Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux

Mathieu Destribats

▶ **To cite this version:**

Mathieu Destribats. Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00593686

HAL Id: tel-00593686

https://theses.hal.science/tel-00593686

Submitted on 17 May 2011

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.

N° d'ordre : 4151

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

MATHIEU DESTRIBATS

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux

---

Date de soutenance : 21 Décembre 2010

Après avis de : Mme. Dominique Langevin Rapporteur

M. Bernard Cabane Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Bernard Cabane - Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Mme.	Dominique Langevin - Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Fernando Leal-Calderon - Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M.	Pascal Panizza - Professeur, Université Rennes 1	Examinateur
M.	Philippe Richetti - Directeur de recherche, CNRS	Examinateur
Mme.	Véronique Schmitt - Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Mme.	Valérie Héroguez - Directeur de recherche, CNRS	Membre invité
Mme.	Valérie Ravaine - Maître de conférences, Institut Polytechnique de Bordeaux	Membre invité

- 2010 -

Sommaire

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE I : CONCEPTS GENERAUX **7**

1. PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES 9

   1.1. La tension interfaciale γ_{int} 9
   1.2. Film liquide et pression de disjonction 10
   1.3. Adsorption de tensioactifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation 12
   1.4. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif 12
   1.5. Notion de courbure spontanée 13
   1.6. Elasticité de courbure des monocouches 14
   1.7. Règle empirique de formulation ; relation avec la courbure spontanée du tensioactif 16

2. ADSORPTION DES PARTICULES SOLIDES 17

   2.1. Notion d'angle de contact 18
   2.2. Energie d'ancrage 18

3. INTERACTIONS ENTRE PARTICULES ET STRUCTURE AUX INTERFACES 21

   3.1. Interactions entre particules en solution 22
      3.1.1. Forces de van der Waals 22
      3.1.2. Stabilisation électrostatique et théorie DLVO 22
      3.1.3. Stabilisation stérique 24
   3.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide 25
      3.2.1. Interactions dipôle-dipôle 25
      3.2.2. Interactions capillaires 26
   3.3. Structure des interfaces et des films 27
      3.3.1. Interfaces simples 28
      3.3.2. Films modèles 30
      3.3.3. Organisation des particules aux interfaces d'émulsions 34

4. PROPRIETES MECANIQUES DES INTERFACES 36

   4.1. Interactions entre particules en solution 36
   4.2. Influence des interactions entre espèces adsorbées sur les propriétés viscoélastiques des interfaces 39
   4.3. Propriétés viscoélastiques des interfaces recouvertes par des particules 41

5. LES EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES – ETAT DE L'ART 44

   5.1. Règles empiriques de formulation 44
   5.2. Mesures expérimentales de l'angle de contact 45

5.3. Instabilité des émulsions de Pickering 48
5.3.1. Le mûrissement d'Ostwald 48
5.3.2. La coalescence limitée 49
5.4. Matériaux / Emulsions stimulables 53
5.4.1. Emulsions stabilisées par des particules biologiques 54
5.4.2. Colloïdosomes 55
5.4.3. Bijels 55
5.4.4. polyHIPEs 56
5.4.5. Gouttes sèches 57
5.4.6. Emulsions stimulables 58

6. QUESTIONS ABORDEES DANS CETTE THESE ET OBJECTIFS 59

7. MATERIELS ET METHODES 60
7.1. Les particules colloïdales 60
7.2. Fabrication des émulsions 61
7.3. Techniques d'observation et de caractérisation 62

CHAPITRE II : EMULSIONS SENSIBLES AU pH 77

1. INTRODUCTION 79

2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PARTICULES MODELES 80

2.1 Les particules de silices fonctionnalisées 80

2.1.1. Procédé sol-gel 80
2.1.2. Silice colloïdale 81
2.1.3. Caractérisation des particules 82
2.1.4. Fonctionnalisation 82
2.2. Les particules polymères organiques 83
2.2.1. Généralités sur la polymérisation de particules colloïdales 83
2.2.2. Polymérisation par précipitation du cœur hydrophobe 85
2.2.3. Obtention de l'écorce hydrophile 85
2.2.4. Caractérisation des latex synthétisés 86
2.2.4.1. Microscopie optique / diffusion statique de la lumière 86
2.2.4.2. Analyses thermogravimétriques 87

3. EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES DE SILICE 89

3.1. Dispersion des particules 89
3.2. Préparation des émulsions 91
3.3. Influence du pH 91
3.4. Les différents types de couverture et coalescence limitée 93
3.5. Les propriétés dans les différentes zones 95
3.5.1. Cycles en sel et en pH 95
3.5.2. Résistance des gouttes à la compression (concentration) 97

4. EMULSIONS STABILISEES PAR LES PARTICULES POLYMERIQUES 99

4.1. Dispersion des particules 100
4.2. Préparation des émulsions 100
4.3. Influence du pH 100
4.4. Les différents types de couverture et coalescence limitée 102
4.5. Les propriétés dans les différentes zones 103
4.5.1. Cycles en sel et en pH 103
4.5.2. Effet du sel 104
4.5.3. Etat de dispersion dans le régime fortement couvert 105
4.5.4. Résistance à la compression 106
4.6. Diagramme de comportement 107
4.7. Mesure des angles de contact 112
4.7.1. Adaptation de la technique de piégeage par gélification 112
4.7.2. Validation de la méthode 115
4.7.3. Exemple d'effet du pH sur l'adsorption des particules 116
4.7.4. Influence de l'écorce pour les particules non chargées 117
4.7.5. Influence du pH sur l'ancrage de particules faiblement hydrophiles 118
4.7.6. Bilan 120

5. DISCUSSION : ORIGINE DU MECANISME DE STABILISATION DANS LE REGIME FAIBLEMENT COUVERT 121

6. GENERALISATION AVEC D'AUTRES TYPES DE PARTICULES 128

6.1. Particules de latex fonctionnalisées avec des amines 128
6.2. Cubes de neighborite 130

7. CONCLUSION/PERSPECTIVES 132

CHAPITRE III : EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES DEFORMABLES THERMOSENSIBLES 135

1 INTRODUCTION 137

2 ETAT DE L'ART 138

2.1. Synthèse des microgels 138
2.2. Structure des microgels 140
2.3. Polymères linéaires en solution 141
2.4. Gonflement des microgels 142
2.5. Interaction entre microgels de poly(NIPAM) en dispersion 145
2.6. Emulsions stabilisées par des microgels 145

3 SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MICROGELS 150

3.1. Synthèse des microgels 150
3.2. Purification 151
3.3. Mesure de la distribution en taille des microgels 152
3.4. Estimation de la concentration en microgels de la dispersion 154

4 EMULSIONS DIRECTES ET MICROGELS DE GRANDE TAILLE 154

4.1. Adsorption des microgels à l'interface 155
4.2. Organisation des microgels à l'interface 158
4.2.1. Coalescence Limitée 158
4.2.2. Morphologie des microgels à l'interface eau/huile 162
4.2.3. Influence du taux de réticulation sur l'organisation/ la déformation des microgels aux interfaces 166
4.2.4. Généralisation à des microgels sensibles au pH et à la température 168
4.3. Discussion/Bilan 169

5. ETUDE DE L'ORIGINE DE LA FLOCULATION DES EMULSIONS DIRECTES 172

5.1. Influence du taux de réticulation des microgels 173
5.2. Observation des zones de contact 177
5.3. Structure des zones de contact 179
5.4. Discussion/Bilan 185

6. ORIGINE DE LA DESTABILISATION DES EMULSIONS DIRECTES 187

7. CONTROLE DE L'ORGANISATION DES MICROGELS AUX INTERFACES ET DE LA FLOCULATION DES EMULSIONS 193

7.1. Influence de la température d'émulsification 193
7.2. Influence de l'énergie d'agitation 198
7.3. Bilan 201

8. EMULSIONS DIRECTES ET MICROGELS DE PETITE TAILLE 202

9. BILAN GENERAL SUR LES EMULSIONS DIRECTES STABILISEES PAR DES MICROGELS 209

10. STABILISATION D'EMULSIONS INVERSES 210

10.1. Caractérisation générale et coalescence limitée 211
10.2. Influence du taux de réticulation 215
10.3. Observation en cryo-MEB 216
10.4. Recherche de l'origine de l'interaction entre microgels à proximité d'une interface eau-octanol 219
10.5. Influence de la température 222
10.6. Influence de la longueur de l'alcool 224
10.7. Influence de la nature chimique de l'huile 226
10.8. Mélanges d'huiles 229

11. CONCLUSION 230

CHAPITRE IV : CAPSULES À LIBÉRATION THERMO-STIMULÉE 235

1. INTRODUCTION 237

2. ETAT DE L'ART 238

2.1. Pourquoi encapsuler ? 240
2.2. Les mécanismes de libération 241
2.3. L'encapsulation, la microencapsulation 242
2.4. Les types de microparticules 242
2.5. Les procédés de fabrication de microparticules 243

3. PRINCIPE DE SYNTHESE DE CAPSULES 247

3.1. Fonctionnalisation des particules 248
3.2. Procédé d'émulsification 249
3.3. Minéralisation de la coque de silice 249

4. SYNTHESE DES MATERIAUX ET CARACTERISATION 251

4.1. Synthèse de capsules eicosane@SiO_2 251
4.2. Influence de la nature de l'huile cristallisable 255
4.3. Influence de la concentration en catalyseur 257
4.4. Influence de la concentration en monomère sur la morphologie des matériaux 258

5. RUPTURE THERMO-STIMULEE ET MECANISMES DE LIBERATION 260

6. SIMULATION DE L'ENCAPSULATION D'UN PRINCIPE ACTIF 268

7. GENERALISATION DU PROCEDE 269

7.1. Capsules de cœur huileux liquide 269
7.2. Capsules de cœur aqueux 270

8. CONCLUSION/PERSPECTIVES 272

CONCLUSION 277

Introduction

Les émulsions sont des mélanges métastables de deux liquides non miscibles, d'aspect macroscopiquement homogène. Elles résultent de la dispersion sous forme de gouttes sphériques, de diamètre variant de 0,1 à quelques dizaines de micromètres, de l'un des liquides (appelé phase dispersée) dans le second (appelé phase continue). Les émulsions offrent de réels avantages technologiques : elles permettent par exemple de mélanger des espèces insolubles pour réaliser des associations de goûts (alimentaire), de transporter des substances organiques dans des solvants non nocifs (bâtiment), de faciliter l'écoulement de substances intrinsèquement très visqueuses (génie pétrolier et travaux publics) ou de donner à un produit une texture originale (cosmétique). En conséquence, de nombreux produits industriels ou d'usage courant sont des émulsions, comme le beurre, la mayonnaise, les sauces, les crèmes et les laits pour la peau, les revêtements routiers ou les peintures.

Les émulsions sont de différents types selon la nature des phases dispersée et continue : elles sont dites « directes » et notées huile-dans-eau lorsque la phase dispersée est l'huile et elles sont appelées « inverses » et notées eau-dans-huile dans le cas contraire. Le système ainsi créé ne correspond pas à l'état thermodynamiquement stable qui consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides. Cependant, les émulsions peuvent être stabilisées cinétiquement par des molécules amphiphiles telles que les tensioactifs ou les polymères adsorbées à l'interface entre les deux phases non miscibles.

Dans de nombreux cas, l'utilisation des émulsions requiert des propriétés antagonistes : elles doivent être à la fois stables sur de grandes échelles de temps pour permettre de les conserver et elles doivent se détruire rapidement à l'utilisation. Dans la plupart des applications, la déstabilisation est davantage subie que maîtrisée : c'est le cas par exemple lors de l'épandage d'une émulsion de bitume pour laquelle la rupture résulte de l'évaporation de l'eau et de l'interaction de l'émulsion avec un substrat. Avec la même émulsion, selon les conditions climatiques et la nature du sol, les cinétiques de destruction peuvent varier de façon considérable, de sorte que les caractéristiques finales du revêtement routier peuvent être modifiées. Les émulsions utilisées dans le domaine cosmétique sont généralement détruites par l'application d'un cisaillement local variable d'un consommateur à l'autre. Pour améliorer la maîtrise des émulsions, le formulateur est à la recherche de leviers reproductibles appelés stimuli pour faire transiter les émulsions d'un état stable vers la déstabilisation. Il existe quelques cas où cela est possible en utilisant des stabilisants de faible masse molaire. On peut citer les émulsions stabilisées par des tensioactifs non ioniques dont la tête polaire est constituée de motifs « oxyéthylène ». Ces groupements présentent la

particularité de se déshydrater lors d'une élévation de température, modifiant l'équilibre entre la tête polaire hydrophile et la chaîne aliphatique lipophile du tensioactif. Pour chaque tensioactif, il existe alors une température appelée température d'inversion de phase (PIT) au-dessus de laquelle le tensioactif est majoritairement lipophile et en dessous de laquelle il est préférentiellement hydrophile[1]. Pour une température voisine de la PIT, le tensioactif est dit « équilibré » et ne permet pas de stabiliser des émulsions. Ainsi, une émulsion formulée avec ce type de tensioactif peut être détruite en ajustant la température au voisinage de la PIT. Un second exemple est donné par les émulsions stabilisées par un polymère amphiphile sur lequel un chromophore azobenzène est greffé de façon aléatoire[2-6]. En conformation *trans*-, l'azobenzène est apolaire alors qu'il est polaire en conformation *cis*-. La transition *trans-cis* est induite par une irradiation dans l'ultra-violet tandis que l'isomérisation *cis-trans* a lieu soit par relaxation dans l'obscurité soit par irradiation dans le visible. Le changement d'isomère modifie l'hydrophilie du polymère de sorte que, selon les conditions d'éclairage, les trois états : émulsion directe, émulsion inverse et séparation des phases sont accessibles. Hormis les travaux cités, il existe peu d'exemples démontrant la possibilité de concilier une grande stabilité cinétique et une déstabilisation « à la demande ».

Il y a plus d'un siècle, Ramsden et Pickering[7,8] ont démontré l'aptitude de particules colloïdales à stabiliser durablement des émulsions. Grâce à la microscopie optique, Pickering observe l'adsorption des particules et relève le caractère rigide des interfaces. Cette étude pionnière est à l'origine de la terminologie actuellement utilisée pour désigner ces matériaux : les émulsions de Pickering. Depuis une quinzaine d'années, sous l'impulsion de plusieurs équipes, ces systèmes ont connu un regain d'intérêt, d'autant plus marqué que l'amélioration des procédés de synthèse et de fonctionnalisation permet aujourd'hui de produire des particules dont la nature, la forme, la taille et la mouillabilité sont extrêmement variées. Des travaux récents[9,10] ont montré que les émulsions stabilisées par des particules présentaient une grande sensibilité à des stimuli, de sorte que ces systèmes sont très prometteurs pour relever les défis de la formulation. Les travaux publiés jusqu'à présent portent généralement sur des types de particules bien définis, ce qui n'a pas permis de dégager des règles de comportement générales, hormis l'étude de Binks et Lumsdon[11] menée sur des particules dont la mouillabilité est variée de façon continue grâce à des groupements silanols de surface. Cette étude a permis de confirmer une règle empirique reliant le type d'émulsion à la mouillabilité préférentielle des particules connue sous le nom de « règle de Finkle ». Cependant, malgré la grande modularité offerte par les particules colloïdales,

aucune étude systématique (variation continue de la chimie de surface) dédiée à la déstabilisation « à la demande » n'a été menée.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'établir des concepts généraux régissant la déstabilisation stimulée des émulsions formulées en présence de particules colloïdales. Notre stratégie allie la nano-ingénierie colloïdale pour la synthèse de particules modulables à la science des émulsions. Nous avons ainsi fait varier de façon continue les propriétés des particules en termes de mouillabilité, charge et déformabilité. La grande diversité des systèmes étudiés permet d'établir une cartographie des comportements et d'en déduire les paramètres clefs qui contrôlent les propriétés des émulsions (stabilité, type d'émulsion, état de dispersion...).

Ce mémoire est divisé en quatre parties.

Le **chapitre 1** décrit les notions de physico-chimie des interfaces qui seront utiles dans la suite de l'exposé. Sont développées en particulier les questions relatives à l'adsorption des particules aux interfaces, à leur organisation à deux dimensions résultant d'interactions spécifiques et aux propriétés mécaniques des interfaces. Une revue des propriétés originales des émulsions de Pickering ainsi qu'un état de l'art, à la fois sur les émulsions stimulables et sur les matériaux dérivés sont proposés. Dans ce chapitre, nous décrivons également les techniques expérimentales mises en œuvre pour la fabrication, l'observation et la caractérisation à la fois des particules et des émulsions.

Dans le **chapitre 2,** nous proposons une étude détaillée concernant des émulsions stabilisées par des particules solides dont l'hydrophilie peut être modulée par la chimie de surface ou par les conditions physico-chimiques de la phase aqueuse (pH et/ou force ionique). Nous montrons que les émulsions peuvent être stabilisées par des arrangements denses de particules ou, de façon plus surprenante, par de très faibles quantités de particules localisées préférentiellement dans les zones de contact entre les gouttes. Un diagramme de comportements génériques est proposé.

Le **chapitre 3** est dédié aux émulsions stabilisées par des particules déformables. Pour cela, nous avons synthétisé des particules polymériques faiblement réticulées appelées microgels. Le comportement de ces particules est déterminé par leur déformabilité modulable *via* le taux de réticulation ou la température. Nous montrons que l'adsorption et l'organisation de ces microgels aux interfaces dépendent également des paramètres de procédé comme la température et l'intensité de l'agitation.

Les émulsions de Pickering peuvent être des précurseurs pour l'élaboration de matériaux originaux. A titre d'illustration, dans le **chapitre 4**, nous proposons un procédé de

fabrication de capsules à libération déclenchée par la voie thermique. La démarche adoptée combine des connaissances acquises sur les émulsions de Pickering et des compétences en chimie sol-gel.

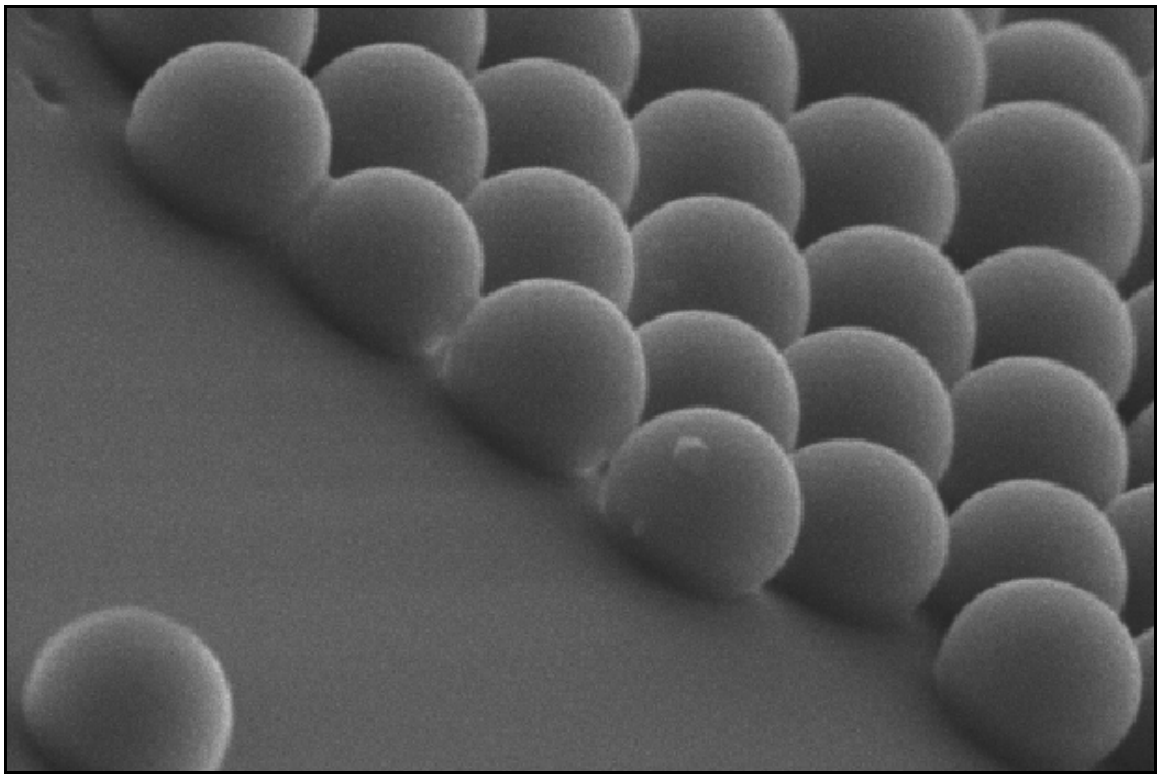
Dans la **conclusion**, nous dressons un bilan des principaux résultats obtenus et nous proposons des perspectives d'étude qui permettraient d'approfondir la compréhension des mécanismes de stabilisation/déstabilisation.

