le reste du montage une fois que l'ensemble de l'expérience est installée. Cette manœuvre est délicate car elle doit être réalisée sans tordre les ressorts.

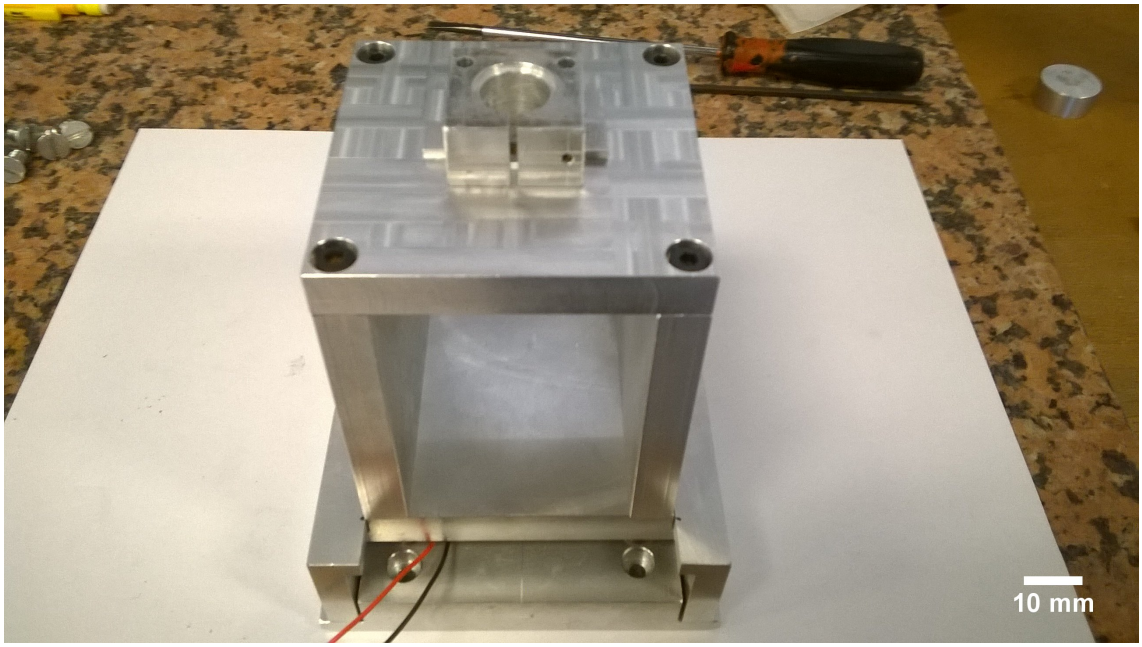

FIGURE 3.7 – Les trois pièces inférieures montées : fusible, arche et piston.

Une fois le fusible et l'arche assemblés, les deux pièces peuvent être fixées sur la platine de translation. Cet ensemble : piston, arche, fusible et platine constitue la partie inférieure et mobile de la cellule de déformation. Elle est fixée à son tour sur la base du montage, entre les deux piliers de la potence qui soutient la partie supérieure et immobile de la cellule de déformation.

3.2.2 Parallélisme des vitres

Afin d'appliquer à l'échantillon la déformation voulue, il est nécessaire que les deux vitres horizontales de la cellule soient parallèles. À l'installation de chaque nouvel échantillon, les deux vitres de la cellule doivent être repositionnées correctement. La vitre inférieure est plaquée sur la pince sans degré de liberté, elle définit le plan de référence par rapport auquel la lame supérieure doit être parallèle. On utilise le plateau tilt pour orienter la vitre. Pour mesurer la qualité de ce parallélisme, on éclaire la cellule (sans échantillon) avec le laser et on observe les franges d'interférence produites par le coin d'air entre les deux vitres.

Notre montage ne nous permet pas d'observer la figure d'interférence à l'infini. Nous

devons donc l'analyser dans un plan horizontal proche de la paroi supérieure de la cellule (le plan en pointillé sur la figure 3.8). Une fois que les vitres sont parallèles, la vitre supérieure et le plan de mesure des interférences sont confondus.

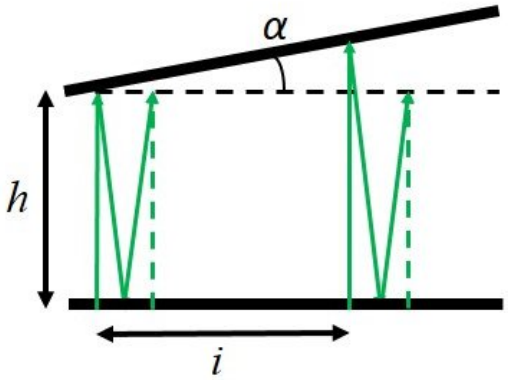

FIGURE 3.8 – Interférence de coin d'air. La figure d'interférences utilisée pour régler le parallélisme entre les deux vitres de la cellule est localisée à la surface inférieure de la vitre supérieure. La figure est créée par l'interférence entre les rayons transmis sans réflexion (trait long) et les rayons réfléchis deux fois (trait plein).

Entre les deux vitres, la lumière se propage dans l'air $n = 1$. On note α l'angle du dièdre entre les deux lames (cf. figure 3.8). Deux franges sombres séparées d'une distance i, sont créées par les interférences de différence de marche : $\delta_1 = 2h/\cos(2\alpha)$ et $\delta_2 = i\tan(\alpha) + (2h + i\tan(\alpha))/\cos(2\alpha)$. Pour $\alpha \ll 1$, nous avons donc : $\alpha = \frac{\lambda}{2i}$.

La longueur d'onde du laser est $\lambda = 0.532$ µm. En réglant les vis micrométriques du tilt, on obtient un interfrange $i > 5$ mm. Nous avons donc $\alpha < 5.10^{-5}$ rd. Le diamètre de la zone observée est de 13 mm. La variation de hauteur maximale dans la zone observée de l'échantillon est donc de ≈ 0.7 µm. Le diamètre de l'échantillon est de l'ordre de 20 mm à 30 mm. La variation de hauteur maximale dans la zone observée de l'échantillon est donc de ≈ 1.6 µm.

3.2.3 Contrôle du glissement : traitement hydrophile de la surface des vitres

Le déplacement vertical δh de la vitre inférieure induit une déformation de l'échantillon $\varepsilon_{zz} = \delta h/h_0$ où h_0 est l'épaisseur du gap (cf. figure 3.9). La cellule est ouverte sur les côtés, l'échantillon peut donc s'étaler. Pour que la déformation soit une extension uniaxiale ($\varepsilon_{rr} = -\varepsilon_{zz}/2$), il est nécessaire que l'émulsion glisse parfaitement sur la surface des vitres. En effet, si elle adhérait, la vitesse à la paroi serait différente de la vitesse dans le volume, ce qui induirait un cisaillement de l'échantillon. Lorsque la surface est hydrophile

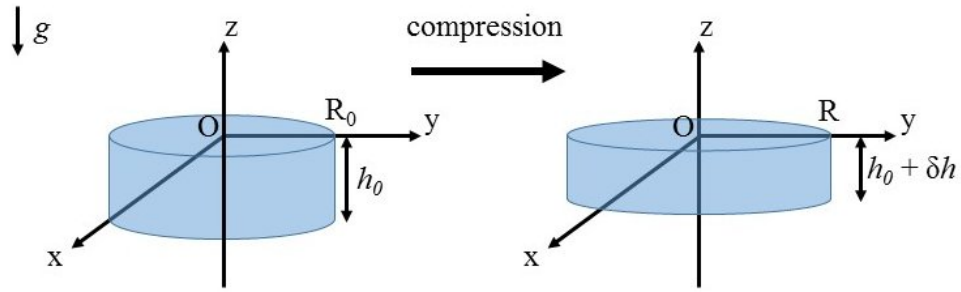

FIGURE 3.9 – Schéma des déformations d'extension uniaxiale imposées à l'échantillon à l'aide du dispositif mécanique (cf. section 3.2.1). Une compression (un étirement respectivement) correspond à $\delta h < 0$ ($\delta h > 0$ respectivement). h_0 désigne l'épaisseur du gap.

avec un angle de mouillage de la phase continue typiquement inférieur à 10°, les émulsions d'huile silicone dans l'eau glissent parfaitement à la paroi [38, 39]. Nous décrivons ici le traitement de surface hydrophile des vitres et le test de contrôle du glissement que nous avons réalisé.

Traitement hydrophile

Avant leur utilisation, nous nettoyons les vitres afin de retirer les traces résiduelles des précédentes émulsions et d'éliminer les poussières. Pour cela, nous les rinçons à l'éthyle acétate, puis à l'acétone (pureté > 99%), enfin au méthanol (pureté > 99.8%), à l'aide d'un chiffon optique. Un jet d'air propre est parfois utile pour éliminer les dernières poussières. Nous obtenons ainsi des vitres propres optiquement. Elles sont plutôt mouillables par la phase continue (eau SDS 10 mM) : une goutte déposée sur la vitre forme un angle de contact d'environ 20°avec hystérésis. Pour augmenter la mouillabilité des surfaces, nous avons mis au point en collaboration avec Houda Bey un traitement hydrophile. Les vitres sont trempées dans une solution de soude concentrée à 12 M pendant 15 minutes, puis rincées à l'eau ultrapure, séchées à l'azote, rincées à l'éthanol (pureté 99%) et séchées à nouveau à l'azote. Les vitres sont ensuite placées sous éclairage ultra-violet pendant 30 minutes [119]. Les vitres sont conservées sous vide jusqu'à leur utilisation. Ces vitres sont totalement mouillantes à la phase continue. Une goutte s'étale parfaitement à la surface, l'angle de contact n'est pas observable.

Contrôle du glissement

Nous avons mesuré le déplacement des gouttes proches de la surface supérieure lors d'un écrasement. La diffusion de la lumière empêche l'observation des gouttes plus profondes. Pour cette observation, l'échantillon est éclairé en lumière blanche. Le mouvement des gouttes est enregistré à l'aide d'un montage caméra et objectif de microscope

×40. Les gouttes sont résolues sur les images et le champ de vue est de 1.9 mm x 1.2 mm. Le déplacement des gouttes est mesuré de deux manières différentes : a) en repérant la position avant et après déplacement de plusieurs gouttes sur l'enregistrement, b) en utilisant un plugin de Particule Image Velocimetry proposé par le logiciel ImageJ [120, 121] pour obtenir le champ de déplacement sur l'enregistrement (cf. figure. 3.10). Les deux méthodes donnent des résultats cohérents.

La figure 3.10 montre le champ de déplacement obtenu après un écrasement $\delta_h = -10$ µm avec un gap $h_0 = 500$ µm, soit $\varepsilon_{zz} = -0.02$ à une vitesse $v_z = 500$ µm.s^{-1} ($\dot{\varepsilon}_z = 1.0$ s^{-1}). L'orientation des flèches qui représente la direction des déplacements est compatible avec un champ radial avec un centre situé à l'extérieur de la zone observée. Notons A et B deux points d'observation, r_A et r_B leurs distances au centre, et δ_A δ_B les déplacements mesurés en ces points après écrasement. Si la déformation est uniaxiale, on s'attend à : $|\delta_A - \delta_B| = |r_A - r_B|\varepsilon_{rr}$. Nous avons $|r_A - r_B| = 1.0$ mm, $\varepsilon_{rr} = 0.01$, et nous mesurons $\delta_A = 17$ µm et $\delta_B = 28$ µm, soit $|\delta_A - \delta_B| = 11$ µm, ce qui est très proche de la valeur 10 µm attendue. Nous en déduisons que dans ces conditions l'échantillon glisse parfaitement sur la vitre.

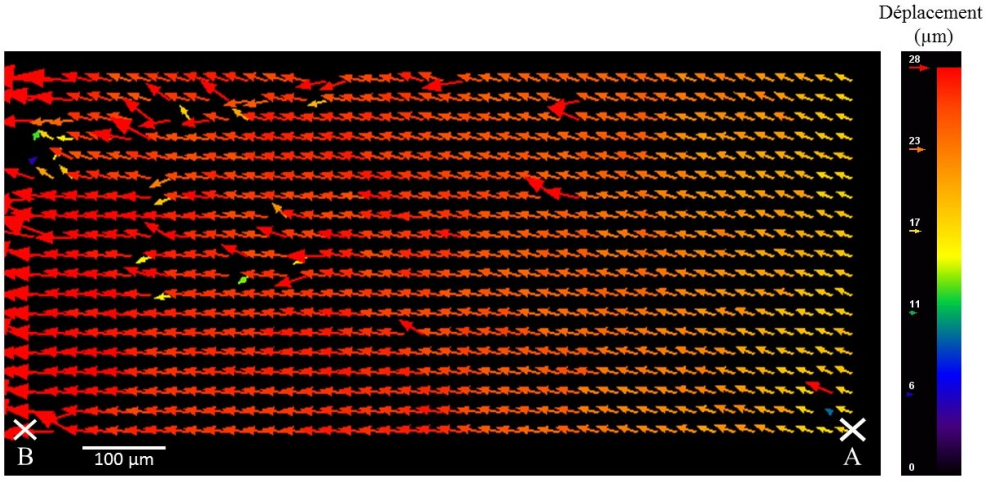

FIGURE 3.10 – Champ de déplacement radial observé à la surface supérieure d'une émulsion lors d'un écrasement $\delta h = -10$ µm à $v_z = 500$ µm.s^{-1} ($\dot{\varepsilon}_{zz} = 1.0$ s^{-1}), gap $h_0 = 500$ µm. Les vitres ont subi le traitement hydrophile UV-ozone. L'échantillon est une émulsion monodisperse (M4, $d = 27.8$ µm et $\Pi_1 = 78$ Pa).

Nous avons mesuré par cette méthode la déformation radiale ε_{rr} en fonction du taux de déformation imposé dans la gamme $\dot{\varepsilon}_{zz} = 2.10^{-4}$ à 2 s^{-1}, pour une déformation $|\varepsilon_{zz}| = 0.02$ constante. On s'attend donc à une déformation radiale $|\varepsilon_{rr}| = 0.01$. Comme le montre la figure 3.11, la déformation mesurée pour les vitres non traitées est inférieure à la déformation attendue dans toute la gamme de taux de déformation, ce qui traduit un frottement résiduel de l'émulsion lors de l'écrasement ou de l'étirement. Par contre, pour les vitres ayant subi le traitement hydrophile UV-Ozone, la déformation mesurée est très

proche de celle attendue. Dans ce cas, on peut considérer que l'émulsion glisse parfaitement contre la paroi et que la déformation est bien uniaxiale.

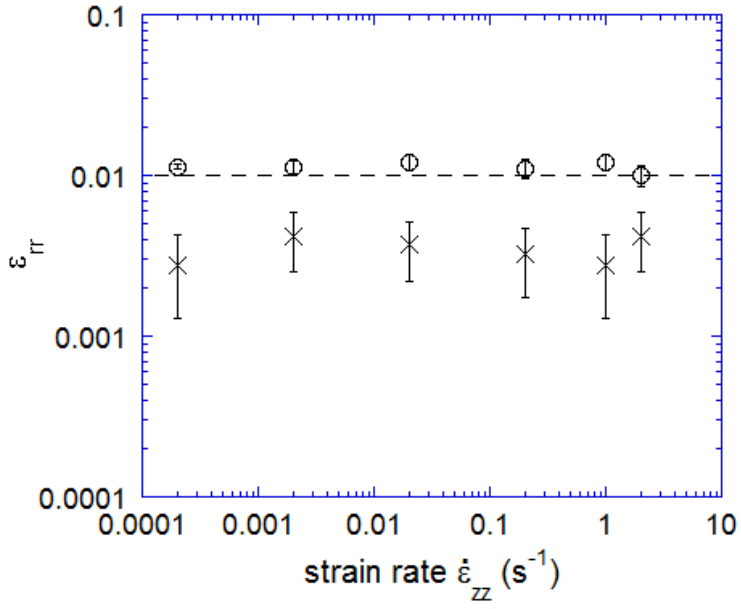

FIGURE 3.11 – Déformation radiale mesurée en fonction du taux de déformation $\dot{\varepsilon}_{zz}$ pour les vitres non traitées (croix) et pour les vitres ayant subi le traitement hydrophile UV-Ozone (cercles). Les symboles correspondent à des déformations (étirement ou compression) $|\varepsilon_{zz}| = 0.02$, soit une déformation radiale attendue $|\varepsilon_{rr}| = 0.01$ (droite pointillée). L'échantillon est une émulsion monodisperse ($\Pi = 78$ Pa), $h_0 = 500$ µm et $\delta h = 10$ µm.

3.3 Contrôle de la fraction volumique

Les propriétés mécanique et optique d'une émulsion dépendent de sa fraction volumique d'huile Φ. Il est donc nécessaire de la contrôler au mieux dans nos échantillons. La cellule de déformation est ouverte sur les côtés. Nous avons observé que l'évaporation de la phase continue était à l'origine de la variation de la fraction volumique de l'émulsion. Une émulsion installée dans la cellule avec une fraction volumique d'huile de $\Phi = 0.80$ est sèche $\Phi \approx 1$ après 2 à 10 heures d'expérience. Nous constatons cet assèchement en regardant directement la surface supérieure de l'échantillon ou bien en prélevant une partie de l'échantillon asséché dans un capillaire et en l'observant à l'aide du microscope.

Pour évaluer qualitativement l'assèchement de l'échantillon au cours de l'expérience, nous mesurons l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon à l'aide du banc optique (cf. section 3.5). L'assèchement de l'émulsion modifie la forme des gouttes de l'émulsion. Pour une émulsion sèche, les gouttes sont polyédrales. Les interfaces huile eau entre les gouttes sont alors quasi planes. La lumière propagée au travers de l'émulsion n'étant plus

déviée par les interfaces, celle-ci devient transparente.

Pour limiter l'évaporation, nous avons tenté de rendre la cellule étanche à l'eau en l'entourant de : 1) une éponge enduite de graisse à vide, ou 2) une éponge gorgée d'eau. Comme le montre la figure 3.12, la transmission de la lumière augmente aussi vite au cours du temps dans le cas 1) qu'en l'absence d'éponge. Par contre l'éponge gorgée d'eau ralentit considérablement l'évaporation.

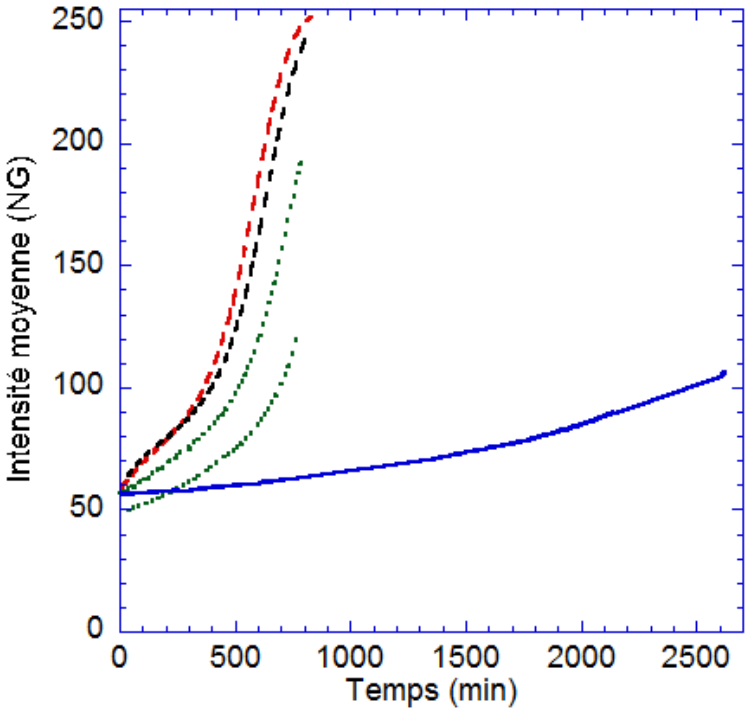

FIGURE 3.12 – Intensité transmise à travers une émulsion polydisperse (cf. section 2.3), $\Phi = 0.80$, épaisseur $h_0 = 1000$ µm, au cours du temps. Le temps $t = 0$ min correspond à la mise en place de l'échantillon. L'intensité est normée par sa valeur à $t = 0$. Les courbes en trait long représentent l'émulsion sans joint d'étanchéité, les courbes en pointillés correspondent à des émulsions entourées de l'éponge avec la graisse à vide, et la courbe en trait plein représente une émulsion entourée d'une éponge gorgée d'eau.

Contrôler la fraction volumique d'huile de nos émulsions en limitant directement l'évaporation de la phase continue dans nos échantillons ne semble pas réalisable. De plus, notre méthode de mesures n'est pas directe. Nous ne savons pas quantifier l'influence de la fraction volumique d'huile sur la transmission de l'émulsion. Une évolution faible de la transmission ne garantit pas une évolution faible de la fraction volumique d'huile.

3.4 Contrôle de la pression osmotique

Pour contrôler la pression osmotique (cf. section 1.1.2) au sein de l'échantillon, nous avons remplacé la partie inférieure de la cellule de déformation par un pressostat. Comme schématisé sur la figure 3.13, il est constitué d'une lame en verre (pour permettre le passage du faisceau laser élargi) entourée d'un anneau en verre fritté, dont la taille des pores est choisie de façon laisser passer la phase continue, mais pas les gouttes d'huile. Cet anneau est connecté à un réservoir en U contenant la phase continue. En abaissant le réservoir d'une hauteur H en dessous de la surface du fritté, on crée une dépression hydrostatique qui aspire la phase continue de l'émulsion. À l'équilibre, cette dépression est égale à la pression osmotique Π au sein de l'échantillon :

$$\Pi = \rho_e g \mathrm{H} \tag{3.1}$$

Où ρ_e est la masse volumique de la phase continue. Π est reliée la fraction volumique Φ des gouttes par la relation 1.4. Dans la suite, nous décrivons les caractéristiques du pressostat ainsi que la mise en place d'un échantillon et le réglage de la pression.

3.4.1 Caractéristiques du pressostat

Le pressostat (cf. figure 3.13) remplace la pince dans la cellule de déformation (cf. section 3.2.1). Il est lié à la platine de translation par l'arche et le fusible. Son mouvement relatif par rapport à la lame de verre supérieure fixe permet d'imposer une déformation contrôlée de l'échantillon (cf. section 3.2.1). Nous utilisons un anneau en verre fritté (porosité 5, VitraPOR®) de diamètre extérieur $\mathrm{D}_f = 30$ mm, de diamètre intérieur $\mathrm{D}_i = 20$ mm et de hauteur $h_f = 3$ mm. Le diamètre des pores (indiqué par le fabriquant) est compris entre 1.0 µm et 1.6 µm. La perméabilité du fritté est de 4.7×10^{-6} m^2. Les dimensions latérales et l'épaisseur de l'anneau sont légèrement ajustées par polissage avec du papier de verre (P1200, puis P2400). L'anneau fritté est encastré dans un support Delrin®noir (cf. figure 3.14). Ce matériaux est totalement mouillé par la phase continue et résiste au méthanol et à l'acétone que nous utilisons pour éliminer les résidus d'émulsion. La première version de la cellule osmotique réalisée en Plexiglas®n'avait pas ces deux qualités. Le support du fritté est vissé sur une plaque en fer maintenue sur l'arche par des aimants.

La vitre inférieure de la cellule est collée avec de la loctite 431 sur un cylindre (Delrin®) ajusté dans le trou au centre du support du fritté (cf. figure 3.14). Un joint en caoutchouc assure l'étanchéité entre les deux pièces. Nous utilisons une vitre en quartz (Vitreosil 077) de diamètre 20 mm et d'épaisseur 2 mm (référence FQW-202, UQG optics). Pour la longueur d'onde $\lambda = 0.532$ µm, l'indice de réfraction vaut $n_v = 1.4607$ [122]. La vitre supé-

rieure de la cellule de déformation (diamètre 40 mm, épaisseur 3 mm) est également en quartz (référence FQW-403, UQG optics).

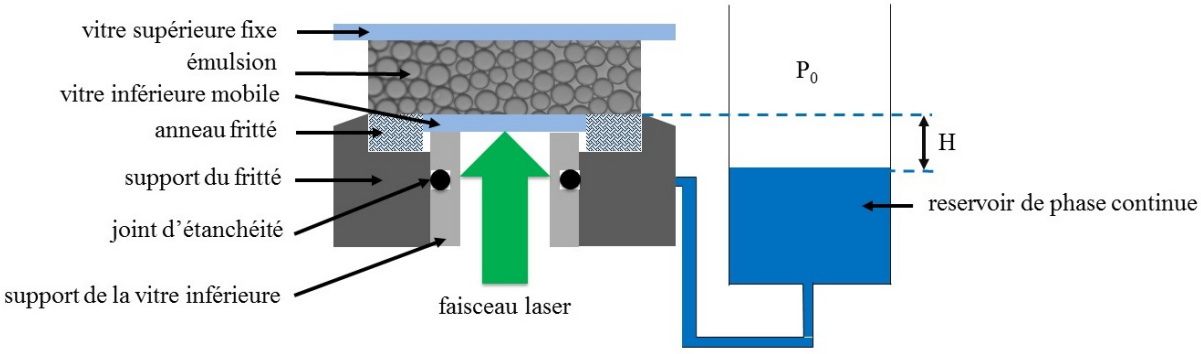

FIGURE 3.13 – Schéma de principe du pressostat. La lame de verre inférieure est entourée d'un anneau poreux (fritté) relié par un tube en U à un réservoir contenant la phase continue de l'émulsion. L'émulsion est déposée entre les deux lames de verre de façon à être en contact le long de sa périphérie avec l'anneau poreux. La différence de pression hydrostatique $\Pi = \rho_e g H$ entre le réservoir et l'anneau impose la pression osmotique Π.

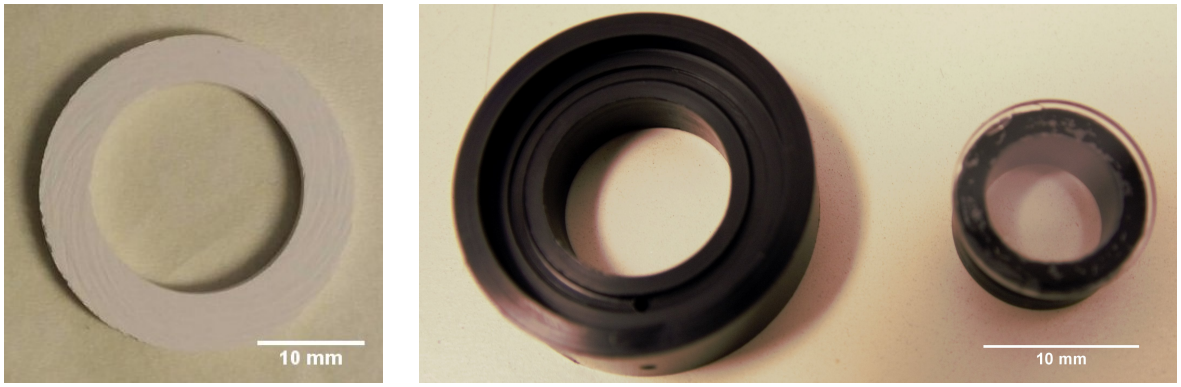

FIGURE 3.14 – Éléments du pressostat. a.) Anneau en verre fritté. b.) Vu de dessus du support dans lequel l'anneau fritté est encastré. c.) Vitre inférieure collée sur son cylindre.

Le réservoir de phase continue est fixé sur une platine de translation (STANDA) verticale. Celle-ci permet de régler la hauteur H de la dépression hydrostatique entre le réservoir et l'anneau fritté à 10 µm près. Le diamètre du réservoir $D_R = 20$ mm est suffisamment large pour qu'une variation du niveau de liquide dans le réservoir induite par une variation ΔH de H soit négligeable devant ΔH.

3.4.2 Imposer la pression osmotique

Lors d'une expérience, un échantillon d'émulsion à $\Phi = 0.64$ est installé entre les deux vitres puis mis au contact du pressostat. Le réservoir est alors abaissé d'une hauteur H

de façon à imposer la pression osmotique Π voulue (cf. équation 3.1). La pression atteint progressivement sa valeur d'équilibre au fur et à mesure que la phase continue de l'échantillon est aspirée jusqu'à ce que la pression soit homogène dans l'émulsion. Dans la suite, nous estimons le temps caractéristique τ_e du transfert d'eau du centre de l'échantillon vers sa périphérie.

Temps caractéristique d'écoulement à travers l'émulsion

Nous cherchons à estimer le temps caractéristique du transfert d'eau à travers l'émulsion induit par une dépression imposée au bord de l'échantillon. On décrit de manière simplifiée, comme un problème à 1D, ce qui se passe lors de la mise en place d'un échantillon : au centre, en $x = 0$, l'échantillon est initialement à $\Pi = 0$ (la phase continue est légèrement en excès, $\Phi < 0.64$), au bord (au contact de l'anneau fritté), en $x = r_i = D_i/2$, la dépression est $-\Pi_0$, où Π_0 est la pression imposée par le réservoir. Le transfert de liquide se décrit comme une loi de Darcy [17], en fonction du gradient de pression osmotique, $\frac{d\Pi}{dx}$:

$$Q = \frac{k}{\eta_e} S \frac{d\Pi}{dx} \tag{3.2}$$

Q est le débit de phase continue à travers l'émulsion, S la section de l'échantillon, η_e la viscosité de la phase continue (l'eau + SDS) et k est la perméabilité de l'émulsion. Celle-ci est une fonction du diamètre des gouttes d et de la fraction volumique de la phase continue Φ_e. Lorenceau *et al* ont montré que, pour une émulsion dans la gamme $0.02 < \Phi_e < 0.36$, la perméabilité est bien décrite par la loi de puissance [123] :

$$k \approx 7.10^{-4} d^2 \Phi_e^2 \tag{3.3}$$

L'équation 3.2 s'écrit aussi :

$$Q = \frac{k}{\eta_e} S \frac{d\Pi}{d\Phi_e} \frac{d\Phi_e}{dx} \tag{3.4}$$

La relation entre Π et Φ_e est donnée par l'équation 1.4 ($\Phi_e = 1 - \Phi$). En outre la conservation du volume implique :

$$\frac{dQ}{dx} = -S \frac{d\Phi_e}{dt} \tag{3.5}$$

En combinant les équations 3.4 et 3.5, il vient :

$$\frac{k}{\eta_e} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Pi}{d\Phi_e} \frac{d\Phi_e}{dx} \right) = -\frac{d\Phi_e}{dt} \tag{3.6}$$

Pour simplifier l'estimation du temps de transfert, on considère les valeurs moyennes $\left(\frac{d\Pi}{d\Phi_e}\right)_0$ et k_0 sur l'intervalle de variation de Φ_e. L'équation 3.6 devient alors une équation

de diffusion de Φ_e :

$$\frac{k_0}{\eta_e}\left(\frac{d\Pi}{d\Phi_e}\right)_0 \frac{d^2\Phi_e}{dx^2} = -\frac{d\Phi_e}{dt} \tag{3.7}$$

Où le coefficient de diffusion est $\mathcal{D}_\Phi = \frac{k_0}{\eta_e}\left|\left(\frac{d\Pi}{d\Phi_e}\right)_0\right|$. Le temps caractéristique de transfert sur une distance R_i à travers la phase continue est :

$$\tau_e = \frac{r_i^2}{\mathcal{D}_\Phi} \tag{3.8}$$

Dans nos expériences, nous avons : $r_i = 0.01$ m, $d = 30$ µm, $\gamma_s = 9.8$ mN.m^{-1} $\eta_e = 10^3$ Pa.s, $\left|\left(\frac{d\Pi}{d\Phi_e}\right)_0\right| \approx 850$ Pa et $k_0 \approx 5.410^{-14}$ m^2 (pour $0.2 < \Phi_e < 0.36$). Ceci donne $\mathcal{D}_\Phi \approx 3 \times 10^{-8}$ m^2.s^{-1}, soit $\tau_e \approx 3300$ s. Cette estimation est qualitativement cohérente avec les observations réalisées par Sébastien Berguet sur la même émulsion avec un prototype du pressostat : suite à une marche de pression osmotique imposée à l'échantillon, il faut environ 30 minutes pour que le volume de l'échantillon se stabilise. Elle est aussi cohérente avec l'évolution temporelle de la dynamique des speckles observés après une marche de pression osmotique comme nous le verrons dans la section 3.8.

3.5 Banc de mesure optique

Nous avons mis au point un dispositif optique qui permet de mesurer l'intensité de la lumière diffusée à travers une émulsion turbide, puis d'en calculer les corrélations temporelles résolues en temps et en espace. L'échantillon peut être soumis *in situ* à une déformation uniaxiale (cf section 3.2) et sa pression osmotique est contrôlée par un pressostat (cf section 3.4). L'ensemble des éléments constitutifs du dispositif est représenté sur le schéma de la figure 3.1. Dans cette partie, nous décrivons l'éclairage et le système de détection de la lumière diffuse représentés sur le schéma de la figure 3.15.

L'éclairage est constitué d'un faisceau laser dont le diamètre est agrandi par un expanseur de faisceau. Ce faisceau large est réfléchi par un miroir à 45°qui le renvoie sur la vitre inférieure qui délimite l'échantillon (cf. figure 3.15). Celle-ci est déplacée de manière contrôlée à l'aide d'une translation motorisée. La vitre supérieure est fixe. La lumière diffusée à travers l'émulsion est mesurée par une caméra à l'aide d'un système de collection optique. Celui-ci est constitué d'une lentille et d'un diaphragme placé au point focal de la lentille. L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'une caméra CCD placée à une distance de la lentille de façon à enregistrer une image de la surface de l'émulsion. L'ouverture du diaphragme définit la taille des speckles et forme un filtre passe-bas qui sélectionne les vecteurs d'onde correspondant aux angles de diffusion proches de la direction incidente.

Dans la suite, nous décrivons en détail le montage optique, le système de détection optique, et le protocole d'enregistrement des images.

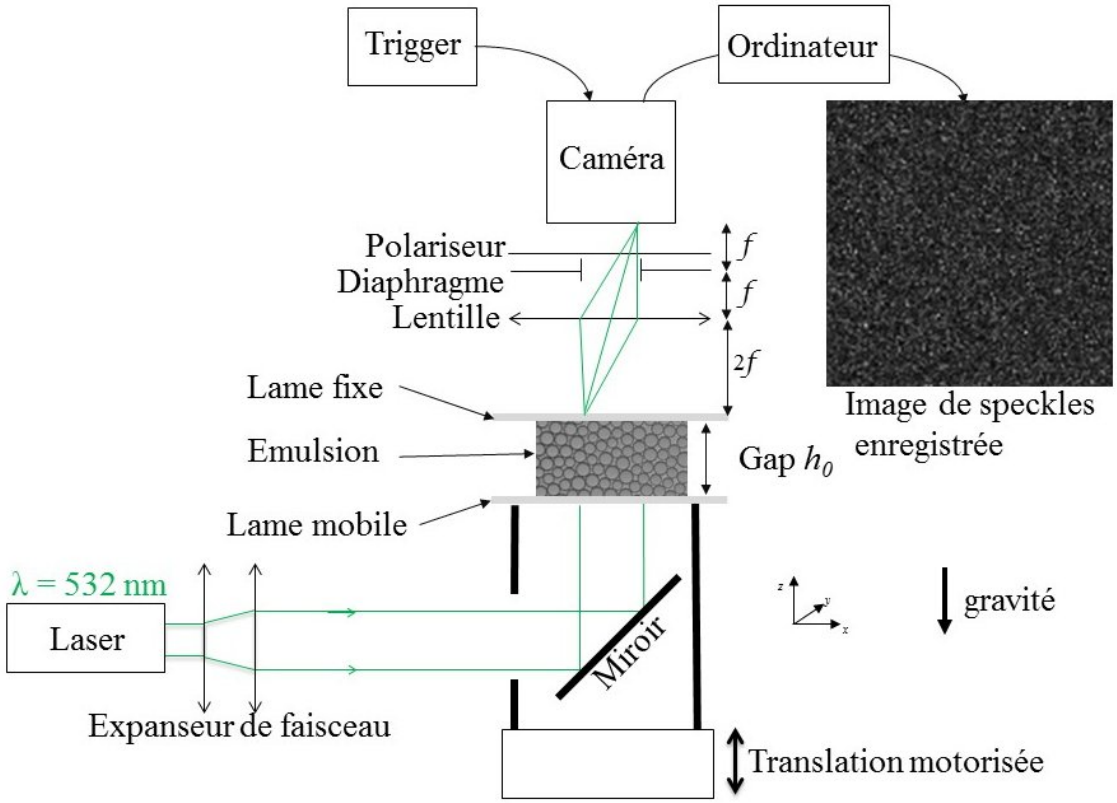

FIGURE 3.15 – Schéma de principe du dispositif optique qui permet de mesurer l'intensité de la lumière diffusée à travers une émulsion turbide. Il est basé sur une détection multispeckles à l'aide d'une caméra. Le système de collection optique produit une image de la figure de speckles observée en surface de l'échantillon. Ceci permet une résolution spatiale des corrélations d'intensité. La pression de confinement de l'émulsion est imposée par un pressostat (non représenté sur le schéma) et l'émulsion est soumise *in situ* à des déformations d'extension uniaxiales à l'aide d'une translation motorisée qui se déplace verticalement (direction z) et d'un dispositif mécanique (non représenté sur le schéma).

La présence de nombreuses interfaces eau huile entre les goûtes d'une émulsion rend celle-ci opaque à la lumière. Dans un échantillon éclairé en lumière blanche, nous pourrons au mieux observer la première couche de gouttes. La diffusion de la lumière nous empêchera de connaître l'organisation des gouttes plus en profondeur. Nous choisissons d'observer nos échantillons en lumière cohérente. La figure d'interférence en sortie de l'échantillon peut nous renseigner sur l'évolution de la configuration des gouttes.

Le banc de mesure optique est constitué de trois blocs. Le bloc d'éclairage situé en amont de la cellule délivre un faisceau cohérent que l'on utilisera pour éclairer l'échantillon. Le bloc de déformation contient l'échantillon dans la cellule de déformation. Le bloc de mesure situé en aval de la cellule permet d'enregistrer la figure de speckle en sor-

tie de l'échantillon.

3.5.1 Montage optique

Ce montage doit nous permettre d'aligner nos trois blocs expérimentaux sur un même axe optique. La cellule de déformation étant horizontale, l'axe optique doit la traverser verticalement. Le bloc de mesure optique suit le même axe optique vertical. En amont de la cellule de déformation l'encombrement nous impose de suivre un axe optique horizontale. Le montage optique doit donc combiner ces deux axes.

3.5.1.1 Bloc d'éclairage

Nous utilisons un laser Sapphire 532 SF (COHERENT) de longueur d'onde $\lambda = 532nm$, de waist $w_0 = 0.70$ mm et de divergence $\alpha = 1.3$ mrad, puissance maximum de 150 mW. La tête laser est équipée d'un bloc de refroidissement qui fonctionne à l'aide de ventilateur. Afin d'éliminer les sources de vibration sur la table optique, nous l'avons retiré. Pour éviter une surchauffe de la diode, la tête laser est fixée sur un bloc d'aluminium à l'aide de colle thermique. Le faisceau est agrandi 10 fois à l'aide d'une lunette de Galilée (référence BE10M-A chez THORLABS). Celle-ci est positionnée en sortie du Laser. Elle est montée sur un support mécanique (référence KM200 chez THORLABS) vissé au même support que le laser. La monture peut être utilisée pour déplacer le point d'impact du faisceau sur la surface de l'échantillon et ainsi le recentrer si nécessaire. Les supports du laser et de la lunette sont fixés sur la même base. Le bloc est surélevé à l'aide de deux profilés X95 afin que le faisceau passe au-dessus de la platine et du fusible. Le bloc d'éclairage positionne l'axe optique autour $h_{ao} = 125$ mm au-dessus de la table optique. Le waist du faisceau élargi est à $w_1 = 7.0$ mm. La divergence est de 0.13 mrad. Nous utiliserons cet éclairage large pour nos mesures de diffusion au travers de l'échantillon.

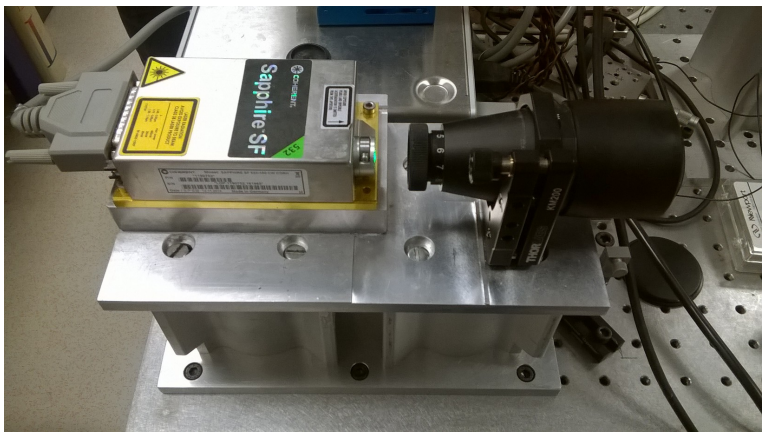

FIGURE 3.16 – Le bloc d'éclairage comporte le laser et un agrandisseur de faisceau.

Pour confiner l'expérience à la surface de la table optique, le faisceau est ensuite réfléchi à l'aide de deux miroirs de réflectivités respectives 99% et 96%. Ces miroirs sont portés par des montures mécaniques identiques à celle de l'agrandisseur. Ces miroirs nous permettent de changer la hauteur et l'orientation du faisceau. Ces degrés de liberté supplémentaires nous sont très utiles pour combiner les axes optiques vertical et horizontal et assurer au mieux la jonction entre le bloc d'éclairage et les blocs de déformation et de mesure. Étant donné la délicatesse des réglages, une fois les trois blocs alignés sur un même axe optique, nous modifierons l'orientation des miroirs le plus rarement possible. Nous leur préférerons le réglage de la lunette pour les éventuels recentrages.

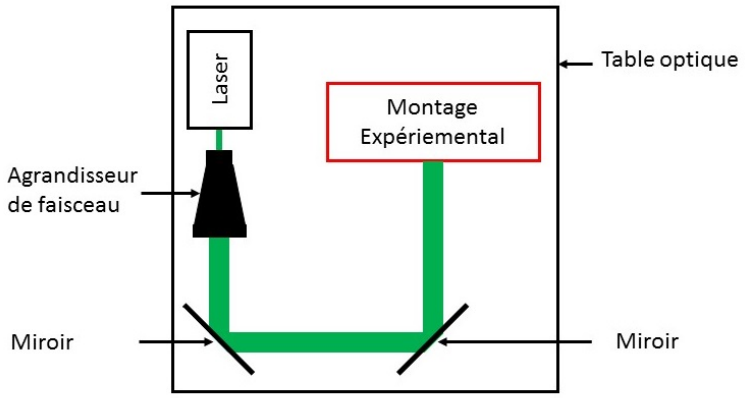

FIGURE 3.17 – Éclairage large cohérent.

3.5.1.2 Bloc de déformation

Le bloc de déformation contient l'échantillon d'émulsion confiné dans la cellule de déformation. En plus de son rôle mécanique décrit dans le paragraphe 3.2, c'est le centre de la cellule qui fixe la position de l'axe optique. Les deux autres blocs sont donc réglés par rapport à celui-ci.

Le bloc de déformation est à l'intersection des axes optiques horizontal et vertical. Le faisceau élargi est envoyé sur la face inférieure de la cellule de déformation à l'aide d'un miroir aluminium à angle droit monté sur un prisme TECHSPEC®(référence 45-687 chez EDMUND OPTICS). Le support du miroir est constitué de deux pièces d'aluminium. Il est suspendu à la potence de sorte que le miroir est à la verticale de la cellule de déformation sans que les mouvements de la platine n'affectent son positionnement. Pour que le montage soit optimal, les deux axes optiques doivent se couper sur ce miroir.

Les vis que l'on peut voir sur les côtés de la potence permettent d'accrocher des carters de protection optique (cf. figure 3.18). Ils protègent le miroir des poussières et l'utilisateur

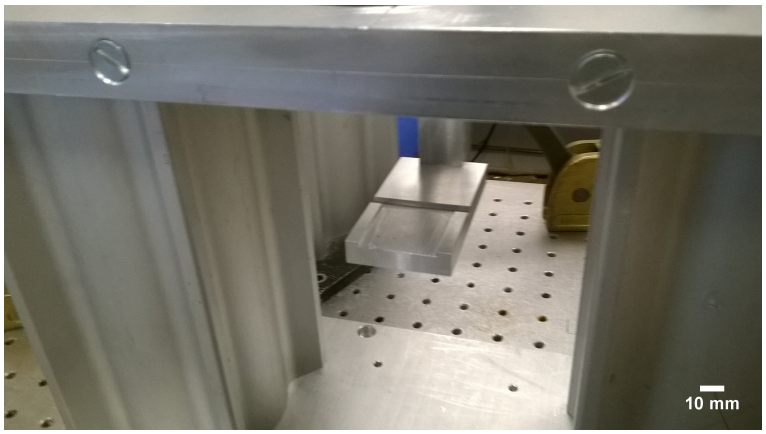

FIGURE 3.18 – Support du miroir.

des réflexions sur les parois de la cellule et de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon.

3.5.1.3 Bloc de mesure

En sortie de l'échantillon, la lumière cohérente diffusée par les nombreuses interfaces de l'émulsion crée une figure d'interférence aléatoire appelée speckle à la surface supérieure de l'échantillon. Le bloc de mesure assure l'enregistrement de l'image de cette figure d'interférence sur une caméra CCD. Grâce à la conjugaison optique entre la surface de l'échantillon et la CCD, chaque grain de speckle qui atteint le capteur est issu d'une zone spécifique de la surface de l'échantillon. La figure d'interférence enregistrée par le montage est donc résolue spatialement.

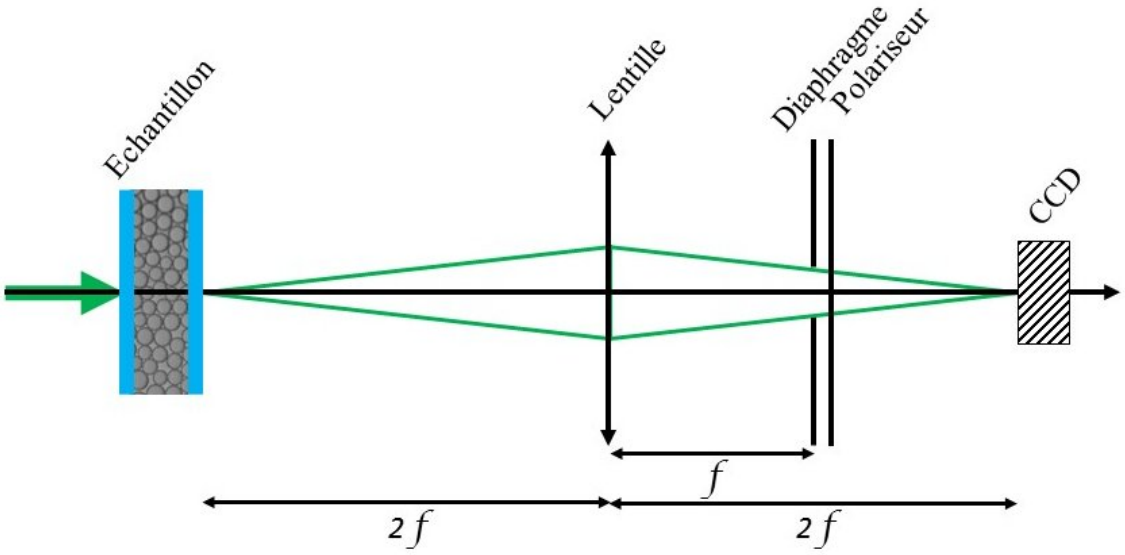

FIGURE 3.19 – Schéma optique du bloc de mesure. L'échantillon diffuse la lumière du faisceau élargi. La lentille est réglée pour une conjugaison $4f$. L'objet et l'image sont tous les deux situés à deux distances focales d'écart de la lentille.

Nous avons choisi d'utiliser un montage $4f$. La lentille d'imagerie est positionnée à deux fois sa distance focale de la surface de l'échantillon (objet) et du capteur CCD (image). Le grandissement optique est alors $g_o = -1$. Nous avons réglé le montage de sorte que la mise au point soit faite sur la surface inférieure de la vitre de sortie de la cellule, c'est-à-dire à l'interface entre l'émulsion et la vitre. Ainsi les spécules mesurés sont créés par la diffusion dans l'échantillon uniquement et ne sont pas affectés par la propagation à travers la vitre. Les principes de diffraction de Fraunhofer indiquent que dans le plan focale de la lentille, la lumière diffusée par l'échantillon forme la transformée de Fourier de la figure d'interférence objet (cf. section 1.3.4). Nous avons positionné un diaphragme dans ce plan focal de manière à pouvoir filtrer les fréquences spatiales hautes de l'objet. Ce diaphragme agit en filtre passe-bas. Cela nous permet entre autres d'augmenter la taille des grains de speckle et ainsi de nousapprocher au mieux de la condition de travail optimale de un grain de speckle par pixel [86]. Le polariseur est orienté parallèlement à la polarisation du laser. Cela permet d'atténuer les photons fortement diffusés [124]. De plus, sa présence divise par deux le nombre de speckle par pixel.

Les différentes pièces du banc de mesures sont portées sur un rail optique X26-256 (NEWPORT). Ce choix nous permet d'affiner les réglages choisis et de changer le montage si nécessaire. Nous utilisons une lentille LB1723-A (THORLABS) de diamètre $D_L = 50$ mm et de focale $f = 60$ mm. Elle est logée dans une monture 64-569 (EDMUND OPTICS) qui est vissée sur un cavalier M-CN26-40 (NEWPORT) pour assurer son positionnement sur le rail. Afin de garantir un alignement robuste de la lentille, nous avons placé un guide en aluminium usiné au centième de mm entre la lentille et le cavalier. Le diaphragme et le polariseur 03FPG005 (MELLES-GRIOT) sont fixés sur un même support. Nous repérons le foyer de la lentille en focalisant le laser en l'absence d'échantillon afin de choisir la position optimale pour le diaphragme. L'image est enfin enregistrée sur une caméra 201B (MARLIN). Nous avons retiré le filtre coupe infrarouge qui équipe la caméra car il créait des franges d'interférence sur la CCD. La caméra est orientée de sorte que le l'image soit enregistrée dans le même sens que l'échantillon. Le coin supérieur gauche à l'écran est le coin supérieur gauche de la zone observée dans l'échantillon. Afin de positionner l'axe optique du bloc de mesure au-dessus de la cellule de déformation sans encombrement avec la potence, le rail optique est fixé à un profilé X95 (NEWPORT) qui est vissé sur la table optique. La jonction est faite à l'aide de deux cavaliers et d'un support d'aluminium d'épaisseur 20 mm. Ce support est fixé à une platine de translation verticale M-UMR8.25 (NEWPORT), elle-même accrochée au profilé par un cavalier M-CXL95-120 (NEWPORT). La charge maximale de la translation verticale est de 900 N. La masse de la colonne optique ≈ 2.5 kg est donc amplement supportée. La fixation du cavalier au profilé permet un réglage grossier R_{reglet} (précis au mm) de la mise au point de la colonne optique. La

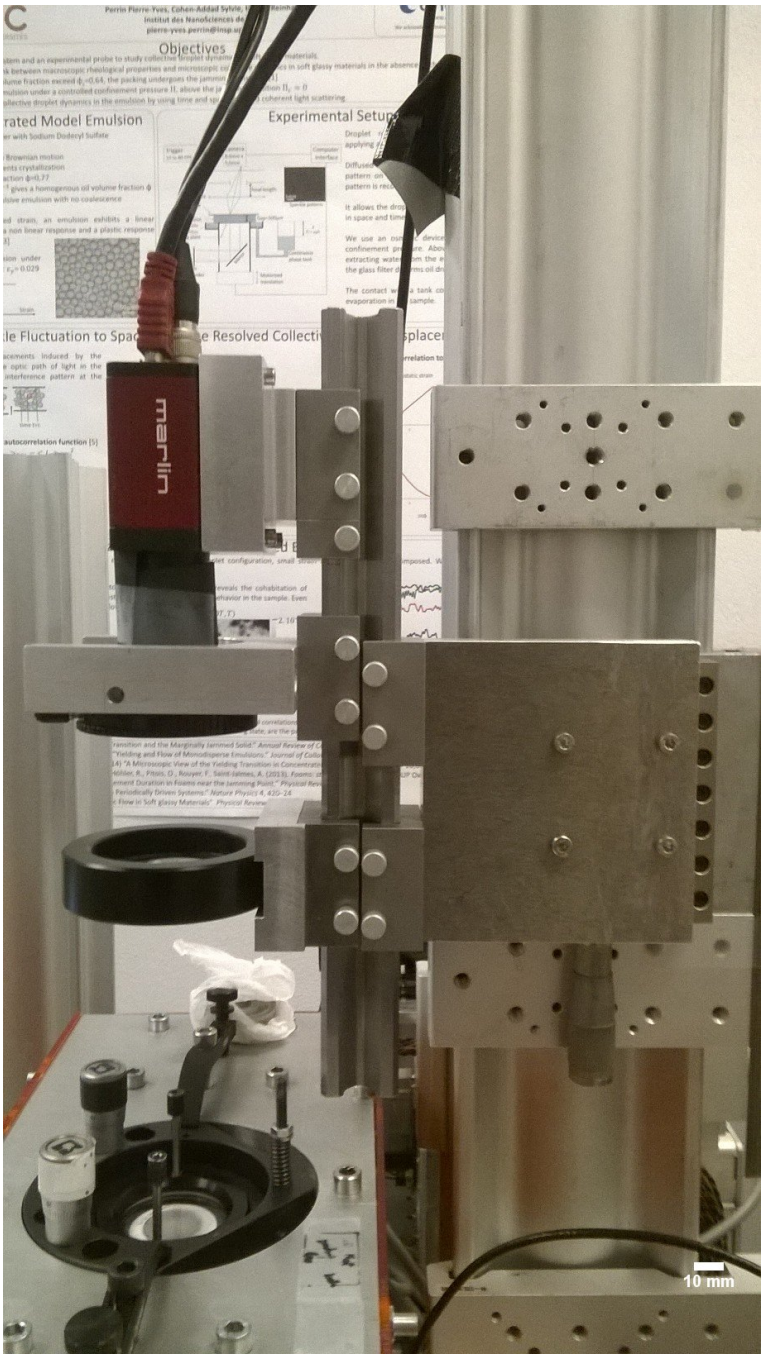

FIGURE 3.20 – Bloc de mesure optique.

platine de translation permet un réglage fin $R_{vernier}$ précis au centième de mm.

Dans une précédente version du montage optique, nous avons essayé d'utiliser le plan de Fourier (plan focal objet) de la lentille pour filtrer les fréquences spatiales basses de l'objet. L'objectif de ce montage était de supprimer les photons issus du faisceau incident qui n'aurait pas connu de diffusion dans l'échantillon afin de pouvoir travailler dans des régimes de faible diffusion. Ce montage permettait aussi de supprimer la variation d'intensité moyenne présente sur nos figures d'interférence. Nous avons finalement dû écarter cette version. D'une part le support du filtre passe-bas créait des réflexions parasites. D'autre part, nous avions surestimé les nuisances créées par la lumière non diffusée et les variations d'intensité moyenne.

3.5.2 Détection de la lumière transmise à travers l'émulsion

Pour une utilisation optimale du capteur, nous voudrons que chaque pixel du capteur corresponde exactement à un grain de speckle. De même nous voudrons éviter de saturer le capteur. L'utilisation du bloc de mesure nécessite donc un calibrage préalable qui nous permet de connaître la dimension et la position de la zone observée, le grandissement du montage, la qualité du filtrage spatiale et les meilleurs réglages de la caméra. Ce calibrage nous permettre régler le nombre de grains de speckle par pixel. Comme nous ne pouvons pas mesurer exactement la position de la lentille et de la caméra, nous préférons mesurer le grandissement du bloc de mesure plutôt que de le calculer à partir des relations de conjugaison. Il est essentiel que les pièces ne bougent plus les unes par rapport aux autres après cette calibration. De même il est important de noter et reproduire précisément les réglages de mise au point de la colonne optique pour garantir l'exactitude du grandissement. Le rail optique X26-256 et ses cavaliers étant prévus pour une utilisation horizontale, il est important de vérifier le vissage et la position des cavaliers très régulièrement.

La calibration décrite dans cette section est valable pour la position du bloc de mesure optique suivante. R_{reglet} = 10.0 mm et $R_{vernier}$ = 8.617 mm. La distance mesurée entre la lentille et la caméra est $\overline{OA'}$ = 125 MM. La distance mesurée entre la lentille et le haut de l'échantillon est $\overline{OA}$ = −115 MM.

La caméra MARLIN 201B est équipée d'une CCD de 1628 × 1236 pixels. Ces pixels sont de dimensions 4.4 µm. L'image enregistrée est donc de dimensions 7.2 mm ×5.4 mm (soit une diagonale de 9 mm, types 1/1.8). On règle la mise au point du bloc de mesure op-

tique sur une mire graduée à 0.05 mm. Sur les images enregistrées avec la caméra, 50 graduations occupent 616 pixels. Un objet de longueur AB = 2.5 mm est donc conjugué à une image de longueur A′B′ = 2.7 mm. Le grandissement du montage est donc $g_o = -\frac{A'B'}{AB} = -1.08$. Cette valeur est cohérente avec les positions la lentille et de la caméra qui donnent : $g_o = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = -1.086$. La caméra enregistre donc l'image d'une zone de dimensions 6.6 mm ×5.0 mm. La colonne optique est réglée de sorte que la zone observée soit centrée sur le centre de l'échantillon. Pour un échantillon de hauteur $h_0 = 500\mu m$ d'une émulsion donc les gouttes ont diamètre moyen $d = 30\mu m$, nous allons travailler sur une zone contenant environ 800000 gouttes.

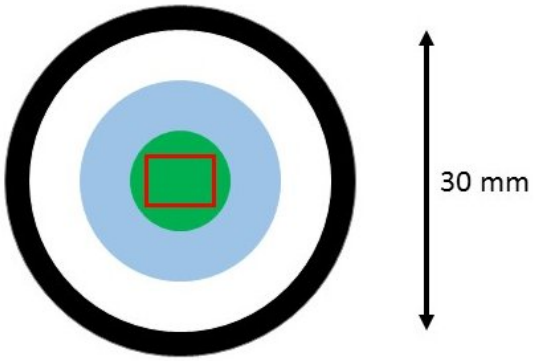

FIGURE 3.21 – Zone observée. Le bord de la cellule osmotique est en noir, le fritté en blanc et la vitre en bleu. La zone d'éclairage optimal en vert est centrée sur la vitre inférieure. La zone d'enregistrement est représentée par le rectangle rouge. Lors d'une installation optimale, l'émulsion recouvre la cellule osmotique jusqu'au bord du fritté.

Une figure de speckle est caractérisée par sa distribution d'intensité. L'intensité en un point étant le résultat de l'interférence entre de nombreuses ondes aléatoire, la distribution d'intensité est donnée par l'équation 1.21. Lorsque plusieurs grains de speckle frappent le capteur CCD en un même pixel, leur puissance est sommée. Cet échantillonnage modifie la distribution d'intensité. Celle-ci devient alors une distribution χ^2 [125].

$$P_M(I) = \frac{M^M I^{M-1}}{<I>^M \Gamma(M)} \exp(-\frac{MI}{<I>}) \tag{3.9}$$

Où Γ est la fonction gamma, prolongation des factorielles et le paramètre M est le nombre de grains de speckle par pixel. Pour mesurer le nombre de grains de speckle par pixel, nous cherchons pour quelle valeur de M la distribution $P_M(I)$ fit notre distribution d'intensité. L'objectif est de régler le montage de sorte à atteindre M = 1.

Dans notre montage, la lentille forme la transformée de Fourier de la figure d'interférence objet dans son plan focal image. Le diaphragme positionné à cet endroit agit comme un filtre spatial passe-bas. En variant le diamètre D_Φ du diaphragme entre 2.3 mm et 40.0 mm, nous pouvons choisir la période spatiale minimale p_c des motifs de la figure d'interférence envoyée sur la caméra. Nous pouvons ainsi modifier la taille minimale

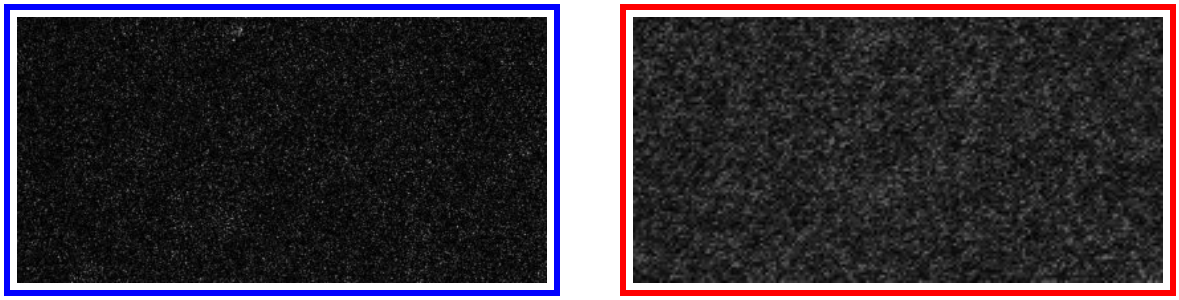

FIGURE 3.22 – Effet de l'échantillonnage sur la figure de speckle. Encadrée en bleu, le montage est réglé de sorte à avoir environ un grain de speckle par pixel. Encadrée en rouge, nous utilisons la fonction FORMAT_7 MODE_3 de la caméra Marlin 201B. Chaque groupe de 4 pixels fonctionne comme un seul pixel. Il y a donc 4 grains de speckle par pixel.

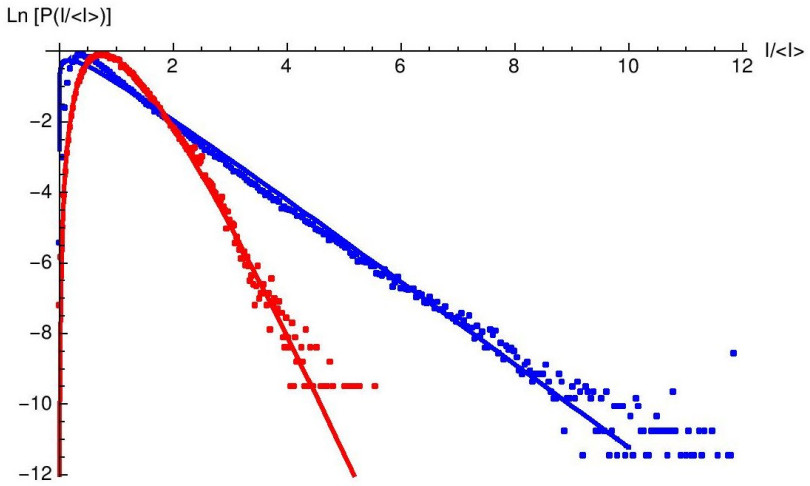

FIGURE 3.23 – Distribution χ^2 de l'intensité de la figure de speckle. On fitte les distributions d'intensité (points) des images d'interférence de la figure 3.22 par les distributions χ^2 appropriées (lignes). En bleu, le paramètre est M = 1.2. En rouge, le paramètre est M = 4.

des grains de speckle transmis par le montage et donc le nombre de grains de speckle par pixels.

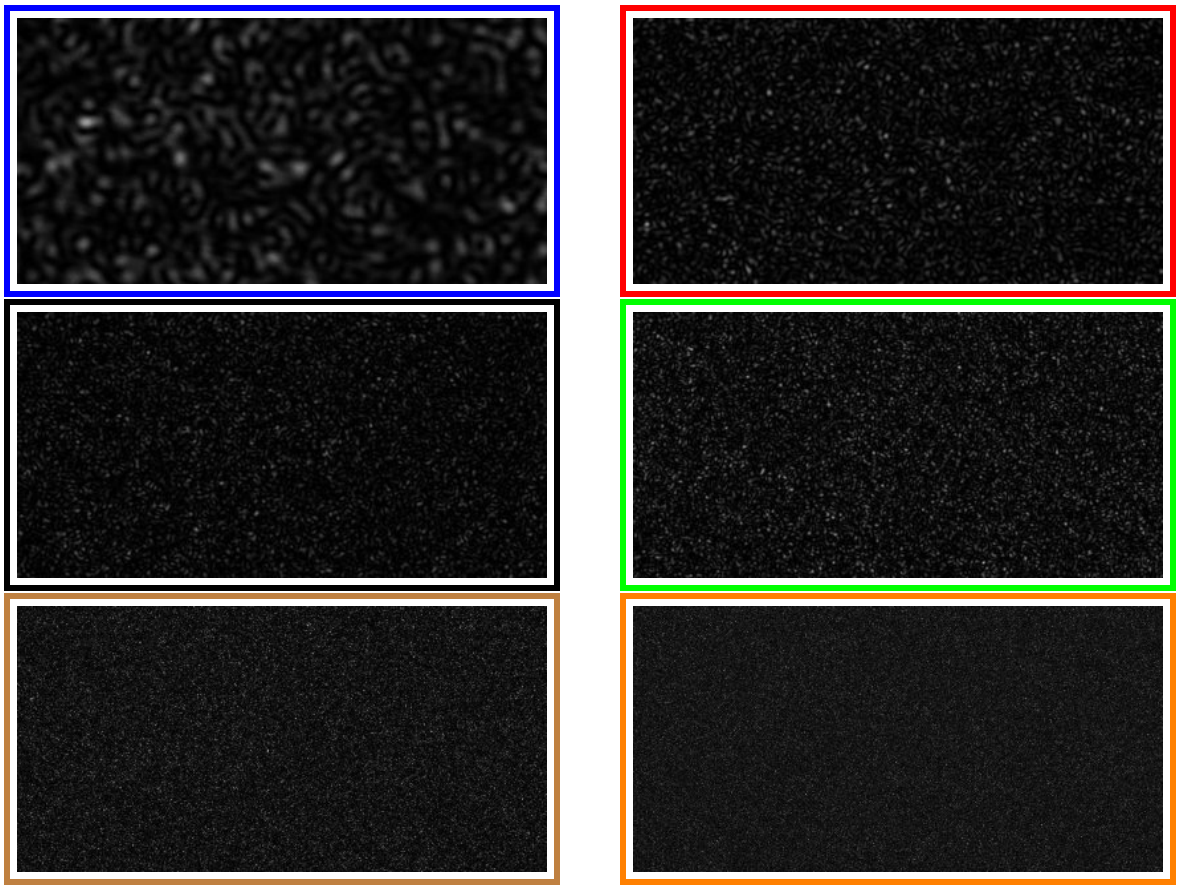

FIGURE 3.24 – Effet du diaphragme sur la figure de speckle. En bleu D_Φ = 2.3 mm, en rouge D_Φ = 5.9 mm. Les grains de speckle sont plus grands que le pixel, on mesure M = 1. En noir D_Φ = 7.9 mm, on mesure M = 1.1 .En vert D_Φ = 10.0 mm, on mesure M = 1.2. En marron D_Φ = 20.0 mm, on mesure M = 2. En orange D_Φ = 40.0 mm, on mesure M = 4.