Références

1. Kunieda, H.; Shinoda, K., *J. Dispersion Sci. Technol.* **1982,** 3, 233 - 244.
2. Khoukh, S.; Oda, R.; Lahrot, T.; Perrin, P.; Tribet, C., *Langmuir* **2007,** 23, (1), 94-104.
3. Khoukh, S.; Tribet, C.; Perrin, P., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006,** 288, (1-3), 121-130.
4. Khoukh, S.; Perrin, P.; Bes De Berc, F.; Tribet, C., *ChemPhysChem* **2005,** 6, (10), 2009-2012.
5. Perrin, P.; Porcar, I.; Tribet, C., *Polymer International* **2003,** 52, (4), 465-470.
6. Porcar, I.; Perrin, P.; Tribet, C., *Langmuir* **2001,** 17, (22), 6905-6909.
7. Pickering, S. U., *J. Chem. Soc.* **1907,** 91, 2001-2021.
8. Ramsden, W., *Proc. R. Soc.* **1903,** 72, 156-164.
9. Binks, B. P., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2002,** 7, (1-2), 21-41.
10. Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2008,** 13, 217-227.
11. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2000,** 16, (23), 8622-8631.

Chapitre I

Concepts Généraux



Dans ce chapitre, nous rappelons quelques concepts généraux relatifs à la physico-chimie et aux propriétés viscoélastiques des interfaces. Les interactions spécifiques entre particules solides adsorbées sont également développées. Nous décrirons ensuite les avancées les plus récentes dans le domaine des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Enfin, nous présenterons les principales questions qui ont motivé ce travail, avant de détailler les matériels et méthodes. Dans cette partie bibliographique, seuls les concepts très généraux nécessaires à la compréhension globale du mémoire seront abordés. Lorsque cela sera nécessaire, des notions plus spécifiques seront présentées en début des chapitres expérimentaux.

1. PHYSICO-CHIMIE DES INTERFACES

Les matériaux finement divisés tels que les émulsions, les mousses, les suspensions, etc, sont caractérisés par la très grande quantité d'interface qui sépare deux milieux non miscibles. Ces systèmes sont thermodynamiquement instables et l'accroissement de la quantité d'interface entre les phases continue et dispersée s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système. L'évolution cinétique et les propriétés physiques de ces matériaux sont fortement dépendantes des propriétés de l'interface. Nous allons donc rappeler dans cette partie quelques concepts de physico-chimie des interfaces qui seront utiles dans la suite du mémoire. Pour un exposé plus détaillé, le lecteur est invité à consulter les ouvrages suivants : « Principles of colloid and surfaces chemistry »[1], « The colloidal domain where physics, chemistry and biology meet »[2] , « Physical chemistry of surfaces »[3] et « Emulsion science: basic principles »[4]. Plus précisément, nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les interfaces entre deux milieux liquides, comme dans le cas des émulsions.

1.1. La tension interfaciale γ_{int}

Dans un système à un seul composant, deux phases coexistent à l'équilibre (par exemple un liquide et un gaz), seulement si elles sont séparées par une « frontière » stable. Cette « frontière » est caractérisée (selon Gibbs[5]) par son énergie libre, F_S, associée à la formation d'une surface de contact, A, entre les deux phases :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma_{int} A \qquad \text{(Eq. 1.1)}$$

La quantité notée γ_{int} , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre, F, associée à une variation dA de la surface entre les deux milieux. Plus concrètement, considérons un film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile, comme cela est représenté sur la Figure 1.1 (expérience de Dupré).

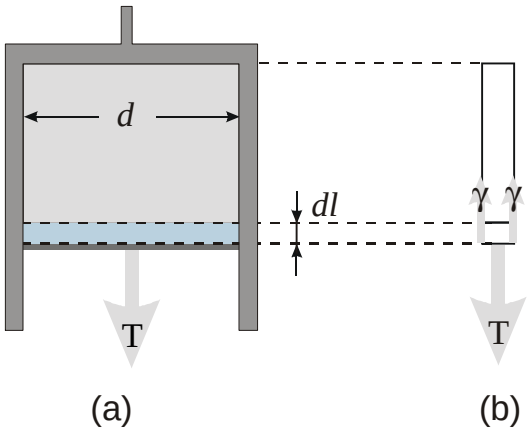


Figure 1.1. *Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile. (a) vue de face. (b) vue de profil.*

Lorsque le bord mobile est déplacé d'une distance dl sous l'effet d'une force T, la surface du film est augmentée de 2 d dl (le coefficient 2 venant de la prise en compte des deux faces du film liquide). L'énergie libre est alors augmentée de $dF_s = 2\,\gamma_{int}\,d\,dl$. La force nécessaire pour étirer le film est :

$$T = \frac{dF_s}{dl} = 2\gamma_{int} d\,. \qquad \text{(Eq. 1.2)}$$

La tension interfaciale γ_{int} est donc indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. Par définition, cette force est perpendiculaire au contour et dirigée vers la surface (voir Figure 1.1 (b)).

Le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces a été introduit pour la première fois par Gibbs[5]. L'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes α et β a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration (Figure 1.2).

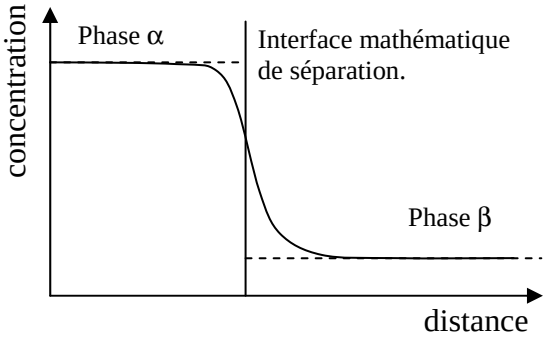


Figure 1.2. *Modélisation de l'interface*

1.2. Film liquide et pression de disjonction

Lorsque deux gouttes se rapprochent, elles subissent des interactions de deux sortes : hydrodynamiques et thermodynamiques[6]. Les interactions hydrodynamiques résultent du mouvement des interfaces. Elles deviennent significatives lorsque la distance entre les surfaces est du même ordre de grandeur que la taille des gouttes. Les interactions thermodynamiques sont dues aux forces de van der Waals, aux forces électrostatiques, stériques …qui seront détaillées dans le paragraphe 3.1. Elles ne dépendent que de la distance qui sépare les gouttes et persistent même lorsque les gouttes sont au repos. La notion d'interaction a été initialement introduite par Derjaguin[7] avec le concept de « pression de disjonction ». Généralement, les interactions thermodynamiques deviennent importantes lorsque le film qui sépare les gouttes est très mince, d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Un film mince est une couche de liquide homogène d'épaisseur h et de tension de surface γ_{int}^{f} (Figure 1.3).

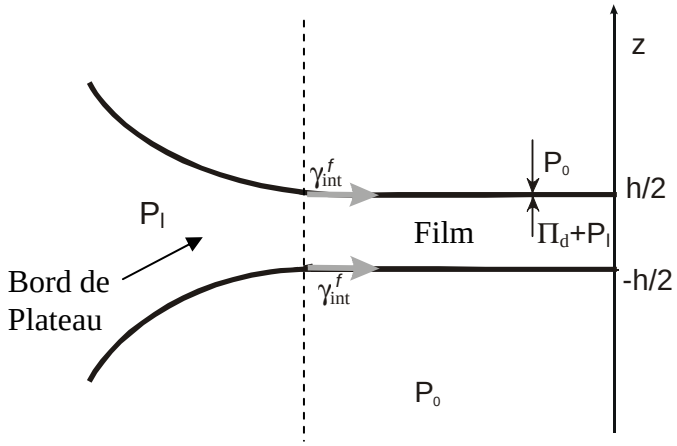


Figure 1.3. *Représentation d'un film liquide***.**

Pour qu'il y ait équilibre mécanique, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du film doit être égale à la pression capillaire dans les bords de Plateau entourant le film. Dans cette description, la pression P_0 à l'extérieur du film est plus grande que la pression dans le film. Il faut donc introduire une pression supplémentaire, la pression de disjonction Π_d, qui rend compte des interactions entre les deux interfaces :

$$\Pi_d(h) = P_0 - P_l \qquad \text{(Eq. 1.3)}$$

Π_d est définie comme positive si l'interaction est répulsive (Figure 1.3). Cette expression est valable à condition que le système soit à l'équilibre.

1.3. Adsorption de tensioactifs aux interfaces et les règles empiriques de formulation

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une séquence hydrophile (dite « tête polaire ») et d'une séquence hydrophobe (dite « queue aliphatique ») juxtaposées. Du fait de leur structure amphiphile, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces eau/huile pour former des monocouches. L'énergie d'adsorption est de l'ordre de l'énergie thermique k_BT (où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue) de sorte qu'il existe un équilibre d'adsorption – désorption. La présence de ces molécules tensioactives modifie considérablement les propriétés de l'interface et a des conséquences majeures sur la stabilité des films.

1.4. Evolution de la tension interfaciale avec la concentration en tensioactif

La concentration surfacique du tensioactif Γ_{TA} est un paramètre important puisqu'elle détermine la tension interfaciale de la monocouche de tensioactifs. L'évolution de γ_{int} avec Γ_{TA} est décrite par l'équation d'adsorption de Gibbs :

$$d\gamma_{int} = -\Gamma_{TA} d\mu_{TA} \qquad \text{(Eq 1.4)}$$

où μ_{TA} est le potentiel chimique du tensioactif :

$$\mu_{TA} = \mu_{TA}^0 + R_{gp} T \ln a_{TA} \qquad \text{(Eq 1.5)}$$

où a_{TA} est l'activité du tensioactif et R_{gp} est la constante des gaz parfaits. En solution diluée, l'activité est égale à la concentration volumique c_{TA}, ce qui permet d'écrire à température constante :

$$d\mu_{TA} = R_{gp} T d\ln c_{TA} \qquad \text{(Eq. 1.6)}$$

En combinant les équations (1.4) et (1.6), on obtient :

$$\frac{d\gamma_{int}}{d\ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} R_{gp} T \qquad \text{(Eq. 1.7)}$$

L'équation (1.7) décrit la variation de la tension interfaciale γ_{int} entre deux milieux non miscibles avec la concentration surfacique du tensioactif, en régime dilué. La Figure 1.4 représente l'évolution expérimentale « classique » de γ_{int} en fonction de la concentration en tensioactif (dans la phase où il est solubilisé). Il apparaît qu'au delà d'une concentration seuil, la tension interfaciale reste quasi-constante. Les molécules tensioactives ont la propriété de s'auto-associer dans le volume à partir d'une concentration critique appelée concentration micellaire critique et notée CMC, pour former des agrégats supramoléculaires de quelques nanomètres de diamètre : les micelles. Au delà de la CMC, le potentiel chimique du tensioactif reste quasiment constant car tout tensioactif au-delà de la CMC est consommé pour former des micelles. De ce fait, la tension de surface à la CMC est la plus petite possible.

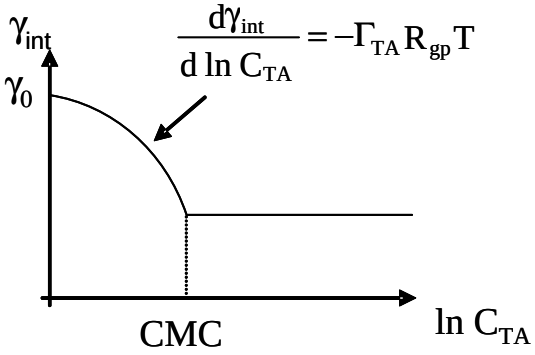


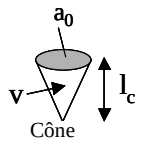
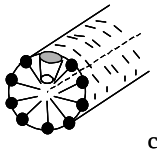
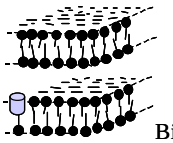
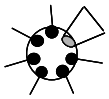
Figure 1.4. *Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration volumique du tensioactif*

1.5. Notion de courbure spontanée

Les micelles ne sont pas les seules structures auto-organisées accessibles aux tensioactifs. Parmi les forces qui gouvernent l'auto-association de molécules tensioactives en solution, la compétition entre l'attraction hydrophobe des chaînes aliphatiques et les

répulsions ioniques et stériques des têtes polaires tend à fixer une surface optimale par tête polaire des molécules amphiphiles a_0. Selon Tanford[8] et Israelachvili[9], la géométrie ou l'association des molécules en solution, peut être établie en fonction de paramètres géométriques simples qui sont la surface optimale par tête polaire a_0, la longueur de la chaîne aliphatique, l_c, et le volume v de la molécule. Israelachvili a déterminé un « paramètre de forme » égal à $\frac{v}{a_0 l_c}$ dont la valeur est reliée à la forme du volume occupé par la molécule de tensioactif en solution et conditionne donc le type de phase formée (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. *Relation entre le paramètre de forme, la courbure spontanée C_0, la forme de la molécule de tensioactif et les structures formées en solution.*

$\frac{v}{a_0 l_c}$	C_0	Forme de la molécule de tensioactif	Structures formées
< 1/3	>> 0	 Cône	Micelles sphériques
1/3 – 1/2	> 0	Cône tronqué	 Micelles cylindriques
~ 1	~ 0	Cylindre	 Bicouche plane
> 1	< 0	Cône tronqué inversé	 Micelles inverses

1.6. Elasticité de courbure des monocouches

Selon Helfrich[10], il est possible de considérer une monocouche de tensioactifs comme une surface mince élastique dont les propriétés sont dominées par des constantes élastiques.

Le développement harmonique de l'énergie élastique de déformation de cette surface autour d'une position d'équilibre s'écrit :

$$F_{elast} = \gamma_{int} A_0 + \int_{A_0} dA \left[\frac{1}{2} \kappa_e (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \overline{\kappa_e} C_1 C_2 \right] \qquad \text{(Eq. 1.8)}$$

Dans cette équation, A_0 est la surface à l'équilibre ; C_0 est la courbure spontanée de la monocouche, C_1 et C_2 sont les courbures principales de la surface, respectivement égales à $1/R_1$ et à $1/R_2$ où R_1 et R_2 sont les rayons principaux de courbure (Figure 1.5) ; κ_e et $\overline{\kappa_e}$ sont les constantes élastiques d'étirement de courbure moyenne et de courbure gaussienne, et ont la dimension d'une énergie (généralement exprimées en unités k_BT).

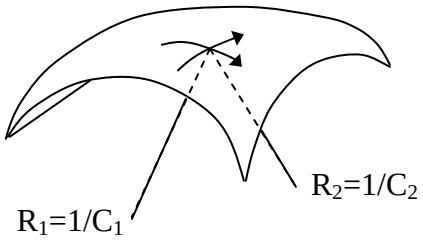


Figure 1.5. *Définitions des rayons principaux de courbures R_1 et R_2 d'une surface en un point (ou de manière équivalente, des courbures principales C_1 et C_2)*

La courbure spontanée de la monocouche, C_0, est essentiellement fixée par le « paramètre de forme» de la molécule tensioactive, $\frac{v}{a_0 l_c}$. Les trois constantes microscopiques v, a_0 et l_c dépendent de l'environnement chimique au niveau de l'interface (salinité, nature de l'huile, température, etc…). Le terme de courbure gaussienne (le deuxième terme de l'intégrale) est quant à lui lié à la topologie de la surface. D'après le théorème de Gauss-Bonnet, l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface A_0 est un invariant topologique qui dépend uniquement de la différence entre le nombre de poignées g et le nombre de parties disjointes n dans la surface :

$$\int_{A_0} dA C_1 C_2 = 4\pi(n - g) \qquad \text{(Eq. 1.9)}$$

Le terme d'énergie de courbure gaussienne est donc constant pour une surface donnée : $F_{Gauss} = 4\pi\overline{\kappa_e}(n - g)$ et il ne joue donc aucun rôle dans les déformations de la surface autour de sa position d'équilibre.

1.7. Règle empirique de formulation ; relation avec la courbure spontanée du tensioactif

Dans tous les secteurs qui utilisent des émulsions, il importe de savoir anticiper le type de l'émulsion, eau dans huile ou bien huile dans eau, avant que le mélange eau/huile/tensioactif soit soumis au cisaillement. Bancroft[11] fut le premier à proposer un guide empirique de formulation permettant de prévoir la nature de l'émulsion en fonction du tensioactif utilisé. Cette règle peut être énoncée de la façon suivante : « la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif ». Depuis lors, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cette règle phénoménologique. L'un d'eux est fondé sur l'idée que l'émulsion qui se forme préférentiellement et perdure est celle qui offre la meilleure résistance vis-à-vis du phénomène de coalescence (fusion des gouttes). La coalescence est un phénomène thermiquement activé qui consiste en la nucléation d'un canal dans le film liquide qui sépare les gouttes. Si le canal atteint une taille critique r*, il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes[12]. L'énergie E(r) nécessaire pour former un canal de rayon r est une fonction qui passe par un maximum $E(r^*)=E_a$ pour un rayon critique r* (Figure 1.6) ; l'énergie E_a associée à r* est appelée énergie d'activation de coalescence.

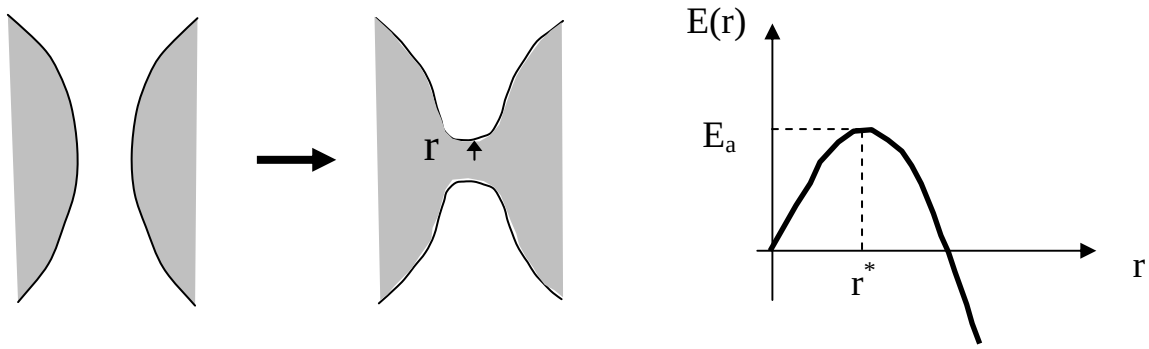


Figure 1.6. *Processus de nucléation d'un canal ; évolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon r. Adaptée de*[13].

Plusieurs approches ont été proposées pour expliquer l'origine de l'énergie d'activation. Wennerström et Kabalnov[14] proposent un modèle où l'énergie d'activation est déterminée par l'énergie élastique de courbure de la monocouche de tensioactif au voisinage de la courbure nulle. En effet, lorsque l'énergie interfaciale est faible, le bord du canal est une zone très fortement courbée ($C=1/R\sim10^9$ m^{-1}) pour laquelle l'énergie de courbure joue un rôle prépondérant[14]. Soit un film d'huile séparant deux gouttes d'eau (Figure 1.7) ; supposons

de plus que le tensioactif adsorbé à la surface des gouttes soit préférentiellement soluble dans l'huile. Il possède alors une queue aliphatique plus volumineuse que la tête polaire, et la courbure spontanée de la monocouche est négative (C_0<0). Si un canal est nucléé dans le film, la monocouche qui le recouvre est courbée dans le sens opposé à la courbure spontanée (C>0). De ce fait, l'énergie élastique associée à la formation du canal est élevée et la probabilité de nucléation est faible. En revanche, si le tensioactif est préférentiellement soluble dans l'eau, la courbure spontanée C_0 est positive. La barrière énergétique à franchir sera alors faible voire nulle, et la probabilité de nucléer un canal de rayon critique sera élevée. Il apparaît donc qu'une émulsion de type eau-dans-huile sera stable si le tensioactif utilisé est soluble dans l'huile, et instable s'il est soluble dans l'eau, conformément à la règle empirique de Bancroft.