L'équation 1.39 nous permet de calculer la fréquence de coupure ν_c du filtre passe-bas. On en déduit la période spatiale minimale $p_c = \frac{1}{\nu_c}$. Nous travaillons avec D_Φ = 6.5 mm. La période spatiale minimale de l'objet transmise par le montage est donc p_c = 9.8 µm. La période spatiale minimale sur la figure d'interférence enregistrée par la caméra est donc : p'_c = 10.6 µm. On mesure alors M = 1. On notera que ces calculs et mesures sont indépendants de l'émulsion observée.

3.5.3 Enregistrement des images

Pour profiter entièrement des capacités de la caméra MARLIN 201B, nous utilisons la configuration Format _7 Mode _0 . Cela nous permet de travailler avec tous les pixels de la CCD à un taux d'acquisition τ_{acq} = 0.1 s. Nous pouvons réduire la taille de la zone enregistrée de manière à réduire le taux d'acquisition. Pour assurer un frame rate constant,

la caméra est connectée à un générateur de pulse (Quantum Components, Model 9514). Pour un échantillon de hauteur $h_0 = 500$ µm d'une émulsion donc les gouttes ont diamètre moyen $d = 30$ µm, les réglages de la caméra permettant d'éviter au mieux la saturation de la CCD sont les suivants. Le Target Grey Level doit être 125. Le Gain doit être 1. La Brightness et le Gamma doivent être 0. Le temps d'exposition doit être $t_{acq} = 100$ µs. Ce temps d'exposition est obtenu pour un Extended Shutter réglé à $t_{es} = 61$ et une Timebase $b = 1$ µs. Pour la caméra Marlin 201B, le temps d'exposition est : $t_{acq} = t_{es} \times b + 39$ µs.

Les images doivent être enregistrées dans un format contenant le moins de compression possible. Cela permet d'éviter la perte d'information et l'augmentation des temps de calcul due aux décompressions d'image. Nous avons choisi d'enregistrer nos mesures en série d'images Bitmap. Les valeurs de chaque pixel sont encodées sur un octet. Le poids de l'image est alors environ égal au nombre de pixels utilisé sur le capteur. Nous utilisons aussi le format Tiff pour manipuler les séries d'images d'une même mesure. Ce format permet notamment d'afficher et de stocker les images sous forme de film. Les chargements et enregistrements sont alors plus rapides. Nous évitons les formats JPEG et AVI. Les compressions qu'ils opèrent réduisent la dynamique de niveau de gris et la résolution des images enregistrées.

Lors de mesures longues (plusieurs minutes), il est parfois nécessaire de réduire le nombre de pixels utilisés afin d'enregistrer le signal sans augmenter le taux d'acquisitions ni être gêné par le manque d'espace mémoire disponible. Dans ce cas, il faudra s'assurer que la réduction du nombre de grains de speckle n'a pas d'influence sur les grandeurs mesurées. Lorsque la mesure le permet, il est possible d'enregistrer les images par sondages (par exemple, une minute d'enregistrement toutes les dix minutes).

3.6 Mesures des fonctions d'autocorrélation

Notre montage nous permet d'enregistrer des successions d'images de la figure de speckles produite par la lumière diffuse transmise à travers l'émulsion. Les images sont prises à des instants t cadencés à intervalles réguliers grâce au déclenchement synchronisé de la caméra. En outre, les images étant résolues dans l'espace, chaque point $\mathbf{X}(x, y)$ d'une image correspond à une position précise à la surface de l'échantillon. On note $\mathrm{I}(t, \mathbf{X})$ l'intensité du pixel situé à la position $\mathbf{X}$ sur l'image prise à l'instant t. En déterminant la fonction de corrélation dans le temps et dans l'espace de l'intensité $\mathrm{I}(t, \mathbf{X})$, on obtient des informations sur les échelles de temps et d'espace caractéristiques de la dynamique locale au sein de l'émulsion. Dans ce paragraphe, nous développons les méthodes

de calcul des fonctions de corrélation à partir du traitement des images de speckles.

3.6.1 Fonction d'autocorrélation temporelle moyenne F($t, \Delta t$)

Nous calculons la fonction d'autocorrélation moyennée sur l'ensemble des pixels de l'image, entre deux instants t et $t+\Delta t$, notée $F(t,\Delta t)$ [7, 90] :

$$F(t,\Delta t) = \frac{2\left\langle I(t,\mathbf{X})\, I(t+\Delta t,\mathbf{X})\right\rangle - \left\langle I(t,\mathbf{X})\right\rangle^2 - \left\langle I(t+\Delta t,\mathbf{X})\right\rangle^2}{\left\langle I^2(t,\mathbf{X})\right\rangle + \left\langle I^2(t+\Delta t,\mathbf{X})\right\rangle - \left\langle I(t,\mathbf{X})\right\rangle^2 - \left\langle I(t+\Delta t,\mathbf{X})\right\rangle^2} \tag{3.10}$$

Les $\langle\,\rangle$ représente la moyenne sur les N pixels de l'image. Cette fonction résolue en temps t varie entre la valeur 1 pour $\Delta t = 0$ s, et la valeur 0 quand les images sont totalement décorrélées. Ainsi la valeur de $F(t,\Delta t)$ est d'autant plus petite que la structure locale a changé entre les instants t et $t+\Delta t$.

En pratique, $F(t,\Delta t)$ est calculée à l'aide d'un algorithme de traitement d'image préliminaire (avec le logiciel imageJ) puis d'un algorithme de corrélation développé avec mathématica. Le traitement d'image consiste à nommer chaque image de façon à compenser l'hétérogénéité (faible) de l'éclairage incident. On sélectionne parmi l'ensemble des images à traiter (stack) une image de référence correspondant à l'échantillon au repos. On floute cette image par convolution avec un filtre gaussien (fonction Gaussian Blur) avec un kernel de 20 pixels. Ensuite on norme chaque image du stack pixel par pixel par cette image floutée. Ces images normées sont importées dans le code mathématica qui calcule la corrélation pixel par pixel puis la moyenne sur chaque image.

Lors de nos expériences, nous sommes amenés pour augmenter le temps d'acquisition, à diminuer la taille des images. Nous avons étudié l'influence du nombre de pixels N sur la mesure de $F(t,\Delta t)$. Pour cela, nous acquérons 200 images sur un échantillon d'émulsion au repos tel que sa dynamique locale soit stationnaire, à des intervalles de temps successifs $\Delta t = 1.3$ s, ce qui permet d'acquérir des images entières ($N = 2.10^6$ pixels). Rappelons que la conjugaison optique est telle que 1 pixel égal 1 speckle (cf. section 3.5.2). De cet ensemble d'images, nous construisons des sous-ensembles constitués d'images dont on varie la hauteur de façon à diminuer N jusqu'à 10, les images restant centrées sur la même zone de l'échantillon. Pour chaque sous-ensemble, nous calculons 200 fonctions $F(t,\Delta t)$ puis leur moyenne $\langle F(t,\Delta t)\rangle$ et leur écart-type σ_F. Comme le montre la figure 3.25, tant que $N > 500$ pixels, $\langle F(t,\Delta t)\rangle$ est quasi constante et l'écart-type $\sigma_F < 0.01$. Nous concluons que pour $N > 500$, la fonction $F(t,\Delta t)$ est indépendante de N et des variations de $F(t,\Delta t)$ de 0.01 sont significatives.

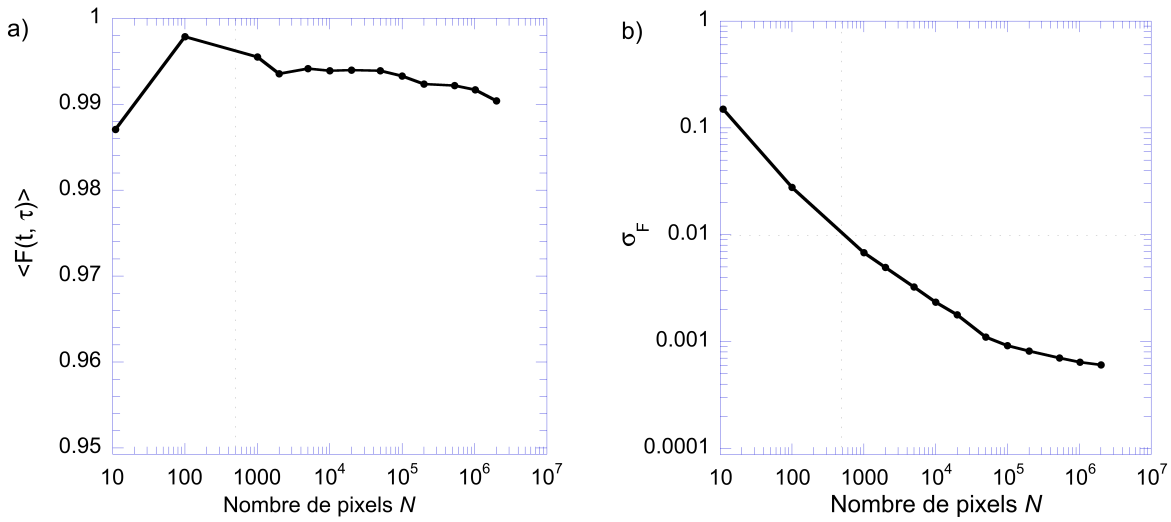

FIGURE 3.25 – Effet du nombre de speckles N sur la mesure de la fonction d'autocorrélation moyenne $F(t,\Delta t)$. La conjugaison optique est telle que 1 pixel égal 1 speckle. On détermine la moyenne $\langle F(t,\Delta t)\rangle$ et l'écart-type σ_F sur 200 mesures de $F(t,\Delta t)$ sur une émulsion au repos. Variation de : a) $\langle F(t,\Delta t)\rangle$ et b) σ_F en fonction de N lorsque l'on diminue la hauteur de l'image à largeur constante.

3.6.2 Fonction d'autocorrélation temporelle résolue dans l'espace $\tilde{F}(t,\Delta t,X)$

Le banc de mesure optique est un montage d'imagerie (cf. section 3.5). L'intensité $I(t,\mathbf{X})$ mesurée par un pixel de la caméra à la position $\mathbf{X}$ sur le capteur est donc issue d'un élément de la surface de l'échantillon conjugué à ce pixel. La figure de speckles enregistrée par la caméra est ainsi résolue spatialement. Notons $F_R(t,\Delta t,\mathbf{X})$ la fonction qui corrèle dans le temps les intensités à une position $\mathbf{X}$ donnée sur l'image [126, 90] :

$$F_R(t,\Delta t,\mathbf{X}) = \frac{2\,\langle I(t,\mathbf{X})\,I(t+\Delta t,\mathbf{X})\rangle_R - \langle I(t,\mathbf{X})\rangle_R^2 - \langle I(t+\Delta t,\mathbf{X})\rangle_R^2}{\langle I^2(t,\mathbf{X})\rangle_R + \langle I^2(t+\Delta t,\mathbf{X})\rangle_R - \langle I(t,\mathbf{X})\rangle_R^2 - \langle I(t+\Delta t,\mathbf{X})\rangle_R^2} \tag{3.11}$$

Les $\langle\rangle_R$ signifie une moyenne calculée sur les pixels d'une zone R autour du pixel $\mathbf{X}$. Lorsque R correspond à l'image entière, on a : $F_R(t,\Delta t,\mathbf{X}) = F(t,\Delta t)$. Pour étudier les variations spatiales de la dynamique locale d'un échantillon, on divise l'image en un quadrillage où chaque élément représente une région d'intérêt R. Les variations spatiales de $F_R(t,\Delta t,\mathbf{X})$ sont représentée graphiquement, à l'instant t donné, sur une image appelée carte d'activité dynamique [127] où l'intensité de chaque pixel à la position $\mathbf{X}$ correspond à la valeur de $F_R(t,\Delta t,\mathbf{X})$ discrétisée en niveaux de gris.

Pour diminuer les temps de calcul et augmenter le rapport signal sur bruit des fonctions F_R, nous calculons les moyennes sur R dans l'équation 3.11 en convoluant l'intensité des images aux instants t et $t+\Delta t$ avec une fonction gaussienne d'écart-type σ_g. En écrivant les convolutions comme des sommes continues, nous définissons en chaque point

de l'image à un instant t l'intensité locale moyennée avec ce filtre gaussien :

$$\mathcal{C}_{\mathrm{I}}(t,\mathbf{X}) = \langle \mathrm{I}(t,\mathbf{X}) \rangle_{\mathrm{R}} = \int_{\mathrm{R}} \mathrm{I}(t,\mathbf{X}') \, \exp\left(-\frac{(\mathbf{X}-\mathbf{X}')^2}{2\sigma_g^2}\right) d\mathbf{X}' \tag{3.12}$$

et la corrélation locale moyenne :

$$\mathcal{C}_{\mathrm{II}}(t,\Delta t,\mathbf{X}) = \langle \mathrm{I}(t,\mathbf{X})\, \mathrm{I}(t+\Delta t,\mathbf{X}) \rangle_{\mathrm{R}} = \int_{\mathrm{R}} \mathrm{I}(t,\mathbf{X})\, \mathrm{I}(t+\Delta t,\mathbf{X}) \, \exp\left(-\frac{(\mathbf{X}-\mathbf{X}')^2}{2\sigma_g^2}\right) d\mathbf{X}' \tag{3.13}$$

La fonction d'autocorrélation temporelle résolue dans l'espace (équation 3.11) s'écrit alors :

$$\tilde{\mathrm{F}}(t,\Delta t,\mathbf{X}) = \frac{2\,\mathcal{C}_{\mathrm{II}}(t,\Delta t,\mathbf{X}) - \mathcal{C}_{\mathrm{I}}^2(t,\mathbf{X}) - \mathcal{C}_{\mathrm{I}}^2(t+\Delta t,\mathbf{X})}{\mathcal{C}_{\mathrm{II}}(t,0,\mathbf{X}) + \mathcal{C}_{\mathrm{II}}(t+\Delta t,0,\mathbf{X}) - \mathcal{C}_{\mathrm{I}}^2(t,\mathbf{X}) - \mathcal{C}_{\mathrm{I}}^2(t+\Delta t,\mathbf{X})} \tag{3.14}$$

La carte d'activité dynamique est ensuite représentée par une image où l'intensité de chaque pixel à la position $\mathbf{X}$ est donnée par $\tilde{\mathrm{F}}(t,\Delta t,\mathbf{X})$ discrétisée en niveau de gris. La valeur $\tilde{\mathrm{F}}$ signifie qu'il n'y a pas d'activité dynamique locale entre t et $t+\Delta t$. Une zone où $\tilde{\mathrm{F}} < 1$ correspond à une zone active qui a connu des réarrangements de structure entre t et $t+\Delta t$. En pratique les fonctions $\mathcal{C}_{\mathrm{I}}$ et $\mathcal{C}_{\mathrm{II}}$ sont calculées à l'aide d'un algorithme de traitement d'image Mathematica qui permet d'appliquer directement un filtre gaussien à une image. Le filtre gaussien convolue l'image représentée par une matrice 2D avec une matrice décrivant un noyau gaussien de rayon r_g (en pixels) et d'écart-type σ_g (en pixels). Pour diminuer le temps de calcul, nous utilisons le protocole CUDA (fonction CUDAImageConvolve) qui fait travailler la carte graphique de l'ordinateur.

La figure 3.26 donne un exemple de carte d'activité dynamique observée pour une émulsion au repos après une sollicitation de grande amplitude. Sur l'image 3.26c), on distingue nettement une tache sombre de diamètre environ 200 µm où $\tilde{\mathrm{F}} \approx 0.5$ qui ressort du fond clair quasi uniforme où $\tilde{\mathrm{F}} \approx 0.94$. Cette tache correspond à une zone qui a été active entre les deux instants correspondant aux images de speckles 3.26a) et 3.26b).

Nous avons étudié l'influence de l'écart-type σ_g du noyau gaussien sur la détection des zones actives. La figure 3.27 montre les cartes d'activité dynamique obtenue à partir de deux images de speckles et calculées avec σ_g variant entre 1 et 50 pixels. Nous constatons qu'un écart-type trop petit ($\sigma_g = 1$ px) induit beaucoup de bruit dans le fond autour de la tache, et qu'un écart-type trop grand ($\sigma_g = 50$ px) lisse uniformément l'image si bien que la zone active n'est plus détectée. Pour $\sigma_g = 10$ ou 24 px, l'image paraît peut contrastée à l'oeil nu. Afin de quantifier le contraste entre la tache et le fond, nous traçons le profil de $\tilde{\mathrm{F}}$ le long d'une ligne L_0 qui traverse le fond et le long d'une autre ligne L_1 qui traverse la tache (cf. figure 3.27). Comme le montre la figure 3.28, les valeurs de $\tilde{\mathrm{F}}$ sont d'autant

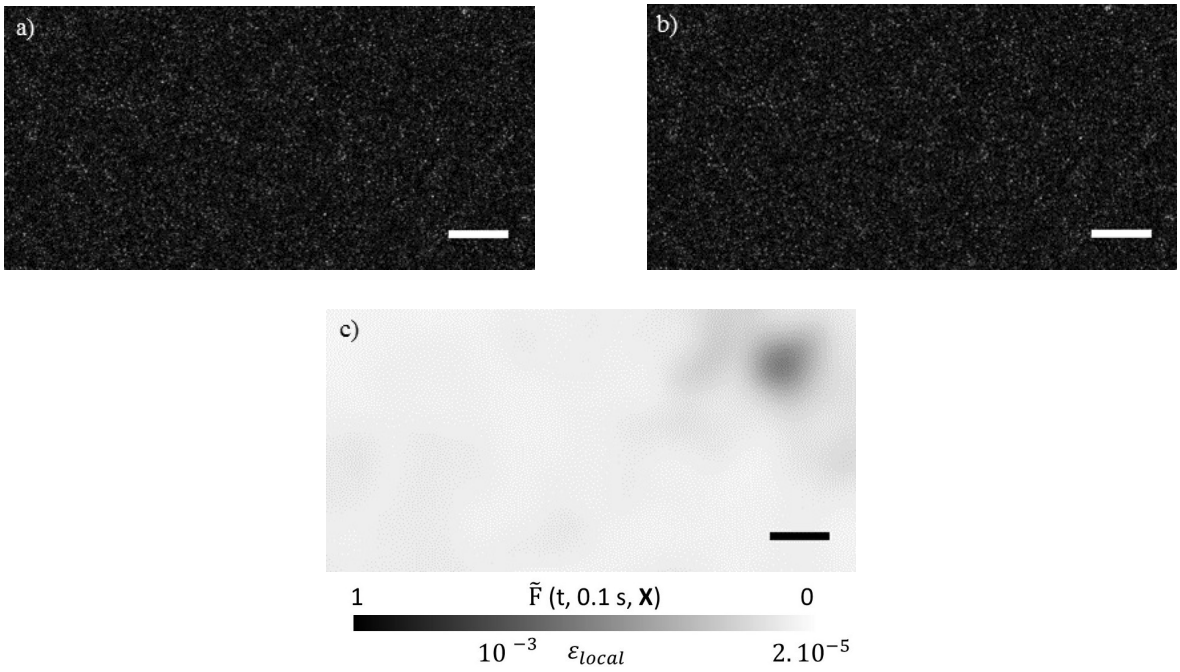

FIGURE 3.26 – a) et b) Images de speckles aux instant t et $t+0.1$ s. c) Carte d'activité dynamique $\tilde{F}(t,\Delta t,\mathbf{X})$ déterminée sur une émulsion avec Δt = 1.3 s, d = 30 µm, Π = 78 Pa (émulsion eau SDS 10 mM / silicone), au repos 13 secondes après une forte sollicitation périodique (période T = 1.3 s, amplitude de déformation ε_{PC} = 0.06, 50 périodes). Les barres d'échelle représentent 200 µm. L'échelle de corrélation est établie dans la section 4.2.2.

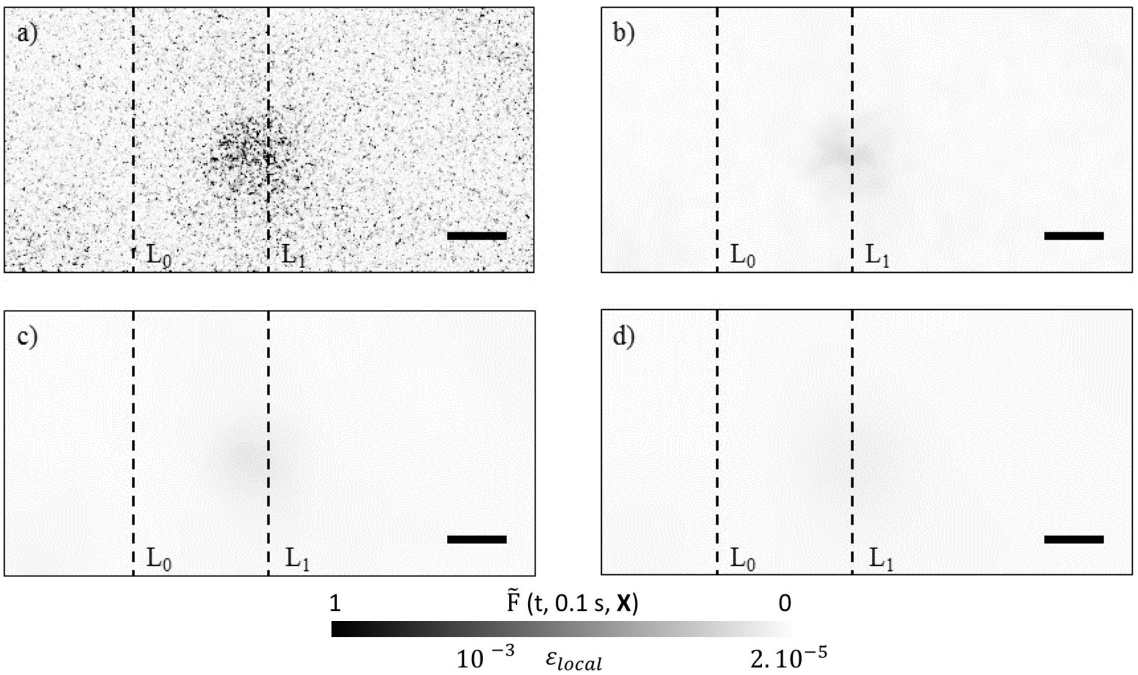

FIGURE 3.27 – Cartes d'activité dynamique $\tilde{F}(t,\Delta t,\mathbf{X})$ calculées avec a) σ_g = 1 pixel, b) σ_g = 10 pixels, c) σ_g = 24 pixels, d)σ_g = 50 pixels pour une émulsion avec Δt = 1.3 s, d = 30 µm, Π = 78 Pa (émulsion eau SDS 10 mM / silicone), au repos 13 secondes après une forte sollicitation périodique (période T = 1.3 s, amplitude de déformation ε_{PC} = 0.06, 50 périodes). Les barres d'échelle représentent 200 µm. L'échelle de corrélation est établie dans la section 4.2.2.

moins bruitées que σ_g est grand et le contraste entre tache et fond diminue quand σ_g augmente. Il y a donc un compromis à faire pour optimiser σ_g. Dans la suite, nous choisissons $\sigma_g = 24$ px (105.6 µm) pour lequel le profil est bien distinct du fond et lisse.

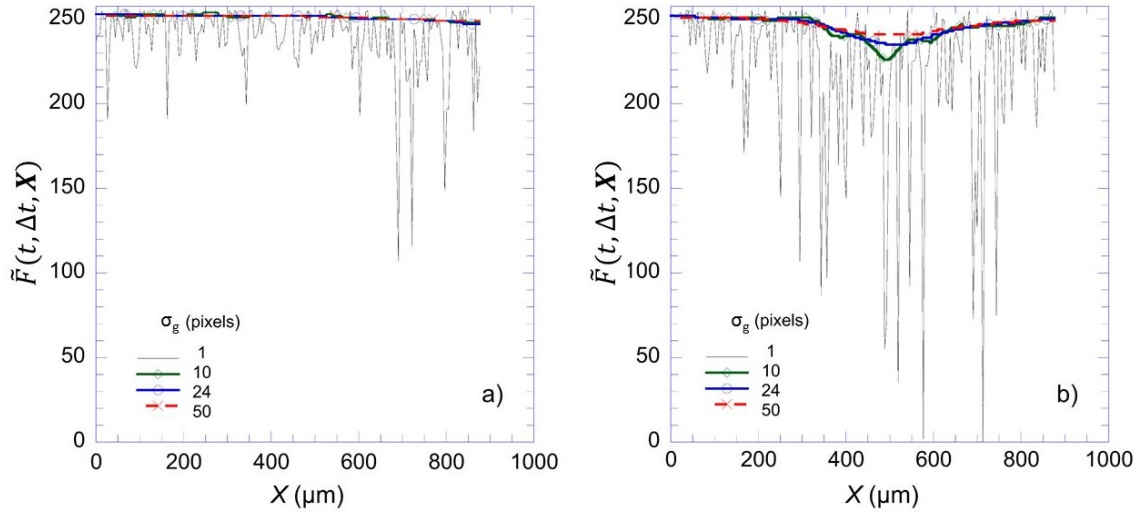

FIGURE 3.28 – Profils de corrélation $\tilde{F}(t, \Delta t, \mathbf{X})$ où $\mathbf{X}$ varie le long de : a) la ligne L_0, b) la ligne L_1, représentées sur la figure 3.27. $\tilde{F}(t, \Delta t, \mathbf{X})$ est calculé pour différents écarts-types σ_g de la fonction gaussienne de floutage comme indiqué sur les graphes.

3.7 Résolution spatiale des cartes d'activité dynamique

Les cartes d'activité dynamique font apparaître des taches de différentes extensions spatiales. Nous cherchons à faire le lien entre la taille de la tache observée et la taille de la zone réelle dans laquelle la structure locale a été modifiée entre les deux instants corrélés. Autrement dis, nous cherchons à déterminer la résolution spatiale de notre technique de corrélation étant donné qu'une tache de $\tilde{F}$ peut être due a priori à un réarrangement dans un grand volume proche de la surface supérieure de l'échantillon ou à un réarrangement dans un petit volume, mais en profondeur dans l'échantillon. Pour cela, nous avons réalisé un montage optique avec un faisceau incident ponctuel et une sélectivité angulaire variable de la lumière diffusée. Nous en déduisons que la surface d'une tache de $\tilde{F}$ est une projection du volume réarrangé, ce qui donne une borne supérieure de la taille du réarrangement à l'origine de la tache. Dans la suite, nous présentons le dispositif expérimental puis les résultats obtenus.

3.7.1 Dispositif expérimental

La figure 3.29 représente le schéma du dispositif mis en oeuvre pour estimer la résolution spatiale de notre technique de corrélation. L'échantillon d'émulsion est placé dans la

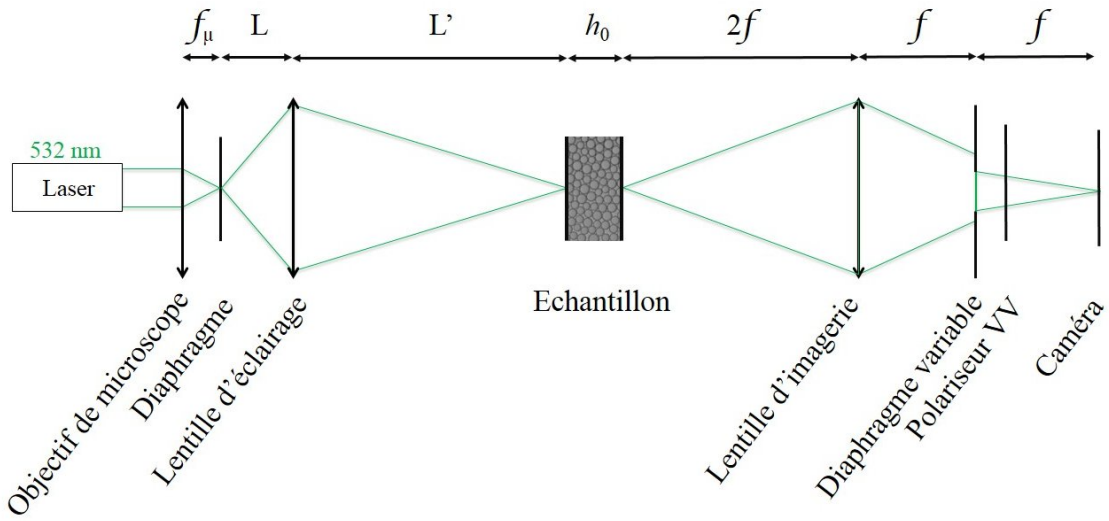

FIGURE 3.29 – Schéma du montage expérimental pour la mesure de la résolution spatiale. Le faisceau laser est focalisé par un objectif de microscope ×40 sur diaphragme de diamètre $D_p = 5$ µm. La lentille d'éclairage à un diamètre de 60 mm et une distance focale de ≈ 300 mm, les distances sont L = 25.5 cm et L′ = 100.0 cm. Le système de collection est constitué d'une lentille d'imagerie (diamètre 50 mm, $f = 60$ mm), d'un diaphragme de diamètre D_Φ variable situé dans le plan focal de la lentille, et d'un polariseur parallèle à la polarisation du laser. Le miroir à 45˚qui renvoie le faisceau incident sur l'échantillon n'est pas représenté (cf. figure 3.15).

cellule de déformation (cf. section 3.2). On focalise le faisceau laser incident à l'aide d'un objectif de microscope sur un diaphragme circulaire de diamètre $D_p = 5$ µm. En sortie de ce pinhole, nous avons donc une source ponctuelle de diamètre $D_p = 5$ µm. L'image du faisceau filtré est formée à l'aide d'une lentille sur la surface de la vitre inférieure qui délimite l'échantillon. La conjugaison optique est telle que le grandissement vaut $g_o = -3.9$. Le faisceau ponctuel mesure $|D_p g_o| = 20$ µm. Le diamètre de cette lentille est tel que

la lumière incidente est diffusée par l'échantillon et produit une tache à sa surface supérieure dont l'image est formée par le système de collection sur la caméra. L'ouverture D_Φ du diaphragme est variée entre 2 et 40 mm. Rappelons que le diaphragme agit comme un filtre passe-bas avec un angle maximum de diffusion $\theta_m = \arctan(D_\Phi / 2f)$.

Réglages

L'objectif de microscope et le diaphragme de $D_p = 5$ µm sont tous les deux montés sur un même rail X à l'aide de cavaliers Newport. Le rail et le diaphragme sont alignés avec l'axe optique par autocollimation. L'objectif est monté sur une translation XY afin d'assurer la meilleure focalisation possible. Pour focaliser le laser avec succès, on commence par le focaliser sur d'un diaphragme de diamètre 50µm que l'on remplace ensuite par le diaphragme de diamètre $D_p = 5$ µm. Lorsque la focalisation est obtenue, le laser diverge très fortement après le diaphragme. La lentille de conjugaison est montée indépendamment du reste sur une translation XY afin de pouvoir déplacer le spot lumineux par rapport à la surface de l'échantillon.

3.7.2 Résultats expérimentaux

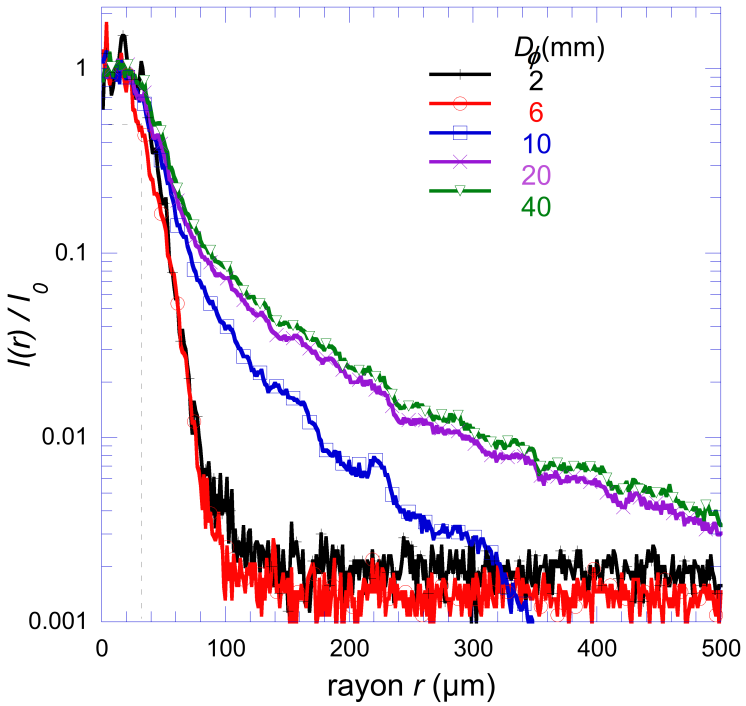

FIGURE 3.30 – Profil radial d'intensité diffusée par une émulsion monodisperse (diamètre des gouttes d = 30 µm, Π_1 = 78 Pa, épaisseur de l'échantillon h_0 = 500 µm) éclairée avec un faisceau ponctuel (diamètre égal à 20 µm), pour différents diamètres D_Φ d'ouverture du diaphragme du système d'imagerie (cf. figure 3.29). La droite pointillée en r = 32 µm indique le rayon à mi-hauteur.