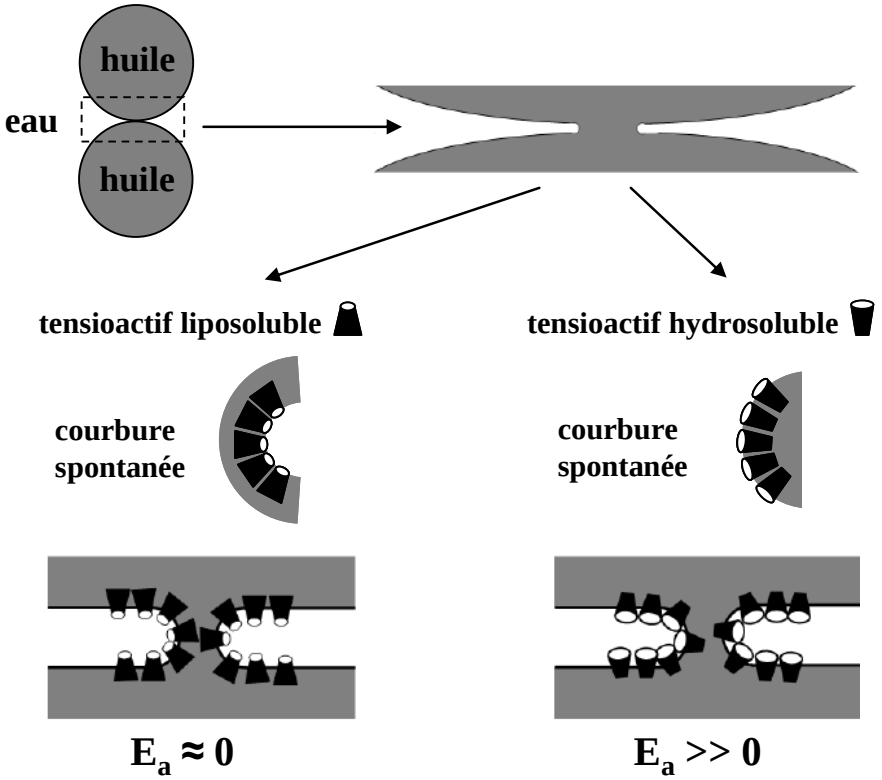


Figure 1.7. *Influence de la courbure spontanée sur l'énergie d'activation pour un événement de coalescence dans une émulsion de type eau-dans-huile. Adaptée de* [13].

2. ADSORPTION DES PARTICULES SOLIDES

Après un paragraphe dédié à l'adsorption et la stabilité des films de tensioactifs, nous abordons maintenant une description microscopique des systèmes qui seront l'objet de notre étude : les interfaces recouvertes par des particules solides.

2.1. Notion d'angle de contact

L'adsorption de particules sphériques est caractérisée par l'angle de contact θ défini sur la Figure 1.8. Pour des particules hydrophiles telles que des oxydes métalliques, l'angle de contact θ est inférieur à 90° et la particule est majoritairement mouillée par la phase aqueuse. En revanche, pour des particules hydrophobes, θ est supérieur à 90° et la majeure partie de la particule sera au contact de la phase huileuse.

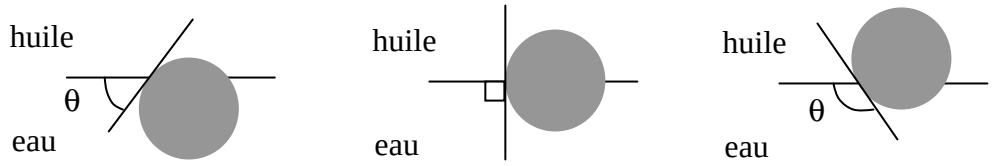


Figure 1.8. *Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact θ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite)*

2.2. Energie d'ancrage

Les particules colloïdales sont souvent irréversiblement adsorbées à l'interface eau/huile. Considérons une particule (p) de rayon a, initialement dispersée dans une phase liquide (α), puis adsorbée à l'interface αβ entre les liquides (α) et (β). Les interfaces pα, pβ, et αβ sont caractérisées par les tensions interfaciales $\gamma_{p\alpha}$, $\gamma_{p\beta}$ et $\gamma_{\alpha\beta}$, respectivement. On admettra par la suite que la particule est de taille suffisamment petite pour que les effets associés à la gravité soient négligeables (typiquement diamètre inférieur au micron). L'adsorption de la particule (p) se traduit par la réduction de la surface de contact pα, au profit de la surface pβ. De plus, la présence de la particule sur l'interface provoque la réduction du contact αβ (fonction de l'angle de contact θ) sur l'interface plane qui sépare les deux liquides (Figure 1.9).

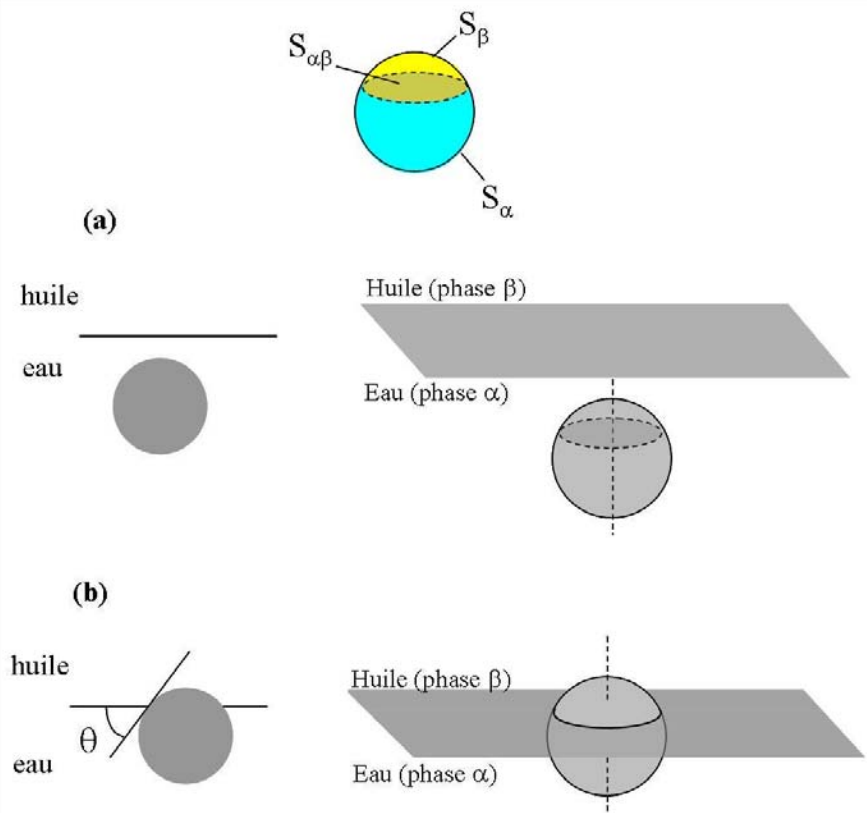


Figure 1.9. *(a) : particule dispersée dans la phase α. (b) : particule adsorbée à l'interface αβ. On notera S_α et S_β les surfaces immergées dans les phases α et β dans la situation (b). $S_{\alpha\beta}$ est la surface de contact entre les phases α et β qui est occupée par la particule après adsorption.*

Lorsque la particule est dispersée dans la phase α (situation (a)), l'énergie totale s'écrit :

$$E_a = \gamma_{\alpha\beta} S + \gamma_{p\alpha}\left(S_\alpha + S_\beta\right) \qquad \text{(Eq. 1.10)}$$

où S est l'aire totale de l'interface αβ lorsque aucune particule n'est adsorbée.

Lorsque la particule est adsorbée (situation (b)), l'énergie totale du système devient :

$$E_b = \gamma_{\alpha\beta}\left(S - S_{\alpha\beta}\right) + \gamma_{p\alpha} S_\alpha + \gamma_{p\beta} S_\beta \qquad \text{(Eq. 1.11)}$$

La variation ΔE (passage de (b) à (a)), dite énergie d'ancrage, est donnée par :

$$\Delta E = E_a - E_b = \gamma_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} - \left(\gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha}\right) S_\beta \qquad \text{(Eq. 1.12)}$$

L'équation d'Young traduit l'équilibre des forces s'exerçant au niveau de la ligne de contact particule-interface, soit :

$$\gamma_{\alpha\beta} \cos\theta = \gamma_{p\beta} - \gamma_{p\alpha} \qquad \text{(Eq. 1.13)}$$

En combinant (Eq.1.12) et (Eq.1.13), on obtient :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\beta} S_\beta \cos\theta \qquad \text{(Eq. 1.14)}$$

Compte tenu de la géométrie sphérique de la particule, on peut écrire :

$$S_{\alpha\beta} = \pi(a\sin\theta)^2 \text{ et } S_{\beta} = 2\pi a^2(1-\cos\theta) \qquad \text{(Eq. 1.15)}$$

d'où en substituant dans l'équation (Eq.1.14) :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}\pi a^2(1-\cos\theta)^2 \qquad \text{(Eq. 1.16)}$$

De façon symétrique, l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface vers la phase β est donnée par :

$$\Delta E = \gamma_{\alpha\beta}\pi a^2(1+\cos\theta)^2 \qquad \text{(Eq. 1.17)}$$

On remarque que cette énergie est toujours positive et varie comme le carré du rayon de la particule.

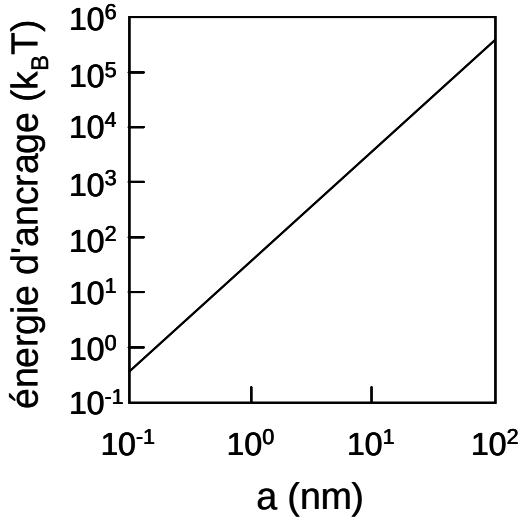


Figure 1.10. *Evolution de l'énergie nécessaire pour désorber une particule sphérique de rayon a adsorbée à une interface plane eau/huile (γ_{he}=50 mN.m^{-1}) avec un angle de contact de 90° (T=298°K). Adaptée de Binks*[15].

La Figure 1.10 représente l'évolution de l'énergie ΔE nécessaire pour désorber une particule de l'interface. Les paramètres choisis pour la figure sont : γ_{he}=50 mN.m^{-1} et θ=90°. Il apparaît que pour a=10nm, il faut mettre en jeu 1000 k_BT pour désorber une particule de l'interface. Dans ce cas, l'adsorption des particules est irréversible. Ceci constitue une différence majeure avec les molécules de tensioactif, qui s'adsorbent ou se désorbent réversiblement. Cette différence est à l'origine des propriétés originales des émulsions de Pickering.

3. INTERACTIONS ENTRE PARTICULES ET STRUCTURE AUX INTERFACES

Le comportement de phase des suspensions colloïdales est déterminé par les forces entre particules[9, 16]. D'une part, on distingue les interactions attractives de van der Waals qui, avec le mouvement brownien, sont à l'origine de la floculation des particules. D'autre part, on peut citer les interactions répulsives qui permettent d'obtenir des suspensions cinétiquement stables. On distingue essentiellement deux types de colloïdes répulsifs.

Le premier type est constitué par les colloïdes chargés en phase aqueuse. La répulsion résulte des forces électrostatiques qui s'exercent entre les surfaces et qui sont écrantées par le nuage de contre-ions qui gravite autour des surfaces. Le potentiel exact d'interaction entre deux colloïdes, tenant compte des interactions de van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques a d'abord été calculé par Derjaguin et Landau[17] puis par Verwey et Overbeek[18], dans le cadre du modèle DLVO.

Le second type est constitué par des colloïdes dont la surface est recouverte par des polymères non chargés. Dans les conditions de bon solvant, les polymères adsorbés représentent une barrière stérique suffisante pour maintenir les colloïdes à l'état dispersé.

Les particules colloïdales adsorbées à une interface liquide/liquide vont développer des interactions différentes de celles des particules en solution. La faible solubilité des ions dans un milieu non-polaire est à l'origine d'une dissymétrie dans le nuage de contre-ions autour d'une particule située à l'interface entre un liquide polaire et un liquide non polaire. L'interaction électrostatique entre deux particules sera alors différente de celle décrite par les modèles classiques. De même, les interactions de van der Waals seront modifiées en raison des propriétés diélectriques différentes des deux milieux entourant la particule. La présence de colloïdes à l'interface peut également engendrer une déformation de cette interface, à l'origine d'interactions capillaires entre particules. Dans ce qui suit, nous proposons une description plus détaillée des différents types d'interaction, successivement dans le volume et à l'interface entre deux milieux non miscibles.

3.1. Interactions entre particules en solution

3.1.1. Forces de van der Waals

Les interactions de van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire : les interactions dites de *Keesom* s'exercent entre dipôles permanents et dépendent de l'orientation des dipôles, les interactions de *Debye* s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent, et enfin, les interactions de *London* entre dipôles électrostatiques induits.

L'attraction de van der Waals entre particules colloïdales de taille micrométrique dispersées dans un solvant résulte de l'interaction de nombreuses molécules constituant les particules et la phase continue. Lorsque la distance entre molécules est grande, le temps nécessaire à la polarisation d'une molécule par une autre devient important, d'autant plus que la vitesse de la lumière dans le milieu environnant est plus faible que dans le vide. Ces effets rendent le calcul exact de l'interaction entre deux corps macroscopiques très difficile. Néanmoins, en supposant l'additivité des interactions et en négligeant les effets de retard liés au temps de polarisation et au solvant, on peut calculer par intégration le potentiel d'interaction entre deux sphères de rayon a et de densité ρ, distantes de r (centre à centre) :

$$U_{tot}(r) = -A\frac{a}{12(r-2a)} \qquad \text{(Eq. 1.18)}$$

où A est la constante de Hamaker (10^{-21} J ≤ A ≤10^{-19} J) qui dépend de la nature chimique des particules et de la phase continue. L'interaction de van der Waals entre deux particules est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact (r=2a). La constante de Hamaker est toujours positive pour deux corps de même nature chimique (interaction attractive) mais peut être négative pour deux corps de nature chimique différente (interaction répulsive).

3.1.2. Stabilisation électrostatique et théorie DLVO

Les forces attractives de van der Waals, couplées au mouvement brownien, sont à l'origine de la floculation des colloïdes. Pour obtenir des suspensions cinétiquement stables, on peut avoir recours à des particules chargées ; dans un milieu polaire tel que l'eau, les paires d'ions se dissocient et les contre-ions forment avec les surfaces chargées une double

couche électronique. Il en résulte une répulsion d'origine entropique, dont la portée est donnée par la longueur de Debye, κ^{-1}, elle-même fixée par la concentration des espèces ioniques dans la phase aqueuse :

$$\kappa = \left(\sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(Eq. 1.19)}$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i présentes dans le système ; $\rho_{\infty i}$ est la concentration en ions i à une distance infinie de la surface, et Z_i est la valence de l'espèce ionique i.

Le potentiel de répulsion électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques chargées, de rayon a, et distantes de r, est obtenu à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$U_{\text{électrostatique}}(r) = \left(\frac{64 \pi k_B T \, a \, \rho_\infty \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2a)} \qquad \text{(Eq. 1.20)}$$

avec $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4kT} \right)$, où ρ_∞ est la somme de toutes les concentrations en ions loin des surfaces et ψ_0 est le potentiel de surface des particules. L'équation (1.20) est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de la distance d'approche r.

La somme de l'interaction attractive de van der Waals et de l'interaction répulsive électrostatique est connue sous le nom de potentiel d'interaction DLVO, présenté sur la Figure 1.11. La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de van der Waals dominent. Le modèle prend aussi en considération l'interaction stérique qui éventuellement s'exerce à très courte portée, lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact.

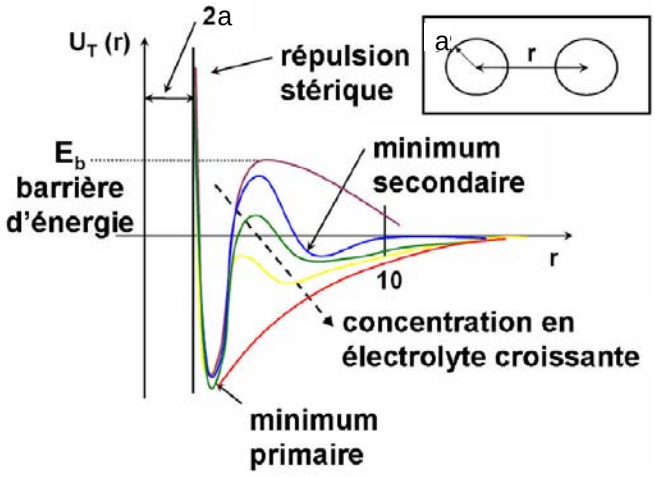


Figure 1.11. *Potentiel d'interaction DLVO pour différentes concentrations ioniques. Adaptée de* [19].

Si la concentration ionique dépasse une valeur critique ρ_∞, la barrière d'énergie devient nulle, provoquant l'agrégation rapide des colloïdes. Lorsque les particules s'agrègent, elles deviennent virtuellement non re-dispersibles car le minimum primaire est généralement très profond (>>10 k_BT).

3.1.3. Stabilisation stérique

Une deuxième méthode pour prévenir l'agrégation consiste à adsorber ou à greffer un polymère à la surface des colloïdes. Les forces répulsives sont d'origine entropique et dépendent du degré de couverture de la surface et de la qualité du solvant.

- Lorsque la densité de chaînes de polymères sur les surfaces est élevée, les interactions latérales ont une influence sur l'extension des chaînes et donc sur les interactions entre les surfaces.
- La qualité du solvant affecte également les interactions répulsives : en bon solvant, les contacts polymère-solvant sont favorables ; lors de l'approche d'une deuxième surface, les chaînes de polymère sont comprimées et perdent en partie leur liberté de mouvement. Il en résulte une répulsion d'origine entropique. Au contraire, en mauvais solvant et dans une certaine gamme de compression, ces interactions peuvent être attractives. Lorsque les surfaces sont très proches, la répulsion stérique domine à nouveau ; le potentiel résultant est donc attractif aux longues distances et répulsif aux courtes distances.

Il est en général difficile de décrire de façon théorique les interactions répulsives entre surfaces couvertes de polymères. Des solutions analytiques ont été développées uniquement dans les conditions de très bon ou très mauvais solvant, et pour de faibles densités d'adsorption[9]. L'évolution du potentiel total V(h) en fonction de la distance h entre les surfaces est représentée sur la Figure 1.12 pour différentes qualités de solvant. La transition de bon à mauvais solvant s'effectue à la température notée Θ. R_g désigne le rayon de giration du polymère.

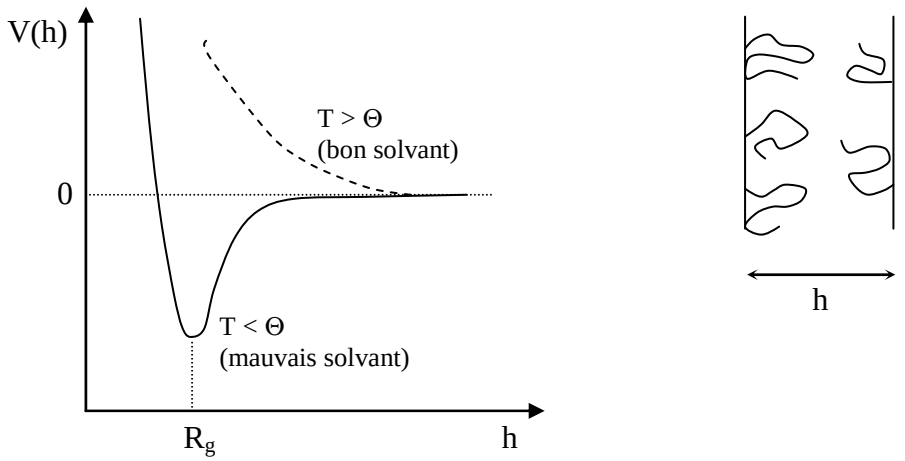


Figure 1.12. *Interactions entre surfaces couvertes de polymères en fonction de la qualité du solvant. Adaptée de Israelachvili*[9].