La figure 3.30 montre le profil radial de l'intensité I(r) diffusée par une émulsion identique à celle dont nous étudions l'activité dynamique (émulsion monodisperse, diamètre des gouttes d = 30 µm, Π_1 = 78 Pa). L'intensité (puissance par pixel) I(r) diffusée à une distance r de l'axe optique est normée par l'intensité I_0 moyenne au centre de la tache de diffusion. Le bruit observé sur les courbes est dû aux speckles. Leur taille diminue quand l'ouverture du diaphragme D_Φ augmente. Par conséquent, quand D_Φ croît, le nombre de speckles pris en compte dans la moyenne de I(r) augmente et les fluctuations de I(r) diminue, ce que l'on observe en effet sur la figure 3.30. Pour les valeurs de D_Φ les plus petites ($D_\Phi \leq 6$ mm, c'est-à-dire $\theta_m \leq 3°$), nous constatons que I(r) décroît rapidement à zéro : pour r = 100 µm, $I(r)/I_0 < 0.002$. Le rayon à mi-hauteur du profil d'intensité mesure 32 µm. On caractérise l'extension spatiale de la tache de diffusion par sa largeur à mi-hauteur D_r = 64 µm. Pour les valeurs supérieures de D_Φ ($D_\Phi \geq 10$ mm), $I(r)/I_0$ montre une décroissance initiale rapide suivie d'une décroissance lente. Pour ces diaphragmes, la tache de diffusion s'étend sur plusieurs centaines de micromètres.

3.7.3 Discussion

Avec un diaphragme $D_{\Phi} \leq 6$ mm, on élimine les vecteurs d'onde correspondant à des angles de diffusion $\theta \geq 3^{\circ}$. On récolte ainsi les rayons qui ont subi peu de diffusions. Cela revient à détecter le pic central de la caractéristique de diffusion de l'émulsion. Nous avons mesuré celle-ci pour une émulsion similaire (émulsion monodisperse, diamètre des gouttes $d = 30$ µm), mais très proche du blocage $\Pi \approx 0$ Pa (cf. section 2.5.3). Comme le montre la figure 2.15b, la caractéristique de diffusion présente un pic de diffusion vers l'avant prononcé pour $\theta < 3^{\circ}$. Une émulsion à $\Pi_1 = 78$ Pa est plus transparente qu'à $\Pi = 0$ Pa. Par conséquent, on s'attend à ce que ce pic soit encore renforcé. Dans la mesure où les photons détectés proviennent de directions proches de l'axe optique, le volume de diffusion sondé par le faisceau ponctuel peut être décrit en première approximation comme un cylindre de hauteur égale à l'épaisseur de l'échantillon h_0 et diamètre caractéristique donné par la largeur à mi-hauteur de la tache de diffusion D_r. Pour $D_{\Phi} = 6$ mm, qui est le diamètre optimal pour lequel un speckle égale un pixel et qui sera celui utilisé pour les cartes d'activité dynamique, nous avons mesuré $D_r = 64$ µm $\approx 2d$. Nous en déduisons que les taches observées sur les cartes d'activité dynamique sont créées par des rayons qui se sont propagés de manière presque balistique à travers l'échantillon. En première approximation, on peut interpréter ces tâches comme la projection d'un volume de diffusion sous-jacent cylindrique.

3.8 Mise en place d'un échantillon

La mise en place d'un échantillon se déroule en trois étapes. 1) On nettoie, met en place et règle la cellule de déformation et le pressostat. 2) On dépose le volume d'émulsion nécessaire à l'expérience dans la cellule de déformation. 3) On impose une marche de pression osmotique et on attend l'équilibre mécanique atteint lorsque la pression (et donc Φ) est homogène dans tout l'échantillon.

Lors des réglages de la cellule de déformation et du pressostat, on détermine avec précision le parallélisme des deux vitres (cf. section 3.2.2), le gap h_0 de la cellule et on détermine la position du réservoir qui correspond au zéro de pression osmotique (cf. figure 3.13). On place le support du fritté au sommet de l'arche et on branche le tuyau de liaison avec le réservoir du pressostat. On s'assure qu'il n'y a pas de bulle d'air dans le circuit. On règle ensuite les positions verticales du réservoir et du support du fritté afin de remplir la gorge inférieure de phase continue (cf. figure 3.14). On place enfin le fritté préalablement imbibé dans la phase continue sur son support. On impose une légère dépression au fritté (typiquement H = 1.0 à 3.0 mm). Cette dépression permet d'éviter la formation de buée

sur les vitres de la cellule lors des étapes suivantes. On installe ensuite la vitre inférieure au centre du support du fritté (cf. figure 3.14). On positionne le tilt sur sa marche (cf. figure 3.3) de manière à éviter tout contact entre le support du fritté et le tilt. On fixe le tilt à l'aide de brides. On dépose la vitre supérieure sur le tilt sans la fixer. En éclairant la cellule avec le laser, on règle le tilt de manière à ce que les vitres soient parallèles à 5.10^{-5} rad près en observant les franges de coin d'air (cf. section 3.2.2). Toujours à l'aide de la figure d'interférence, on détermine la position h_P de la platine de translation telle que le gap entre les deux vitres soit $h_0 = 500$ µm au micromètre près. Connaître h_P permet aussi de calculer avec précision la position h_R du réservoir correspondant à la pression osmotique que l'on veut imposer à l'échantillon. On retire ensuite la vitre supérieure sans dérégler le tilt pour déposer l'émulsion.

Le principal écueil à éviter lors du dépôt de l'échantillon est la création d'une bulle. On préférera un surplus de phase continue que le pressostat régulera à une bulle que nous ne pourrons pas retirer et qui faussera les mesures rhéologiques et optiques. Pour transférer l'émulsion de son réservoir à la cellule, on utilise une seringue et un tuyau en téflon. On remplit le tuyau une première fois avec de la phase continue puis on le vide. Cela assure le mouillage à l'intérieur du tuyau. On évitera ainsi la création de bulles à la paroi lorsqu'on prélèvera l'émulsion. On prélève ensuite un volume $V_0 \approx 500$ mm^3 d'émulsion. La phase volumique d'huile est $\Phi_0 < 0.64$. On dépose l'émulsion prélevée au centre de la vitre inférieure. À l'aide de la platine translation, on descend la vitre inférieure et l'émulsion à un gap de l'ordre de 2 mm. On replace la vitre supérieure et on la fixe au tilt. À l'aide de la platine de translation, on revient au gap $h_0 = 500$ µm à la vitesse $v_0 = 10$ µm.s^{-1}. Lors de la remontée, on observe l'émulsion s'étaler au contact de la vitre supérieure puis déborder de la vitre inférieure et s'étaler sur le fritté.

Le pressostat commence à fonctionner dès que l'émulsion entre en contact avec le fritté. On règle la position du réservoir h_R (et donc H) de manière à imposer la pression osmotique Π recherchée à l'échantillon (cf. équation 3.1). On définit l'âge de l'échantillon comme le temps écoulé t_w depuis cet instant. On observe alors un transfert de phase continue de l'échantillon vers le réservoir. Une fois le transfert fini, l'échantillon d'émulsion a un volume de l'ordre de $V_E = 300$ mm^3. La mise à l'équilibre de l'échantillon peut durer plusieurs heures. On mesure la fonction de corrélation $F(t_w, \Delta t)$ pour caractériser le taux de réarrangement au cours de la mise à l'équilibre. Rappelons que pour ces tailles de gouttes, la dynamique brownienne est négligeable. On s'attend donc à ce qu'en l'absence de sollicitation mécanique, la fonction $F(t_w, \Delta t)$ soit constante, et ce sur des temps de décalage assez longs. La figure 3.31 montre l'évolution de $F(t_w, \Delta t)$ pour différents temps d'attente t_w après une marche de pression osmotique imposée à $t_w = 0$. Immédiatement

après la marche (à t_w = 2 minutes), F($t_w, \Delta t$) décroît en quelques secondes à zéro. Cela traduit une forte activité de réarrangements de structure sur cette échelle de temps. Par la suite, F($t_w, \Delta t$) décroît d'autant plus lentement que t_w augmente. Finalement, après t_w = 190 minutes, F($t_w, \Delta t$) est quasi constante jusqu'à Δt = 10 s et à un niveau proche de 1. L'émulsion est "calme" sur une échelle de temps de 10 secondes, ce qui correspond environ à 10 fois la période des cycles de déformation ou à la durée d'une rampe de déformation qui seront imposés dans les expériences (cf. section 4). Dans la suite nous retenons comme critère que la mémoire de la dynamique induite par la mise en place de l'échantillon est effacée lorsque F(t_w, 10 s) > 0.95.

Pour certaines de nos expériences, il est en plus nécessaire d'appliquer une série de précycles de déformation pour établir un état indépendant de l'histoire des contraintes subies par l'échantillon lors de sa mise en place (cf. section 4.2.6).

Tout au long des expériences, on veille à ce qu'il n'y ait pas de trace d'émulsion dans le tuyau du pressostat ou bien hors de la cellule. En présence d'une fuite, la pression osmotique de l'échantillon n'est plus contrôlée.

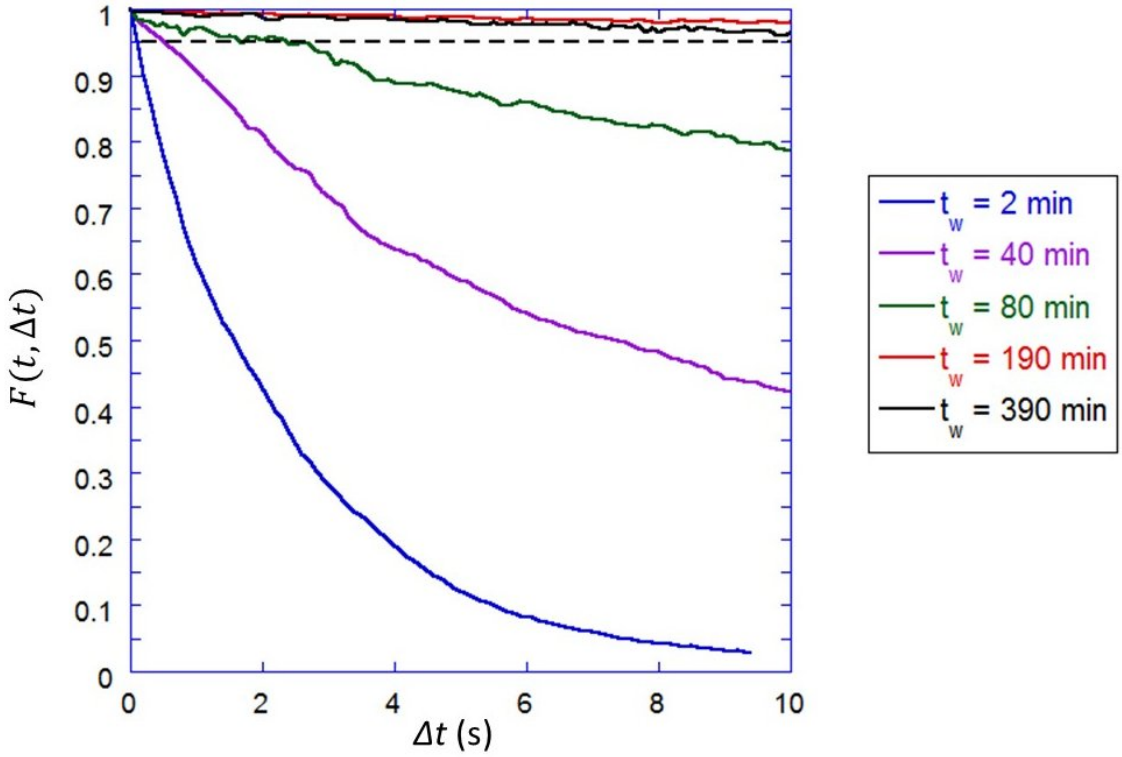

FIGURE 3.31 – Évolution de F($t_w, \Delta t$) après une marche de pression osmotique Π = 78 Pa pour une émulsion monodisperse (échantillon M2, diamètre des gouttes d = 30 µm). La droite pointillée indique le niveau de corrélation sur Δt = 10 s retenu comme critère d'absence de dynamique locale pour une émulsion au repos.

Chapitre 4

Expériences et modélisations

« *L'important c'est de travailler avec entrain et brio.* »

Richard Trevithick

Résumé

Nous présentons tout d'abord un état de l'art concernant les dynamiques locales dans une émulsion. Nous détaillons ensuite nos expériences puis leurs modélisations à l'aide du modèle de Hébraud et Lequeux.

Sommaire

4.1 Dynamique à l'échelle locale dans une émulsion 125
4.1.1 Expériences et simulations 125
4.1.2 Modèles mésoscopiques 132
4.2 Expériences 134
4.2.1 Rappel des caractéristiques des échantillons 134
4.2.2 Déformation élastique ou plastique à l'échelle locale 136
4.2.3 Cycles de déformation 140
4.2.4 Mesures de la figure de speckles 141
4.2.5 Changements de structure de cycle en cycle. 142
4.2.6 Effacement de l'histoire des contraintes par des précycles de préparation 146
4.2.7 Durée des réarrangements locaux 147
4.2.8 Discussion des résultats expérimentaux 149
4.3 Modélisation des expériences 151
4.3.1 Modèle de Hébraud et Lequeux 152
4.3.2 Effet des précycles de déformation 152
4.3.3 Réponse transitoire 155
4.3.4 Conclusion et perspectives 158

4.1 Dynamique à l'échelle locale dans une émulsion

Les émulsions concentrées, les mousses comme d'autres empilements de particules molles peuvent présenter des comportements mécaniques élastiques, plastiques ou visqueux. Considérons un tel matériau qui est initialement sans contrainte. Lorsqu'on lui applique une déformation qui augmente très lentement en fonction du temps, la réponse mécanique est d'abord élastique et le changement de la microstructure reste réversible [17]. En augmentant progressivement l'amplitude de la déformation imposée au-delà du seuil d'écoulement, on déclenche des réarrangements locaux dans l'empilement de particules. Lors de ces événements, l'ensemble de l'échantillon relâche une partie de son énergie et de sa contrainte. Ces réarrangements sont irréversibles et marquent la transition vers un comportement mécanique plastique. Lorsqu'on poursuit l'augmentation de la déformation à un taux constant, un écoulement plastique stationnaire s'établit ; il est accompagné de réarrangements locaux intermittents ou continus selon le taux de déformation [3]. Ils peuvent être couplés par des interactions élastiques. Selon le taux de déformation, un frottement visqueux s'ajoute aux interactions élastiques entre les particules. Ce frottement peut être localisé dans les phases liquides et les couches de tensioactifs adsorbés aux interfaces. Les mécanismes qui conduisent à ces comportements soulèvent des questions fondamentales dont beaucoup restent ouvertes à l'heure actuelle.

4.1.1 Expériences et simulations

Le passage de la réponse élastique à l'écoulement plastique a été mis en évidence par de nombreuses études expérimentales et numériques des émulsions concentrées et des mousses. Mason *et al.* [19] ont mesuré la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de déformation dans le régime stationnaire, pour des fractions volumiques allant de $\Phi_{=}$0.55 à 0.87, comme le montre la figure 4.1. Dans le régime bloqué, la contrainte seuil τ_y de l'émulsion est obtenue en extrapolant ces courbes à un taux de cisaillement nul. On peut aussi estimer le seuil d'écoulement γ_y à partir de ces données en divisant la contrainte seuil par le module de cisaillement. Dans une expérience de Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS), on détermine la contrainte seuil d'une émulsion soumise à un cisaillement périodique $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ en comparant les modules de conservation G′ et de perte G″ déduits de la contrainte $\tau(t)$ [128, 2]. Aux grandes déformations,le module de perte G″ domine comparé au module élastique G′ : l'émulsion perd ses propriétés élastiques et s'écoule comme un matériau viscoplastique. Dans la limite des déformations faibles, on a G′ ≫ G″ et le comportement est dominé par la réponse élastique. Le seuil d'écoulement γ_y peut être estimé en l'identifiant avec l'amplitude où l'on a G′ = G″[36]. Mason *et al.* utilisent un autre critère pour déterminer le seuil : ils tracent l'amplitude de la contrainte τ_0 en fonction de l'amplitude de la déformation γ_0. Dans

les régimes élastique et plastique, τ_0 varie linéairement avec γ_0 alors que dans le régime plastique τ_0 varie selon une d'une loi de puissance avec un exposant inférieur à 1. Le seuil de déformation γ_y et la contrainte seuil τ_y sont alors définis comme l'intersection entre ces deux lois d'évolution (cf. figure 4.2). Les différentes méthodes pour identifier la contrainte seuil dans les mousses et émulsions donnent des résultats qui sont similaires mais pas identiques. Cette ambiguïté est liée à la nature progressive de la transition [129].

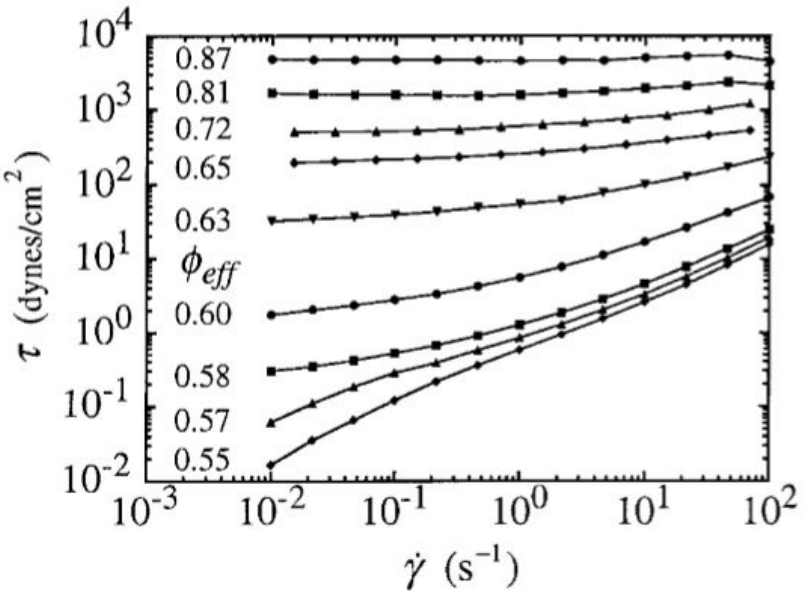

FIGURE 4.1 – La contrainte de cisaillement est représentée en fonction du taux de déformation appliqué à une émulsion, pour les fractions volumiques indiquées sur la légende. Pour les fractions volumiques supérieures à 0.63, les courbes d'écoulement convergent vers une valeur non nulle aux faibles taux de déformations. Cette constante est la contrainte seuil τ_y. [19]

Rouiller *et al.* ont utilisé un dispositif de tomographie optique pour observer la déformation et les réarrangements à l'intérieur d'une mousse de grande fraction volumique de gaz au démarrage d'un écoulement imposé à taux constant (expérience de "shear startup")[129]. Kraynik *et al.* ont réalisé des simulations numériques à l'aide du code de calcul Surface Evolver pour étudier ce comportement numériquement, sous des conditions quasi statiques [130]. Le code est basé sur le principe suivant lequel : à l'équilibre l'aire des interfaces dans une mousse ou une émulsion doit être minimale pour un volume de chaque bulle ou de chaque goutte donné. Ces simulations ont mis en évidence les différences de contraintes normales qui accompagnent le cisaillement d'une mousse, en accord avec des observations expérimentales [131]. Pour les mousses et les émulsions d'une fraction volumique de la phase dispersée proche de la transition de blocage, des simulations ont été réalisées par une approche inspirée par les méthodes de la dynamique moléculaire [56, 58] : on suppose que deux particules en contact interagissent par une répulsion élastique qui est fonction de la distance entre leurs centres et par un frottement

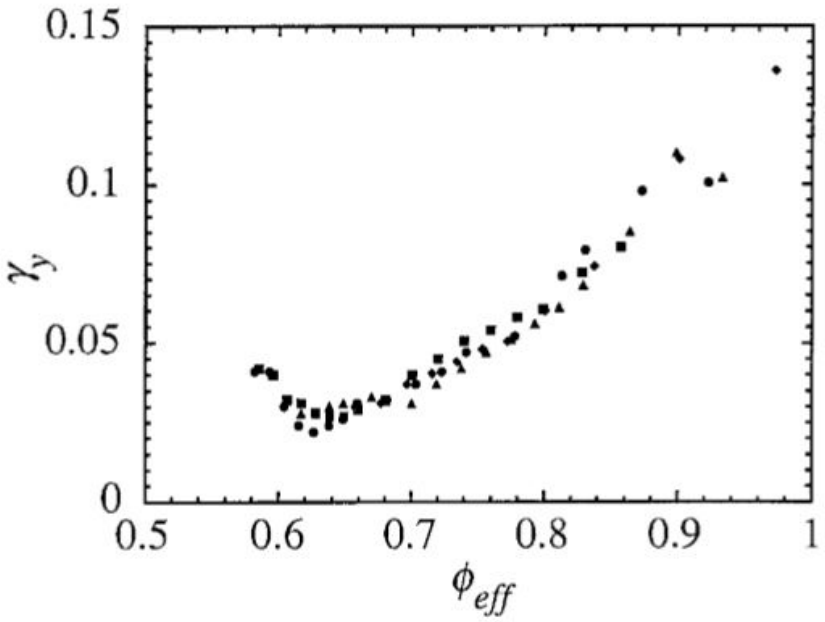

FIGURE 4.2 – Le seuil d'écoulement est représenté en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée. Les seuils d'écoulement sont mesurés pendant des expériences de LAOS [19].

dépendant de leur vitesse relative. De nombreuses simulations de ce type ont été réalisées pour explorer spécifiquement le comportement au voisinage de la transition de blocage [132].

Toutes les expériences et simulations rappelées ici soulèvent une question commune : comment établir un état initial bien défini de l'échantillon? Plusieurs approches ont été mises en œuvre. Des mousses dont le vieillissement est dominé par l'échange diffusif de gaz entre bulles voisines ("coarsening") développent spontanément une microstructure statistiquement isotrope. La taille moyenne des bulles croît, mais, mis à part ce changement d'une seule échelle de longueur caractéristique, toutes les propriétés géométriques de la microstructure convergent vers un état, appelé "scaling state", qui est indépendant des conditions initiales [17]. Dans ces circonstances, le vieillissement du matériau établit donc spontanément un état de référence mécanique bien défini. Cette possibilité n'existe pas dans les émulsions où l'échange diffusif dans la phase continue est trop lent pour établir un scaling state. Par conséquent, dans des expériences de cisaillement dans un rhéomètre, une autre approche est généralement utilisée : on impose un cisaillement prolongé à un taux élevé, dans le but d'effacer la distribution des contraintes internes qui représente la "mémoire rhéologique" de l'échantillon, dépendante de sa fabrication et de sa mise en place dans le rhéomètre. Même si ce but est atteint, on crée ainsi une microstructure particulière dont l'anisotropie garde une trace de l'écoulement subi. Les simulations numériques de Kraynik *et al.* utilisent un autre protocole qui mène à un état d'une énergie plus faible et qui est en bonne approximation isotrope [130]. Cette expérience numérique

nous amène à une question fondamentale plus large qui est étudiée dans cette thèse. Dans quelle mesure une déformation oscillatoire, appliquée à un empilement de particules molles suffisamment polydisperses pour ne pas cristalliser, induit-elle une auto-organisation qui mène à une structure statistiquement bien définie, en termes d'énergie et de la distribution des contraintes locales internes ? L'état obtenu est-il indépendant de la configuration initiale du matériau établie lors de sa fabrication ? Quelle est la dynamique locale à l'échelle des particules induite dans l'échantillon par un cisaillement oscillatoire d'une amplitude suffisamment grande pour déclencher des réarrangements ?

Ces questions rappellent une expérience qui a été réalisée avec des suspensions diluées (jusqu'à $\Phi = 0.3$) de particules non-Browniennes [13] auxquelles on impose un écoulement oscillatoire. La densité des particules est accordée à celle du fluide suspendant pour éviter la sédimentation. Si la concentration des particules et l'amplitude de l'écoulement sont assez faibles, l'expérience montre qu'au bout d'un cycle chaque particule retourne à sa position initiale. Ce phénomène s'explique par la linéarité de l'équation de Stokes qui gouverne les écoulements laminaires, comme dans le cas de l'expérience réalisée par Taylor. Celle-ci montre que dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, une tache, créée en injectant localement un colorant, se disperse, mais qu'elle retrouve sa forme initiale lors de chaque cycle. Dans le cas de la suspension, des rencontres entre les particules peuvent briser cette réversibilité. Cependant, l'expérience montre que sous l'effet d'un écoulement oscillatoire, une suspension peut s'auto-organiser. Les particules se redistribuent de façon à ce que leurs collisions soient évitées. Lors d'un cycle, celles parmi les trajectoires qui mènent à un choc sont éliminées tandis que celles qui l'évitent persistent. Dans l'état finalement atteint dû à ce mécanisme simple, appelé "absorbing state", toutes les trajectoires deviennent strictement périodiques. Au-delà d'une valeur seuil de l'amplitude du cisaillement, le système n'atteint plus un absorbing state, les trajectoires continuent à se perturber. Il n'y a plus assez d'espace pour éviter des collisions si l'augmentation de l'amplitude mène à des trajectoires trop longues. Cette transition a été assimilée à une "transition de phase dynamique". Le temps nécessaire pour atteindre l' "absorbing state" diverge à l'approche de la transition de blocage.

Dans une émulsion concentrée, le mécanisme que nous venons de décrire ne peut pas exister, car les gouttes sont en permanence en contact avec des voisines. Un phénomène similaire a néanmoins été observé par Knowlton *et al.* [11] : des émulsions non browniennes sont soumises à un cisaillement oscillatoire d'une fréquence de 1 Hz, dans une gamme d'amplitudes de cisaillement allant de 0 à 0.2. Les fractions volumiques de la phase dispersée sont choisies dans une gamme étendue, allant de $0.65 \leq \Phi \leq 0.88$. À chaque période, une image des gouttes situées à une faible distance d'une des parois est enregistrée. La comparaison de ces images successivement acquises permet d'analyser

dans quelle mesure les trajectoires des gouttes sont périodiques. Dans le régime stationnaire, les auteurs observent que le déplacement moyen de gouttes de cycle en cycle reste négligeable pour des amplitudes de déformation imposée inférieures à un seuil. Sa valeur est similaire au seuil d'écoulement où la plasticité se manifeste dans des mesures rhéologiques macroscopiques (cf. figure 4.2). Au-delà de ce seuil, les déplacements de gouttes entre cycles successifs augmentent abruptement, comme le montre la figure 4.3.

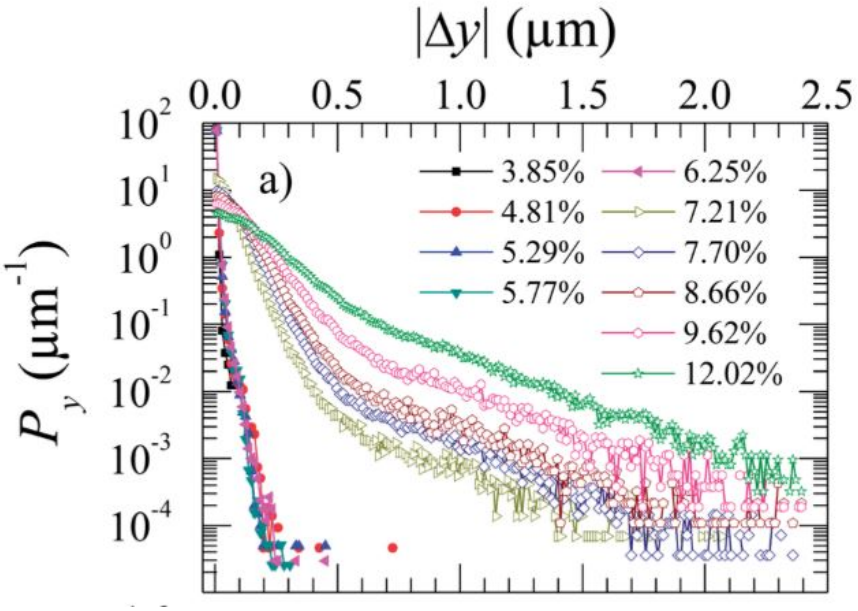

FIGURE 4.3 – La densité de probabilité P_y du déplacement des gouttes d'un cycle de déformation oscillatoire au suivant est représentée en fonction de la distance Δy parcourue dans la direction perpendiculaire au cisaillement. Les courbes correspondent à des amplitudes de déformation différentes, indiquées dans la légende [11].

Hébraud et al ont appliqué le même type d'écoulement oscillatoire à des émulsions et ont étudié la périodicité du déplacement des gouttes dans l'ensemble de l'échantillon par la technique des échos DWS. Elle consiste à mesurer l'autocorrélation temporelle de la lumière cohérente rétrodiffusée ou transmise par un échantillon de mousse [133] ou d'émulsion concentrée [10], soumis à une déformation oscillatoire. Cette autocorrélation permet de mesurer dans quelle mesure les changements de structure au sein de l'échantillon d'un cycle au prochain sont réversibles. Les résultats représentés sur la figure 4.4 montrent que, dans le régime stationnaire, la fraction volumique de l'échantillon qui subit des réarrangements irréversibles croît à peu près linéairement en fonction de l'amplitude de la déformation appliquée.

Dans la gamme de déformations sondées par les deux techniques mentionnées,, le lien entre les résultats expérimentaux présentés sur les figures 4.3 et 4.4 n'est pas intuitif. L'observation par microscopie proche de la surface met en évidence l'apparition abrupte de déplacements importants lorsque l'amplitude de déformation est franchit le seuil ε_y, tandis la fraction volumique réarrangée selon la mesure par DWS augmente linéairement

avec l'amplitude de déformation, jusqu'au seuil et au-delà. Notons qu'il existe un écart important entre les fréquences du cisaillement utilisées dans les deux cas (58 Hz pour l'expérience DWS, 1 Hz pour l'observation par un microscope). L'influence de la paroi sur le mouvement des gouttes dans le cas de l'observation par un microscope [11] pourrait également avoir une importance.

Aucune des deux expériences que nous venons de rappeler n'étudie le comportement transitoire qui mène à l'état stationnaire.

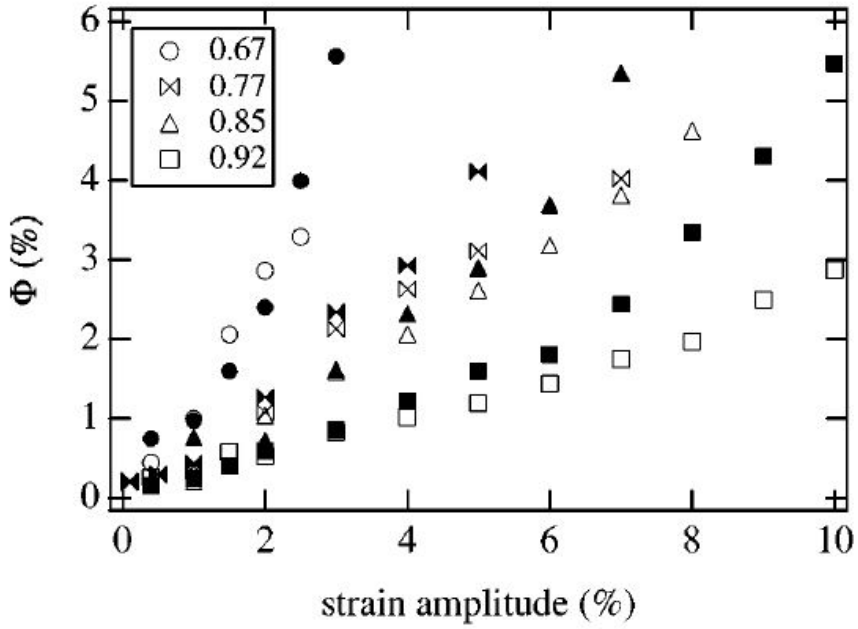

FIGURE 4.4 – Fraction volumique réarrangée au cours d'un cycle de déformation, déduit d'une expérience d'échos DWS, pour différentes fractions volumiques. La fréquence de la déformation imposée était de 58 Hz. [10].

Goyon et al ont observé par microscopie confocale les gouttes dans une émulsion en écoulement, confinée dans un canal microfluidique, et ils en ont déduit le champ de vitesse [134]. L'analyse des données montre une relation entre contrainte et taux de déformation qui n'est pas universelle comme on l'attend, mais qui varie à proximité d'une paroi, et en fonction du débit de l'émulsion. Les auteurs interprètent leurs résultats par une loi de comportement, où la contrainte locale n'est pas déterminée seulement par le taux de déformation au même endroit, mais aussi par celui qui existe dans le voisinage. Il s'agit donc d'une loi de comportement non locale. Comme les réarrangements sont les événements élémentaires de l'écoulement plastique dans une émulsion, le taux de déformation local détermine un taux de réarrangements. Les réarrangements seraient facilités par d'autres réarrangements qui se produisent dans le voisinage. Ainsi, la fluidité $\mathcal{F}(z) = \dot{\gamma}(z)/\tau(z)$ (l'inverse de la viscosité) varierait comme le taux de réarrangements. Les auteurs proposent que dans le régime stationnaire, l'évolution dans l'espace de la fluidité

$\mathcal{F}$ obéisse à une loi de diffusion.

$$\mathcal{F}(z) = \mathcal{F}_{bulk} + \xi^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial^2 z} \tag{4.1}$$

La constante $\mathcal{F}_{bulk}$ est définie comme la valeur de la fluidité attendue en l'absence d'interactions entre les réarrangements. ξ est une longueur caractéristique qui exprime la portée des couplages entre les réarrangements. Selon l'analyse des auteurs, elle varie entre zéro à la transition de blocage et quelques diamètres de gouttes pour des fractions volumiques dans la phase dispersée égale à 0.8. La texture, lisse ou rugueuse, d'une paroi a un impact sur l'agitation dans l'écoulement dans son voisinage. Ce phénomène suggère que la fluidité pourrait être différente à proximité d'une paroi et dans le volume. L'équation 4.1 fournit un raccord entre ces deux limites, et les auteurs expliquent le profil d'écoulement observé sur cette base. Malgré le succès des ajustements du modèle sur les courbes d'écoulement observées illustré sur la figure 4.5, l'observation à l'échelle des corrélations entre réarrangements serait souhaitable pour valider le modèle, et nous présenterons des expériences qui visent une telle validation.

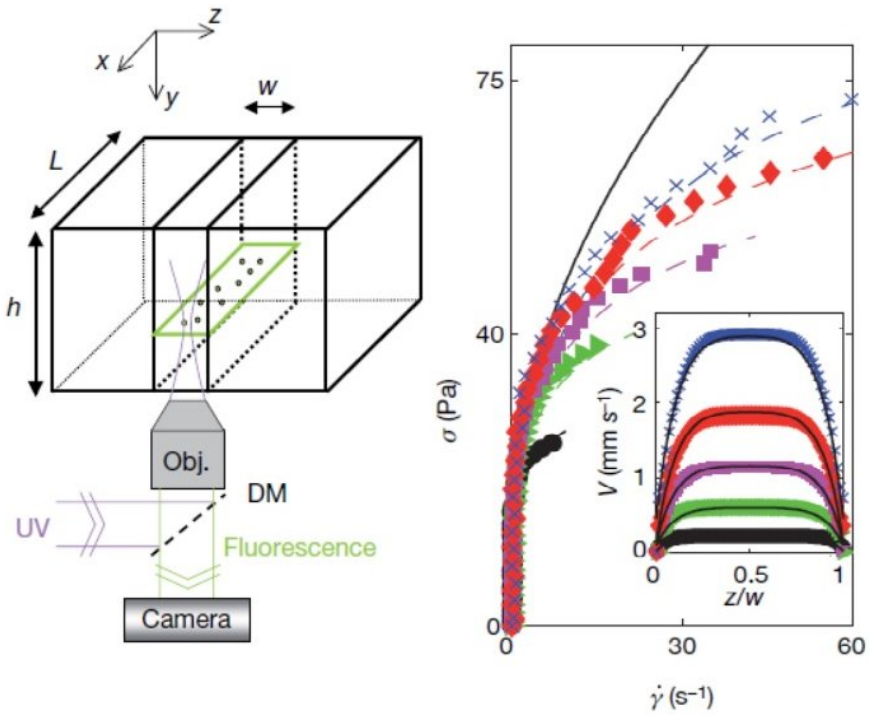

FIGURE 4.5 – Le schéma à gauche montre le dispositif expérimental utilisé par Goyon *et al.* : Une émulsion s'écoule dans un canal microfluidique, de largeur w. L'écoulement est dirigé dans la direction x du repère cartésien indiqué. Un microscope confocal permet de mesurer la vitesse des gouttes situées dans un plan, indiqué en vert. À droite, les profils d'écoulement ainsi mesurés sont montrés pour cinq pertes de charge différentes qui ont été imposées aux extrémités du canal, allant de 300 à 900 mbar [134].

4.1.2 Modèles mésoscopiques

Pour interpréter les expériences et les simulations à l'échelle des particules, des modèles mésoscopiques de la rhéologie des émulsions, mousses et pâtes molles ont été proposés dans la littérature. Ils représentent l'empilement à une échelle suffisamment grande comparée à la taille des particules pour que la déformation puisse être décrite par la mécanique des milieux continus et en même temps suffisamment petite pour que les hétérogénéités dues au désordre du matériau puissent être représentées. Dans ce cadre, on suppose que chaque réarrangement crée un champ de déformation élastique dans son voisinage ce qui peut faciliter d'autres réarrangements. En effet, comme l'ont souligné Goyon *et al.* [134], l'agitation créée par les réarrangements à proximité peut aider à surmonter la barrière d'énergie potentielle qui empêche une configuration d'empilement de relaxer vers une nouvelle structure, plus faible en énergie.

L'agitation de l'émulsion créée par les réarrangements a été assimilée dans le cadre du modèle « Soft Glassy Rheology » par analogie à une « température de bruit ». En effet, elle rappelle l'agitation thermique qui permet à des molécules de franchir des barrières d'énergie, dans l'esprit de la théorie de Eyring de la viscosité des liquides moléculaires [135]. Dans le cas d'un système athermique, l'origine de cette « température » serait alors l'écoulement lui-même, mais ce lien n'est pas représenté dans le cadre du modèle SGR.

Une autre famille de modèles mésoscopiques a été initiée par les travaux de Hébraud et Lequeux [8]. L'échantillon est divisé en N zones mésoscopiques identifiées par un indice i, ayant chacune une contrainte locale σ_i qui dépend du temps t et de la position $\vec{\mathbf{r}_i}$. Trois règles gouvernent le comportement des zones au cours du temps. Lorsqu'au temps t, l'échantillon est soumis au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, les N zones voient leur contrainte locale augmenter de la quantité $\delta\sigma = G\dot{\gamma}dt$ pendant l'intervalle de temps dt, où G est le module de cisaillement. Si à l'instant t, la contrainte locale d'un bloc dépasse une contrainte seuil tel que $|\sigma_i| > \sigma_y$, alors la contrainte σ_i retombe à zéro après une décroissance de temps caractéristique τ_{HL}. Enfin, lorsque la contrainte locale de la zone de position $\vec{\mathbf{r}_i}$ retombe à zéro, toutes les contraintes locales de l'échantillon sont légèrement modifiées. Dans la première version de ce modèle, les auteurs n'ont pas tenu compte des positions de chaque zone. En considérant que le nombre de blocs dans l'échantillon est très grand, on peut définir la probabilité $P(\sigma, t)$ de trouver à l'instant t un bloc dont la contrainte locale est σ. L'évolution de cette probabilité est alors [8] :

$$\frac{\partial P(\sigma,t)}{\partial t} = -G\dot{\gamma}\frac{\partial P(\sigma,t)}{\partial \sigma} + \frac{1}{\tau_{HL}}\left(-\mathcal{H}(|\sigma|-\sigma_y)P(\sigma,t) + \delta(\sigma)\int_{|\sigma'|>\sigma_y} P(\sigma',t)d\sigma'\right) + \mathcal{D}_{HL}\frac{\partial^2 P(\sigma,t)}{\partial \sigma^2} \tag{4.2}$$

Où $\mathcal{H}$ est la fonction de Heaviside et δ est la fonction de Dirac. Le premier terme décrit

l'effet de la première loi : la contrainte augmente sous l'effet du taux de déformation imposé. Le second terme décrit l'effet de la seconde loi : les contraintes locales qui dépassent la contrainte seuil chutent à zéro. Le troisième terme décrit l'effet de la troisième loi : la remise à zéro de ces contraintes supérieures à σ_y entraîne une variation diffusive de toutes les contraintes dans l'échantillon. Tel que le modèle est formulé, on suppose que la portée spatiale de ce couplage est infinie. Le paramètre $\mathcal{D}_{HL}$ contrôle l'importance de la fluctuation de la contrainte dans les zones. Il doit être proportionnel au nombre de réarrangements qui sont à l'origine de ce phénomène, modélisé par l'équation suivante :

$$\mathcal{D}_{HL} = \alpha_{HL} \frac{1}{\tau_{HL}} \int_{|\sigma'|>\sigma_y} P(\sigma', t) d\sigma' \tag{4.3}$$

Le paramètre α_{HL} exprime l'intensité de la fluctuation de contrainte locale induite par un réarrangement dans le voisinage d'une zone. Hébraud et Lequeux montrent que si le couplage est fort, tel que $\alpha_{HL} > \frac{1}{2}$, un réarrangement en déclenche si efficacement d'autres que le système ne trouve pas d'équilibre, même en l'absence d'un taux de déformation imposé. Ce type d'activité spontanée est incompatible avec le comportement des émulsions réelles. Pour $\alpha_{HL} < \frac{1}{2}$, la solution de l'équation 4.2 prédit un comportement rhéologique Newtonien, en désaccord avec le rhéo-amincissement observé expérimentalement dans les mousses et les émulsions [17]. La figure 4.6 montre comment la distribution des contraintes dans les zones mésoscopiques dépend dans le régime stationnaire de l'écoulement imposé, à différents taux constants. À un taux faible, la distribution s'étend principalement entre les limites $-\sigma_y$ et $+\sigma_y$, avec une pondération plus forte du côté positif. En effet, les zones mésoscopiques qui "naissent" à une contrainte zéro après un réarrangement sont convectées vers des contraintes positives de plus en plus importantes. Si leur contrainte dépasse la contrainte seuil, les zones deviennent instables, mais étant donné que leur réarrangement dure un temps τ_{HL}, un dépassement est possible. L'existence de zones dont la contrainte est négative, donc opposée au sens favorisé par l'écoulement, s'explique par la perturbation aléatoire due aux réarrangements dans les autres zones exprimée par l'équation. Avec un taux de déformation imposé croissant, l'asymétrie de la distribution des contraintes de vient de plus en plus marquée. 4.3.

Bocquet *et al.* ont généralisé le modèle de Hébraud et Lequeux en tenant explicitement compte de la répartition dans l'espace des zones mésoscopiques [9]. Leur modèle KEP ("Kinetic Elasto Plastic") s'appuie sur une représentation des réarrangements dans le cadre de la mécanique des milieux continus, initialement proposée par Eshelby pour modéliser la plasticité des métaux [136]. Exprimé en termes de la fluidité, le modèle KEP conduit à l'équation 4.1 qui avait été déduite des expériences de Goyon *et al.*. Selon le modèle KEP, la fluidité est directement proportionnelle au taux de réarrangements local.

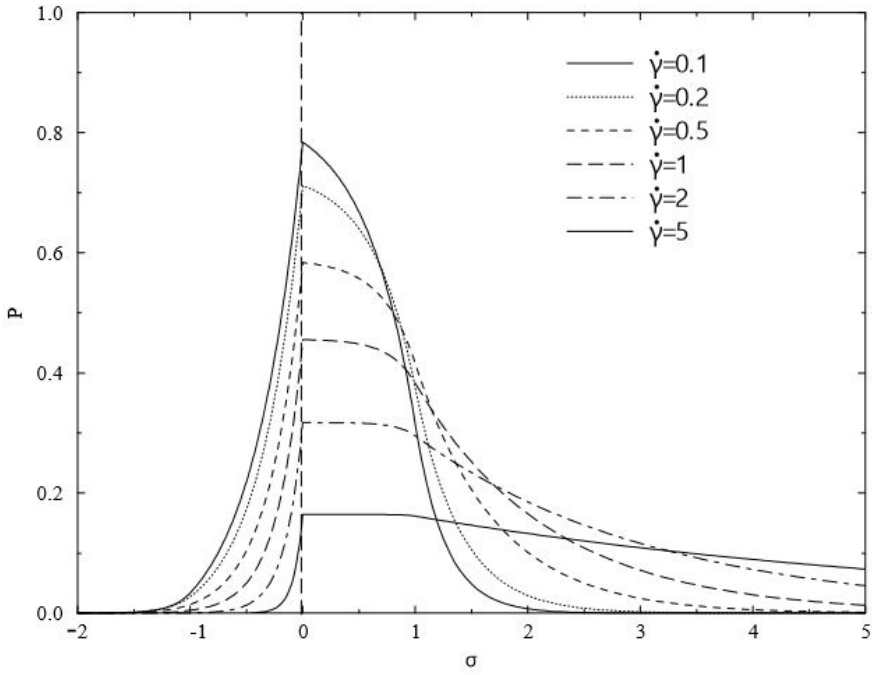

FIGURE 4.6 – Distribution des contraintes mésoscopiques prédite par le modèle de Hébraud et Lequeux, en présence d'un cisaillement à taux constant. La contrainte est normée par la contrainte seuil, l'unité de temps est donnée par le temps de relaxation τ_{HL} du modèle. Par conséquent, les taux de cisaillement indiqués peuvent être interprétés comme des nombres de Deborah[10].

4.2 Expériences

Nos expériences visent d'une part à mettre en évidence et comprendre l'auto-organisation d'une émulsion soumise à une déformation oscillatoire, et d'autre part à étudier les corrélations spatiales entre les réarrangements qui accompagnent une déformation plastique. Nous avons choisi d'imposer aux échantillons des déformations uniaxiales, en les confinant entre deux plaques en verre. Sur une telle surface, une émulsion glisse facilement ; par conséquent il n'y a pas de contrainte tangentielle aux parois dans le régime quasi-statique. Les contraintes et déformations uniaxiales créées en variant lentement l'écart entre les plaques sont donc bien contrôlées. Le phénomène de glissement qui est utile dans notre expérience uniaxiale nuit aux expériences de cisaillement, car il introduit un écart entre la déformation déduite du mouvement tangentiel des parois et celle qui est réellement subie par l'échantillon. Notre géométrie de déformation nous affranchit donc d'un artefact.

4.2.1 Rappel des caractéristiques des échantillons

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec des émulsions répulsives monodisperses constituées de gouttes d'huile silicone dispersées dans une solution aqueuse de SDS (concentration 10 mM). Leur fabrication par émulsification membra-

naire et leur caractérisation physique sont décrites dans la section 2.4.2.1). Le diamètre moyen des gouttes est $d = 30$ µm. Leur polydispersité, comprise entre 0.10 et 0.20, évite la formation d'un ordre cristallin. Une fois injecté dans la cellule du dispositif expérimental, le montage décrit dans la section 3.4) impose une pression osmotique à l'échantillon. L'échantillon est cylindrique, de hauteur $h_0 = 500$µm et de diamètre ≈ 25 mm. Nous travaillons à la pression osmotique $\Pi_1 = 78$ Pa. Selon la relation entre pression osmotique et fraction volumique (cf. section 1.4), ces pressions correspondent aux fractions volumiques $\Phi_1 = 0.77$ et $\Phi_2 = 0.79$ respectivement. Pour ces fractions volumiques, Mason*et al.* ont déterminé un seuil d'écoulement $\gamma_y = 0.06$ [19]. Pour en déduire un seuil pour les déformations uniaxiales de nos expériences, nous rappelons les travaux de Ovarlez et al. Ils ont montré que le passage du régime élastique vers le régime plastique des milieux mous vitreux est gouverné par le critère de Von Mises [137, 138]. Ceci implique un seuil d'écoulement pour une déformation uniaxiale $\varepsilon_y = 0.035$.

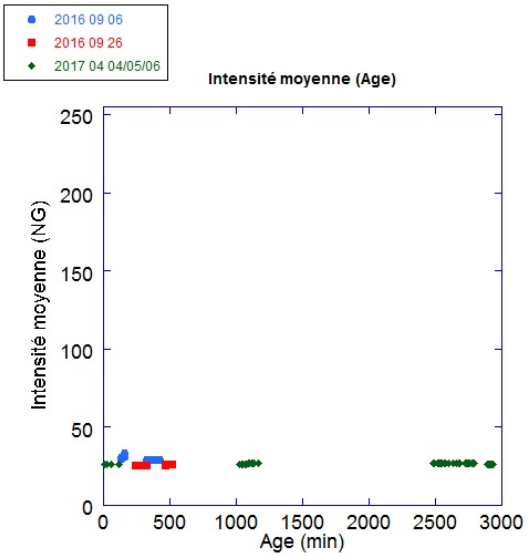

FIGURE 4.7 – Intensité moyenne (en niveaux de gris) transmise par l'échantillon au cours du temps. Lorsque la fraction volumique d'huile de l'échantillon augmente suite à l'assèchement de l'émulsion, les gouttes deviennent de plus en plus facettées. La transmission de l'échantillon augmente. On contrôle l'état de l'échantillon en vérifiant que sa transmission ne varie pas au cours de nos mesures. L'échantillon est éclairé par un faisceau étendu de puissance 15 mW. Sous les conditions expérimentales standards, le niveau de gris moyen d'une image est $I_{NG} \approx 20$ à 30.

Une fois que l'échantillon est mis en place dans le dispositif expérimental, le montage décrit dans la section 3.4 permet de contrôler sa pression osmotique. Ainsi, toute perte de la phase continue par évaporation est compensée (cf. sections 3.3). Pour nous assurer que la taille moyenne des gouttes ou que la fraction volumique d'huile n' est pas modifiées au cours de l'expérience, nous mesurons régulièrement in situ l'intensité moyenne transmise par l'échantillon. Comme l'illustre la figure 4.7, aucune variation anormale de l'intensité transmise n'a été observée. Les échantillons ont donc conservé une pression

osmotique, une fraction volumique et une taille moyenne des gouttes constante tout au long des expériences.

4.2.2 Déformation élastique ou plastique à l'échelle locale

Nous avons appliqué à une émulsion, d'épaisseur initiale $h_0 = 500$ µm un précisaillement oscillatoire (cf. section 4.2.3) , puis une compression de $\delta h = 1.0$ µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1}. L'échantillon a ensuite été étiré de $\delta h = 1.0$ µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1} pour revenir à sa position initiale. Pendant cette expérience, la figure de speckles a été enregistrée. Elle montre quelques réarrangements isolés, illustrés sur la figure 4.8. Nous avons sélectionné une zone de 200×200 pixels où de tels changements de structure n'ont pas eu lieu pendant l'expérience. L'analyse de la corrélation dans cette zone (cf. figure 4.9) permet d'établir la relation entre la déformation imposée $\varepsilon(\Delta t)$ et la valeur de l'autocorrélation $F(0, \Delta t)$. Ce résultat est rendu plus robuste en moyennant sur les instants initiaux t possibles, au cours d'une même rampe de déformation. Nous associons ainsi à toutes les déformations ε rencontrées une corrélation $F_\varepsilon(\varepsilon)$ correspondante et inversement.

$$F_\varepsilon(\varepsilon) = \langle F(t, \varepsilon/\dot{\varepsilon}) \rangle_t \tag{4.4}$$

Le décalage entre les deux images corrélées Δt est choisi tel que la déformation de l'échantillon entre les instants tt et $t + \Delta t$ soit ε (cf. figure 4.10). En diffusion multiple, la relation entre la déformation et la décorrélation des speckles a été modélisée et validée expérimentalement [86, 79]. Ces calculs devraient être modifiés dans notre cas où la diffusion n'est qu'à la limite du régime multiple, mais nous pouvons utiliser notre expérience pour étalonner empiriquement la relation entre la décorrélation et déformation élastique. Les speckles peuvent ainsi être utilisés comme sonde de la déformation locale. Cette sonde est très sensible, la figure 4.9 montre qu'une déformation de 0.2% suffit pour annuler la corrélation entre les images de speckles pris avant et après la déformation.

La figure 4.10 montre comment cette sonde permet de distinguer un comportement local plastique irréversible d'un comportement élastique et réversible. La fonction $F_\varepsilon(\varepsilon)$ a été inversée numériquement pour traduire les décorrélations de speckles par rapport à la configuration initiale en une déformation correspondante. Le protocole suivant a été appliqué à l'échantillon dont l'épaisseur initiale était $h_0 = 500$ µm. On applique pendant 5 secondes une compression à la vitesse 0.1 µm.s^{-1}. Puis on l'étire au même taux constant pendant 10s. Enfin, on applique encore une compression, toujours à la même vitesse, jusqu'à l'épaisseur de l'échantillon retrouve sa valeur initiale. Sur la figure 4.10 on voit les déformations locales qui ont été observées dans une zone sans réarrangement (en bleu). Les

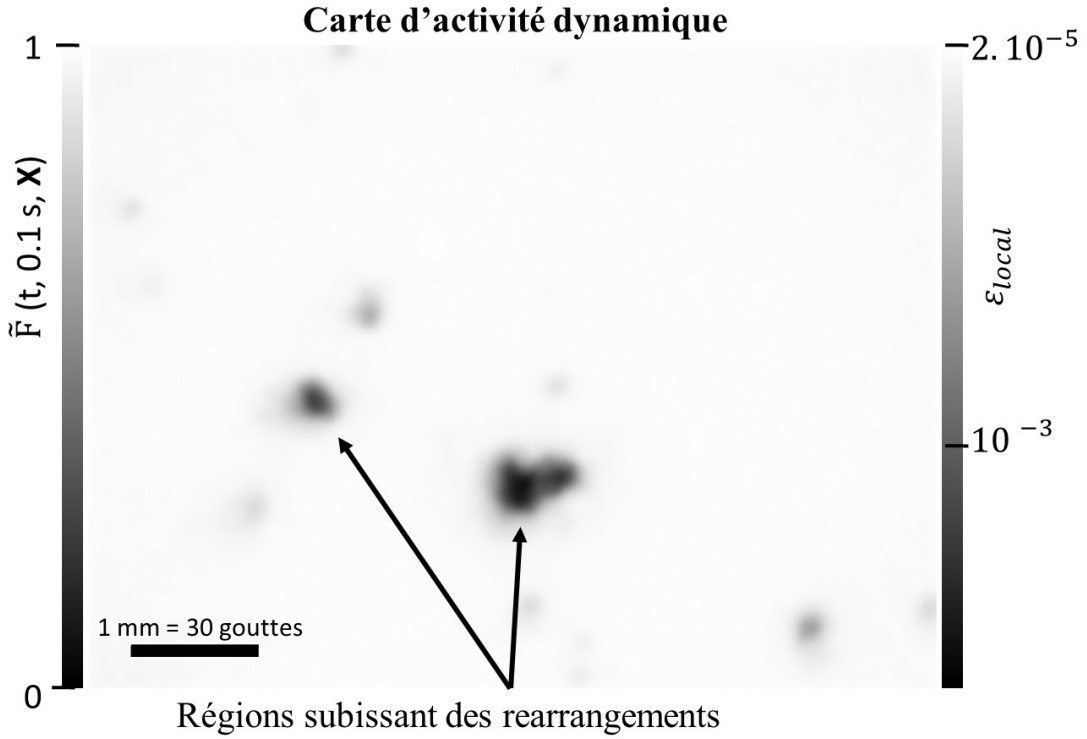

FIGURE 4.8 – La photo représente la carte d'activité dynamique mesurée d'une image à la suivante $\tilde{F}(t, \tau_{acq} = 0.1\ \text{s}, \mathbf{X})$ lors d'une rampe de déformation. Le champ de vue mesure $6.6 \times 5.0\ \text{mm}^2$. Nous appliquons deux rampes de déformation (aller-retour) à un échantillon d'émulsion d'épaisseur $h_0 = 500\ \mu\text{m}$. L'échantillon est écrasé de $\delta h = 1.0\ \mu\text{m}$ à la vitesse $0.1\ \mu\text{m.s}^{-1}$ pendant 10 s. L'échantillon est ensuite étiré de $\delta h = 1.0\ \mu\text{m}$ à la vitesse $0.1\ \mu\text{m.s}^{-1}$ pendant 10 s pour revenir à sa position initiale. La pression osmotique est $\Pi_1 = 78\text{P}a$.

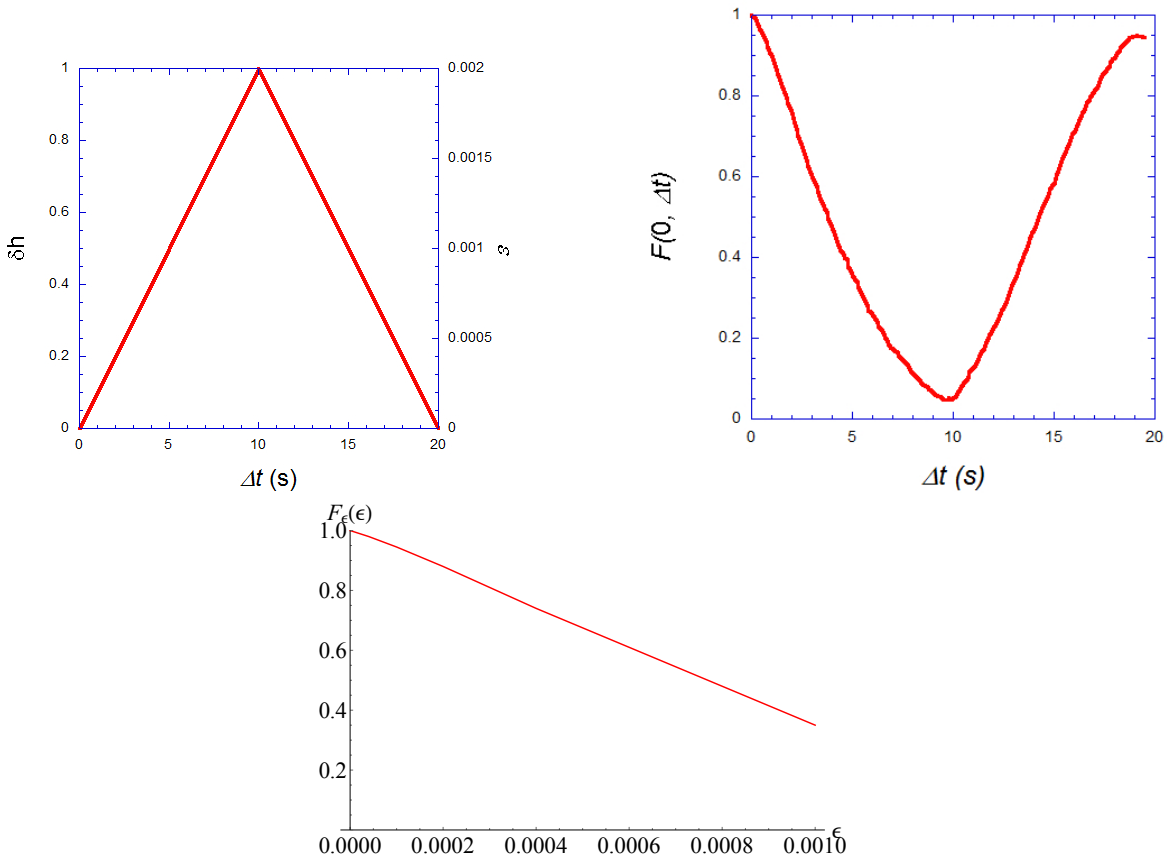

FIGURE 4.9 – Nous appliquons deux rampes de déformation (aller-retour) à un échantillon d'émulsion d'épaisseur h_0 = 500 µm. L'échantillon est comprimé de δh = 1.0 µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1} pendant 10 s. L'échantillon est ensuite étiré de δh = 1.0 µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1} pendant 10 s pour revenir à sa position initiale. À gauche : déformation imposée en fonction du temps. À droite : Nous mesurons $\tilde{F}(0,\Delta t)$ pour une zone de 200×200 pixels choisie telle que $F(0,20s)\approx 1$. En dessous : Évolution de la fonction d'autocorrélation avec la déformation $F_\epsilon(\epsilon)$.

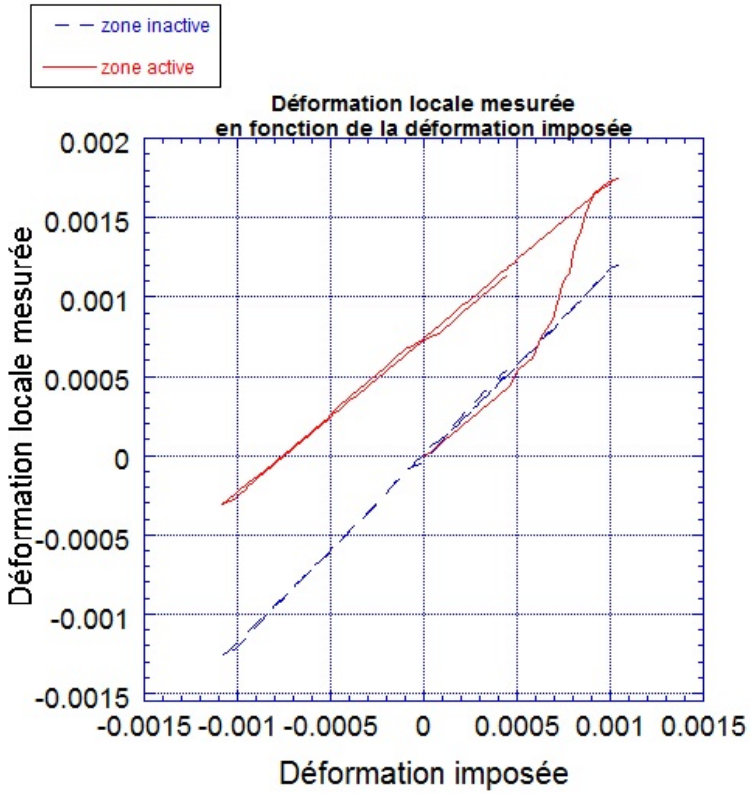

FIGURE 4.10 – Déformation locale mesurée en fonction de la déformation macroscopique imposée à l'échantillon d'épaisseur initiale $h_0 = 500$ µm. L'échantillon est d'abord écrasé de $\delta h = 0.5$ µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1}. Puis, il est étiré de $\delta h = 1.0$ µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1}. Enfin, il est encore écrasé de $\delta h = 0.5$ µm à la vitesse 0.1 µm.s^{-1} pour revenir à son épaisseur initiale. La décorrélation d'une image à la suivante $\tilde{\mathrm{F}}(t, 0.1\text{ s}, \mathbf{X})$ est utilisée pour déterminer la déformation locale entre les instants t et $t + \Delta t$. Bleu pointillé : mesure de la déformation locale pour une zone de 200×200 pixels choisie telle que $\mathrm{F_R}(0,20) \approx 1$. Rouge continu : mesure de la déformation locale pour une zone de 200×200 pixels choisie telle que $\mathrm{F_R}(0,20) \ll 1$.

courbes obtenues lors des différentes parties du trajet se superposent sur une seule ligne, la déformation est donc réversible. La pente de la courbe est proche de 1, la déformation locale suit la déformation macroscopique imposée par le mouvement des plaques. La même analyse a été appliquée à une région où une tache noire sur la représentation choisie pour la figure 4.8 signale l'existence d'un réarrangement. Ici la déformation locale mesurée suit d'abord une droite d'une pente proche de 1. Lorsque la déformation imposée atteint une valeur proche de 0.0006, on constate une déviation fortement non linéaire : c'est l'effet du réarrangement, une déformation plastique irréversible s'ajoute désormais à la déformation élastique macroscopique imposée. Suite au réarrangement, la relation entre déformation locale et déformation macroscopique est à nouveau affine, avec un coefficient directeur proche de 1. Ces observations ouvrent de nombreuses perspectives qui pourront être explorées à la suite de cette thèse.

4.2.3 Cycles de déformation

L'échantillon est confiné entre deux vitres horizontales, écartées initialement d'une distance $h_0 = 500$ µm. Pour appliquer des déformations uniaxiales périodiques à l'échantillon, on déplace la vitre inférieure à l'aide d'une platine de translation motorisée (cf. section 3.2.1). Les cycles de déformation ont une période T = 1.3 s et des amplitudes δh comprises entre 0.0 µm et 10.0 µm. Cela correspond respectivement à des déformations ε_C maximales de 0.020, ce qui est inférieur au seuil d'écoulement ε_y. La période T est choisie proche de celles des expériences rhéologiques macroscopiques de Mason *et al.* [19]. Des mesures du module complexe de cisaillement d'émulsions comparables aux nôtres montrent qu'à cette échelle de temps, la réponse élastique domine comparé à la réponse visqueuse. Ceci est une condition nécessaire pour une comparaison avec les modèles de Hébraud et de Bocquet où le frottement visqueux n'est pas représenté. En régime stationnaire, chaque cycle commence par une compression de déformation $-2\varepsilon_C$, appliquée pendant un temps T/2. Elle est suivie d'un étirement de déformation $2\varepsilon_C$ pendant T/2. Toutes les transitions d'une demi-période à la suivante sont réalisées à un taux de déformation $\dot{\varepsilon} = 1.0\ s^{-1}$ (cf. figure 4.11). La durée de ces transitions est donc largement inférieure à T.

Après l'installation et avant d'appliquer la première déformation, l'échantillon est d'abord laissé au repos entre 2 et 12 heures (cf. section 3.8). Ce temps permet une mise en équilibre de la pression osmotique dans l'ensemble de l'échantillon. Pour établir une structure d'empilement de référence, indépendante des écoulements induits par la mise en place de l'échantillon, nous appliquons des cycles de "préparation" d'une amplitude $\varepsilon_{PC} = 2\varepsilon_y = 0.060$, et d'une période T = 1.3 s. Cette amplitude étant largement supérieure au seuil d'écou-

lement $\varepsilon_y = 0.035$, on induit un écoulement plastique. Comme nous le montrerons ci-dessous, au moins 1500 précycles de préparation sont nécessaires pour que les expériences réalisées par la suite donnent des résultats reproductibles. Nous appliquons par conséquent cette procédure de préparation à tous nos échantillons.

Les mesures réalisées après la préparation consistent à appliquer en alternance 50 "précycles" d'une amplitude ε_{PC}, et 50 cycles d'une amplitude beaucoup plus faibles. Leurs valeurs successives sont ε_C = 0.000, 0.005, 0.01 et 0.02. Ce protocole est illustré schématiquement sur la figure 4.11. Le déplacement de la platine a été contrôlé à l'aide d'un capteur de position capacitif. Pendant ces cycles, la figure de speckles créée à la surface de l'échantillon est enregistrée (cf. section 4.2.4).