3.2. Forces entre particules à l'interface liquide/liquide

3.2.1 Interaction dipôle-dipôle

La Figure 1.13 donne une représentation schématique du comportement de deux particules à l'interface entre l'eau et un liquide non-polaire. Les charges électriques portées par les calottes immergées dans la phase aqueuse et dans le milieu non polaire ne sont pas identiques en raison des différences de polarisabilité (la calotte immergée dans l'eau est généralement plus chargée que celle immergée dans le milieu non polaire).

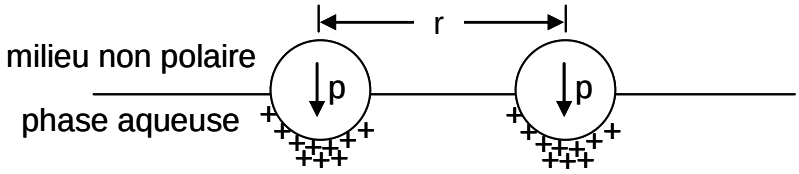


Figure 1.13. *Schéma de particules à une interface eau/milieu non polaire. La dissymétrie des charges autour de la particule crée un moment dipolaire. L'interaction répulsive entre ces moments dipolaires est à longue portée.*

Cette dissymétrie dans la distribution des charges engendre un dipôle perpendiculaire à l'interface. Les dipôles voisins se repoussent alors à travers la phase aqueuse et la phase non polaire. Pieranski[20] a estimé cette interaction à partir d'un modèle simple où seule la calotte immergée dans la phase aqueuse est chargée. L'amplitude d'un dipôle est donnée par $Q\kappa^{-1}$, où $Q=Ze$ est la charge globale dissociée dans la phase aqueuse, et κ^{-1} est la longueur de Debye dans cette même phase. Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$U_{dip-dip}(r) = \frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2}\frac{1}{r^3} \qquad \text{(Eq. 1.21)}$$

où ε est une constante diélectrique effective à l'interface donnée par la moyenne des constantes diélectriques des deux milieux. De manière générale, $\varepsilon_{huile}\approx 2 << \varepsilon_{eau}=80$, donc $\varepsilon=(\varepsilon_{eau}+\varepsilon_{huile})/2\approx \varepsilon_{eau}/2$.

Un calcul plus détaillé, fondé sur l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée donne[21] :

$$U_{dip-dip}(r) = \frac{2Z^2e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\left(\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon^2-1}e^{-\kappa(r-2a)} + \frac{1}{\varepsilon\kappa^2r^2}\right) \qquad \text{(Eq. 1.22)}$$

Pour des distances $r>\kappa^{-1}$, le premier terme est négligeable et l'on obtient l'équation (1.19) à un facteur ε près. L'interaction résultante est donc une répulsion à longue portée ($\propto 1/r^3$) qui est à l'origine de l'ordre solide parfois adopté par des particules colloïdales aux interfaces.[22]

3.2.2. Interactions capillaires

Les interactions capillaires peuvent être de natures différentes ; on peut notamment citer les interactions provoquées par la gravité, par le mouillage, ou encore les interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact (Figure 1.14)[23, 24].

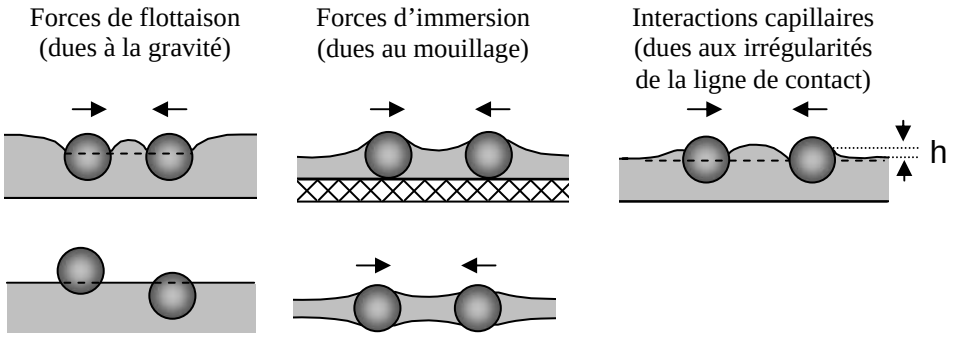


Figure 1.14. *Interactions capillaires entre particules sur une interface. Adaptée de Kralchevsky et al.*[23, 24].

Dans tous ces cas de figure, les interactions capillaires sont la conséquence d'une déformation de l'interface. Lorsque les particules sont de grande taille (a>5 µm) ou très denses, elles déforment l'interface sous l'effet de la gravité ; les interactions attractives associées sont dites de flottaison et varient en a^6. Pour des particules de taille inférieure au micron, ces forces deviennent négligeables car le poids des particules n'est pas suffisant pour déformer l'interface. Si les particules sont situées sur un substrat solide ou dans un film liquide mince, l'interface est déformée par le mouillage. Les interactions attractives associées sont alors dites d'immersion et subsistent même pour des particules de rayon inférieur au micron. Ces interactions varient en a^2.

De plus, l'interface peut être déformée si la ligne de contact sur la surface des particules présente des irrégularités (Figure 1.14). Ce type d'irrégularité est à l'origine d'interactions attractives, pouvant être très supérieures à k_BT, décrites de façon théorique par Stamou *et al.*[25], puis Kralchevsky *et al.*[24]. La taille caractéristique des irrégularités de la ligne de contact étant difficile à estimer, l'énergie associée à ces interactions capillaires ne peut être considérée qu'en termes d'ordre de grandeur.

3.3. Structure des interfaces et des films

3.3.1. Interfaces simples

Les monocouches modèles de particules à l'interface huile-eau ont suscité un grand intérêt en raison des éclairages qu'elles peuvent apporter sur les interactions interparticulaires et le comportement et la stabilité des émulsions. L'objectif principal de ces études est la compréhension du comportement de phases des monocouches soumises à une compression. Pendant le processus de destruction des émulsions, la quantité d'interface globale diminue et donc la concentration surfacique des particules tend à augmenter car leur adsorption est généralement irréversible. De nombreuses études ont donc été consacrées à la relation entre les transitions à 2D, lors de la compression, et les interactions latérales des particules adsorbées. A cet effet, la technique la plus fréquemment utilisée est la balance de Langmuir couplée à des observations directes par microscopie optique. Cette technique permet la mesure d'isothermes pression-surface (Π-A avec $\Pi=\gamma_{int}^{0}-\gamma_{int}$ où γ_{int}^{0} et γ_{int} sont les tensions interfaciales mesurées respectivement en absence et en présence de particules), et d'en déduire les transitions de phases bidimensionnelles[26].

Sur une interface, les particules peuvent adopter des arrangements variables selon leur concentration, leur angle de contact θ, leur mode d'adsorption ainsi que les interactions latérales qu'elles déploient une fois adsorbées :

- si les interactions latérales sont globalement répulsives et que la densité surfacique est faible, le système est analogue à un gaz bidimensionnel avec des particules disjointes et aléatoirement réparties sur la surface.
- toujours en présence d'interactions répulsives mais à forte densité surfacique, les particules adoptent un arrangement hexagonal.
- si les interactions sont globalement attractives, les sphères se mettent en contact et peuvent éventuellement constituer des amas ramifiés à 2 dimensions analogues aux clusters fractals observés à 3 dimensions (Figure 1.15)[27-29].

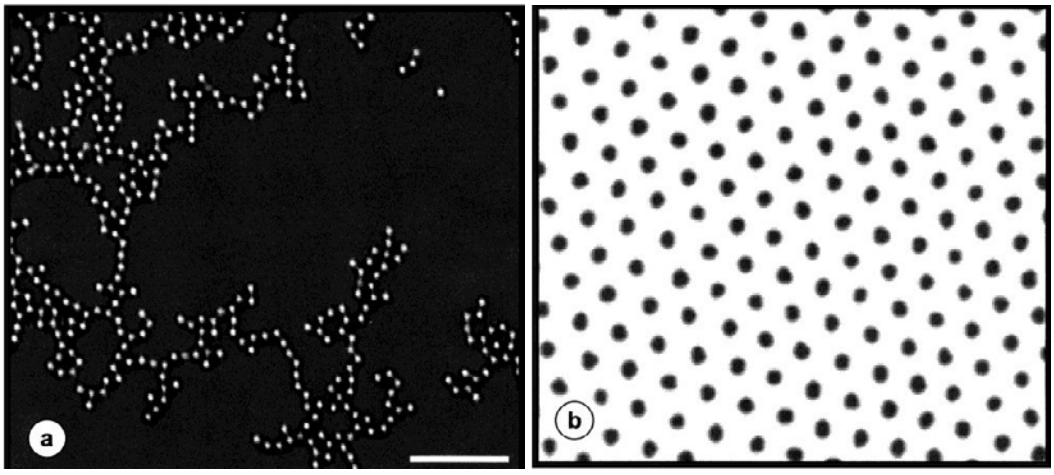


Figure 1.15. *Monocouches de particules de silice de 3µm de diamètre à une interface eau-octane avec un angle de contact θ égal à a) 118° et b) 148°. La barre d'échelle représente 25µm. Extrait de* [29].

Binks *et al.*[30] ont caractérisé l'état d'adsorption de particules de silice, rendues partiellement hydrophobes, à l'interface eau/toluène. Pour cela, une quantité variable de particules dispersée dans le méthanol est directement épandue à l'interface entre l'eau et le toluène à l'aide d'une micro seringue. Les auteurs décrivent ensuite l'état de la couche de particules à partir des mesures d'éllipsométrie. Dans ces conditions, il apparaît que les particules forment une monocouche d'autant plus compacte que la quantité de particule déposée est grande. Si la concentration est excessive, les particules tendent à former une bicouche, ou une monocouche « froissée » dont les « aspérités » ont une amplitude inférieure au rayon des particules, les mesures utilisées ne permettant pas de dissocier ces deux situations.

Horozov *et al.*[31] ont été parmi les premiers à mesurer des courbes Π-A par la méthode de la balance de Langmuir couplée à la microscopie. Ils ont montré que la structure des monocouches et l'évolution des courbes de compression varient selon le degré d'hydrophobie des particules de silice. En utilisant les mêmes outils, Monteux *et al.*[32] ont mesuré les isothermes de compression en présence de particules de latex de taille micrométrique étalées à une interface huile-eau. Ils ont généralisé l'étude à des mélanges bidisperses. Des simulations numériques prévoyaient la formation de réseaux cristallins pour des ratios de taille et de concentration précis[33, 34]. Cependant Monteux *et al.*[32] n'ont pu observer que des structures désordonnées dans les mélanges binaires. Les isothermes de compression expérimentales des systèmes monodisperses ou bidisperses présentent toujours les mêmes caractéristiques : une partie variable, où la pression de la monocouche augmente régulièrement avec la compression et une partie quasi-constante (plateau de pression) au-delà d'une compression seuil correspondant à l'instabilité de « froissement » (Figure 1.16). L'évolution qualitative des courbes est similaire quelle que soit la nature des systèmes. Ces résultats prouvent que la pression de surface et la compressibilité des monocouches dépendent qualitativement assez peu du niveau de désordre, des proportions du mélange binaire ou de la taille des particules.

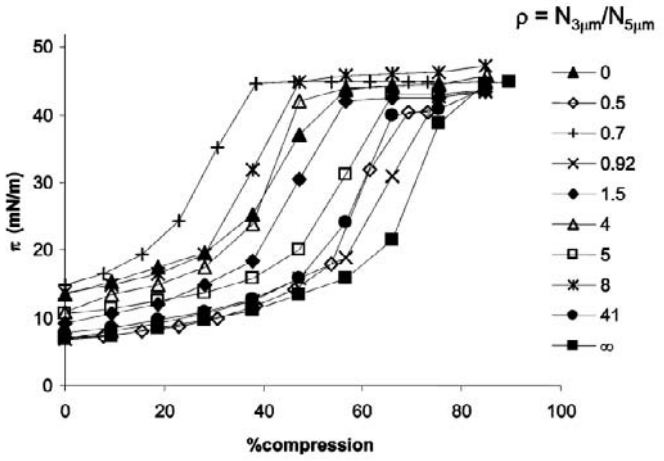


Figure 1.16. *Pression de surface en fonction du taux de compression pour des mélanges binaires de particules de latex de 3 et 5µm à différentes proportions. Adapté de* [32]

Zang *et al.*[35] ont étudié l'arrangement et le comportement mécanique de particules de silice rendues hydrophobes à une interface eau-air en fonction de leur hydrophobicité. Après épandage, les particules sont organisées de façon hétérogène à l'interface. Sous faible compression, les monocouches deviennent homogènes montrant que les particules se réorganisent. Pour des compressions plus fortes, des ondulations apparaissent lorsque les particules sont hydrophobes (froissement). Les auteurs mettent en évidence, par microscopie

à angle de Brewster et par rhéologie, des phénomènes de formation de trous dans la monocouche et de cicatrisation[36].

L'anistropie est un paramètre important car elle influence les interactions[37], l'arrangement et la compacité maximale des particules. Des simulations récentes et une étude expérimentale en 3D (particules dispersées dans un volume) ont montré que des états d'empilements compacts aléatoires plus denses que celui des sphères (64%) sont accessibles en présence de particules anisotropes[38]. Basavaraj *et al*.[39] ont élaboré des particules de latex en forme d'ellipsoïdes prolates et étudié leur comportement à l'interface air-eau. Les particules sont caractérisées par leur rapport d'aspect défini comme le rapport de la longueur du grand axe à celle du petit axe de l'ellipsoïde. Pour les particules dotées d'un grand rapport d'aspect, l'évolution des isothermes de compression est moins rapide que pour les particules sphériques. A partir d'un réseau percolé et peu dense, des zones ordonnées apparaissent lors de la compression. Au-delà d'une pression seuil, le système se bloque et les réarrangements dans le plan ne sont plus possibles. La contrainte de compression est alors relaxée par le pivotement vertical des ellipsoïdes ou par leur expulsion du film. Les mêmes auteurs montrent que ce phénomène ne se produit pas pour des particules sphériques de même taille caractéristique et avec la même chimie de surface. A très forte compression, la transition de « froissement » est observée.

3.3.2. Films modèles

La stabilité des émulsions de Pickering est contrôlée par la stabilité des films liquides qui séparent les gouttes. L'une des questions de fond est de savoir si le film est constitué d'une monocouche ou d'une bicouche de particules[40] (Figure 1.17). Des expériences modèles consistant à rapprocher de manière contrôlée deux interfaces selon différentes configurations (goutte/goutte ou goutte/plan) ont été décrites dans la littérature. Très souvent il a été observé que des réarrangements se produisent : les particules d'une interface viennent remplir les zones laissées vacantes par les particules de la surface opposée ; il s'en suit un processus au cours duquel un patch circulaire constitué d'une monocouche très compacte de particules se développe. Le rayon de ce patch croît avec le temps selon une loi universelle en $t^{1/3}$ [41]. La formation de ces disques est à l'origine d'une très forte énergie adhésive, de l'ordre de 300

N/m² [42], ce qui prouve que les interfaces sont pontées (adsorption simultanée des particules aux deux interfaces). Il est important de noter toutefois que la configuration de pontage n'a été observée que pour des films de type eau-huile-eau.

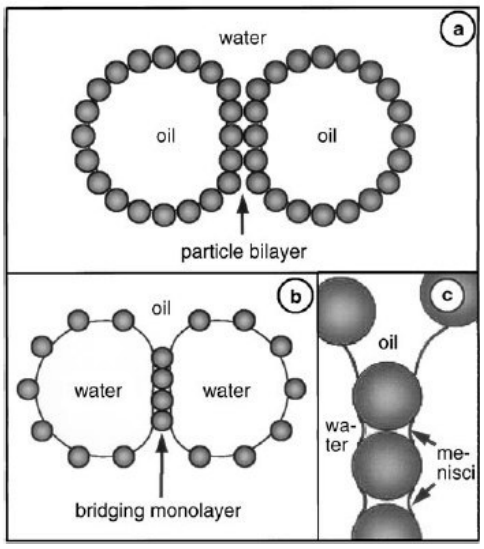


Figure 1.17. *Mécanismes de stabilisation d'émulsions par des particules colloïdales : a) stabilisation stérique des gouttes par des monocouches denses, formant une bicouche au contact b) stabilisation par pontage, les gouttes sont couvertes par des monocouches diluées. Les particules dans les zones de contact forment une monocouche pontante dense à cause des interactions attractives capillaires dues aux ménisques autour des particules. Schéma extrait de [40].*

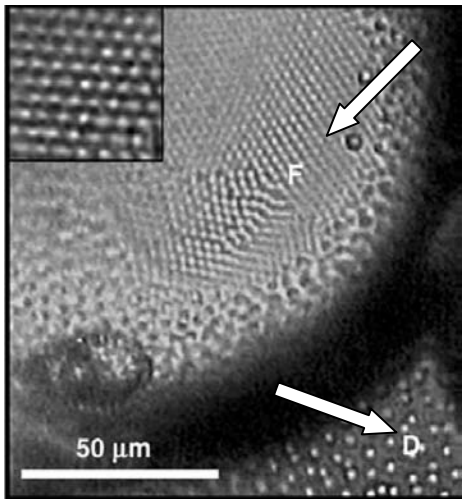


Figure 1.18. *Le film d'huile, noté F, séparant deux gouttes au contact est stabilisé par une monocouche dense de particules ordonnées et pontantes. L'insert est un agrandissement du film et correspond à une surface de 25X25µm². Les particules couvrant les gouttes, hors de l'aire de contact, sont bient séparées (cf. zone notée D). Cliché extrait de [40].*

Xu *et al.*[43] observent des situations dans lesquelles les particules de l'une des interfaces sont repoussées, laissant les particules de l'interface opposée assurer le pontage. Ces mêmes auteurs ont aussi exploré la limite où une seule des deux interfaces est initialement recouverte par les particules (Figure 1.19). Dans ce cas également, la monocouche forme un disque compact dont la croissance suit une loi en $t^{1/3}$. Cette cinétique a été justifiée par Stancik *et al.*[41] à partir d'une analyse dimensionnelle en faisant l'hypothèse que les forces capillaires sont à l'origine du pontage.

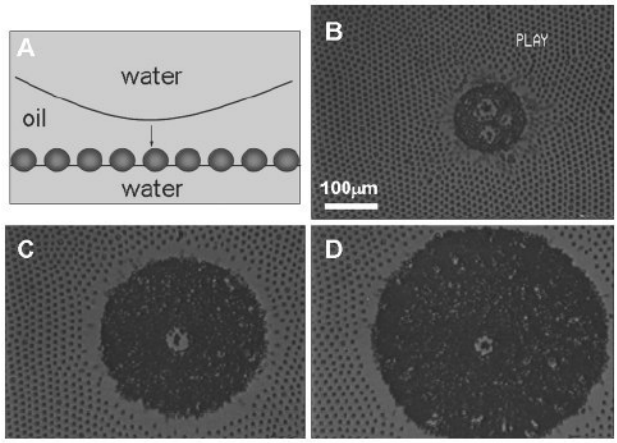


Figure 1.19. *a) schéma de principe de l'expérience : une goutte d'eau vierge est mise en contact avec une interface couverte de particules de 3µm. b) à d) observation de la formation et de la croissance du disque de particules. Extrait de* [43].

Horozov *et al.*[40] proposent un scénario encore différent. Ils observent le déplacement de particules de silice adsorbées sur les deux parois d'un film vertical d'eau dans l'octane (ou d'octane dans l'eau selon l'hydrophilie des particules) lors de l'amincissement du film. Dans le cas des films d'eau présentant des monocouches désordonnées à leur surface, les particules des deux interfaces sont expulsées du centre vers la périphérie. Elles donnent alors naissance à un espace vide entouré d'un anneau de particules qui ponte les surfaces du film. L'anneau se resserre à mesure que le film s'affine, jusqu'à former un disque cristallin à 2D (Figure 1.20). Dans la configuration inverse, l'amincissement de films d'octane dont les surfaces sont couvertes de monocouches ordonnées conduit directement à la formation d'un disque cristallin dense entouré d'une zone dépeuplée (Figure 1.21). La compacité du disque augmente ensuite sous l'effet d'interactions capillaires résultant du ménisque autour de chaque particule.

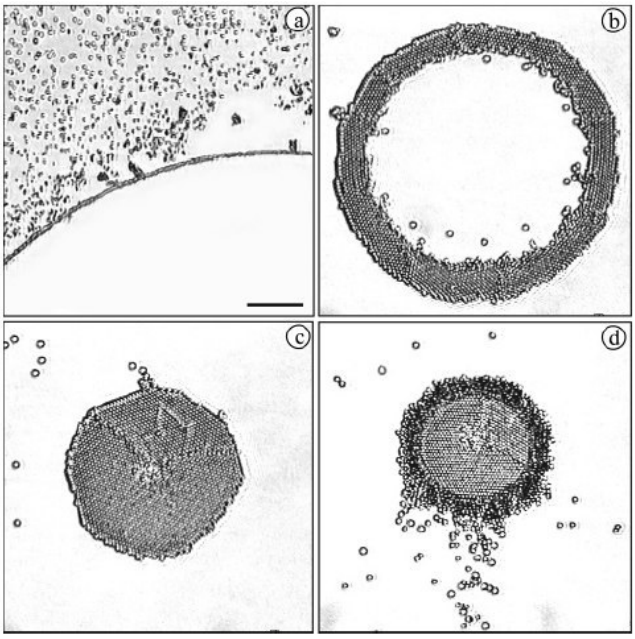


Figure 1.20. *Scénario observé lors du rapprochement de deux interfaces recouvertes de particules préférentiellement hydrophiles. a) la zone de contact se dépeuple, b) un anneau de particules se forme sur le bord du film, c) et d) l'anneau se condense pour former un disque. D'après Horozov et al.*[40].

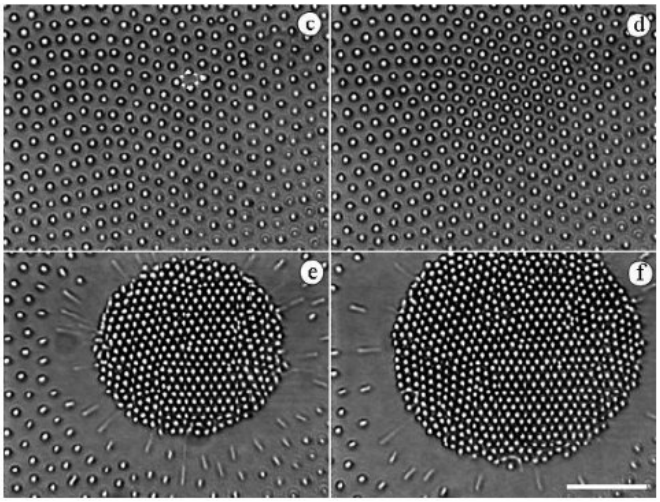


Figure 1.21. *Scénario observé lors du rapprochement de deux interfaces couvertes de particules préférentiellement hydrophobes. Un disque constitué d'une monocouche de particules se forme dans la zone de contact. Il est entouré d'une couronne dépeuplée. D'après Horozov et al.*[40].

Malgré les nombreuses publications consacrées à la configuration des particules aux interfaces ou dans des films modèles, il est difficile de proposer un schéma de comportement général tant la phénoménologie est riche et dépendante du système considéré (composition surfacique des particules, nature des phases, …). Par ailleurs, la plupart de ces études ont été menées avec des interfaces modèles où les particules forment initialement (avant l'amincissement du film) des cristaux colloïdaux 2D non compacts en raison de leurs interactions globalement répulsives et/ou de leur faible concentration initiale. Dans ces conditions, non seulement les interfaces s'étirent aisément au cours du drainage mais les réarrangements des particules sont rapides et conduisent à des configurations de pontage. Ces études sont très utiles car elles ont permis de révéler la grande diversité des comportements et

surtout de prouver l'aptitude d'une seule monocouche à stabiliser durablement des films liquides macroscopique.

3.3.3. Organisation des particules aux interfaces d'émulsions

Les conditions d'étude sur les interfaces modèles ne sont pas forcément représentatives des conditions réelles. L'état de dispersion de particules colloïdales en suspension est très variable et dépend des propriétés de la phase continue (pH, force ionique, viscosité…). Dans les émulsions de Pickering, les particules sont adsorbées par agitation mécanique. L'état d'agrégation des particules dans le volume avant adsorption, ainsi que l'intensité de l'agitation influencent l'état final de la couche adsorbée. Ainsi, lorsque les particules sont floculées dans le volume et que l'agitation est faible, il est très fréquent que l'adsorption s'effectue à l'échelle des agrégats et non à l'échelle des particules individuelles[44]. Seules quelques particules sont ancrées à l'interface, le reste du cluster étant immergé dans la phase continue. Ce cas de figure est analogue à celui d'un polymère dont l'adsorption se fait *via* quelques segments.

Les études sur la conformation des particules aux interfaces huile-eau dans les émulsions ont révélé une grande variété de structures : cristal colloïdal répulsif peu dense[40], empilement hexagonal compact de sphères au contact[45], amas fractals à deux dimensions[46], ancrage d'amas fractals 3D[44] .

Une situation singulière a été décrite par Vignati *et al.*[47]. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions de type huile dans eau alors que la fraction de surface recouverte par les particules est de l'ordre de seulement 5%. Etonnés d'observer ce taux de couverture aussi bas, les auteurs ont émis l'hypothèse d'un réarrangement des particules aux interfaces. Ils ont ainsi montré que les particules de silice adsorbées sur les gouttes d'émulsions sont soumises au mouvement brownien, leur coefficient de diffusion étant d'autant plus faible que la concentration surfacique en particules est importante (Figure 1.22). Le mouvement brownien explique la capacité des particules à se mouvoir vers la zone de contact entre deux gouttes. A partir d'observations au microscope optique, ils mettent en évidence une localisation préférentielle des particules au niveau des zones de contact entre les gouttes et une ré-homogénéisation de celles-ci lorsque le contact est rompu. L'origine de cette localisation préférentielle reste inexpliquée.

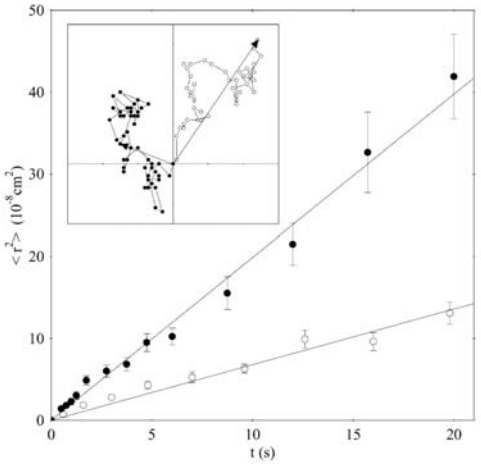


Figure 1.22. *Déplacement quadratique moyen de particules se déplaçant sur une goutte peu (●) et densément (○) couverte par les particules. Insert : chemin aléatoire des deux particules, chaque trait représente 10µm*[47].

La stabilisation à des très faibles taux de couverture a également été rapportée dans d'autres systèmes (Figures 1.23 et 1.24) incluant des émulsions stabilisées par des spores de *Lycopodium clavatum* [40, 46, 48].

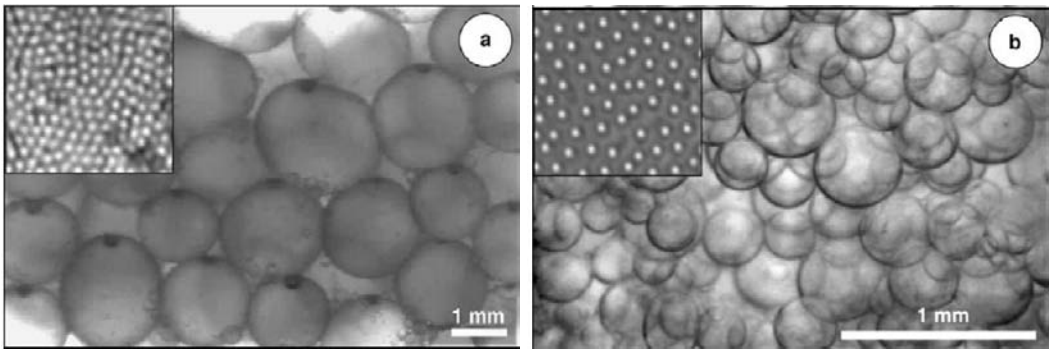


Figure 1.23. *Clichés de microscopie optique d'une émulsion stabilisée par des particules de silice de 3µm a) émulsion octane-dans-eau θ=65° et b) eau-dans-octane θ=152°. L'insert (de taille 40X40µm²) est un agrandissement de la surface d'une goutte qui permet de visualiser l'organisation des particules aux interfaces* [40].

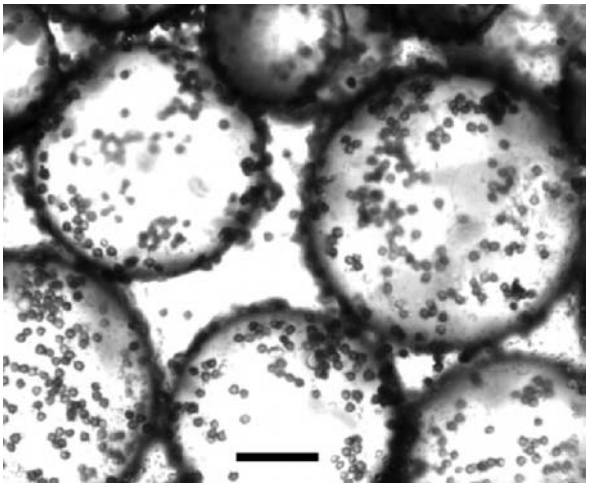


Figure 1.24. *Cliché de microscopie optique d'une émulsion de myristate d'isopropyle stabilisée par des spores de Lycopodium clavatum, barre d'échelle = 200µm* [48].

4. PROPRIETES MECANIQUES DES INTERFACES

Les propriétés des monocouches ne peuvent pas être décrites et interprétées uniquement à partir de grandeurs à l'équilibre, telles que la tension interfaciale ou la concentration surfacique d'une espèce adsorbée. Il est nécessaire de caractériser la réponse d'une interface à des petites perturbations autour de son état d'équilibre, ou encore la manière dont l'interface évolue vers son état d'équilibre. Les interfaces sont des systèmes bidimensionnels qui possèdent des propriétés mécaniques propres (élasticité et viscosité), permettant de décrire leur réponse à différentes perturbations (cisaillement, compression …). Nous allons décrire dans un premier temps les propriétés mécaniques des monocouches de tensioactifs qui ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies. Puis nous montrerons que des monocouches de particules peuvent présenter des comportements sensiblement différents.

4.1. Propriétés viscoélastiques des monocouches de tensioactifs aux interfaces

La rhéologie de surface[49-51], tout comme son analogue tridimensionnel, étudie les relations entre la contrainte, la déformation et/ou la vitesse de déformation des interfaces. Cependant, l'analogie avec la rhéologie en « 3-D » est à considérer avec précaution car elle peut être source d'erreurs[50]. En effet, les interfaces, contrairement aux fluides tridimensionnels condensés, ne peuvent être considérées comme des milieux incompressibles ; une monocouche de tensioactif peut facilement être comprimée pour réduire la surface accessible par molécule de 1000 $Å^2$ à environ 30 $Å^2$. Il est cependant possible, dans certaines conditions, de corréler les variations de la contrainte de surface avec la déformation et la vitesse de déformation.

Gibbs[5] a été le premier à définir pour un film liquide stabilisé par des tensioactifs une élasticité de surface ε, comme l'augmentation de la tension interfaciale γ_{int} en réponse à une augmentation relative de la surface A :

$$\varepsilon = \frac{d\gamma_{int}}{d\ln A} \qquad \text{(Eq.1.23)}$$

De nombreuses expressions sont employées pour désigner le paramètre ε défini par l'équation (1.21). On trouve notamment « élasticité de Gibbs », « élasticité de surface », « module de compression ou de dilatation », « élasticité de film »[49, 52-58] lorsque ε décrit un

comportement élastique pur. Le terme « module dilatationnel de surface » est utilisé lorsque la surface a un comportement viscoélastique[5, 49, 52-57 59-63]. Le module ε est une mesure de la résistance à la création de gradients de tension interfaciale. C'est aussi une mesure de la vitesse de relaxation des gradients de tension interfaciale lorsque le système évolue vers l'équilibre. Depuis Gibbs, une description plus détaillée des propriétés mécaniques d'un film de tensioactifs a été établie, tenant compte notamment de la nature de la perturbation subie par le film (Figure 1.25).

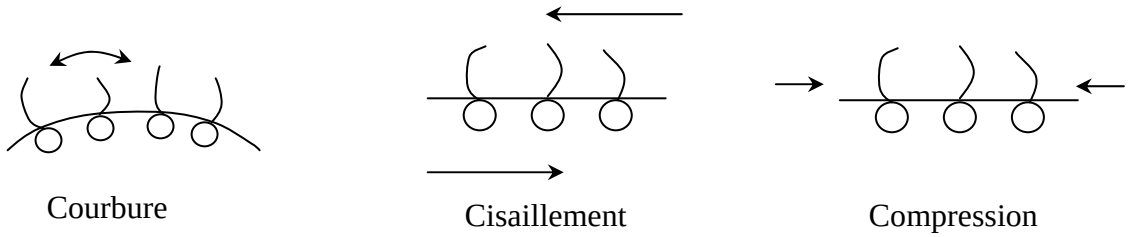


Figure 1.25. *Perturbations mécaniques à une interface*

Les effets de courbure interviennent au travers d'une modification de la tension interfaciale ; la tension interfaciale effective $\gamma_{int\,eff}$ est alors donnée par $\gamma_{int\,eff} = \gamma_{int} + \kappa_e q^2$, κ_e étant la constante d'élasticité de courbure et q l'inverse de la longueur d'onde de déformation de la surface. κ_e étant généralement inférieure à 10 k_BT, $\kappa_e q^2$ est négligeable devant γ_{int} et les effets liés à la courbure sont donc également négligeables.

En général, la déformation de surface résulte d'une combinaison entre cisaillement et dilatation (ou compression). Quatre paramètres sont donc *a priori* nécessaires pour décrire le comportement mécanique : l'élasticité dilatationnelle de surface, ε_d, la viscosité dilatationnelle de surface, η_d, et les élasticité et viscosité de cisaillement de surface. Cependant, plusieurs études[64-69] ont montré que les propriétés de cisaillement de surface sont dans la plupart des cas inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux propriétés dilatationnelles. Les propriétés mécaniques de l'interface couverte d'une monocouche de tensioactif sont donc essentiellement déterminées par les deux paramètres ε_d et η_d. Les méthodes permettant de mesurer la viscosité et l'élasticité dilatationnelles consistent à analyser la réponse de la surface à des perturbations mécaniques. Ces perturbations peuvent être des fluctuations thermiques spontanées qui excitent tout un spectre d'ondes capillaires à l'interface. Ces ondes peuvent être alors détectées par diffusion de la lumière, ce qui donne accès aux modules à fréquences élevées (10 kHz)[70]. Les surfaces peuvent aussi être perturbées mécaniquement à plus basse fréquence (100 Hz – 0,1 Hz), et il s'agit alors de

déterminer les caractéristiques des ondes forcées[71-73]. Afin de simplifier davantage le problème, les perturbations appliquées sont généralement soit de très faible amplitude (<1%) (cas i), soit de grande amplitude (~100%) mais à vitesse de déformation constante (cas ii).

(i) La variation de contrainte de surface $\Delta\sigma$ en réponse à une déformation élémentaire de la surface ΔA est la somme de deux contributions d'origine élastique et visqueuse :

$$\Delta\sigma = \varepsilon_d \Delta \ln A + \eta_d \frac{d \ln A}{dt} \qquad \text{(Eq.1.24)}$$

Dans la limite où la déformation et la vitesse de déformation sont suffisamment faibles, les paramètres ε_d et η_d restent constants au cours de l'expérience. Il est alors possible de les mesurer en appliquant une déformation sinusoïdale à la monocouche (ondes de surface)[59, 60], la tension interfaciale et l'adsorption oscillant alors autour de leur valeur d'équilibre. En comparant les équations (1.23) et (1.24), il apparaît que le module dilatationnel ε inclut à la fois les contributions élastique et visqueuse. Si ω est la fréquence des oscillations, on notera : $\Delta \ln A \approx A \exp(i\omega t)$ et $\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d$. Le module dilatationnel est donc un nombre complexe dont la partie réelle est l'élasticité dilatationnelle et la partie imaginaire est proportionnelle à la viscosité dilatationnelle. Expérimentalement, la nature complexe de ε se traduit par un déphasage entre la contrainte et la déformation.

(ii) On considèrera ici une monocouche de tensioactif dont la relaxation s'effectue par échange diffusionnel avec le volume (monocouche « soluble »)[74]. Si la déformation relative est appliquée à vitesse constante (d lnA/dt =cte), le système atteint un état stationnaire dans lequel la création de surface est compensée par la diffusion du tensioactif vers l'interface. On peut alors définir une viscosité stationnaire K :

$$\Delta\gamma_{int} = K \frac{d \ln A}{dt} \qquad \text{(Eq.1.25)}$$

$\Delta\gamma_{int}$ est la valeur stationnaire de la variation de la tension interfaciale, obtenue après un laps de temps suffisant pour étirer la surface de l'ordre de 100%. Le terme « viscosité dilatationnelle de surface » est utilisé à la fois pour K et pour η_d, ce qui prête à confusion dans la mesure où ces deux paramètres peuvent avoir des valeurs différentes. En rhéologie « 3-D », cela reviendrait à confondre la

viscosité en régime stationnaire d'un matériau soumis à de grandes déformations (analogue de K en 3-D) et sa viscosité dynamique (analogue de η_d en 3-D). Le paramètre K doit donc plutôt être comparé au module complexe de dilatation de surface $|\varepsilon|$, divisé par la fréquence ω[75] :

$$K \approx \frac{|\varepsilon|}{\omega} = \sqrt{\eta_d^2 + \left(\frac{\varepsilon_d}{\omega}\right)^2} \qquad \text{(Eq.1.26)}$$

On peut finalement définir un dernier paramètre, ε_0, désigné comme « l'élasticité de Gibbs », et qui correspond à la valeur limite du module élastique dilatationnel, à fréquence nulle. ε_0 quantifie l'élasticité lorsque les échanges diffusionnels entre le volume et l'interface sont très lents (*i.e* lorsque la quantité de matière adsorbée reste constante à l'échelle de temps exploré. On a alors :

$$|\varepsilon| = \varepsilon_d = \varepsilon_0 = \left(-\frac{d\gamma_{int}}{d\ln\Gamma}\right)_{eq} = A\frac{d\gamma_{int}}{dA} \quad \text{et} \quad \eta_d = 0 \qquad \text{(Eq.1.27)}$$

où Γ est l'adsorption du tensioactif. La relation (1.27) permet de relier l'élasticité limite ε_0 aux propriétés d'équilibre de la monocouche (γ_{int} et Γ).