Notons que dans ces expériences, les déformations appliquées ε_C sont trop faibles pour induire un écoulement plastique de l'ensemble de l'échantillon. Comme nous le montrerons ci-dessous, 50 précycles sont en effet suffisants pour que les mesures effectuées successivement avec de différentes amplitudes de déformation ε_C soient indépendantes.

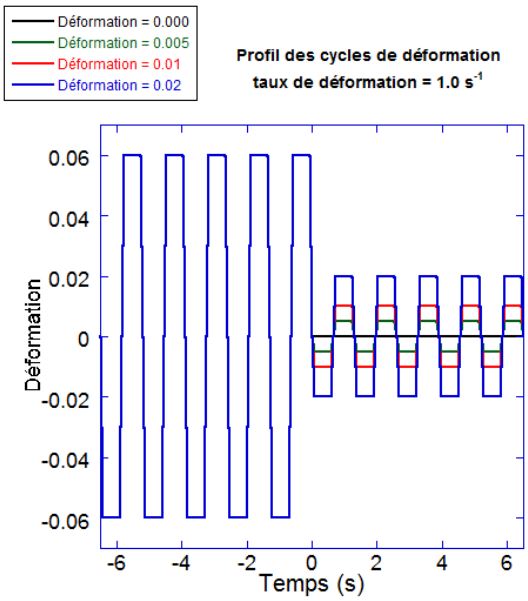

FIGURE 4.11 – Profils des cycles de déformation. Chaque mesure est constituée de 50 précycles d'amplitude $\varepsilon_{PC} = 0.06$, suivis de 50 cycles d'amplitude $\varepsilon_C = 0.000$ (noir), 0.005 (vert), 0.01 (rouge) ou 0.02 (bleu). Le taux de déformation lors du passage de $-\varepsilon$ à $-\varepsilon$ (et réciproquement) vaut ici $\dot{\varepsilon} = 1.0\ s^{-1}$. Les cycles sont de période T = 1.3s. Sur ce graphe schématique, on a représenté un dixième des cycles seulement.

4.2.4 Mesures de la figure de speckles

La figure de speckles est formée à l'aide du dispositif optique décrit dans la section 3.5. Elle est enregistrée avec une fréquence d'acquisition de 10 images par seconde. Les

images enregistrées sont centrées à 100 µm près sur le centre de la cellule et de l'échantillon. Le champ de vue maximal utilisé est de 6.6 mm × 5.0 mm. La majorité des mesures sont cependant enregistrées avec un champ de vue plus faible : 4.9 mm × 1.6 mm pour limiter la quantité de données. La fonction d'autocorrélation temporelle moyenne $F(t,T)$ (cf. sections 3.10) et la carte d'activité dynamique $\tilde{F}(t,T,X)$ (cf. sections 3.14) sont ensuite calculées en fixant le temps de décalage $\Delta t = T$.

Compte tenu de la fréquence d'acquisition, une à deux images sont systématiquement enregistrées pendant le déplacement de la platine de translation entre les deux positions $h_0 + \delta h$ et $h_0 - \delta h$ pendant chaque cycle. Sur ces images, le signal de speckles est moyenné sur toutes les configurations de la structure de l'échantillon subies pendant le temps d'acquisition de la caméra t_{acq} = 100 µs. Ce phénomène se traduit par une chute de l'autocorrélation $F(t,T)$ le temps d'une image. Ces "pics inversés" de corrélation quasi nulle ont une période proche de $T/2$. La résolution de cette dynamique nécessiterait une fréquence d'acquisition plus élevée et nous n'avons pas étudié cet aspect. Afin de nous affranchir des chutes de corrélations mentionnées, nous appliquons un filtre de Hann passe-bas de fréquence de coupure $\nu_{Hann} = 2/T$ à la fonction d'autocorrélation calculée [139]. Ce filtre est implémenté dans le programme Mathematica qui calcule la fonction de corrélation.

4.2.5 Changements de structure de cycle en cycle.

La fonction d'autocorrélation $F(t,T)$ mesure les changements de structure de l'échantillon d'un cycle au suivant. Pendant les 50 précycles d'amplitude $\varepsilon_{PC} = 2\varepsilon_y$ qui précédent chaque mesure, ces changements sont si grands que l'autocorrélation des speckles est trop faible pour être résolue expérimentalement. Cette forte dynamique persiste pendant les premiers cycles de déformation après la fin des précycles, comme le montrent les cartes d'activité dynamique résolues spatialement, présentées sur la figure 4.12. La couleur noire y indique un niveau de corrélation proche de zéro. De manière remarquable, la distribution spatiale de l'autocorrélation dans ces conditions est très hétérogène. On observe des zones noires, de taille largement supérieure au diamètre d'une goutte, où le changement de structure de cycle en cycle est irréversible, entourées de zones blanches où le comportement est réversible et élastique. Les zones réarrangées, sombres donc, sont entourées d'un halo moins sombre. Ceci correspond à la déformation élastique induite par le réarrangement dans son voisinage, considérée par Eshelby [136].

La figure 4.13 montre l'évolution temporelle de la fonction de corrélation moyenne $F(t,T)$ lors d'une série d'expériences avec différentes amplitudes de déformation. On constate

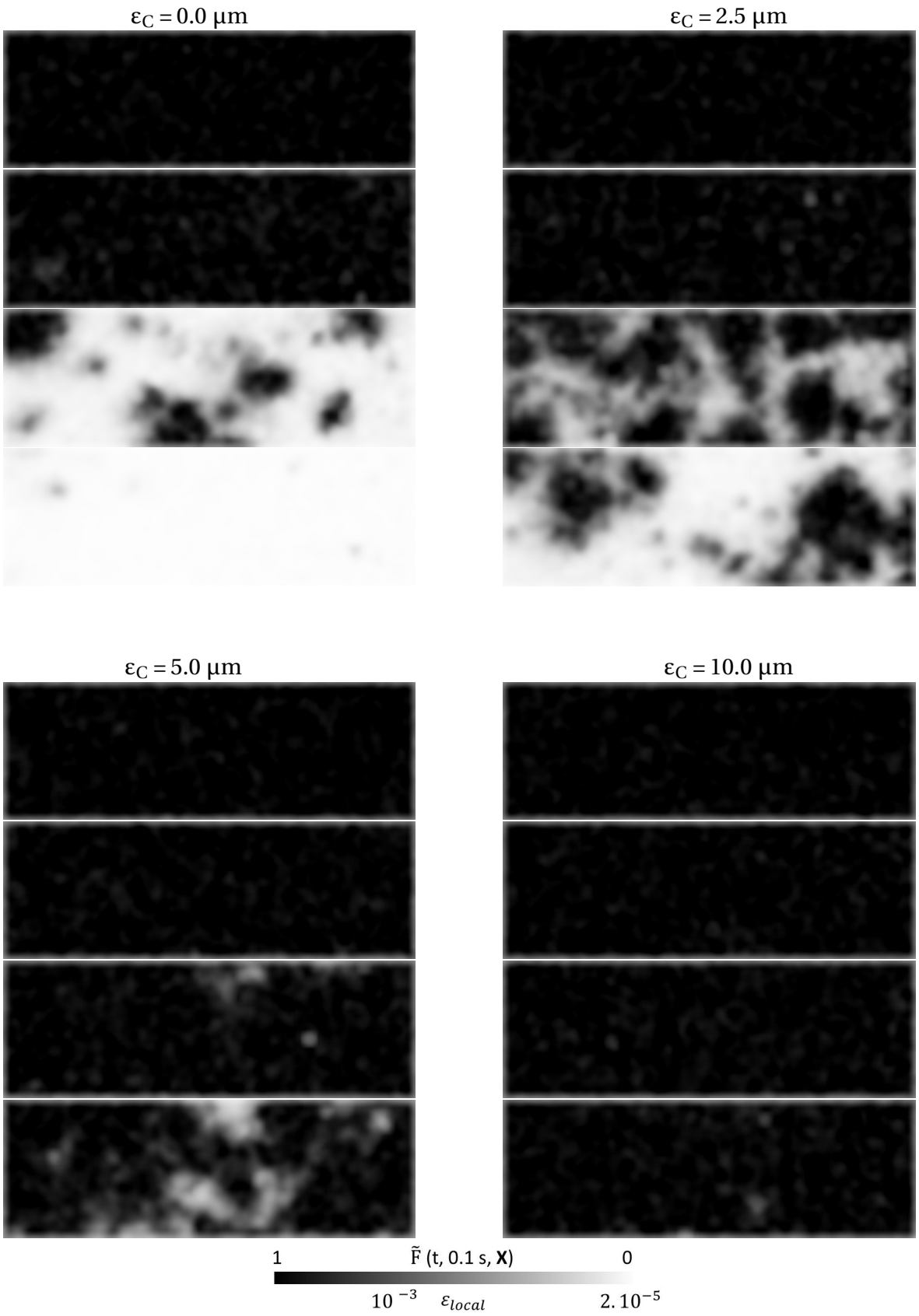

FIGURE 4.12 – Carte d'activité dynamique $\tilde{F}(t, \Delta t = T, \mathbf{X})$ dans une émulsion soumise aux profils de déformations de période T = 1.3 s décrits dans la section 4.2.3. La fonction $\tilde{F}(t, \Delta t = T, \mathbf{X})$ mesure l'évolution locale de la structure de l'émulsion au cours d'un cycle. Pour chaque amplitude de déformation ε_c, nous affichons dans l'ordre les cartes d'activité dynamique aux cycles : n°1, n°2, n°10 et n°40 après la fin des précycles. L'échelle de corrélation est établie dans la section 4.2.2. L'échantillon (M4 , d = 27.8 µm) est d'épaisseur h_0 = 500 µm et la pression osmotique Π = 78. Le champ de vue est de 4.9 × 1.6 mm^2, soit 20000 gouttes.

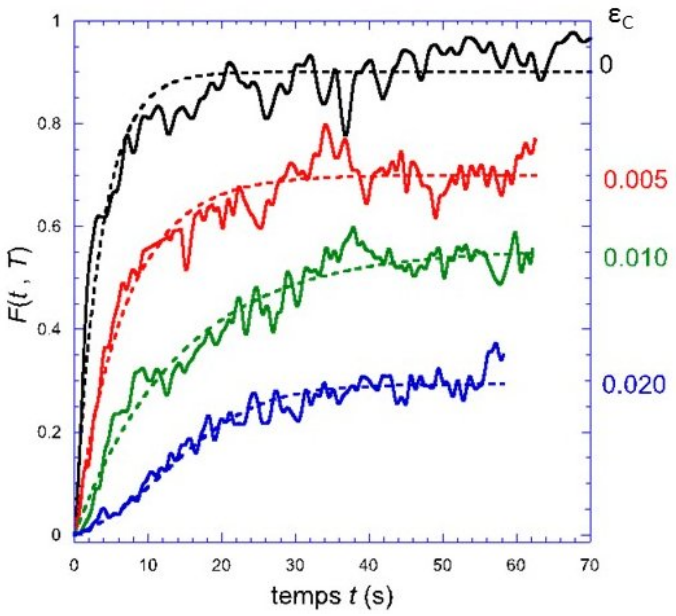

FIGURE 4.13 – Fonctions de corrélation F(t,T) mesurées pour différentes amplitudes de déformation uniaxiale cyclique ε_C comme indiqué. Les courbes pointillées représentent les ajustements avec l'équation4.5 pour l'émulsion au repos ($\varepsilon_C = 0$) et les petites déformations ($\varepsilon_C = 0, 0.005, 0.010$) et l'équation 4.6 pour les grandes déformations ($\varepsilon_C = 0.02$). La période d'un cycle est T = 1.3 s. La pression osmotique vaut 78 Pa, émulsion M2, $d = 29.9$ µm.

que pour des amplitudes inférieures à 0.01, la relaxation est bien décrite par une fonction exponentielle et tend vers une valeur stationnaire que nous appelons F_∞. Nous avons ajusté les courbes dans ce régime d'amplitude par la fonction :

$$\tilde{F}(t,T) = F_\infty \left(1 - \exp(-t/\tau_F)\right) \tag{4.5}$$

Cet ajustement permet d'extraire un temps caractéristique de relaxation de la dynamique τ_F. À partir d'une amplitude $\varepsilon_C > 0.01$, l'allure de la relaxation de F pourrait être décrite plus proprement par la loi empirique suivante :

$$\tilde{F}(t,T) = F_\infty \frac{\tanh(t/\tau_{F2} - 1) + \tanh(1)}{1 + \tanh(1)} \tag{4.6}$$

dont nous extrayons le temps caractéristique de relaxation τ_{F2} et la valeur stationnaire F_∞.

La figure 4.14 donne une vue d'ensemble des résultats obtenus. Le contrôle de la pression osmotique (cf. section 3.4) et l'application des précycles de préparation (cf. section 4.2.6) nous ont permis d'obtenir des résultats reproductibles pour un même échantillon à des âges différents et pour des échantillons différents.

La figure 4.15 montre les variations de F_∞ et du temps caractéristique de la relaxa-

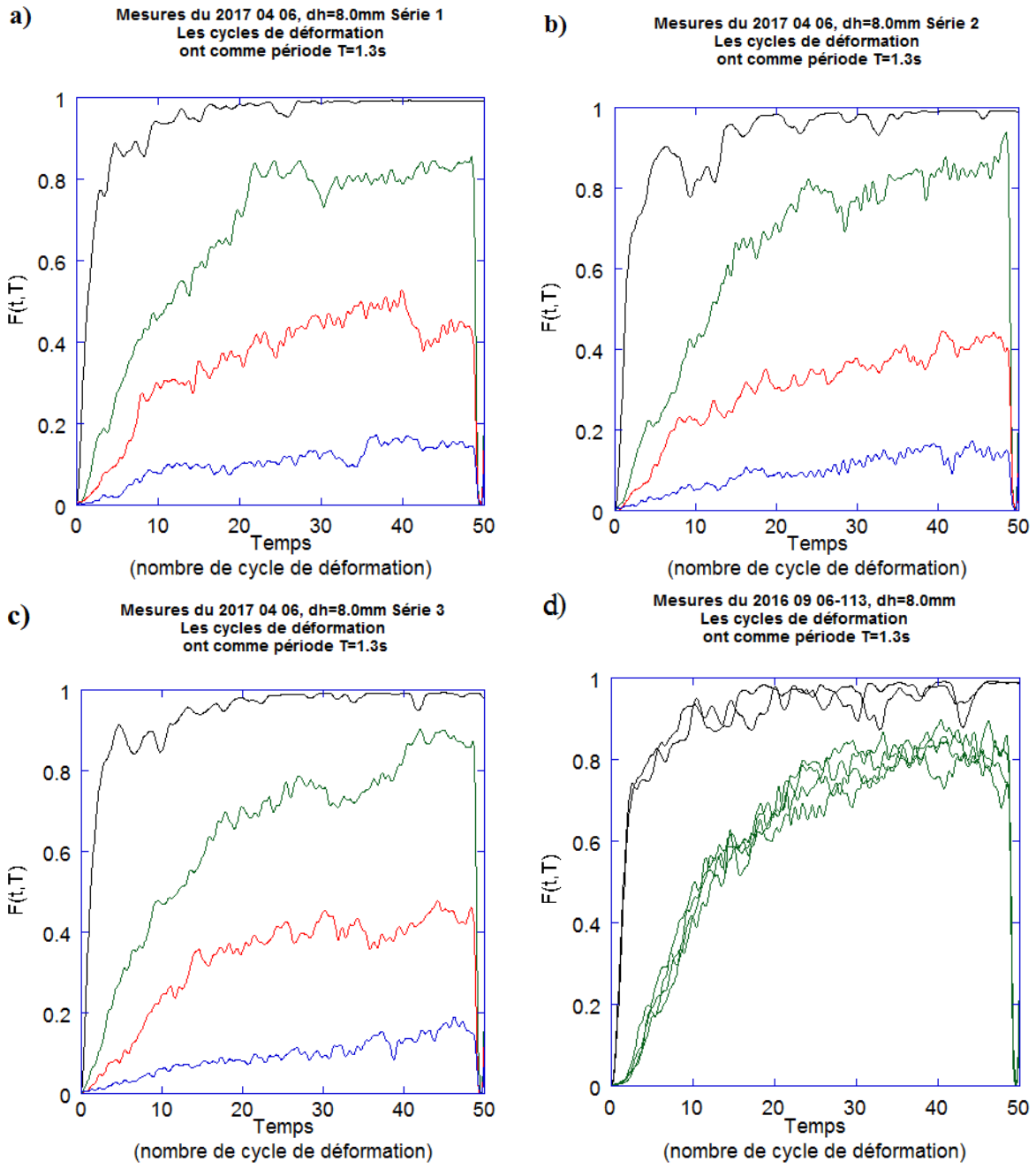

FIGURE 4.14 – Mesures d'autocorrélation F(t, T = 1.3s) des expériences. Chaque mesure est précédée de 50 précycle de déformation ($\varepsilon_{PC} = 0.060$). L'autocorrélation est mesurée pendant 50 cycles de déformation ($\varepsilon_C = 0.000$ (noir), 0.005 (vert), 0.01 (rouge) ou 0.02 (bleu)). Le taux de déformation est $\dot{\varepsilon} = 1.0\ s^{-1}$. La pression osmotique est $\Pi_1 = 78$ Pa. a.), b.) et c.) 2017 04 06 : série 1, 2 et 3, émulsion M4. d.) 2016 09 06 : série 1 et 2, émulsion M2. Pour les expériences a,b,c les vitres ont subi le traitement hydrophile UV-ozone décrit dans la section 3.2.3.

tion vers l'état stationnaire en fonction de l'amplitude de la déformation ε_C. Nous avons sélectionné les expériences pour lesquelles les vitres ont subi le traitement hydrophile UV-ozone qui assure le glissement de l'échantillon contre les vitres (cf. section 3.2.3). Ceci assure que la déformation imposée est bien uniaxiale. Pour cet ensemble de données, les courbes $F(t,T)$ sont bien décrites par une relaxation exponentielle (équation 4.5). La décroissance de F_∞ avec l'amplitude de la déformation est à peu près linéaire : $F_\infty = 0.98 - 1.24\varepsilon_C/\varepsilon_y$. En outre, on observe que l'évolution vers l'état stationnaire ralentit lorsque l'amplitude de la déformation augmente. τ_F augmente de manière à peu près linéaire avec l'amplitude de la déformation : $\tau_F = 4.18 + 51.15\varepsilon_C/\varepsilon_y$.

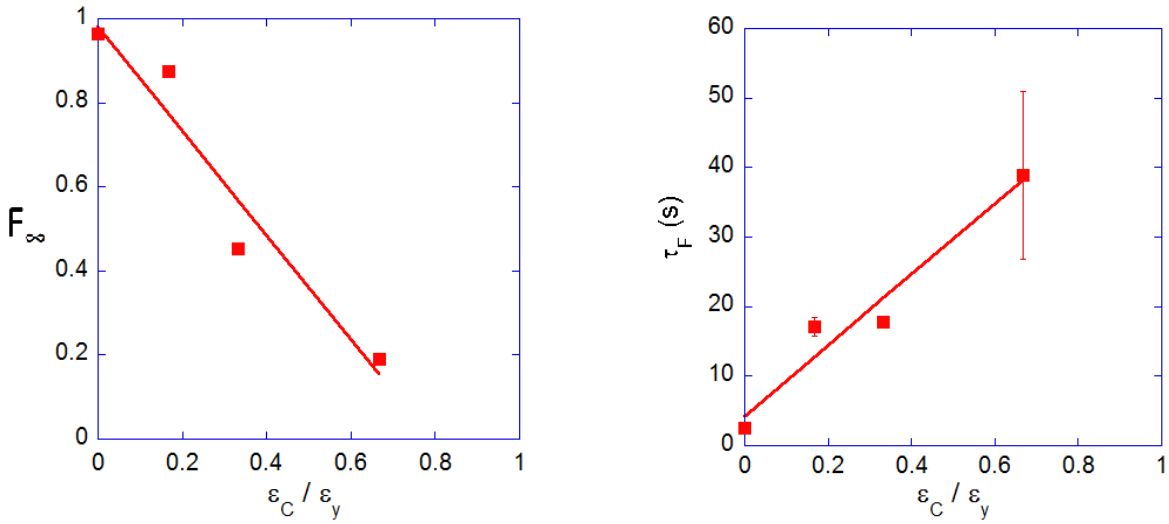

FIGURE 4.15 – Valeur de la corrélation moyenne en régime stationnaire F_∞, et temps caractéristique τ_F pour atteindre ce régime en fonction de l'amplitude de la déformation ε_C normée par le seuil d'écoulement ε_y. F_∞ et τ_F sont définis par l'équation 4.5. F_∞ mesure la corrélation entre les structures lors de deux cycles successifs dans le régime stationnaire. Ces données sont extraites des mesures de la figure 4.14a,b,c. La pression osmotique est Π_1 = 78 Pa. Les droites superposées aux points expérimentaux sont des guides pour les yeux.

4.2.6 Effacement de l'histoire des contraintes par des précycles de préparation

Après à l'installation de l'échantillon, celui-ci garde une mémoire des contraintes subies. Cette histoire des contraintes a une influence difficile à quantifier sur l'auto organisation de l'émulsion. Nous présentons dans ce paragraphe la façon dont nous avons déterminé le nombre de précycles de préparation (cf. section 4.2.3) nécessaire pour que les résultats des expériences soient reproductibles. La figure 4.16 montre la corrélation moyenne stationnaire F_∞ atteinte lors d'une expérience d'amplitude ε_C = 0.005 en fonction du nombre N de précycles de préparation d'amplitude ε_{PC} appliqués après la mise

en place initiale de l'échantillon. Pour un nombre N < 1000, on remarque une forte dispersion des résultats. Ce n'est que vers N ≈ 1000 – 1500 que les résultats deviennent reproductibles. Les temps caractéristiques τ_F extraits des mêmes expériences montrent la même évolution. Ces résultats justifient notre choix du nombre N = 1500 de précycles de préparation. Une démarche analogue a été utilisée pour déterminer qu'au moins 50 précycles sont nécessaires pour assurer l'indépendance des mesures au sein d'une série avec des amplitudes ε_C allant de 0 à 0.02 (cf. figure 4.14).

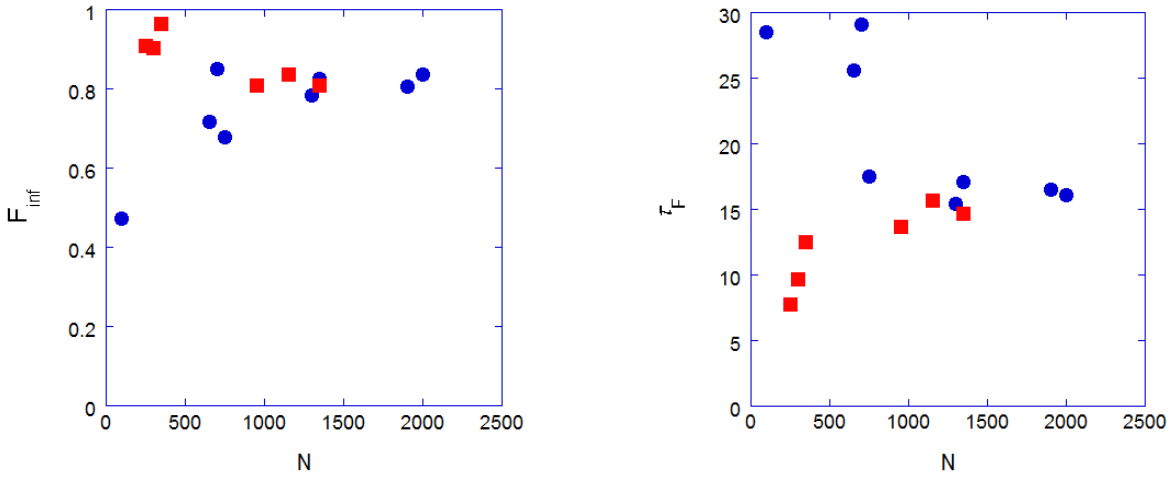

FIGURE 4.16 – Les paramètres caractéristiques F_∞ et τ_F obtenus pour une émulsion soumise à des cycles de déformation d'amplitude $\varepsilon_C = 0.005$ sont tracés en fonction du nombre N de précycles de préparation. La période des cycles est T = 1.3 s, l'épaisseur de l'échantillon h_0 = 500 µm et la pression osmotique Π = 78 Pa ● émulsion M2 et ■ émulsion M4.

4.2.7 Durée des réarrangements locaux

Pendant les cycles de déformation, le calcul de l'autocorrélation résolue dans l'espace et dans le temps $\tilde{F}(t, \Delta t, \mathbf{X})$ révèle la présence de réarrangements locaux tout au long des expériences. Sur les cartes d'activité dynamique (cf. figure 4.8), ces dynamiques se traduisent par l'apparition de taches sombres (zones décorrélées) sur un fond blanc (zone corrélée), pendant une ou plusieurs images. Nous allons déterminer la durée de ces réarrangements.

Afin d'isoler cette dynamique, nous travaillons sur 16 mesures réalisées sans déformation après les précycles, ($\varepsilon_C = 0.000$). Les précycles suffisent à déclencher de nombreux réarrangements pendant les 65 secondes que dure l'enregistrement. Pour optimiser la résolution temporelle, on calcule $\tilde{F}(t, \Delta t, \mathbf{X})$ pour la plus faible valeur de Δt possible. Nous prenons donc $\Delta t = \tau_{acq} = 0.1$ s.

Beaucoup de ces taches sombres n'apparaissent que sur une seule image. On considère alors que l'activité locale a duré moins de τ_{acq} = 0.1 s. Lorsqu'une tache sombre

apparaît au même endroit sur plusieurs images successives, nous considérons qu'il s'agit d'un même réarrangement dont la durée est donnée par le nombre des images sur lesquelles elle apparaît.

La caractérisation des tâches d'activité dépend du seuil du niveau de corrélation que l'on choisit pour déclarer qu'une chute locale de $\tilde{F}(t, \Delta t, \mathbf{X})$ correspond à un réarrangement. Nous avons travaillé en parallèle avec des seuils F_{act} = 0.95 et 0.99. Le nombre de tâches d'activité dépend fortement de ce critère. Pour F_{act} = 0.95, nous détectons 4424 taches sombres regroupées en 2488 réarrangements sur les 16 mesures. Pour F_{act} = 0.99, nous détectons 10864 taches sombres regroupées en 5681 réarrangements sur les 16 mesures.

Notre analyse montre que 65 à 80% des réarrangements détectés dans les expériences ne durent pas plus de 0.1 s. 10 à 20% d'entre eux durent entre 0.1 s et 0.2 s et seulement 5% atteigne 0.3 s (cf. figure 4.17). Ces statistiques sont indépendantes de la pression osmotique de l'échantillon, et aussi du seuil F_{act} utilisé. La durée maximale que nous détectons pour un réarrangement est ≈ 6.1 s.

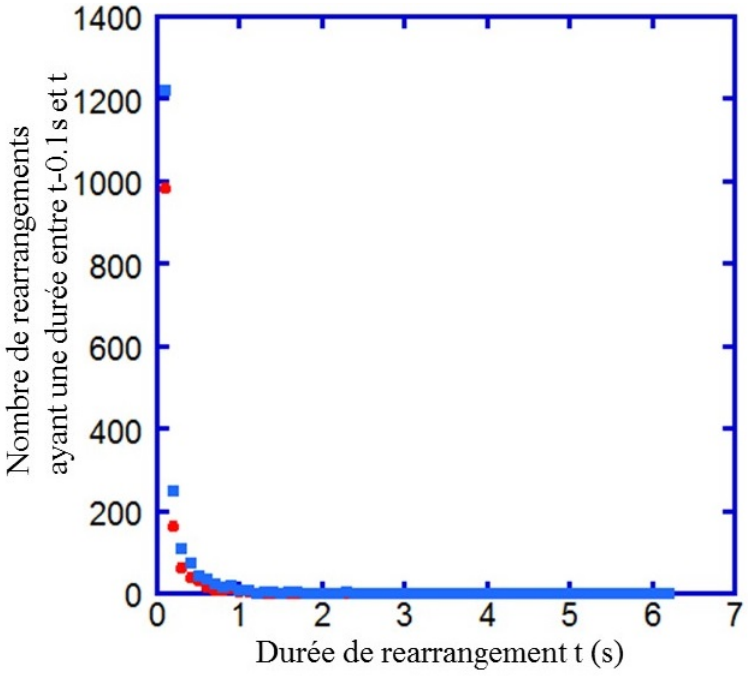

FIGURE 4.17 – Durée des réarrangements locaux. Après la fin des précycles, l'échantillon sans déformation présente des réarrangements locaux qui se traduisent par des scintillements locaux de la figure de speckle et donc des chutes locales de l'autocorrélation . 65 à 80% des réarrangements ont une durée maximale de 0.1 s. 10 à 20% durent entre 0.1 s et 0.2 s. 5% durent entre 0.2 s et 0.3 s. En rouge, F_{act} = 0.95. En bleu, F_{act} = 0.99.

4.2.8 Discussion des résultats expérimentaux

Pour faire le lien entre nos mesures et la dynamique physique de l'échantillon, nous allons d'abord discuter la signification de la fonction d'autocorrélation F. Les données présentées dans la section 4.2.2 montrent qu'aux faibles déformations élastiques, il existe un lien direct entre l'amplitude de la déformation élastique appliquée entre deux images de speckles et la corrélation entre les speckles. Ce lien est attendu dans un échantillon dans lequel la diffusion de la lumière est multiple, et il a été utilisé pour détecter la déformation locale dans une mousse [86]. Dans notre expérience, la diffusion est beaucoup moins forte, et l'explication du phénomène devrait être adaptée à cette nouvelle situation. Ceci étant, nous pouvons considérer les mesures présentées dans la section 4.2.2 comme l'étalonnage d'un capteur optique de déformation. Il est très sensible, et il sature pour des déformations de l'ordre d'un pourcent.

Les images de corrélation entre cycles successifs résolues spatialement (cf. figure 4.12) présentent un niveau de décorrélation très hétérogène où des zones avec une déformation irréversible (noires) sont entourées de zones où la déformation est réversible (blanches). Ce constat permet d'interpréter le niveau moyen de corrélation d'une telle image au moins en première approximation comme la fraction de l'échantillon qui a subi un réarrangement pendant le cycle étudié. Notons que nous sondons l'irréversibilité de la déformation à une échelle très fine, comparable aux changements de structure qui accompagne une déformation élastique de 0.002 (cf. section 4.2.2). Le halo gris qui entoure les zones noires correspond aux déformations élastiques créées dans le voisinage d'un réarrangement. Il introduit une incertitude dans une telle analyse, mais la faible ampleur de ces zones visible sur l'image suggère que cette correction est en première approximation négligeable. Le caractère tridimensionnel de l'échantillon soulève une question plus difficile. Notre discussion dans la section 3.7 a montré que les images de corrélation montrent une projection des changements de structure 3D sur une image 2D. On s'attend à ce qu'un réarrangement d'un diamètre petit comparé à l'épaisseur de l'échantillon n'occupe qu'une partie de sa hauteur, et cela devrait être pris en compte dans le calcul de la fraction volumique réarrangée. Cependant, les images montrent qu'une grande partie des réarrangements ont dans le plan de l'observation un diamètre comparable ou supérieur à l'épaisseur de l'échantillon. Si leur étendue dans les directions parallèle et perpendiculaire aux plaques est comparable, cela signifie que la fraction volumique qu'ils occupent est proche de la fraction de l'aire noire correspondante sur les images de corrélation. Ce raisonnement n'est pas valable si le diamètre de la zone est faible comparé à l'épaisseur de l'échantillon, dans ce cas on surestime la fraction volumique réarrangée. Bien que cette question mérite une analyse plus approfondie, nous allons dans la suite faire l'hypothèse simplifi-

catrice que lors des expériences où nous appliquons des cycles de déformations, la fraction volumique réarrangée entre deux cycles est de l'ordre de la fraction de l'aire noire sur les images de corrélation.

Pour discuter la durée des réarrangements, nous rappelons un modèle physique simple qui prédit correctement la variation de ce paramètre dans les mousses [90]. Lorsque l'empilement est localement instable, il se réarrange et les forces de contact entre les bulles les poussent vers un nouvel équilibre. Ces forces varient comme la pression osmotique Π. Pour se déplacer, les bulles doivent déplacer du liquide qui est évacué par le réseau des bordures de Plateau. Cet écoulement est modélisé par la loi de Darcy. Les paramètres déterminants sont la perméabilité $\alpha_D d^2$ de l'empilement et la viscosité η de la phase continue. La variation du coefficient de perméabilité α_D avec la fraction volumique est donnée par une relation empirique [123] ; elle prédit pour $\Phi = 0.78$ $\alpha_D = 1.310^{-4}$. Le modèle prédit l'expression suivante pour la durée T_R d'un réarrangement, en supposant que l'interface liquide-gaz est libre (contrainte tangentielle nulle) :

$$T_R \approx \frac{\eta}{\Pi} \frac{1-\Phi}{\alpha_D} \tag{4.7}$$

Cette expression prédit pour nos émulsions ($d = 30\mu$m, $\Pi = 80$Pa, η =0.001 Pa.s) une durée de l'ordre de 7 millisecondes. Cependant, les gouttes d'huile (de viscosité 300 Pa.s) imposent une condition mécanique à l'interface eau/huile qui n'est pas celle d'une surface libre, mais celle d'une surface qui peut supporter une contrainte tangentielle. Il serait donc plus pertinent de comparer l'émulsion aux mousses qui contiennent des cotensioactifs qui rigidifient les interfaces. Pour ces mousses, la durée des réarrangements est typiquement un ordre de grandeur supérieur à la valeur prédite par l'équation 4.7 [90]. Cela nous amène à des temps de l'ordre de 0.1 seconde, ce qui est compatible avec les observations présentées sur la figure 4.17. Des observations des speckles avec une plus grande résolution temporelle seraient souhaitables pour déterminer quantitativement la durée des réarrangements dans les émulsions.