4.2. Influence des interactions entre espèces adsorbées sur les propriétés viscoélastiques des interfaces

Qu'il s'agisse de protéines, de polymères ou de particules colloïdales, les temps d'adsorption caractéristiques dans des conditions limitées par la diffusion des espèces sont très différents de ceux des tensioactifs. La taille ou la masse de ces espèces étant en effet bien supérieures à celle d'une molécule de tensioactif, leur mobilité est beaucoup plus faible. Notons également que l'invariance de la tension interfaciale ne signifie pas nécessairement que l'adsorption soit constante : les espèces peuvent en effet s'adsorber en formant des multicouches. Toutes ces différences dans le comportement des espèces sont à l'origine de propriétés viscoélastiques originales par rapport aux tensioactifs. Enfin, le comportement de ces espèces aux interfaces est parfois très différent du comportement en volume ; les particules colloïdales peuvent s'agréger sous l'effet d'interactions spécifiques (paragraphe 3.2.2) capillaires, dipolaires qui n'existent pas dans le volume. Il en est de même pour les

polymères et les protéines qui subissent des changements de conformation lors de l'adsorption.

Les études effectuées sur les couches de protéines révèlent que les processus de relaxation dilatationnelle sont associés à des changements de conformation et de structure (formation d'agrégats)[76, 77]. Il apparaît notamment que la viscosité de la couche de protéines dépend de la concentration en protéines, ainsi que du délai entre la formation de cette couche et la mesure. Dans la limite où l'adsorption Γ est faible, les couches formées ont un comportement élastique pur, c'est-à-dire $\eta_d=0$ [78]. En revanche, lorsque l'adsorption est élevée, les protéines forment une couche plus compacte à l'interface et les interactions entre molécules adsorbées deviennent significatives. Le comportement devient alors viscoélastique et les valeurs de ε et η_d mesurées sont nettement supérieures à celles obtenues sur des monocouches de tensioactifs.

De la même manière, les études effectuées sur les monocouches de polymères adsorbés[79, 80] montrent que les interactions latérales entre molécules (réticulation), influencent fortement les propriétés mécaniques. Brooks *et al.*[80] ont notamment observé une augmentation de trois ordres de grandeur de l'élasticité dilatationnelle de surface et le passage d'un comportement « liquide » à un comportement « solide » lors de la réticulation bidimensionnelle d'une monocouche de polymère. L'agrégation ou la réticulation des espèces adsorbées a donc une influence considérable sur les propriétés viscoélastiques de la monocouche formée.

Les valeurs rapportées pour le module de dilatation de monocouches de polymères ou de protéines sont très supérieures à celles obtenues sur les monocouches de tensioactifs. Cela est une conséquence des interactions latérales attractives qui n'existent pas ou bien sont trop faibles dans le cas des tensioactifs. Compte tenu de la dimension colloïdale et des interactions latérales qui peuvent parfois atteindre quelques milliers de k_BT, on doit s'attendre à ce que les particules adsorbées confèrent aux interfaces des propriétés viscoélastiques analogues à celles des couches de polymères réticulés ou de protéines.

Ces considérations nous amènent à différencier le comportement d'une interface purement « fluide », c'est-à-dire sans attraction latérale entre les espèces adsorbées (tels que les tensioactifs) de celui d'une interface « solide », avec une forte interaction latérale des particules. A fréquence nulle, l'étirement de la surface « fluide » est gouverné par la tension interfaciale γ_{int}. La variation d'énergie ΔE_{fluide} associée à une variation absolue de la surface

$\Delta S=S-S_0$ s'écrit : $\Delta E_{fluide} = \gamma_{int}\Delta S$. L'étirement de la surface « solide » n'est pas gouverné par γ_{int}, mais par un module qui reflète les propriétés élastiques de l'interface. La variation d'énergie ΔE_{solide} associée à une variation élémentaire de la surface $\Delta\varepsilon = \frac{\Delta S}{S}$ d'une interface « solide » dépend de l'état de contrainte $\sigma(\varepsilon)$ de l'interface et s'écrit : $\Delta E_{solide} = \sigma(\varepsilon).\Delta\varepsilon.S = \sigma(\varepsilon).\Delta S$. Pour ΔS faible, l'étirement de la surface est gouverné par un module élastique k (équivalent d'un module d'Young) qui résulte des interactions latérales entre particules : $\Delta E_{solide} = k\frac{\Delta S^2}{S}$. Si le nombre de particules adsorbées reste constant, un étirement excessif de la surface doit provoquer l'apparition de « fractures » ou de défauts d'empilement dans la couche adsorbée et il faut s'attendre alors à ce que le comportement devienne plastique[45].

4.3. Propriétés viscoélastiques des interfaces recouvertes par des particules

Le comportement mécanique des interfaces couvertes par des particules solides est un domaine émergeant dans lequel les avancées sont relativement récentes (dernière décennie). Comme pour l'analyse structurale (paragraphe 3.3), les études ont majoritairement été réalisées sur des interfaces modèles[35, 36, 81, 82]. Les particules sont généralement épandues dans un état dilué avant d'être comprimées progressivement. Comme indiqué précédemment, les monocouches subissent une transition dite « de froissement » qui confère aux interfaces un comportement solide. Dans cette limite, l'interface n'est plus lisse mais présente des froissures ou des ondulations régulières[83, 84]. Vella *et al.*[84] ont développé un modèle mécanique simple qui prévoit une relation simple entre le module d'Young, k, la tension interfaciale, γ_{int}, et le rayon, a, des particules : $k=2{,}27\gamma_{int}/a$. Ce modèle est fondé sur l'hypothèse que l'angle de contact des particules avec l'interface est de 90° et qu'elles adoptent un arrangement hexagonal compact. Ce modèle est en accord avec les données expérimentales obtenues par ces mêmes auteurs.

Suite aux travaux pionniers d'Asekomhe[85], Xu *et al.*[43] ont étudié les propriétés mécaniques de l'interface d'une goutte isolée (eau dans décane) dont le volume est modifié par aspiration ou injection de liquide au moyen d'un capillaire. Il en résulte une variation d'aire interfaciale et de pression interne mesurées au cours des cycles de compression/expansion. En l'absence de particule, la différence de pression ΔP entre la

goutte et la phase continue augmente lorsque le rayon de la goutte diminue conformément à l'équation de Young-Laplace

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{int}}{R} \qquad \text{(Eq. 1.28)}$$

où R est le rayon moyen de la goutte.

Des expériences similaires sont menées sur des interfaces recouvertes d'une monocouche de particules de polystyrène. La phase continue (décane) est dépourvue de particules libres. La réduction du volume des gouttes provoque une diminution de l'aire interfaciale qui concentre les particules de sorte que l'interface subit une transition de type liquide-solide. A ce stade de compression, ΔP décroît et lorsque la différence devient trop faible la surface de la goutte subit une instabilité d'« effondrement » (buckling) (Figure 1.26). L'instabilité se produit alors que ΔP est encore positive contrairement au comportement attendu pour une coquille rigide pour laquelle l'effondrement nécessite une valeur de ΔP négative. Les auteurs en concluent que le comportement de l'interface est intermédiaire entre celui d'un liquide et d'un solide et est contrôlé à la fois par la tension interfaciale et l'élasticité de surface. Lorsque le volume est à nouveau augmenté la goutte recouvre sa forme sphérique (Figure 1.26, images h à l).

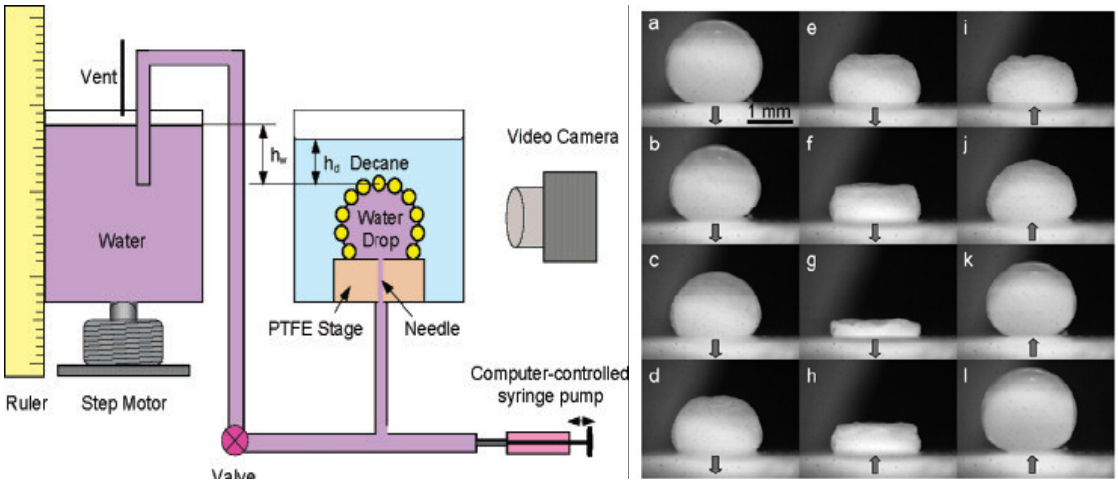


Figure 1.26. *Expérience de gonflement/dégonflement d'une goutte dont la surface est recouverte par des particules de latex, images a à g : dégonflement, images h à l : gonflement. Une transition « d'effondrement » est observée pendant le cycle (image d à i). D'après* [43].

Une étude approfondie sur des interfaces eau-air couvertes de particules de silice ayant différentes hydrophobicités a été menée par Zang *et al.*[36, 82] en combinant des expériences en cuve de Langmuir et des expériences menées à l'aide d'un rhéomètre équipé

d'une géométrie en bi-cône sans variation de la densité de particules. Dans le cas de la balance de Langmuir, les barrières compriment la surface en mode continu, par palier ou en mode oscillation et des plaques de Wilhelmy perpendiculaires sont utilisées pour mesurer à la fois les modules de compression et de cisaillement. Les auteurs montrent que les propriétés de la monocouche dépendent de l'hydrophobicité des particules, que les modules de compression sont plus grands que les modules de cisaillement, que les modules de cisaillement diffèrent selon que les particules sont épandues ou comprimées[82] : les modules sont plus grands à concentration en particules équivalente en compression. Ils proposent que les surfaces couvertes de particules ont un comportement similaire à celui des matériaux vitreux mous à trois dimensions[36, 81].

Une stratégie différente a été proposée par Arditty *et al.*[45]. Leur approche consiste à étudier les propriétés rhéologiques d'émulsions monodisperses concentrées et d'en déduire le comportement rhéologique des interfaces. En effet, dans le régime concentré (fraction volumique ϕ supérieure à 64%) les gouttes au contact se déforment et l'accroissement relatif de leur surface est d'autant plus important que la fraction volumique est élevée. A cause de la différence de densité entre les phases continue et dispersée, la pesanteur (ou la poussée d'Archimède ou l'accélération centrifuge) tend à concentrer les gouttes au sommet ou au fond du récipient ; il y a alors équilibre entre la résistance osmotique et la pesanteur. La résistance osmotique Π_{osm} représente l'énergie à fournir pour étirer les gouttes par réduction du volume total à volume dispersé constant. Ainsi, par mesure de l'extrait sec du sédiment ou de la crème, il est possible d'établir la relation expérimentale entre Π_{osm} et ϕ. La résistance osmotique d'une émulsion concentrée est définie comme étant la dérivée de l'énergie libre totale des gouttes F par rapport au volume total V, à volume de phase dispersée V_0 constant :

$$\Pi_{osm} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{V_0} = -\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{V_0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V_0} \qquad \text{(Eq.1.29)}$$

où S est la surface des gouttes déformées. Le terme $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{V_0}$ est purement géométrique et dépend uniquement de la fraction volumique pour une taille de goutte donnée. Une expression empirique de ce terme en fonction de ϕ et de R a été établie à partir d'émulsions monodisperses stabilisées par des tensioactifs[45, 86]. Le terme $\sigma(\phi) = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{V_0}$ est un module dilatationnel qui dépend du comportement mécanique de la surface. Dans le cas d'une

surface recouverte de tensioactifs, σ est indépendant de ϕ et est égal à la tension interfaciale γ_{int}. Dans les émulsions de Pickering étudiées par Arditty *et al.*[45], σ est également indépendant de ϕ mais environ dix fois plus élevé que la tension interfaciale mesurée. Les auteurs en déduisent que la déformabilité n'est pas contrôlée par la pression de Laplace (γ_{int}/R) mais par (σ_0/R) où σ_0 est un paramètre caractérisant la rigidité des interfaces. Celles-ci se comportent comme des solides à deux dimensions en raison des fortes interactions latérales entre particules voisines. Aux faibles déformations, les interfaces ont un comportement élastique et aux déformations intermédiaires, elles adoptent un comportement plastique. Le paramètre σ_0 correspond à la contrainte seuil de plasticité qui définit la transition entre les régimes élastique et plastique. L'ordre de grandeur de σ_0 a été justifié en considérant les principales interactions latérales (de type capillaires et hydrophobes) entre les particules adsorbées. Le même ordre de grandeur a été obtenu de façon indépendante à partir de la contrainte de cisaillement (3D) nécessaire pour provoquer l'élongation et la fragmentation de gouttes dans une émulsion diluée.

5. LES EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES – ETAT DE L'ART

Au début du siècle dernier, Ramsden[87] puis Pickering[88] ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions uniquement avec des particules colloïdales. Depuis lors, de nombreux travaux ont permis d'établir des règles empiriques de formulation de ces systèmes. Nous rappelons brièvement dans ce paragraphe les principales observations et conclusions.

5.1. Règles empiriques de formulation

En présence de tensioactifs, la loi empirique de Bancroft permet de prévoir le type d'émulsion (huile dans l'eau ou eau dans l'huile) en fonction de la balance hydrophile-lipophile (HLB) du tensioactif utilisé. Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Finkle *et al.*[89] furent les premiers en 1923, à essayer d'établir une relation entre la nature des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu préférentiellement. Finkle *et al.* ont conclu que dans une émulsion de Pickering, la phase qui mouille préférentiellement les particules solides sera la phase continue. Afin de quantifier le mouillage des particules, la

notion d'angle de contact a été introduite (voir paragraphe 2.1.). Schulman et Leja[90] ont alors montré avec des systèmes contenant des particules et du tensioactif (afin de varier l'angle de contact θ) que pour $\theta<90°$, les particules stabilisent les émulsions directes (H/E) tandis que pour $\theta>90°$, l'émulsion obtenue est inverse (E/H). Récemment, Binks *et al.*[91-97] ont approfondi et généralisé ces résultats. Pour cela, ils utilisent des particules de silice de diamètre compris entre 10nm et 30nm, traitées en phase gazeuse par du dichlorodiméthylsilane[92]. Afin de quantifier l'hydrophobicité des particules, le pourcentage de silanol (SiOH) en surface des particules est mesuré. Il varie de 100% pour la silice non traitée à 14% pour la silice la plus hydrophobe. Les auteurs montrent qu'en présence de volumes d'eau et d'huile égaux, l'émulsion formée est de type H/E si les particules sont plutôt hydrophiles, et de type E/H si les particules sont plutôt hydrophobes. Pour des particules d'hydrophobicité « intermédiaire », les deux types d'émulsions sont stables, à des proportions en eau et huile différentes, à l'échelle d'au moins trois ans. Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses.

5.2. Mesures expérimentales de l'angle de contact

Compte tenu de l'importance du paramètre angle de contact à la fois au niveau de l'ancrage des particules aux interfaces (énergie adhésive) et dans la détermination du type d'émulsion, nous proposons dans ce paragraphe une description des techniques permettant sa mesure.

La mesure expérimentale de l'angle de contact est de façon générale problématique en raison de la petite taille des particules. Les méthodes fondées sur des observations directes des angles de contacts à l'interface entre deux milieux fluides sont limitées à des particules dont la taille est suffisamment grande afin de résoudre correctement le positionnement de la ligne de contact. Ainsi par exemple, l'usage de la microscopie optique n'est envisageable que pour des particules dont le diamètre est supérieur à quelques dizaines de micromètres et dont l'angle de contact est suffisamment élevé[98-101]. La détermination de l'angle de contact est aussi possible à partir de relation force-distance mesurée par la technique de microscopie de force atomique (AFM) mais son applicabilité est limitée par la taille de la particule accrochée à l'extrémité de la pointe (cantilever)[102, 103].

De nombreuses méthodes indirectes de détermination de l'angle de contact ont été proposées. Elles sont souvent fondées sur des hypothèses restrictives limitant considérablement leur champ d'application.

Parmi celles-ci, on peut citer la méthode Washburn[104-106] dans laquelle on mesure la vitesse de pénétration d'un liquide au travers d'une pastille compactée de particules. Cette technique utilise comme paramètres d'entrée la « tortuosité » et le « diamètre capillaire effectif » tous deux calculés à partir de la distribution moyenne des tailles et des formes dans la pastille qui, en règle générale, sont mal maîtrisées.

Les progrès récents dans les techniques de microcalorimétrie permettent aujourd'hui la mesure de très faibles échanges thermiques associés aux enthalpies d'immersion de particules dans un liquide. Cependant la mesure nécessite d'immerger des particules (poudres) dans les deux phases séparément (huile et eau) et de nombreuses approximations doivent être adoptées afin d'obtenir les expressions reliant les énergies d'immersion des poudres et l'angle de contact correspondant[107].

Grigoriev *et al*.[108, 109] proposent une approche permettant la mesure d'angle de contact à l'interface liquide-air fondée sur le concept de «surface exclue». Considérons un système colloïdal bidimensionnel (monocouche interfaciale) constitué par deux espèces : des particules amphiphiles et un tensioactif insoluble dans l'eau tel qu'un phospholipide. En supposant négligeable l'interaction des deux constituants de la monocouche, l'aire interfaciale plane peut être décomposée en deux contributions indépendantes correspondant à chacune des deux espèces. Dans ces conditions, l'aire occupée par les particules est déterminée par la différence entre la surface totale accessible et l'aire recouverte par les tensioactifs, c'est-à-dire l'aire inaccessible aux particules. Cette dernière est déterminée avec grande précision à partir des isothermes tension interfaciale/surface mesurées pour le tensioactif insoluble seul ainsi que le mélange en utilisant la méthode classique de la cuve de Langmuir. Cette technique présente l'avantage de ne pas être limitée en termes de taille des particules mais il est cependant certain que l'hypothèse de l'absence d'interaction avec le tensioactif est très restrictive.

La technique dite « film trapping technique » (FTT) repose sur des mesures interféromètriques réalisées sur le ménisque liquide qui entoure une particule attachée à un substrat solide plat[110]. Les franges d'interférences permettent de mesurer l'épaisseur du ménisque au voisinage de la particule. Le profil est alors extrapolé jusqu'à la surface de la particule ce qui permet de déterminer l'angle de contact. Cette technique n'est applicable que pour des particules dont la taille est comprise entre 1 et 10 microns pour des raisons de

résolution. De plus, la théorie développée pour extrapoler le profil du ménisque jusqu'au contact de la particule est plutôt complexe et son utilisation requiert des méthodes de calcul numériques sophistiquées.

Plus récemment, une nouvelle méthode interférométrique simple a été mise au point utilisant des particules pontant les deux interfaces d'un film mince suspendu[111]. Les particules migrent spontanément vers le ménisque et adoptent une position d'équilibre en un point qui minimise l'énergie de déformation des interfaces fluides. L'angle de contact est déduit de l'épaisseur du ménisque mesuré par interférométrie et du diamètre des particules (Figure 1.27). Cette technique est applicable à des particules de taille micrométrique ou légèrement inférieure au micron.

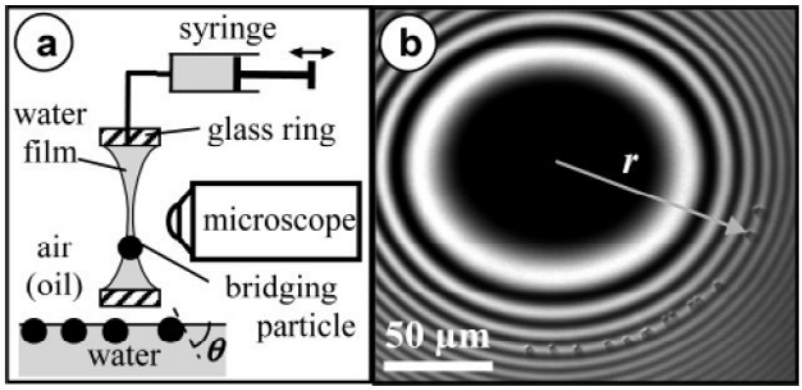


Figure 1.27. *Méthode interférométrique développée par Horozov et al.[111] de détermination de l'angle de contact de particules micrométriques.*

La résolution optique reste toujours un paramètre très important pour les méthodes de détermination des angles de contact fondées sur le piégeage de particules aux interfaces. La technique de piégeage par gélification (« gel trapping technique ») développée par Paunov est particulièrement élégante est sera adaptée dans le cadre de cette thèse[112-114]. Elle consiste à immobiliser des particules ancrées à une interface liquide-liquide et à provoquer la gélification de la phase aqueuse par le biais d'un polysaccharide dépourvu d'activité interfaciale (gomme gellane). Les étapes suivantes comportent la réalisation d'une réplique de la monocouche de particules à l'aide de polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulable. Finalement l'angle de contact est obtenu par observation des particules piégées dans la matrice PDMS en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie à force atomique (AFM). Cette méthode est ainsi applicable aux particules de taille micrométrique et submicrométrique. Cependant les variations de composition et de température dans les phases qui se contractent (pendant la gélification et la réticulation)

peuvent dans certains cas provoquer des changements substantiels de l'angle de contact. Le schéma de principe de cette technique est présenté sur la Figure 1.28.

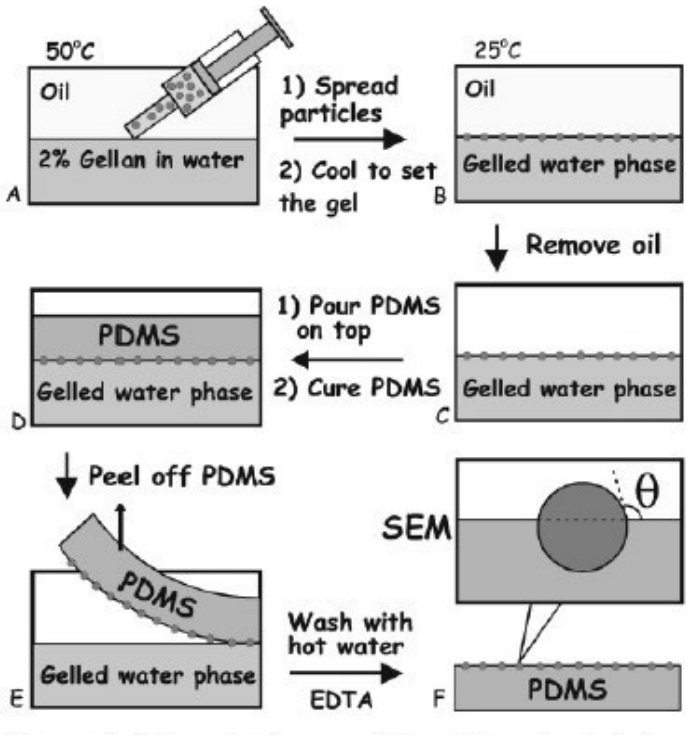


Figure 1.28. *Principales étapes de la technique de piégeage par gélification développée par Paunov[112] : A. épandage des particules, B. gélification de la phase aqueuse, C. et D. remplacement de l'huile liquide par du PDMS réticulable, E. pelage du film réticulé ayant piégé les particules.*

5.3. Instabilité des émulsions de Pickering

5.3.1. Le mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald[115] est une conséquence de la tension interfaciale γ_{int} existant entre deux milieux non miscibles. Celle-ci engendre une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur appelée pression de Laplace donnée par l'équation 1.28. La pression étant supérieure dans les gouttes de faible rayon, la matière va donc spontanément diffuser des plus petites gouttes vers les plus grosses. Le transfert de matière entre les gouttes de la phase dispersée s'effectue par diffusion moléculaire à travers la phase continue. Ce mécanisme se produit dès qu'il existe une légère solubilité (à l'échelle moléculaire) de la phase dispersée dans la phase continue.

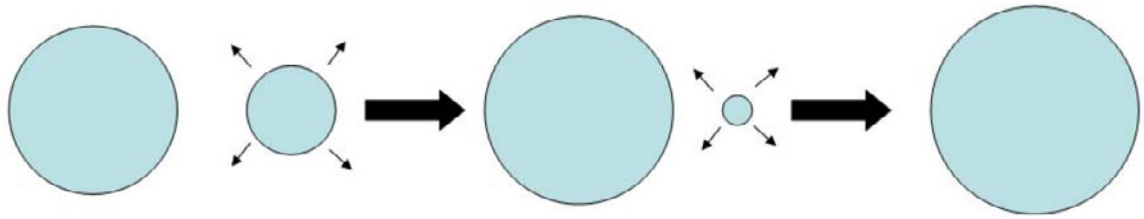


Figure 1.29. *Schéma de principe du mûrissement d'Ostwald.*

Le mûrissement d'Ostwald se traduit donc par la diminution du diamètre des petites gouttes jusqu'à leur disparition complète et par l'augmentation du diamètre des plus grosses (Figure 1.29). La cinétique de croissance du diamètre moyen des gouttes est une loi en t^{α}, avec $\alpha < 1$ et donc le processus s'auto-ralentit. En pratique, le mûrissement d'Ostwald devient très lent dès que le diamètre moyen des gouttes dépasse 1µm. Lors de ce processus, la distribution de taille des gouttes est étroite et autosimilaire[116, 117].

Le mûrissement d'Ostwald est une instabilité très peu fréquente dans les émulsions de Pickering pour deux raisons essentielles :

- la majorité des émulsions stabilisées par des particules colloïdales ont des diamètres moyens initiaux très largement supérieurs au micromètre.
- L'adsorption des particules est irréversible. Au cours du mûrissement, la densité surfacique des particules augmente au niveau des plus petites gouttes jusqu'à un point où la rigidité interfaciale bloque le phénomène.

5.3.2. La coalescence / la coalescence limitée

La destruction des émulsions de Pickering est principalement due aux phénomènes de coalescence. La barrière qui s'y oppose est due à la présence d'une couche de particules colloïdales ancrées à la surface des gouttes. La stabilité cinétique est acquise lorsque le ***taux de couverture*** défini comme la fraction de surface occupée par les particules adsorbées atteint une valeur seuil, ***C***. Par exemple, si la stabilisation nécessite que la surface soit recouverte par une monocouche de particules sphériques organisées de façon hexagonale compacte, alors la valeur de C est égale à 0,9. Tant que cette couverture reste inférieure à C, la coalescence des gouttes peut se produire. Lorsque la couverture C est atteinte, la coalescence peut devenir extrêmement lente et il n'est pas rare d'obtenir des émulsions dont

le temps de vie est de plusieurs années. En supposant que toutes les particules sont adsorbées, il est possible de déterminer la masse requise de particules de diamètre d_p nécessaire pour stabiliser une émulsion de diamètre moyen D :

$$m_p = \frac{4C\rho_p d_p V_d}{D} \qquad \text{(Eq.1.30)}$$

où V_d est le volume de phase dispersée et ρ_p la masse volumique des particules. Les valeurs caractéristiques des différents paramètres permettent d'évaluer la quantité de particules nécessaire pour obtenir une émulsion de Pickering constituée de gouttes de diamètre moyen $D=10\mu m$:

$\rho_p = 2{,}1\ g.cm^{-3}$ (dans le cas de la silice)

$d_p = 25$ nm

$C=0{,}9$

soit pour un volume $V_d = 10\ cm^3$ de phase dispersée, $m_p = 190$ mg.

Si la quantité de particules mise en œuvre lors de l'émulsification est relativement faible, l'écoulement appliqué à l'échantillon peut fragmenter les gouttes en une taille moyenne très inférieure à D. Lorsque l'agitation est interrompue, la quantité d'interface huile/eau est alors plus élevée que la surface susceptible d'être couverte par les particules colloïdales (la couverture est inférieure à C). Il existe donc initialement une fraction de surface « vierge » c'est-à-dire non protégée par les particules. Ainsi, les gouttes coalescent et la quantité totale d'interface diminue. L'adsorption des particules solides étant irréversible, la coalescence s'arrête lorsque les gouttes atteignent un diamètre moyen D donné par l'équation 1.30. Ce phénomène de « **coalescence limitée** » caractéristique des émulsions de Pickering a été décrit pour la première fois par Wiley[118] en 1954.

L'une des signatures caractéristiques de ce phénomène est qu'il engendre des distributions de taille très resserrées. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où la coalescence est connue comme étant un processus inhomogène et catastrophique. Des simulations numériques ont été effectuées sur des matériaux cellulaires à 2 dimensions, en considérant une fréquence de coalescence unique, indépendante de la taille des cellules. Il a été démontré que la destruction de ces matériaux s'effectue selon un scénario de percolation [119]. La distribution des tailles de cellules est très large et on note la formation de cellules de très grande taille dans le matériau. Dans un système concentré, les cellules voisines sont en

contact permanent : les grosses cellules développent une aire de contact plus importante avec les cellules voisines et de ce fait croissent plus rapidement. Sur le plan qualitatif, ce modèle décrit assez bien la destruction par coalescence des émulsions stabilisées par des tensioactifs. En effet, dans ces systèmes l'hypothèse d'une fréquence unique de coalescence est *a priori* réaliste car l'adsorption du tensioactif à l'interface est réversible et la composition de la monocouche reste inchangée au cours du temps (densité de tensioactif constante à l'interface).

Dans le cas d'émulsions stabilisées par des particules colloïdales, la fréquence de coalescence dépend de la taille et du taux de couverture des gouttes. L'hypothèse d'une fréquence de coalescence unique n'est pas pertinente dans ce cas, l'état de surface des gouttes variant au cours du processus (le taux de couverture augmente). Whitesides et Ross[120] ont proposé une analyse théorique du phénomène de coalescence limitée en régime diffusionnel et turbulent. Dans leur modèle, la probabilité de coalescence au cours d'une collision entre deux gouttes est proportionnelle à la fraction de surface des gouttes non recouvertes. Les simulations de Monte-Carlo donnent des distributions de tailles beaucoup plus resserrées que celles obtenues à partir d'une fréquence de coalescence unique, et cela en très bon accord avec les résultats expérimentaux[120]. Ces simulations montrent également que le mécanisme à l'origine des collisions (diffusion ou turbulence) ainsi que les caractéristiques de la distribution de tailles initiale du système (uniformité, taux de couverture) ont très peu d'influence sur la distribution obtenue à l'issue du processus de coalescence limitée. Sur le plan qualitatif, la monodispersité peut s'expliquer assez simplement. D'une part, la coalescence favorise l'émergence de gouttes de diamètre supérieur à la moyenne pour les raisons expliquées précédemment. D'autre part, une fois formées ces mêmes gouttes seront mieux protégées de la coalescence que la moyenne. En effet, elles résultent de la fusion d'un nombre plus important de gouttes et ont de ce fait accumulé à leur surface une concentration plus élevée de particules solides pour les protéger. Ainsi, il faut s'attendre à ce que les gouttes de grande taille croissent à des vitesses plus faibles que la moyenne et soient rapidement « rattrapées ». En d'autres termes, quand le taux de couverture augmente la diminution de la fréquence de coalescence atténue toute fluctuation « par le haut » de la distribution granulométrique.

Suite aux travaux pionniers de Whiteside et Ross, Arditty *et al.*[44, 86, 121] ont montré la généralité du phénomène. Ces auteurs ont étudié la stabilisation d'émulsions par des particules de silice fonctionnalisées. En faisant varier la masse de particules, ils obtiennent des émulsions monodisperses (signature de la coalescence limitée) dont le diamètre moyen

évolue selon l'équation 1.30. A partir de la courbe $1/D=f(m_p)$ ils mesurent le taux de couverture C qui garantit la stabilité cinétique des émulsions. Ils montrent qu'effectivement la fréquence de coalescence diminue au cours du processus et que C dépend dans certains cas de l'agitation, notamment lorsque les particules colloïdales sont initialement agrégées. A titre d'exemple, la Figure 1.30 montre les courbes obtenues pour des émulsions de même formulation mais agitées de façon manuelle ou turbulente. En mode turbulent, les agrégats de particules sont fragmentés et les émulsions sont cinétiquement stables lorsque le taux de couverture est égal à 0,86 très proche de l'empilement hexagonal compact en monocouche. En mode manuel, les particules s'adsorbent sous forme d'agrégats et la couverture nécessaire pour atteindre la stabilité est égale à 8,20.

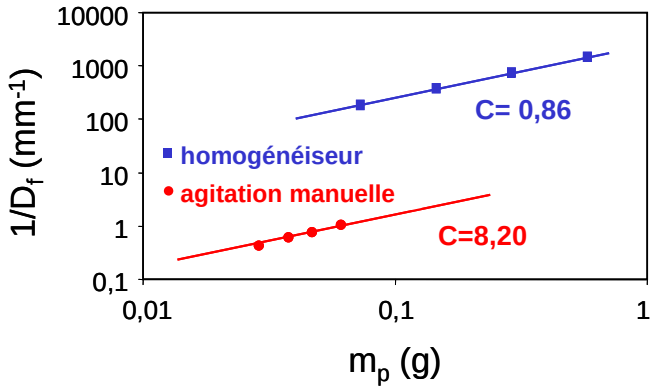


Figure 1.30. *Influence du mode d'agitation sur l'arrangement moyen des particules à l'interface déduit des courbes de coalescence limitée où l'inverse du diamètre varie linéairement avec la masse de particules. D'après* [44].

Arditty *et al.*[121] ont exploité ce phénomène de coalescence limitée pour produire une grande variété de matériaux de nature très variée et de granulométrie contrôlée (Figure 1.31) : des émulsions directes, inverses et multiples. Les émulsions peuvent être obtenues à des fractions volumiques comprises entre 0,01 et 0,95 et, en modifiant l'énergie apportée lors de la fabrication, une large gamme de diamètre est accessible puisqu'elle s'étend de quelques micromètres au centimètre. Les particules permettent également de stabiliser des émulsions d'huile cristallisable. A cause de l'état cristallisé de l'huile, ces émulsions sont en général instables en présence de tensioactifs[122, 123].

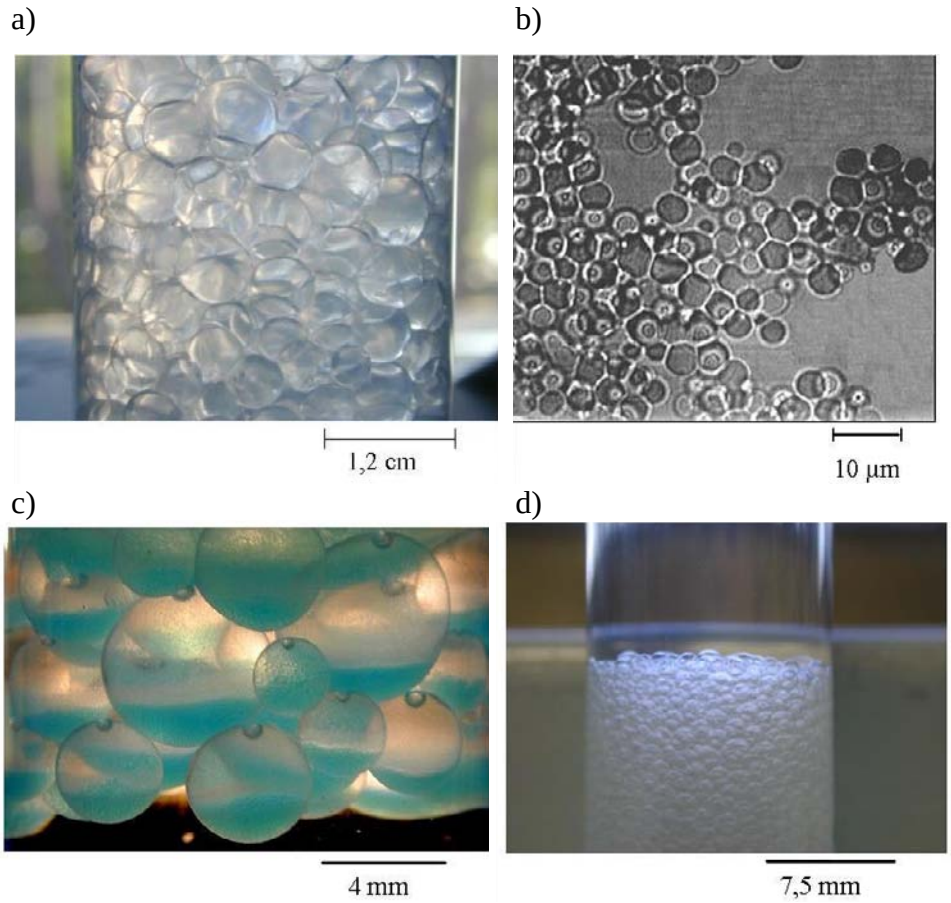


Figure 1.31. *Exemples de matériaux calibrés obtenus par coalescence limitée : a) émulsion directe de taille millimétrique ; la fraction volumique de phase dispersée est égale à 0,9*[44]*, b) émulsion directe de taille micrométrique*[121] *c) émulsion double eau-dans-huile-dans-eau. Les gouttelettes internes contiennent du sulfate de cuivre qui leur donne une coloration bleue*[86]*, d) émulsion inverse de taille millimétrique*[86]*.*

5.4. Matériaux / Emulsions stimulables

L'association d'huile, d'eau et de particules permet d'obtenir une grande variété de matériaux dans lesquels les émulsions sont les produits finaux ou bien des intermédiaires pour l'élaboration de systèmes complexes. Les matériaux qui en résultent sont piégés durablement dans des états métastables (milieux vitreux, gels) très résistants aux modifications des conditions thermodynamiques. Inversement, il est possible, en fonctionnalisant la surface des particules, de rendre les émulsions très sensibles à des stimuli résultant de la variation d'une ou plusieurs variables intensives (pH, température, salinité, champ magnétique, intensité lumineuse…). Cette propriété est extrêmement intéressante lorsqu'il s'agit de provoquer la déstabilisation soudaine ou « à la demande » d'une émulsion

comme cela est souvent requis dans les applications industrielles. Nous citons, à présent, quelques matériaux fonctionnels, sachant que cette liste n'est pas exhaustive.

5.4.1. Emulsions stabilisées par des particules biologiques

Il a été démontré que des particules d'origine biologique telles que des spores [48] des bactéries [124] ou le virus de la mosaïque du niébé CPMV[125] sont aptes à stabiliser des émulsions. Certaines de ces particules comme le CPMV peuvent s'auto assembler aux interfaces pour constituer des couches d'une grande rigidité[125]. Dans d'autres cas, la rigidité peut résulter de la formation par la voie biochimique de liens covalents entre les particules adsorbées (Figure 1.32). Quelle que soit la méthode d'assemblage aux interfaces, l'intégrité des virus ou des bactéries est préservée. Cette démarche est prometteuse car elle permet d'envisager le couplage des propriétés d'usage des émulsions (transport) et de la fonctionnalité des espèces biologiques (par exemple les pro biotiques).

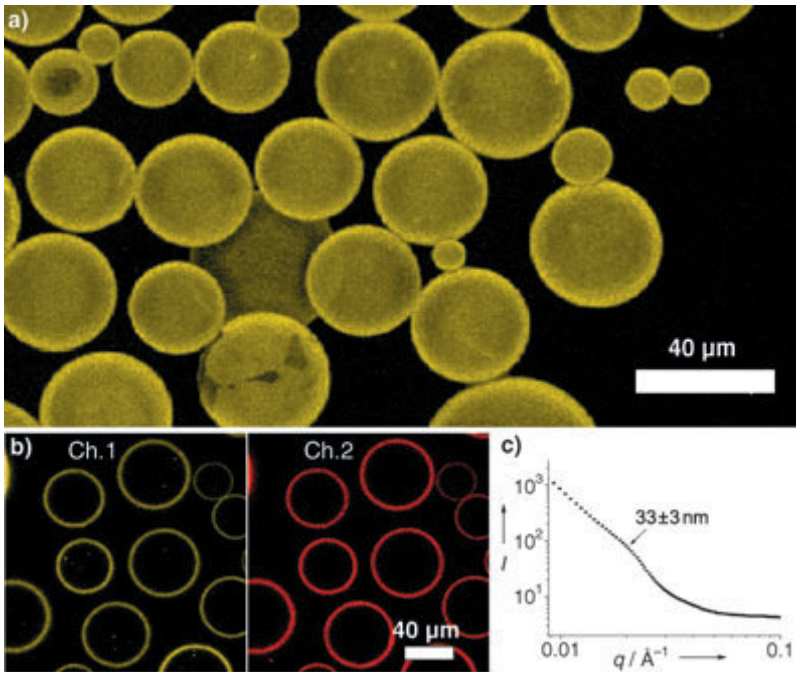


Figure 1.32. *a) reconstruction 3D d'une image de microscopie confocale à fluorescence de gouttes de perfluorodécaline couvertes de CPMV-biotine après réticulation par de l'avidine pendant 3h à 48°C. L'excès de particules a été retiré par lavages à l'eau. b) Clichés de microscopie confocale de gouttes avec deux filtres différents. L'assemblage a été réticulé avec de la streptadivine fluorescente. A gauche, la fluorescence jaune de l'assemblage CPMV-biotine est visible tandis qu'à droite, la fluorescence rouge de la streptavidine ATTO-655 est visible. c) Résultats de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'écorce réticulée de CPMV-biotine autour des gouttes de perfluorodécaline. Extrait de*[125].