Lorsqu'on assimile $1-F_\infty$ à la fraction volumique réarrangée comme nous l'avons discuté ci-dessus, il y a un accord qualitatif entre nos mesures et celles par échos DWS [10] : cette fraction varie linéairement avec l'amplitude de la déformation imposée (cf. figure 4.15). Cependant, il y a un écart quantitatif important : pour notre fraction volumique, les mesures de Hébraud *et al.* indiquent que la fraction volumique réarrangée divisée par l'amplitude de la déformation normée par ε_y est 0.03, alors que dans nos mesures, ce rapport est de l'ordre de 1. Cet écart important peut s'expliquer par la période des déformations imposées (T = 0.017 s) par Hébraud et al, beaucoup plus courte que la durée

des réarrangements que nous avons déterminée, de l'ordre de 0.1 s (cf. figure 4.17. Avant qu'un réarrangement soit achevé, la déformation qui l'induit a changé plusieurs fois de signe. Une telle déformation ne peut pas déclencher des réarrangements efficacement. Rappelons que dans nos expériences, la période est beaucoup plus longue que la durée des réarrangements.

Dans le régime de déformations imposées largement inférieur au seuil d'écoulement que nous avons sondé, les mesures par microscopie de Knowlton *et al.* [11] ne montrent que de très faibles déplacements irréversibles. Ce n'est que proche du seuil que des gouttes "supermobiles" sont détectées. La différence avec nos résultats peut s'expliquer au moins en partie par la sensibilité très grande des mesures par diffusion, comparée à une observation directe au microscope. Notons aussi que nos mesures sondent l'ensemble du volume de l'échantillon alors que Knowlton *et al.* ont observé des gouttes à proximité de la surface de l'émulsion.

4.3 Modélisation des expériences

Nos mesures d'autocorrélation montrent que les changements de structure qu'ils induisent deviennent progressivement de plus en plus réversibles. Après un temps caractéristique τ_F qui augmente avec l'amplitude de la déformation imposée, l'irréversibilité résiduelle atteint un niveau caractérisé par la corrélation notée F_∞. Contrairement à un métal où une déformation plastique cyclique conduit à la rupture, un milieu vitreux mou comme une émulsion concentrée s'auto-organise pour répondre d'une manière de moins en moins plastique. Nos mesures révèlent aussi la dynamique des réarrangements individuels, qui est des ordres de grandeur plus rapide que celle de l'auto-organisation.

Pour identifier le mécanisme de l'auto-organisation, rappelons le cas des émulsions diluées soumises à un écoulement oscillatoire. Dans celle-ci, le phénomène d' "absorbing state" a été expliqué par l'élimination des trajectoires de particules dans le fluide qui conduisent à un choc. Seules les trajectoires sans choc survivent et le système devient réversible. La notion de trajectoire sans choc n'a pas de sens dans une émulsion concentrée puisque les gouttes sont au contact les unes des autres. L'état des émulsions concentrées est souvent représenté par un point dans un espace de configuration. Il évolue en fonction de l'énergie, souvent représentée comme un "paysage d'énergie"[140], sa trajectoire a la forme d'une boucle qui parcourt plusieurs minima. Nos mesures suggèrent que lorsqu'une zone mésoscopique a atteint une telle boucle, elle sera parcourue de nombreuses fois, la trajectoire y est "piégée". Dans cette représentation, la réversibilité de plus en plus

grande au fil des cycles de déformation que nous constatons correspond à une fraction de plus en plus grande des zones piégées dans des boucles.Dans la mesure où la déformation imposée est importante, l'agitation de la structure permet aux zones mésoscopiques de franchir des barrières d'énergie importantes et de sortir d'une boucle. Ceci traduit la diminution du niveau de corrélation asymptotique F_∞ avec l'amplitude de déformation. Une modélisation quantitative sur cette base nécessite une description du paysage de l'énergie et de son couplage avec la déformation imposée. Même si des modèles de ce paysage pour des systèmes bloqués émergent dans la littérature [140], une telle modélisation dépasse le cadre de cette thèse.

4.3.1 Modèle de Hébraud et Lequeux

Pour comparer nos résultats expérimentaux au modèle mésoscopique de Hébraud et Lequeux [8], nous avons résolu l'équation 4.2 numériquement, en discrétisant la contrainte et le temps. Chaque période de la déformation imposée est discrétisée sur 200 pas de temps. La simulation d'une séquence de 50 cycles demande donc 20000 pas de temps. Les contraintes considérées couvrent un intervalle allant de $-10\sigma_y$ à $10\sigma_y$, divisé en 400 valeurs discrètes. Les dérivées dans l'équation proposée par Hébraud et Lequeux sont représentées par des différences finies. Nous avons vérifié qu'en choisissant une discrétisation dans l'espace et dans le temps deux fois plus fine, nous obtenons les mêmes résultats.

4.3.2 Effet des précycles de déformation

La première question que nous étudions dans le cadre de ce modèle concerne les précycles de déformation oscillatoire. Dans quelle mesure et sous quelles conditions un tel protocole (de cisaillement ici) mène-t-il à un état indépendant de la distribution initiale des contraintes? La figure 4.18 illustre trois distributions initiales $P(\sigma)$ des contraintes de cisaillement possibles, de forme gaussienne, et de différentes largeurs comparées à la contrainte seuil σ_y.

La figure 4.20 montre l'allure caractéristique d'une évolution temporelle à partir d'un tel état initial, induite par le cisaillement oscillatoire illustré sur la figure 4.19. À titre d'exemple, nous choisissons une amplitude de déformation d'amplitude $A_{PC} = \sigma_y/G$ et une période d'oscillation $T = 0.2\tau_{HL}$. Rappelons qu' τ_{HL} est le temps caractéristique du modèle de Hébraud et Lequeux, introduit dans l'équation 4.2. Sa relation avec la durée des réarrangements sera discutée dans la section 4.3.3. Les régions mésoscopiques dont la contrainte vérifie le critère $|\sigma| \geq \sigma_y$ sont instables et se réarrangent avec un taux $1/\tau_{HL}$. Par conséquent, leur densité de probabilité $P(\sigma)$ décroit exponentiellement. En même temps, un pic situé en $\sigma = 0$ se forme. Il représente les régions qui ont déjà relâché leur contrainte.

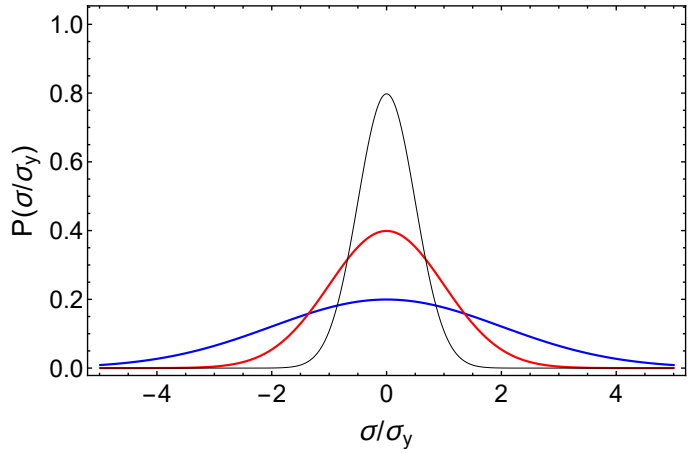

FIGURE 4.18 – La figure montre trois distributions initiales de la contrainte normée par σ_y, que nous considérons comme conditions initiales dans le modèle de Hébraud et Lequeux. Il s'agit de distributions gaussiennes de largeur $\sigma_y, 2\sigma_y$ et $4\sigma_y$

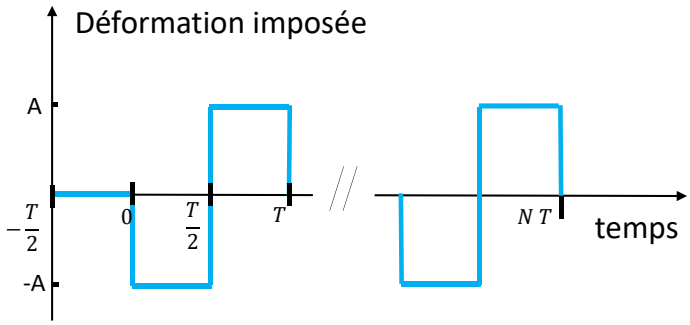

FIGURE 4.19 – Cycle de déformation modélisé dans la solution du modèle de Hébraud et Lequeux montrée sur la figure 4.20.

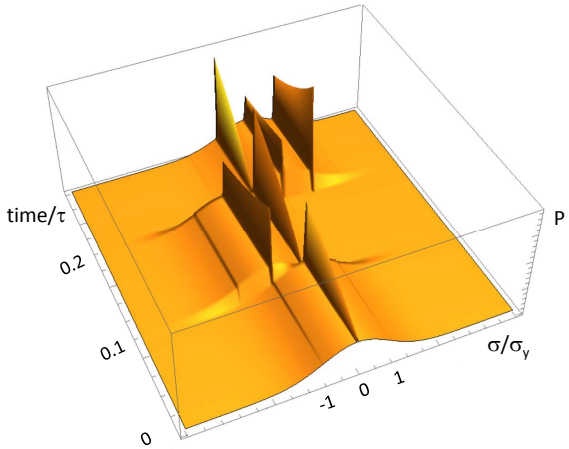

FIGURE 4.20 – Évolution temporelle de la distribution des contraintes de cisaillement, calculée pour le modèle de Hébraud et Lequeux, sous l'effet d'un cisaillement oscillatoire d'amplitude $A_{PC} = \sigma_y/G$ (cf. figure 4.19). La condition initiale correspond à la gaussienne de largeur $2\sigma_y$, illustrée sur la figure 4.18. Le paramètre de couplage α_{HL} vaut 1.

Au temps $t/\tau_{HL} = 0.1$, on impose une déformation A_{PC} . La distribution des contraintes dans son ensemble est instantanément déplacée de $-A_{PC}G$, donc dans la direction négative. Par conséquent, une grande partie de la distribution $P(\sigma)$ s'étend maintenant vers des valeurs dont la valeur absolue est égale ou supérieure à σ_y ; les zones mésoscopiques concernées se réarrangent avec un taux $1/\tau_{HL}$. Elles relâchent leurs contraintes et sont désormais représentées par un nouveau pic formé en $\sigma = 0$. On retrouve également le pic qui s'était formé pendant la période $0 \leq t/\tau_{HL} \leq 0.1$, et qui est maintenant déplacé vers la contrainte $-\sigma_y$. Par la suite, on applique une déformation $2A_{PC}$. L'ensemble de la distribution est à nouveau déplacée, cette fois-ci dans la direction positive. De telles déformations se répètent par la suite d'une manière périodique. Le pic qui s'est formé au démarrage pour $0 < t/\tau_{HL} < 0.1$ n'est plus jamais alimenté et il s'estompe exponentiellement, avec un temps caractéristique τ_{HL}. Les deux autres pics sont alimentés en alternance, et la distribution des contraintes se concentre autour d'eux. La largeur de ces pics est contrôlée par la force du couplage élastique entre les zones mésoscopiques, contrôlée par le paramètre α_{HL}. La figure 4.21 montre que si α_{HL} est nul, les deux pics restants pour des temps $t \gg \tau_{HL}$ ont l'allure d'une fonction Dirac δ, leur finesse n'est limitée que par la discrétisation du calcul numérique. Pour un couplage élastique important avec $\alpha_{HL} = 1$, on constate un élargissement des pics comme le montre la figure 4.22. Ces deux figures montrent le comportement à un temps $t \gg \tau_{HL}$, et les résultats pour les trois conditions initiales montrées sur la figure 4.18 y sont superposés. Les différences selon la condition initiale sont tellement petites qu'on n'arrive pas à les distinguer. Ceci illustre comment la distribution des contraintes initiales est effacée par l'application d'une déformation oscillatoire.

Pour obtenir cette indépendance de la distribution initiale des contraintes, il est nécessaire que la durée totale des précycles soit largement supérieure au temps caractéristique τ_{HL} et que l'amplitude des déformations soit supérieure ou égale à σ_y/G. Ceci étant, l'état ainsi construit n'a rien d'universel. Comme le montre la figure 4.23, les pics qui persistent aux temps longs se situent aux contraintes $-A_{PC}G$ et $A_{PC}G$. L'état obtenu dépend donc de l'amplitude du précisaillement choisi. Par ailleurs, on constate une légère différence entre les amplitudes des deux pics sur les figures 4.21, 4.22 et 4.23. Le dernier pic qui a été alimenté est le plus fort, celui qui a été alimenté lors de la demi-période précédente a perdu une partie de son amplitude. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le rapport entre la période T et le temps caractéristique τ_{HL} est grand.

La capacité qu'a une déformation de cisaillement oscillatoire pour effacer la "mémoire" de l'état initial d'une émulsion est donc qualitativement prédite par le modèle. Nous présenterons une comparaison synthétique entre nos expériences et le modèle de

Hébraud et Lequeux à la fin de cette section.

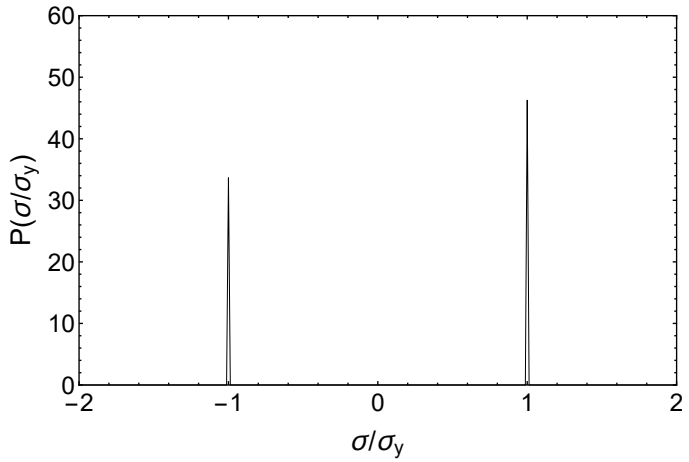

FIGURE 4.21 – Distribution des contraintes normée par σ_y calculée pour le modèle de Hébraud et Lequeux, pour un paramètre de couplage $\alpha_{HL} = 0$. La déformation appliquée a été ramenée à zéro après 50 oscillations, avec $\tau_{HL} = 3T/2$. Les résultats pour les trois conditions initiales montrées sur la figure 4.18 sont superposés. Ils sont tellement proches qu'on ne peut pas les distinguer.

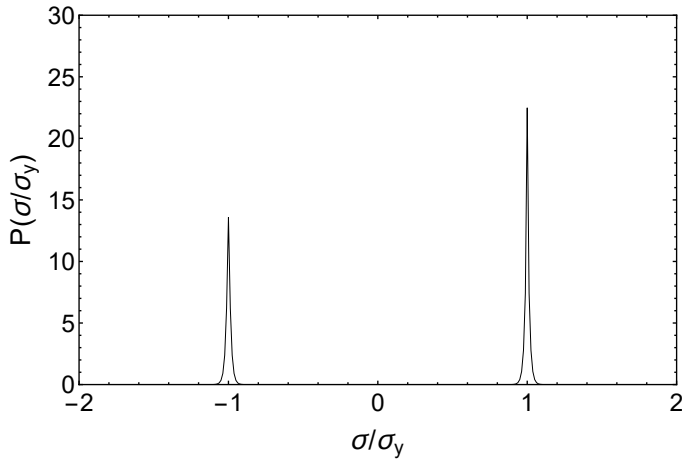

FIGURE 4.22 – Distribution des contraintes normée par σ_y calculée pour le modèle de Hébraud et Lequeux, pour un paramètre de couplage $\alpha_{HL} = 1$. La déformation appliquée a été ramenée à zéro après 50 oscillations, avec $\tau_{HL} = 3T/2$. Les résultats pour les trois conditions initiales montrées sur la figure 4.18 sont superposés. Ils sont tellement proches qu'on ne peut pas les distinguer.

4.3.3 Réponse transitoire

Nous avons déterminé numériquement la dynamique prédite par le modèle de Hébraud et Lequeux pour une émulsion sollicitée par des déformations comparables à celles de nos expériences. L'effet des précycles avec une amplitude $2\sigma_y$ a déjà été discuté dans la section 4.3.2. La distribution des contraintes obtenue à leur issue nous sert comme point de départ. Nous considérons une valeur pour le couplage élastique entre les réarrangements $\alpha_{HL} = \frac{1}{2}$. Comme l'ont montré Hébraud et Lequeux, des valeurs supérieures per-

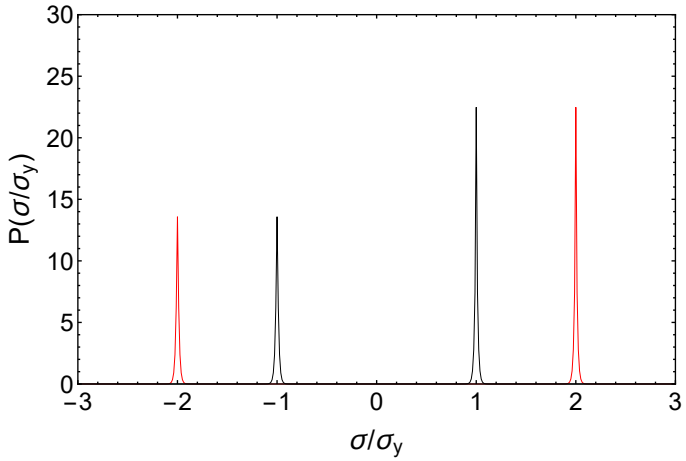

FIGURE 4.23 – Distribution des contraintes normée par σ_y calculée pour le modèle de Hébraud et Lequeux, pour un paramètre de couplage $\alpha_{HL} = 1$. la déformation appliquée a été ramenée à zéro après 50 oscillations, avec $\tau_{HL} = 3T/2$. Les deux pics extérieurs correspondent à une amplitude de de déformation $2\sigma_y/G$, les deux pics intérieurs à une amplitude de σ_y/G. La condition initiale est une distribution gaussienne de largeur $4\sigma_y$.

mettraient à une émulsion de se réarranger suite à une déformation sans jamais retrouver un équilibre, ce qui n'est pas réaliste pour une émulsion.

Il reste à déterminer le temps caractéristique du modèle τ_{HL}. Nous modélisons à l'aide de l'équation 4.2 un échantillon auquel on n'applique aucune déformation suite à un précisaillement. Selon l'équation 4.2, deux phénomènes contribuent à l'évolution de la distribution des contraintes $P(\sigma, t)$: D'une part, les zones dont σ a une valeur absolue supérieure à σ_y relaxent vers un état sans contrainte, selon une loi exponentielle avec un temps caractéristique τ_{HL}. Le second phénomène est l'interaction élastique, dont l'intensité est contrôlée par le paramètre α_{HL} dans le modèle. Nous nous intéressons donc à l'impact de ce deuxième phénomène lorsqu'on observe l'évolution de l'échantillon à amplitude zéro, après un précisaillement.

Nous représentons sur la figure 4.24 la fraction F_r des zones mésoscopiques dont la contrainte est supérieure en valeur absolue au seuil σ_y en fonction du temps écoulé depuis la fin du précisaillement. Ce sont ces zones qui sont à l'origine des réarrangements. Par conséquent, pour un rapport entre la période des réarrangements et le temps τ_{HL} donné, F_r est proportionnelle à la fraction volumique réarrangée lors d'un cycle de déformation que nous observons expérimentalement.

La courbe pleine sur la figure 4.24 représente l'évolution temporelle de F_r prédite par l'équation 4.2, tandis que la courbe pointillée représente une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique τ_{HL}. Le temps a été adimensionné par τ_{HL}. Nous constatons que les interactions élastiques modélisées par le modèle n'ont ici qu'un très faible impact, la décroissance est simplement exponentielle. Ceci est en accord avec nos expériences, et nous pouvons assimiler τ_{HL} à τ_F. On a donc τ_{HL} de l'ordre de 2 s, légèrement supérieur à la période T = 1.3 s des oscillations. Dans la suite, nous choisirons $\tau_{HL} = \frac{3}{2}T$.

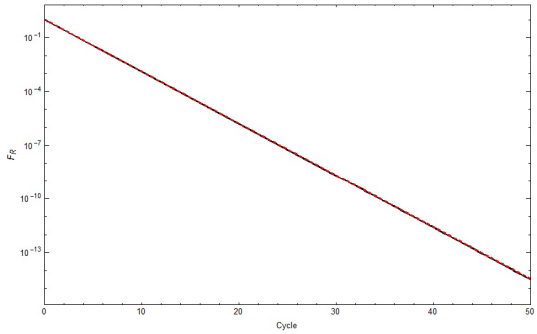

FIGURE 4.24 – La ligne pleine représente la fraction des zones mésoscopiques avec $|\sigma| > \sigma_y$ en fonction du temps écoulé après le précisaillement, en l'absence de déformation imposée. La ligne pointillée, quasiment superposée à la ligne pleine, représente une loi de décroissance exponentielle, avec un temps caractéristique $\tau_{HL} = 3T/2$. La valeur du paramètre de couplage α_{HL} est 1/2.

Selon nos expériences (cf. figures 4.15 et 4.17) τ_F est un ordre de grandeur supérieur à la durée d'un réarrangement individuel. Par conséquent, on observe même lors d'une expérience sans déformation imposée une dynamique collective, à laquelle un grand nombre de réarrangements élémentaires participent. Pour que le modèle de Hébraud et Lequeux soit cohérent avec nos expériences, il faut associer la constante τ_{HL} avec cette dynamique collective, plutôt qu'avec un réarrangement individuel. Il est remarquable que malgré ce caractère collectif du phénomène de relaxation, la croissance de F en fonction du temps soit toujours en assez bonne approximation exponentielle, alors que de nombreux phénomènes de relaxation dans les systèmes désordonnés suivent une loi exponentielle étirée.

Ayant choisi tous les paramètres libres du modèle de Hébraud et Lequeux, nous pouvons modéliser le taux de réarrangements en présence d'une déformation oscillatoire imposée. La figure 4.25 montre l'évolution temporelle de la fraction volumique des zones avec une contrainte supérieure au seuil, pour plusieurs amplitudes de déformation imposées. La courbe pour l'amplitude nulle, déjà montrée sur la figure 4.24, est reportée comme référence. On voit que jusqu'à l'amplitude de déformation $\varepsilon_y/2$ la fraction des zones qui se réarrangent diminue au cours du temps, et dans la limite des temps longs, il n'y a plus de réarrangements. Ceci correspond à une redistribution des contraintes vers les parties de la distribution qui n'est jamais déplacée au-delà du seuil sous l'effet de la déformation oscillatoire. Les interactions élastiques entre les zones mésoscopiques, contrôlées par le paramètre α_{HL}, tendent à repeupler la partie de la distribution où des réarrangements ont lieu. Cependant, même pour $\alpha_{HL} = 1/2$, la valeur la plus élevée qui est admissible, le calcul montre que ce phénomène est trop faible pour établir un état stationnaire où des réarrangements persistent en régime stationnaire. Ce n'est que lorsque l'amplitude de la déformation atteint le seuil qu'une dynamique stationnaire de réarrangements

peut se maintenir. Notons que la discrétisation des contraintes dans notre méthode de solution numérique ne nous permet pas de résoudre le comportement asymptotique dans la limite $\varepsilon \to \varepsilon_y/2$.

Le comportement que nous venons de résumer se distingue d'une manière qualitative de notre résultat expérimental. En effet, pour des amplitudes de déformation même largement inférieures au seuil on constate expérimentalement qu'un taux de réarrangement non nul se maintient dans le régime stationnaire (cf. Figure 4.13).

Une modification simple du modèle de Hébraud et Lequeux déjà envisagée dans la littérature permettrait un accord au moins qualitatif avec nos expériences : les barrières qui séparent les minima locaux du paysage d'énergie n'ont pas une valeur unique, mais elles suivent une large distribution [140, 141]. Dans une vision mésoscopique, il serait donc cohérent d'admettre une large distribution de contraintes seuil locales, comme par exemple dans le modèle SGR [4]. À chaque amplitude de déformation imposée, une fraction des systèmes serait sollicitée au-dessus de leur seuil et se réarrangerait tandis que les autres systèmes resteraient élastiques. La fraction des systèmes qui se réarrangent augmenterait avec l'amplitude de déformation imposée. Une distribution constante des seuils conduirait ainsi à une décroissance linéaire de F_{inf} avec l'amplitude de la déformation imposée, en accord avec nos expériences. Notons que le seuil d'écoulement d'une zone donnée peut évoluer au fil des modifications de la structure dans le voisinage.

Il reste à discuter l'augmentation du temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire τ_F en fonction de l'amplitude de la déformation imposée que nous constatons expérimentalement. La figure 4.25 suggère en effet que dans la limite où l'amplitude des déformations imposées tend vers zéro, le temps de relaxation est plus rapide que pour des amplitudes plus grandes. Dans le premier cas, seul le temps caractéristique τ_{HL} intervient tandis qu'aux amplitudes plus grandes, le temps nécessaire pour une modification de la distribution des contraintes par les interactions élastiques contribue. Une corrélation entre le seuil d'écoulement et le paramètre τ_{HL} des systèmes serait une autre possibilité, mais dans ce cas, on s'attendrait à une relaxation fortement non exponentielle si l'émulsion relaxe sans déformation après un précisaillement : des systèmes avec différents temps caractéristiques y participeraient.

4.3.4 Conclusion et perspectives

Nous constatons que la modélisation de la dynamique d'une émulsion soulève beaucoup de questions qui restent encore ouvertes. Les modèles issus de celui de Hébraud et Lequeux rendent compte des profils d'écoulement stationnaire dans un canal, mais la dynamique des réarrangements lors d'une déformation oscillatoire révèle d'autres aspects du comportement qui appellent à revisiter les bases de la modélisation. Mis à part la di-

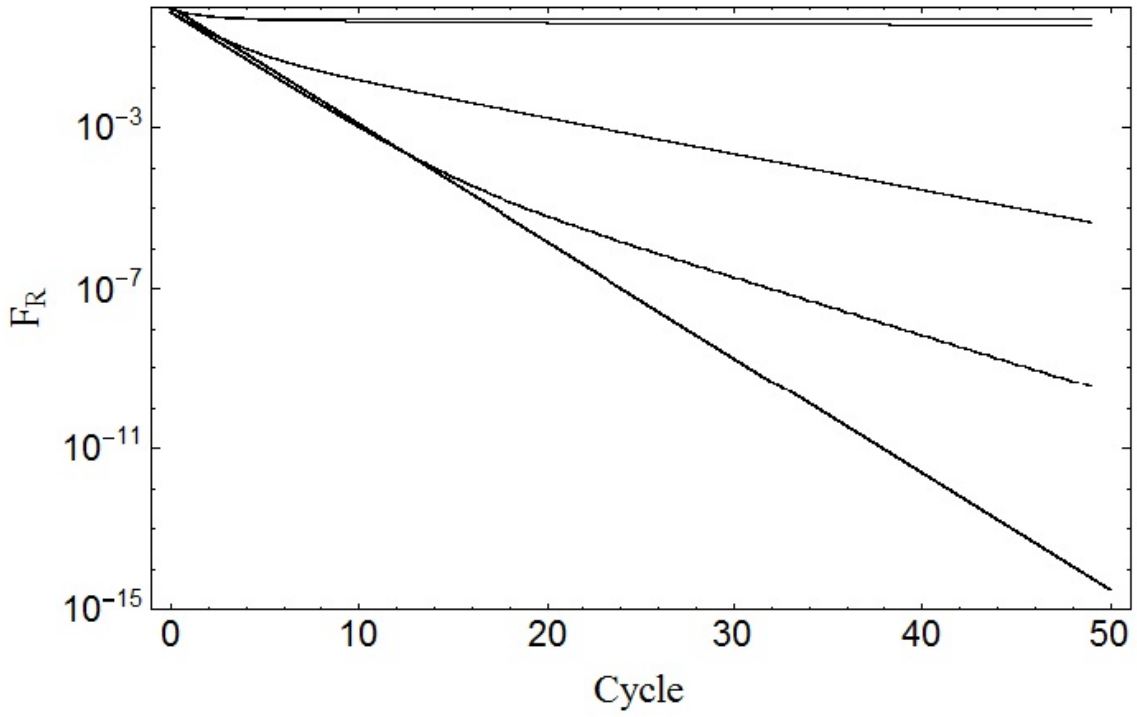

FIGURE 4.25 – La fraction des zones mésoscopiques dont la contrainte est supérieure au seuil est représentée en fonction du temps écoulé depuis la fin des précycles. La courbe la plus basse est obtenue sans déformation imposée, comme sur la figure 4.24. Pour les autres courbes, les amplitudes A_C des cycles sont, de bas en haut : 0, $0.4875\varepsilon_y$, $0.5\varepsilon_y$, $0.5125\varepsilon_y$, $0.625\varepsilon_y$ et ε_y. Ces simulations sont calculées pour $\tau_{HL} = 3T/2$. Pour $A_C > 0.5\varepsilon_y$, F_r ne tend plus vers une valeur non nulle.

versité des contraintes seuil que nous avons évoquée, la valeur de la contrainte suite à un réarrangement mériterait d'être reconsidérée. La relaxation pourrait bien conduire à une réduction partielle de la contrainte mésoscopique, avec une valeur finale qui suit une distribution.

Il est possible que le concept d'une modélisation mésoscopique ne soit pas pertinent pour décrire la dynamique d'une émulsion concentrée. Jusqu'à quelle échelle de longueur minimale la mécanique des milieux continus est une approche pertinente pour modéliser le comportement d'une émulsion. La contrainte seuil est bien définie dans une expérience macroscopique, mais quel sens peut-on lui donner si la zone ne comprend que quelques gouttes ? Le réarrangement d'une telle zone implique une déformation de son voisinage, et plus la zone est petite, plus l'importance du voisinage sera importante. Dans le même esprit, le confinement de nos échantillons par des parois devrait être pris en compte explicitement. Les zones réarrangées sont souvent d'un diamètre qui laisse penser qu'elles remplissent toute la hauteur de l'échantillon. Leurs interactions et les réarrangements sont certainement affectés par ce confinement. Des expériences où on ferait varier l'épaisseur initiale h_0 apporteraient des réponses à ces questions, mais cela dépasse le cadre de cette thèse.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Dans cette thèse, nous avons étudié expérimentalement la dynamique locale des réarrangements induits par une déformation macroscopique appliquée à une émulsion concentrée, monodisperse, répulsive. Nous avons élaboré un échantillon modèle, accordé en densités eau et huile pour rendre négligeables les effets de la gravité, avec des gouttes de 30 µm de diamètre pour que les fluctuations thermiques ne contribuent pas à la dynamique, avec une concentration en tensioactifs égale à la CMC, suffisante pour empêcher la coalescence des gouttes, et assez faible pour éviter l'attraction de déplétion entre les gouttes, et enfin avec une huile silicone dont l'infime solubilité dans l'eau empêche le mûrissement (au moins à l'échelle de temps de cette thèse). Nous avons mis au point ex nihilo un dispositif expérimental qui permet de sonder la dynamique locale imposée par une déformation uniaxiale dans la gamme 0 à 0.06. Celle-ci est réalisée en écrasant (ou étirant) de manière contrôlée (déplacement, vitesse) l'échantillon entre deux lames de verre contre lesquelles il peut glisser. Nous avons intégré à la cellule mécanique un pressostat qui impose la pression osmotique de confinement des gouttes dans l'émulsion dans la gamme de pression 30 Pa à 100 Pa. En outre, ce système endigue l'évaporation de la phase continue, ce qui nous a permis de réaliser des expériences sur des durées de l'ordre de la semaine. Ce dispositif est complété par un banc de mesure *in situ* qui comprend un montage de microscopie optique pour l'observation directe du mouvement des gouttes à la surface supérieure de l'échantillon ainsi qu'un montage de diffusion de la lumière cohérente transmise à travers l'échantillon qui permet de sonder dans le temps et dans l'espace la dynamique des réarrangements à l'échelle locale. Cette sonde est inspirée de la Diffusing Wave Spectroscopy souvent utilisée pour les milieux turbides. Ici, elle est mise en œuvre dans un régime de diffusion intermédiaire entre diffusion simple et diffusion multiple, pour lequel, étant donné le contraste des indices eau/huile et la taille des gouttes, l'épaisseur de l'échantillon est comparable au libre parcours moyen de transport de la lumière. Nous avons mesuré indépendamment la caractéristique angulaire de diffusion de nos systèmes et montré qu'elle a un pic vers l'avant. Ceci restreint le volume de diffusion et confère à la sonde une fine résolution spatiale des réarrangements, de l'ordre

de 100 gouttelettes, qui permet in fine d'établir des cartes de l'activité dynamique locale déterminée par la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffuse transmise.

Nous avons étudié les changements de structure induits au sein de l'émulsion, à une pression donnée, par une déformation périodique constituée de cycles répétés de créneaux de déformation de différentes amplitudes $\varepsilon < \varepsilon_y$, de façon à explorer le domaine de la réponse élastique linéaire et celui de la réponse plastique. Ces cycles sont appliqués juste après des précycles d'une amplitude supérieure au seuil d'écoulement plastique microscopique. L'agitation de la structure lors des précycles, et la relaxation qui suit, peuvent être comparées à une trempe brutale depuis l'état « liquide » vers l'état « solide ». Nous avons montré que notre technique optique fournit une sonde très sensible de la déformation locale : une déformation élastique égale à 0.002 suffit pour décorréler totalement l'intensité transmise avant et après la déformation. Nous avons mesuré quantitativement la relation entre la déformation imposée et la décorrélation de l'intensité lumineuse. Ce qui nous permet de distinguer, sur les cartes d'activité dynamique, un comportement élastique réversible à l'échelle de quelques gouttes, d'un événement plastique irréversible. Nous avons montré que la dynamique des réarrangements induits de cycles en cycles est intermittente et très hétérogène avec des zones actives localisées dans l'espace, d'une taille caractéristique typiquement comprise entre 5 et 30 diamètres de gouttes. On distingue autour des zones plastiques un halo de décorrélation qui est la trace du champ de déformation élastique induit par le changement de structure. En moyennant la fonction de corrélation sur l'ensemble du champ de vue, nous estimons la fraction volumique réarrangée entre deux cycles successifs. Nous avons mis en évidence que la dynamique atteint un régime stationnaire d'état « absorbant » dans lequel, statistiquement en moyenne, la fraction volumique réarrangée par cycle converge vers une valeur constante, et ce même pour des amplitudes inférieures au seuil d'écoulement. Ces résultats sont qualitativement cohérents avec les travaux précédents par microscopie et par DWS où deux populations de gouttes « mobiles » ou « supermobiles » ont été observées. En outre, ils montrent deux phénomènes : i) l'état absorbant est reproductible, indépendant de l'histoire rhéologique qui précède, à condition d'effacer préalablement la mémoire de l'échantillon par un nombre assez élevé de cycles de grandes amplitudes ; et ii) l'état absorbant dépend de l'amplitude de déformation : la fraction qui se réarrange de cycle en cycle ainsi que le temps caractéristique τ_F du régime transitoire vers l'état absorbant augmentent linéairement avec l'amplitude de déformation. Nous avons discuté ces résultats originaux dans le cadre du modèle « champ moyen » mésoscopique de Hébraud et Lequeux qui s'inspire des modèles de la relaxation des milieux vitreux [8]. À l'aide d'une résolution discrétisée de l'équation de ce modèle, nous avons calculé la probabilité de trouver une zone sous une contrainte donnée à un instant donné, après des

cycles de grande amplitude, et montré qu'un cisaillement de grande amplitude permet en effet d'effacer la « mémoire » rhéologique d'une émulsion. Par contre, l'état absorbant ne devrait apparaître que pour des amplitudes supérieures au seuil d'écoulement, ce qui est en désaccord qualitatif avec nos résultats expérimentaux. Ceci suggère que la description des zones mésoscopiques par un unique seuil d'écoulement est trop schématique et qu'une distribution de seuils pourrait être plus pertinente. De manière remarquable, le temps caractéristique du régime transitoire que nous calculons est en accord qualitatif avec nos résultats à condition d'identifier le temps caractéristique de la durée d'un événement plastique dans le modèle non pas à la durée d'un réarrangement individuel, tel que déterminé d'après l'évolution des cartes d'activité dynamique, mais au temps τ_F qui correspond plutôt à un réarrangement sur une zone mésoscopique.

Perspectives

Ces résultats ouvrent des perspectives qu'il serait intéressant de poursuivre. Les cartes d'activité dynamiques montrent qu'il est possible de distinguer la zone de déformation élastique autour du cœur d'un réarrangement. La résolution spatiale de notre technique optique devrait permettre de mesurer quantitativement le champ de déformation autour d'un réarrangement induit par la déformation dans l'objectif de le comparer à celui prédit par le modèle d'Eshelby, compte tenu des conditions aux limites de nos échantillons confinés entre deux plaques. On cherche à savoir si le champ lointain dans un milieu désordonné mou présente une décroissance en loi de puissance caractéristique du champ d'Eshelby. Dans ce cas, on s'attendrait à des fluctuations locales de la contrainte qui s'accumulent au cours du temps et peuvent ensuite déclencher de nouveaux réarrangements. Ce mécanisme est représenté approximativement dans le modèle mésoscopique « champ moyen » de Hébraud et Lequeux, ainsi que dans les modèles élastoplastiques de Bocquet *et al* [9], et il a été discuté d'une manière plus précise dans le contexte des liquides surfondus [142]. Il serait également intéressant d'analyser les corrélations spatio-temporelles entre les réarrangements dans le but de vérifier si le taux de réarrangements par unité de temps et de volume évolue selon une loi de diffusion, comme le supposent les modèles élastoplastiques. Cette information clarifierait le couplage mécanique entre les zones qui est l'un des éléments clés du modèle de Hébraud et Lequeux, comme des modèles élastoplastiques. Des expériences récentes sur des émulsions 2D « semi-diluées « (avec une fraction volumique de goutte inférieure à celle de la transition de blocage) ont montré que sous un forçage périodique d'amplitude assez faible, une telle émulsion s'auto-organise dans un régime stationnaire où quasiment toutes les gouttes subissent des déplacements réversibles de période en période, et qu'au-delà d'un seuil de forçage, quasiment toutes gouttes subissent des déplacements irréversibles [12]. L'état

correspondant à la réversibilité a été caractérisé comme hyperuniforme c'est-à-dire dans lequel les fluctuations spatiales de densité sont moindres comparées à l'état désordonné initial. Il a été attribué à l'association d'interactions hydrodynamiques réversibles et de répulsions à courte portée. La question est donc posée de savoir si un tel état hyperuniforme peut persister au-delà de la transition de blocage, dans un régime de fraction volumique où les interactions hydrodynamiques ne sont plus réversibles et où les interactions entre gouttes deviennent fortement non-locales [26].

Enfin, il serait intéressant d'explorer la dynamique des réarrangements dans le voisinage proche de la transition de blocage. Expérimentalement, cela nécessite de contrôler finement la pression du réservoir de phase continue pour imposer des pressions qui s'approchent progressivement de la valeur zéro. Contrôler une différence de niveau de liquide très faible entre le réservoir d'un côté et la surface de la membrane poreuse d'un autre côté, comme dans la conception de notre montage actuel, s'avère délicat. L'enjeu fondamental de telles mesures à pression de confinement tendant vers zéro est de déterminer si la taille des réarrangements divergent à la transition de blocage, comme beaucoup de simulations 2D le suggèrent [143]. Les simulations 2D, dans lesquelles les interactions entre particules sont décrites de manière simplifiée, mettent en évidence l'apparition de modes de relaxations collectifs très mous qui sollicitent des ensembles de particules dont la taille diverge [144]. Dans une émulsion avec des gouttes browniennes (donc bien plus petites que celles considérées dans cette thèse), ces modes devraient être excités simplement par l'agitation thermique, et pourraient alors être mis en évidence expérimentalement dans notre dispositif. Par ailleurs, Lin *et al* [145] ont réalisé des mesures, par microscopie, de la structure d'une émulsion et des simulations numériques. Sur cette base, ils prédisent une densité de modes de vibration compatible avec une structure marginale c'est-à-dire au seuil d'une instabilité élastique linéaire contrôlée par la pression et le nombre de coordination de l'empilement. Il serait intéressant d'élucider le lien entre ces travaux et les relaxations d'une émulsion réelle.

Toutefois, les mesures de l'échelle spatiale des réarrangements sont délicates, dans les expériences réelles comme dans les simulations numériques, car on est vite confronté à la taille maximale du système qui peut elle aussi fixer la taille des réarrangements. A contrario, on pourrait étudier l'impact de ce confinement sur la dynamique des réarrangements. L'étude de l'écoulement des émulsions confinées dans des canaux étroits a montré que le confinement modifie la loi d'écoulement de l'émulsion. La non-localité observée a été attribuée aux couplages entre réarrangements et modélisée dans le cadre du modèle élastoplastique de Bocquet *et al* [134]. Comprendre l'impact du confinement sur un réarrangement individuel induit par une déformation est un jalon pour identifier et déterminer les paramètres de couplage mécanique qui entrent dans de telles modélisations.

Bibliographie

[1] Johan Sjoblom. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. CRC Press, March 2001. Google-Books-ID : Q4wwWbQTivUC. 25, 59

[2] Sylvie Cohen-Addad and Reinhard Höhler. Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(6) :536–548, December 2014. 25, 125

[3] Sylvie Cohen-Addad, Reinhard Höhler, and Olivier Pitois. Flow in Foams and Flowing Foams. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45(1) :241–267, 2013. 25, 125

[4] Peter Sollich, François Lequeux, Pascal Hébraud, and Michael E. Cates. Rheology of Soft Glassy Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78(10) :2020–2023, March 1997. 26, 45, 158

[5] S. Maccarrone, G. Brambilla, O. Pravaz, A. Duri, M. Ciccotti, J.-M. Fromental, E. Pashkovski, A. Lips, D. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti. Ultra-long range correlations of the dynamics of jammed soft matter. *Soft Matter*, 6(21) :5514–5522, November 2010. 26

[6] Pierre Jop, Vincent Mansard, Pinaki Chaudhuri, Lydéric Bocquet, and Annie Colin. Microscale Rheology of a Soft Glassy Material Close to Yielding. *Phys. Rev. Lett.*, 108(14) :148301, April 2012. 26

[7] Marie Le Merrer, Sylvie Cohen-Addad, and Reinhard Höhler. Bubble Rearrangement Duration in Foams near the Jamming Point. *Phys. Rev. Lett.*, 108(18) :188301, May 2012. 26, 112

[8] P. Hebraud and F. Lequeux. A mode-coupling theory for the pasty rheology of soft glassy materials. *Physical Review Letters*, 81(14) :2934–2937, October 1998. arXiv : cond-mat/9805373. 26, 45, 132, 152, 162

[9] Lydéric Bocquet, Annie Colin, and Armand Ajdari. Kinetic Theory of Plastic Flow in Soft Glassy Materials. *Phys. Rev. Lett.*, 103(3) :036001, July 2009. 26, 133, 163

[10] P. Hébraud, F. Lequeux, J. P. Munch, and D. J. Pine. Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 78(24) :4657–4660, June 1997. 26, 44, 129, 130, 134, 150

[11] E. D. Knowlton, D. J. Pine, and L. Cipelletti. A microscopic view of the yielding transition in concentrated emulsions. *Soft Matter*, 10(36) :6931–6940, May 2014. arXiv : 1403.4433. 26, 44, 128, 129, 130, 151

[12] Joost H. Weijs, Raphaël Jeanneret, Rémi Dreyfus, and Denis Bartolo. Emergent hyperuniformity in periodically-driven emulsions. *Physical Review Letters*, 115(10), September 2015. arXiv : 1504.04638. 26, 163

[13] Laurent Corté, P. M. Chaikin, J. P. Gollub, and D. J. Pine. Random organization in periodically driven systems. *Nat Phys*, 4(5) :420–424, May 2008. 26, 128

[14] Séverine Costa. *Rhéologie multiéchelle des mousses liquides*. phdthesis, Université Paris-Est, October 2012. 31

[15] Vasili Baranau and Ulrich Tallarek. Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres. *Soft Matter*, (10) :3826–3841, 2014. 31

[16] Jérôme Bibette. *Emulsion science : basic principles : an overview*. Springer, 2002. Google-Books-ID : GapTAAAAMAAJ. 32

[17] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, Reinhard Höhler, Olivier Pitois, Florence Rouyer, and Arnaud Saint-Jalmes. *Les Mousses : structure et dynamique*. Belin, August 2010. 32, 35, 36, 43, 44, 99, 125, 127, 133

[18] S. Heitkam, W. Drenckhan, and J. Fröhlich. Packing Spheres Tightly : Influence of Mechanical Stability on Close-Packed Sphere Structures. *Phys. Rev. Lett.*, 108(14) :148302, April 2012. 32

[19] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz. Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2) :439–448, May 1996. 32, 41, 43, 59, 60, 69, 71, 73, 90, 125, 126, 127, 135, 140

[20] Frederick J. Almgren and Jean E. Taylor. The Geometry of Soap Films and Soap Bubbles. *Scientific American*, 235(1) :82–93, July 1976. 32

[21] Stéphane Arditty. *Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales*. phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, September 2004. 32

[22] H. M. Princen. Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. I. Theoretical considerations. *Langmuir*, 2(4) :519–524, July 1986. 33, 34

[23] T. G. Mason, Martin-D. Lacasse, Gary S. Grest, Dov Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz. Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions. *Phys. Rev. E*, 56(3) :3150–3166, September 1997. 34

[24] Reinhard Höhler, Yann Yip Cheung Sang, Elise Lorenceau, and Sylvie Cohen-Addad. Osmotic Pressure and Structures of Monodisperse Ordered Foam. *Langmuir*, 24(2) :418–425, January 2008. 34

[25] Martin-D. Lacasse, Gary S. Grest, Dov Levine, T. G. Mason, and D. A. Weitz. Model for the Elasticity of Compressed Emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 76(18) :3448–3451, April 1996. 34

[26] Reinhard Höhler and Sylvie Cohen-Addad. Many-body interactions in soft jammed materials. *Soft Matter*, 13(7) :1371–1383, February 2017. 34, 164

[27] H. M. Princen and A. D. Kiss. Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 2. Determination from the variation in volume fraction with height in an equilibrated column. *Langmuir*, 3(1) :36–41, January 1987. 34

[28] Armando Maestro, Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio, and Reinhard Höhler. Liquid dispersions under gravity : volume fraction profile and osmotic pressure. *Soft Matter*, 9(8) :2531–2540, January 2013. 35, 71

[29] Frederic Wintzenrieth. *Propagation du Son et Diffusion de la Lumière dans les mousses*. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, March 2015. 35

[30] Arthur W. Adamson and Alice Petry Gast. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1997. Google-Books-ID : rK4PAQAAMAAJ. 36

[31] Robert D. MacPherson and David J. Srolovitz. The von Neumann relation generalized to coarsening of three-dimensional microstructures. *Nature*, 446(7139) :1053–1055, April 2007. 36

[32] Antina Ghosh, Vijayakumar K. Chikkadi, Peter Schall, Jorge Kurchan, and Daniel Bonn. Density of States of Colloidal Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 104(24) :248305, June 2010. 37

[33] Antina Ghosh, Vijayakumar K. Chikkadi, Peter Schall, Jorge Kurchan, and Daniel Bonn. Erratum : Density of States of Colloidal Glasses [Phys. Rev. Lett. 104, 248305 (2010)]. *Phys. Rev. Lett.*, 105(14) :149903, October 2010. $:_2010$

[34] Nicolas Huang. *Rhéologie des pâtes granulaires*. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, September 2006. 38

[35] Anne-Laure Vayssade. *Flows of Herschel-Bulkley fluids in confined environments : applications to the cementing of oil wells*. PhD thesis, Paris 6, September 2015. 38, 40

[36] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. OUP USA, January 1999. Google-Books-ID : Vt9fw_pf1LUC. 39, 125

[37] Howard A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 56(3) :221–251, March 1995. 39

[38] Jyoti R. Seth, Clémentine Locatelli-Champagne, Fabrice Monti, Roger T. Bonnecaze, and Michel Cloitre. How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces ? 8(1) :140–148, December 2011. 39, 93

[39] H.M Princen. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : II. experimental study of the yield stress and wall effects for concentrated oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 105(1) :150–171, May 1985. 39, 93

[40] D. Germain and M. Le Merrer. Bubbles slipping along a crenelated wall. *EPL*, 115(6) :64005, September 2016. 39

[41] M. Reiner. The Deborah Number. *Physics Today*, 17 :62, 1964. 40

[42] Christopher W. Macosko. *Rheology : principles, measurements, and applications*. VCH, 1994. Google-Books-ID : XXspAQAAMAAJ. 40

[43] J. Mewis. Thixotropy - a general review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 6(1) :1–20, January 1979. 40

[44] Howard A Barnes. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1) :1–33, May 1997. 40

[45] Patrick Oswald. *Rhéophysique. Ou comment coule la matière : Ou comment coule la matière*. Belin, July 2015. Google-Books-ID : xBOWDgAAQBAJ. 40

[46] Andrea J. Liu and Sidney R. Nagel. The Jamming Transition and the Marginally Jammed Solid. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1(1) :347–369, 2010. 41

[47] Winslow H. Herschel and Ronald Bulkley. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4) :291–300, August 1926. 42

[48] Lydiane Bécu, Sébastien Manneville, and Annie Colin. Yielding and Flow in Adhesive and Nonadhesive Concentrated Emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 96(13) :138302, April 2006. 42

[49] Geoffrey Broughton and Lombard Squires. THE VISCOSITY OF OIL-WATER EMULSIONS, 1937. 43

[50] Klaus Kroy, Isabelle Capron, and Madeleine Djabourov. On the Viscosity of Emulsions, 1999. 43

[51] G. I. Taylor. The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 138(834) :41–48, October 1932. 43

[52] A. Saint-Jalmes and D. J. Durian. Vanishing elasticity for wet foams : Equivalence with emulsions and role of polydispersity. *Journal of Rheology*, 43(6) :1411–1422, October 1999. 44

[53] Dimitris Vlassopoulos and Michel Cloitre. Tunable rheology of dense soft deformable colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(6) :561–574, December 2014. 44

[54] M. L. Falk and J. S. Langer. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys. Rev. E*, 57(6) :7192–7205, June 1998. 44, 45

[55] F. Varnik, L. Bocquet, J.-L. Barrat, and L. Berthier. Shear Localization in a Model Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 90(9) :095702, March 2003. 44

[56] D. J. Durian. Bubble-scale model of foam mechanics :mMelting, nonlinear behavior, and avalanches. *Phys. Rev. E*, 55(2) :1739–1751, February 1997. 44, 126

[57] Vincent Mansard, Annie Colin, Pinaki Chaudhuri, and Lydéric Bocquet. A molecular dynamics study of non-local effects in the flow of soft jammed particles. *Soft Matter*, 9(31) :7489, 2013. 44, 45

[58] Jyoti R. Seth, Lavanya Mohan, Clémentine Locatelli-Champagne, Michel Cloitre, and Roger T. Bonnecaze. A micromechanical model to predict the flow of soft particle glasses. *Nat Mater*, 10(11) :838–843, November 2011. 44, 126

[59] Lavanya Mohan, Charlotte Pellet, Michel Cloitre, and Roger Bonnecaze. Local mobility and microstructure in periodically sheared soft particle glasses and their connection to macroscopic rheology. *Journal of Rheology*, 57(3) :1023–1046, April 2013. 45

[60] Lavanya Mohan, Roger T. Bonnecaze, and Michel Cloitre. Microscopic Origin of Internal Stresses in Jammed Soft Particle Suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 111(26) :268301, December 2013. 45

[61] Vincent Mansard and Annie Colin. Local and non local rheology of concentrated particles. *Soft Matter*, 8(15) :4025–4043, March 2012. 45

[62] Guillemette Picard, Armand Ajdari, Francois Lequeux, and Lyderic Bocquet. Elastic consequences of a single plastic event : a step towards the microscopic modeling of the flow of yield stress fluids. *The European Physical Journal E*, 15(4) :371–381, December 2004. arXiv : cond-mat/0403647. 45

[63] Guillemette Picard, Armand Ajdari, François Lequeux, and Lydéric Bocquet. Slow flows of yield stress fluids : Complex spatiotemporal behavior within a simple elastoplastic model. *Phys. Rev. E*, 71(1) :010501, January 2005. 45

[64] George M. Hale and Marvin R. Querry. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-m Wavelength Region. *Appl. Opt., AO*, 12(3) :555–563, March 1973. 45

[65] A. Lee Smith. *The Analytical chemistry of silicones*. Wiley, New York, 1991. OCLC : 610147819. 45

[66] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley edition, 1998. 46

[67] Hendrik Christoffel Hulst and H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Courier Corporation, 1957. Google-Books-ID : PlHfPMVAFRcC. 46

[68] Akira Ishimaru. *Wave Propagation and Scattering in Random Media : Single Scattering and transport Theory*. Academic Press, 1978. 47

[69] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960. Google-Books-ID : zPVQAAAAMAAJ. 47

[70] Rémi Carminati. Optique des Milieux Complexes. 2011. 47, 50, 53

[71] J. W. Goodman. Some fundamental properties of speckle. *J. Opt. Soc. Am., JOSA*, 66(11) :1145–1150, November 1976. 49, 53

[72] Joseph W. Goodman. *Speckle Phenomena in Optics : Theory and Applications*. Roberts and Company Publishers, 2007. Google-Books-ID : TynXEcS0DncC. 49

[73] Joseph W. Goodman. *Statistical Optics*. Wiley, February 1985. Google-Books-ID : 2VTwAAAAMAAJ. 49

[74] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic Light Scattering : With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Corporation, 2000. Google-Books-ID : vBB54ABhmuEC. 50

[75] K. Schatzel, M. Drewel, and J. Ahrens. Suppression of multiple scattering in photon correlation spectroscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2(S) :SA393, 1990. 51

[76] Claus Urban and Peter Schurtenberger. Characterization of Turbid Colloidal Suspensions Using Light Scattering Techniques Combined with Cross-Correlation Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 207(1) :150–158, November 1998. 51

[77] P. N. Pusey. Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(3) :177–185, June 1999. 51

[78] Ian D. Block and Frank Scheffold. Modulated 3d cross-correlation light scattering : Improving turbid sample characterization. *Review of Scientific Instruments*, 81(12) :123107, December 2010. 51

[79] Reinhard Höhler, Sylvie Cohen-Addad, and Douglas J. Durian. Multiple light scattering as a probe of foams and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(3) :242–252, June 2014. 51, 82, 136

[80] Pine Weitz. Diffusing Wave Spectroscopy. Dynamic Light Scattering, W. Brown, ed. Clarendon Oxford, 1993. 51

[81] Ping Sheng. *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena*. Elsevier, April 1995. Google-Books-ID : cJeoD8_l5NYC. 51

[82] Sébastien Marze, Maëla Choimet, and Loïc Foucat. In vitro digestion of emulsions : diffusion and particle size distribution using diffusing wave spectroscopy and diffusion using nuclear magnetic resonance. *Soft Matter*, 8(42) :10994–11004, October 2012. 51

[83] Milena Corredig and Marcela Alexander. Food emulsions studied by DWS : recent advances. *Trends in Food Science & Technology*, 19(2) :67–75, February 2008. 52

[84] Yacine Hemar and David S. Horne. A diffusing wave spectroscopy study of the kinetics of Ostwald ripening in protein-stabilised oil/water emulsions. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 12(3) :239–246, January 1999. 52

[85] Jérôme Crassous and Arnaud Saint-Jalmes. Probing the dynamics of particles in an aging dispersion using diffusing wave spectroscopy. *Soft Matter*, 8(29) :7683–7689, July 2012. 52

[86] Frédéric Wintzenrieth, Sylvie Cohen-Addad, Marie Le Merrer, and Reinhard Höhler. Laser-speckle-visibility acoustic spectroscopy in soft turbid media. *Phys. Rev. E*, 89(1) :012308, January 2014. 52, 105, 136, 149

[87] X.-L. Wu, D. J. Pine, P. M. Chaikin, J. S. Huang, and D. A. Weitz. Diffusing-wave spectroscopy in a shear flow. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, 7(1) :15–20, January 1990. 52

[88] D. Bicout, E. Akkermans, and R. Maynard. Dynamical correlations for multiple light scattering in laminar flow. *J. Phys. I France*, 1(4) :471–491, April 1991. 52

[89] M. Erpelding, R. M. Guillermic, B. Dollet, A. Saint-Jalmes, and J. Crassous. Investigating acoustic-induced deformations in a foam using multiple light scattering. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 82(2 Pt 1) :021409, August 2010. 52

[90] Marie Le Merrer, Sylvie Cohen-Addad, and Reinhard Höhler. Duration of bubble rearrangements in a coarsening foam probed by time-resolved diffusing-wave spectroscopy : Impact of interfacial rigidity. *Phys. Rev. E*, 88(2) :022303, August 2013. 52, 112, 113, 150

[91] Eugene Hecht. *Optics*. Pearson Education, September 2016. Google-Books-ID : 32QXDQAAQBAJ. 52

[92] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. CUP Archive, February 2000. Google-Books-ID : oV80AAAAIAAJ. 53

[93] Dubois Arnaud. Fourier Optics. 2014. 54, 55

[94] Joseph W. Goodman. *Introduction to Fourier optics*. 1995. 54

[95] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, March 2007. Google-Books-ID : Ve8eAQAAIAAJ. 55

[96] Zenaida Briceño-Ahumada, Wiebke Drenckhan, and Dominique Langevin. Coalescence In Draining Foams Made of Very Small Bubbles. *Phys. Rev. Lett.*, 116(12) :128302, March 2016. 59

[97] J. Bibette, F. Leal Calderon, and P. Poulin. Emulsions : basic principles. *Rep. Prog. Phys.*, 62(6) :969, 1999. :$_1$999

[98] Fernando Leal-Calderon, Véronique Schmitt, and Jerôme Bibette. *Emulsion Science : Basic Principles*. Springer Science & Business Media, August 2007. 59

[99] O. Sonneville-Aubrun, V. Bergeron, T. Gulik-Krzywicki, Bo Jönsson, H. Wennerström, P. Lindner, and B. Cabane. Surfactant Films in Biliquid Foams. *Langmuir*, 16(4) :1566–1579, February 2000. 60

[100] T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki. Membrane Emulsification by Microporous Glass. *Key Engineering Materials*, 61-62 :513–516, 1992. 61

[101] SPG Technology Co. Ltd. Internal Pressure Micro Kit, Model MN-20, Instruction Manual, 2014. 63, 65

[102] SPG Technology Co. Ltd. Compagny and Product Device, 2014. 62

[103] Liang-Yin Chu, Rui Xie, Jia-Hua Zhu, Wen-Mei Chen, Takeo Yamaguchi, and Shinichi Nakao. Study of SPG membrane emulsification processes for the preparation of monodisperse core–shell microcapsules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265(1) :187–196, September 2003. 62

[104] Simon M. Joscelyne and Gun Trägårdh. Membrane emulsification — a literature review. *Journal of Membrane Science*, 169(1) :107–117, April 2000. 64

[105] R. A. Williams, S. J. Peng, D. A. Wheeler, N. C. Morley, D. Taylor, M. Whalley, and D. W. Houldsworth. Controlled Production of Emulsions Using a Crossflow Membrane. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(8) :902–910, November 1998. 64

[106] Etienne Guyon, Jean Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2001. 67

[107] Yuh-Fun Maa and Chung Hsu. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38(2–3) :219–228, February 1996. 68

[108] Hervé Tabuteau, Philippe Coussot, and John R. de Bruyn. Drag force on a sphere in steady motion through a yield-stress fluid. *Journal of Rheology (1978-present)*, 51(1) :125–137, January 2007. 69

[109] A. N. Beris, J. A. Tsamopoulos, R. C. Armstrong, and R. A. Brown. Creeping motion of a sphere through a Bingham plastic. *Journal of Fluid Mechanics*, 158 :219–244, September 1985. 69

[110] J. H. Xu, S. W. Li, J. Tan, Y. J. Wang, and G. S. Luo. Controllable Preparation of Monodisperse O/W and W/O Emulsions in the Same Microfluidic Device. *Langmuir*, 22(19) :7943–7946, September 2006. 70

[111] Robert S. Farr and Robert D. Groot. Close packing density of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 131(24) :244104, December 2009. arXiv : 0912.0852. 71

[112] P.-A. Lemieux, M. U. Vera, and D. J. Durian. Diffusing-light spectroscopies beyond the diffusion limit : The role of ballistic transport and anisotropic scattering. *Phys. Rev. E*, 57(4) :4498–4515, April 1998. 75, 79

[113] D. J. Durian. Influence of boundary reflection and refraction on diffusive photon transport. *Phys. Rev. E*, 50(2) :857–866, August 1994. 75, 80

[114] Hussein Hoballah. *Disproportionnement structure et rhéologie d'une mousse aqueuse*. PhD thesis, Université de Marne-la-Vallée, January 1998. 75

[115] M. U. Vera and D. J. Durian. Angular distribution of diffusely transmitted light. *Phys. Rev. E*, 53(4) :3215–3224, April 1996. 79, 80

[116] Emilie Forel, Emmanuelle Rio, Maxime Schneider, Sebastien Beguin, Denis Weaire, Stefan Hutzler, and Wiebke Drenckhan. The surface tells it all : relationship between volume and surface fraction of liquid dispersions. 12(38) :8025–8029, September 2016. 79

[117] J. Crassous. Diffusive Wave Spectroscopy of a random close packing of spheres. *Eur. Phys. J. E*, 23(2) :145–152, June 2007. 81

[118] Vanel. Ressort Compression, 2012. 89

[119] L. Bureau, T. Baumberger, and C. Caroli. Rheological aging and rejuvenation in solid friction contacts. *Eur. Phys. J. E*, 8(3) :331–337, June 2002. 93

[120] Qingzong Tseng. *Etude d'architecture multicellulaire avec le microenvironnement contrôlé*. phdthesis, Université Grenoble Alpes, July 2011. 94

[121] Qingzong Tseng, Eve Duchemin-Pelletier, Alexandre Deshiere, Martial Balland, Hervé Guillou, Odile Filhol, and Manuel Théry. Spatial organization of the extracellular matrix regulates cell–cell junction positioning. *PNAS*, 109(5) :1506–1511, January 2012. 94

[122] I. H. Malitson. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†. *J. Opt. Soc. Am., JOSA*, 55(10) :1205–1209, October 1965. 97

[123] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, and O. Pitois. Permeability of aqueous foams. *Eur. Phys. J. E*, 28(3) :293–304, March 2009. 99, 150

[124] Axelle Amon, Alesya Mikhailovskaya, and Jérôme Crassous. Spatially resolved measurements of micro-deformations in granular materials using diffusing wave spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 88(5) :051804, May 2017. 105

[125] Roy Frieden. *Probability, Statistical Optics, and Data Testing - A Problem*. Springer, 1983. 108

[126] David A. Sessoms, Hugo Bissig, Agnès Duri, Luca Cipelletti, and Véronique Trappe. Unexpected spatial distribution of bubble rearrangements in coarsening foams. *Soft Matter*, 6(13) :3030–3037, June 2010. 113

[127] A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti. Resolving Long-Range Spatial Correlations in Jammed Colloidal Systems Using Photon Correlation Imaging. *Phys. Rev. Lett.*, 102(8) :085702, February 2009. 113

[128] John D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, September 1980. Google-Books-ID : 9dqQY3Ujsx4C. 125

[129] Florence Rouyer, Sylvie Cohen-Addad, Michèle Vignes-Adler, and Reinhard Höhler. Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 67(2 Pt 1) :021405, February 2003. 126

[130] Andrew M. Kraynik, Douglas A. Reinelt, and Frank van Swol. Structure of Random Foam. *Phys. Rev. Lett.*, 93(20) :208301, November 2004. 126, 127

[131] Vincent Labiausse, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. Shear induced normal stress differences in aqueous foams. *Journal of Rheology*, 51(3) :479–492, May 2007. 126

[132] M. van Hecke. Jamming of soft particles : geometry, mechanics, scaling and isostaticity. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22(3) :033101, 2010. 127

[133] Reinhard Höhler, Sylvie Cohen-Addad, and Hussein Hoballah. Periodic Nonlinear Bubble Motion in Aqueous Foam under Oscillating Shear Strain. *Phys. Rev. Lett.*, 79(6) :1154–1157, August 1997. 129

[134] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200) :84–87, July 2008. 130, 131, 132, 164

[135] Samuel Glasstone, Keith James Laidler, and Henry Eyring. *The theory of rate processes : the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. McGraw-Hill Book Company, inc., 1941. 132

[136] J. D. Eshelby. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 241(1226) :376–396, August 1957. 133, 142

[137] G. Ovarlez, Q. Barral, and P. Coussot. Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials. *Nat Mater*, 9(2) :115–119, February 2010. 135

[138] Jean Salençon. *Mécanique des milieux continus : Concepts généraux*. Editions Ecole Polytechnique, 2005. Google-Books-ID : 6uN7keUWBWQC. 135

[139] Ralph Beebe Blackman and John Wilder Tukey. *The Measurement of Power Spectra : From the Point of View of Communications Engineering*. Literary Licensing, LLC, July 2012. Google-Books-ID : YEZlMQEACAAJ. 142

[140] Patrick Charbonneau, Jorge Kurchan, Giorgio Parisi, Pierfrancesco Urbani, and Francesco Zamponi. Fractal free energy landscapes in structural glasses. *Nature Communications*, 5 :3725, April 2014. 151, 152, 158

[141] Alexandre Nicolas, Joerg Rottler, and Jean-Louis Barrat. Spatiotemporal correlations between plastic events in the shear flow of athermal amorphous solids. *arXiv :1403.0421 [cond-mat]*, March 2014. arXiv : 1403.0421. 158

[142] Anaël Lemaître. Tensorial analysis of Eshelby stresses in 3d supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 143(16) :164515, October 2015. 163

[143] Ludovic Berthier, Giulio Biroli, Jean-Philippe Bouchaud, Luca Cipelletti, and Wim van Saarloos. *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media*. OUP Oxford, July 2011. Google-Books-ID : KWOS_qvgOFsC. 164

[144] Brian P. Tighe. Relaxations and Rheology near Jamming. *Phys. Rev. Lett.*, 107(15) :158303, October 2011. 164

[145] Jie Lin, Ivane Jorjadze, Lea-Laetitia Pontani, Matthieu Wyart, and Jasna Brujic. Evidence for Marginal Stability in Emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 117(20) :208001, November 2016. 164