5.4.2. Colloidosomes

Dinsmore *et al.*[126] et Hsu *et al.*[127] ont mis au point une méthode pour préparer des capsules élastiques poreuses appelées colloïdosomes (Figure 1.33). Ces systèmes sont potentiellement utilisables pour l'encapsulation et la libération progressive de substances hydro- ou liposolubles. La taille de ces capsules varie de quelques micromètres à quelques millimètres. Leur membrane est constituée par l'assemblage compact des particules, obtenu par un procédé en trois étapes. Tout d'abord, la solution à encapsuler est émulsionnée dans un liquide non miscible, en présence de particules colloïdales amphiphiles de nature polymère. Une fois la monocouche de particules formée, la configuration interfaciale est figée par voie thermique (frittage au dessus de la température de transition vitreuse du polymère) ou par voie chimique (création de liens covalents). Les interstices entre les particules forment un réseau poreux uniforme dont la porosité varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. La libération de l'actif s'effectue de façon passive à travers ce réseau poreux. Enfin les capsules sont transférées par centrifugation dans un solvant de même nature que la phase interne. Cette dernière étape élimine l'interface entre la phase interne et externe de l'émulsion primaire si bien que la perméabilité n'est plus contrôlée que par les interstices.

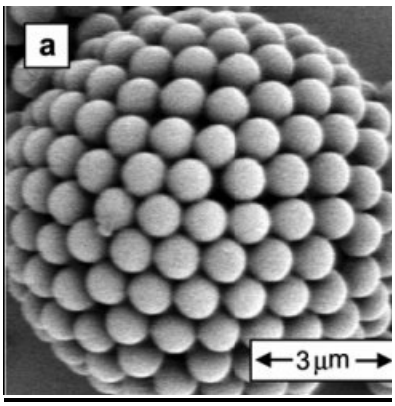


Figure 1.33 *Cliché de MEB d'un colloïdosome obtenu en suivant le procédé décrit ci-dessus. Adapté de*[127].

5.4.3. Bijels

Un mélange binaire initialement homogène peut devenir instable et démixer lorsqu'il est soumis par exemple à une variation thermique rapide. La décomposition spinodale qui en résulte conduit à la formation spontanée d'une structure bicontinue. L'évolution de cette structure vers la séparation complète s'effectue sous l'effet de la pesanteur et de la tension

interfaciale entre les deux phases devenues non miscibles. Les simulations numériques de Stratford *et al.*[128] prévoient que des particules colloïdales amphiphiles peuvent se concentrer aux interfaces formées pendant la décomposition spinodale, figeant mécaniquement la structure bicontinue. Les auteurs ont nommé cette structure un « bijel » : bicontinuous interfacially jammed emulsion gel. Clegg *et al.*[129, 130] ont démontré la faisabilité du concept en produisant des bijels stabilisés par des particules de silice (Figure 1.34). D'après Sanz *et al.*[131] la structure de bijel peut persister même après le retour du système dans les conditions monophasiques. L'élasticité (3D) des bijels peut être modulée sur une large gamme en modifiant la taille des particules et/ou leur concentration. De plus, leur topologie originale permettrait aux deux fluides non miscibles de s'écouler simultanément et indépendamment à travers le gel. La rigidité et les propriétés de transport des bijels sont potentiellement exploitables pour la catalyse et/ou la filtration.

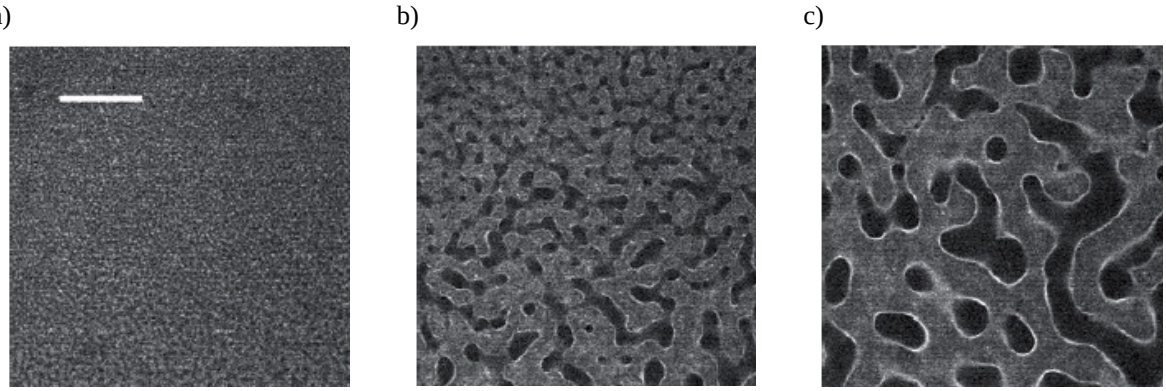


Figure 1.34. *Formation d'un bijel par décomposition spinodale d'un échantillon de 2,6-lutidine-eau à une composition critique avec 2% volumiques de particules. La séparation de phase est obtenue par un piégeage de 33,5° à 35,3°C. Les particules apparaissent blanches tandis que les liquides sont foncés. La différence de contraste dans les deux domaines indique que la phase claire contient une quantité substantielle de particules. Les clichés sont espacés de 2,8s. La barre d'échelle représente 100µm. Adapté de*[130].

5.4.4. polyHIPEs

D'autres matériaux poreux appelés polyHIPEs (polymerized High Internal Phase volume ratio Emulsions) peuvent être obtenus en utilisant des émulsions de Pickering comme précurseurs[132-138]. Le procédé consiste à fabriquer une émulsion concentrée et à solidifier sa phase continue par polymérisation ou bien par frittage des particules en excès dans la phase continue. Au cours du processus de solidification, des connexions ou passages s'établissent entre les gouttes de phase dispersée (Figure 1.35). *In fine*, le solvant résiduel est éliminé par évaporation et/ou lavage. Les matériaux obtenus sont dotés d'une forte porosité et sont

fonctionnalisables pour des applications en tant que membranes de filtration ou supports de catalyse.

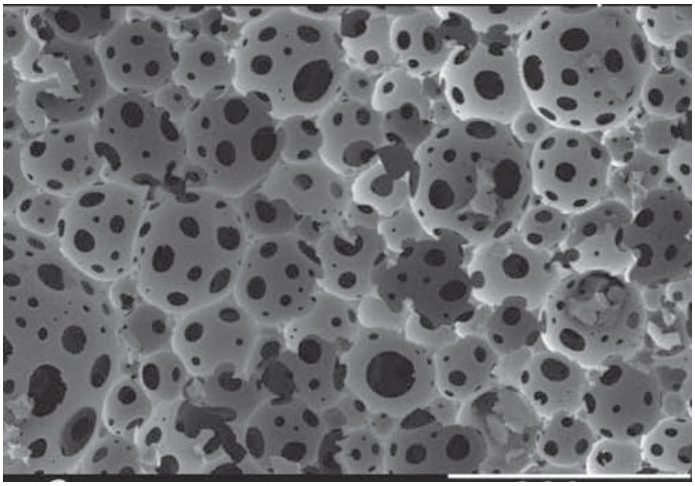


Figure 1.35. *Matériau poreux obtenu en polymérisant la phase continue d'une émulsion de Pickering contenant 85% de phase dispersée. La barre d'échelle représente 300µm. Adapté de*[132]

5.4.5. Gouttes sèches

En général les particules colloïdales utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering sont obtenues par fonctionnalisation chimique de leur surface intrinsèquement hydrophile (exemple des particules de silice) ou hydrophobe (cas de certains latex). La mouillabilité préférentielle de ces particules et donc le type d'émulsion formé (eau dans huile ou huile dans eau) est modulable par le degré de fonctionnalisation. La même versatilité existe pour des particules pouvant s'adsorber à l'interface air-eau : les deux situations limites air-dans-eau ou eau-dans-air sont donc envisageables. La première structure est une mousse et la seconde est un aérosol stabilisé par des particules. Dans ce dernier cas, la sédimentation conduit à la formation rapide d'une poudre constituée de gouttes d'eau protégées par une couche de particules solides (concept de « l'eau en poudre » ou « eau sèche »). La faisabilité de ce matériau a été démontrée d'abord par Binks *et al.*[139] (Figure 1.36) et par d'autres auteurs[140, 141].

Figure 1.36. *Poudre composée de 2% massiques de particules de silice rendues partiellement hydrophobes (20% de groupes SiOH) et de 95g d'eau (ϕ=5,6%). La barre d'échelle représente 1cm. Extrait de* [139].

5.4.6. Emulsions stimulables

Les premiers travaux rapportant la fabrication d'émulsions de Pickering stimulables sont l'œuvre de Fujii *et al*. en 2004 [142]. Ces auteurs ont synthétisé des particules de latex de type cœur-écorce sensibles au pH de la phase continue aqueuse. Cependant les émulsions produites ne sont que partiellement déstabilisées par diminution du pH. Depuis, la publication de ce travail pionnier, de nombreuses études ont abouti à une meilleure efficacité des particules en termes de déstabilisation des émulsions « à la demande »[143-156]…. Parmi les stratégies adoptées, on peut mentionner

- les particules de latex hydrophobes fonctionnalisées en surface par des segments hydrophiles dont la charge et/ou l'état d'hydratation dépendent du pH, de la salinité
- les microgels à base de poly(N-isopropylacrylamide) noté poly(NIPAM), sensibles aux variables de composition et à la température
- les particules solides issues d'un sel (hydroxydes de métaux ou carbonates de calcium) dont le produit de solubilité dépend du pH. Ainsi dans une certaine gamme de pH, le sel devient quasiment insoluble et précipite sous forme de particules fines capables de stabiliser des interfaces. Dans une autre gamme de pH, les particules se dissolvent et les émulsions se déstabilisent.
- les particules d'oxyde de fer dotées de propriétés magnétiques. Les émulsions obtenues sont stables au repos mais l'application d'un champ magnétique externe

suffisamment intense permet de désorber les particules provoquant la déstabilisation rapide des émulsions (Figure 1.37)

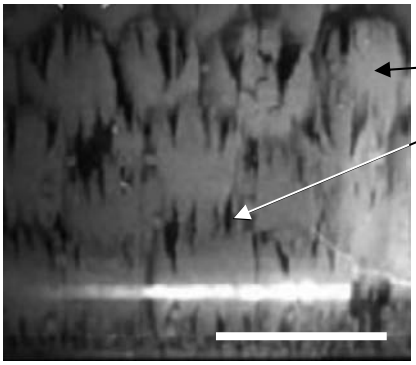


Figure 1.37. *Déstabilisation d'une émulsion de Pickering magnétique de décane-dans-eau stabilisée par des oxydes de fer lorsqu'un champ magnétique de 86kA/m est appliqué. La barre d'échelle représente 5mm. Adapté de* [154].

Cette partie dédiée aux émulsions stimulables sera largement complétée dans chacun des chapitres pour approfondir des questions plus spécifiques.

6. QUESTIONS ABORDEES DANS CETTE THESE ET OBJECTIFS

Il ressort de l'étude bibliographique précédente que les principaux efforts en direction des matériaux stimulables ont porté sur la synthèse des particules et la caractérisation de la fonctionnalité des émulsions obtenues (évolution sous l'effet du stimulus). Cette fonctionnalité est apportée par l'évolution très brutale des propriétés physicochimiques des particules se produisant pour une valeur seuil de la variable intensive employée comme stimulus (température, salinité, pH…). Les études menées à ce jour sont très parcellaires (études de cas isolés) et les mécanismes qui régissent la susceptibilité des matériaux ne sont compris que de façon qualitative. Cela est principalement dû au déficit de connaissances relatives aux propriétés des interfaces (structure adoptée par les particules, propriétés rhéologiques 2D, …).

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est dans un premier temps d'établir une cartographie des comportements aussi large que possible en faisant varier la typologie des particules (sphères dures, molles, isotropes, anisotropes) et, pour un type donné de particule, en modifiant continûment les propriétés intrinsèques (taille, amphiphilie, composition, déformabilité…). En parallèle, nous chercherons à caractériser leur arrangement et leur conformation (dans le cas des particules déformables) aux interfaces et à les corréler avec le type (eau/huile ou huile/eau), la stabilité (au stockage ou sous l'effet d'un stimulus) et l'état

d'agrégation des émulsions. Nous espérons ainsi non seulement identifier les paramètres interfaciaux à l'origine de la susceptibilité des émulsions mais aussi établir des règles phénoménologiques simples pour l'élaboration de matériaux stimulables. Quelques exemples de matériaux innovants seront d'ailleurs proposés dans ce mémoire.

Pour atteindre ces objectifs, notre démarche se décline de la façon suivante :

- synthétiser des particules stimulables à l'une ou plusieurs des variables suivantes : température, pH, salinité, nature de l'huile,
- faire varier continûment les propriétés physicochimiques de ces particules,
- fabriquer des émulsions modèles monodisperses en exploitant le phénomène de coalescence limitée. A partir de l'évolution du diamètre des gouttes en fonction de la masse totale des particules mesurer le taux de couverture, C, qui garantit la stabilité cinétique,
- observer *in situ* l'organisation et la conformation des particules aux interfaces en utilisant les microscopies optique et électronique,
- et enfin relier les propriétés des interfaces aux propriétés macroscopiques des émulsions (type, stabilité, état d'agrégation…).

7. MATERIELS ET METHODES

7.1. Les Particules Colloïdales

Les particules utilisées lors du travail présenté par la suite sont très variées :

- particules de silices (commerciales ou synthétisées au laboratoire)
- particules polymères (latex densément réticulés, microgels peu réticulés)
- particules inorganiques (cubes de neighborite)

Les détails de leurs synthèses et de leurs caractéristiques seront abordés dans les chapitres correspondants.

7.2. Fabrication des émulsions

Les émulsions sont fabriquées à partir d'un mélange macroscopique d'eau et d'huile, l'une des deux phases contenant des particules colloïdales. La fragmentation des gouttes de phase dispersée est produite par agitation manuelle ou par agitation à l'Ultra-Turrax T25 (JANKE& KUNKEL, IKA). L'axe de cet appareil comporte deux pièces, un stator et un rotor, qui sont deux cylindres concentriques séparés par un entrefer. Les diamètres (du rotor et du stator) et l'entrefer sont reportés dans le tableau 1.2 pour les deux modèles utilisés lors de ce travail de thèse : le modèle S25 KV-25F (noté GA par la suite pour grand axe) et le modèle S25 N-10G (noté PA par la suite pour petit axe).

Tableau 1.2. *Dimensions caractéristiques des axes Ultra-Turrax utilisés.*

Modèle	Diamètre stator (mm)	Diamètre rotor (mm)	Entrefer (mm)
S25 KV-25F (GA)	25	18	0,5
S25 N-10G (PA)	10	7,5	0,35

L'extrémité de ces deux pièces comporte des indentations de forme carrée permettant la circulation du fluide (Figure 1.38.a). En raison de la grande vitesse de rotation, l'émulsion est aspirée automatiquement dans le sens axial, dans la tête de dispersion et comprimée ensuite, dans le sens radial, à travers les fentes du système rotor/stator. Les gouttes sont fragmentées dans le gradient de vitesse régnant dans l'entrefer (Figure 1.38.b). L'appareil est équipé d'un moteur permettant le mouvement du rotor à différents régimes : de 8000 à 24000 rotations par minute, ce qui correspond à des taux de cisaillement de l'ordre de 15.10^3 à $45.10^3 s^{-1}$. L'écoulement turbulent mis en œuvre permet de fragmenter les gouttes mais les collisions très énergétiques provoquent des phénomènes de recombinaison (coalescence). Après quelques minutes, un régime stationnaire s'instaure où la distribution des tailles de gouttes résulte d'un couplage complexe entre la fragmentation et la recombinaison.

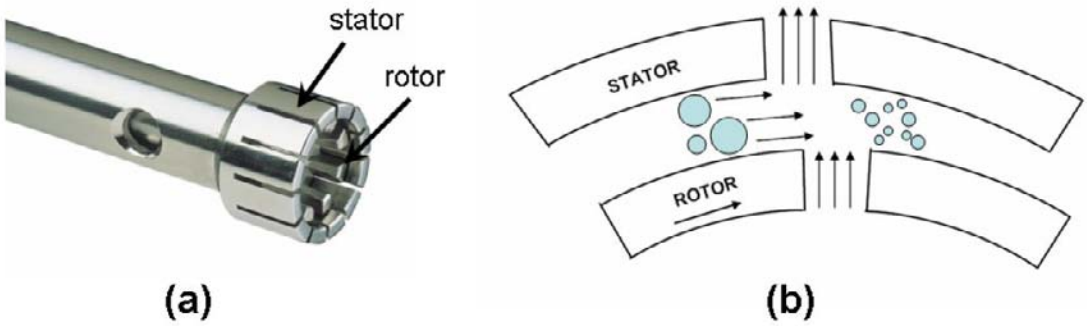


Figure 1.38. *a) Axe de l'Ultra-Turrax constitué du rotor et du stator (photo IKA), b) Principe de dispersion des gouttes.*

7.3. Techniques d'observation et de caractérisation

Plusieurs techniques d'observations ont été mises en œuvre afin de caractériser les particules synthétisées, les émulsions formulées ainsi que les matériaux produits.

Microscopie optique

La microscopie optique est une technique très performante pour la caractérisation des systèmes colloïdaux et permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives, souvent essentielles à la compréhension générale des systèmes. Dans le cas des émulsions de Pickering, cette technique permet d'évaluer la taille des gouttes, d'observer leur forme, d'estimer les dispersions de tailles, de déterminer l'état d'agrégation, et d'identifier certaines instabilités comme la coalescence. Les observations microscopiques sont effectuées avec un microscope inversé (Axiovert 100, Zeiss) dont la résolution est de 200 nm. Le microscope est équipé d'une caméra pour la prise d'images.

Les émulsions formulées au cours de cette étude présentent généralement des gouttes de grande taille ou adhésives ne permettant pas la détermination de leur distribution de taille par des techniques telles que la granulométrie laser. La distribution de tailles a donc été obtenue par traitement d'images issues de la microscopie optique. Le diamètre d'au moins une cinquantaine de gouttes est mesuré afin de déterminer le diamètre moyen en surface, noté D(3,2), défini par :

$$D(3,2) = \frac{\sum_i V_i}{\sum_i \frac{V_i}{d_i}} = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \qquad \text{(Eq.1.31)}$$

où V_i et N_i sont respectivement le volume et le nombre des gouttes de diamètre d_i.

- un indicateur de polydispersité de l'émulsion, l'uniformité en surface U, définie par :

$$U = \frac{1}{\bar{d}} \frac{\sum_i d_i^2 \left| \bar{d} - d_i \right|}{\sum_i d_i^2} \qquad \text{(Eq.1.32)}$$

où $\bar{d}$ est le diamètre médian de la distribution (50% de la distribution en surface possède un diamètre inférieur ou égal à $\bar{d}$). Nous considèrerons qu'une émulsion est monodisperse lorsque son uniformité U est inférieure à 30%.

*Dans la suite de ce manuscrit, toutes les tailles de gouttes données correspondront au diamètre moyen en surface. De plus, la largeur des barres d'incertitude qui seront données sur les courbes de ce manuscrit seront égales à U*D(3,2).*

Microscopie confocale

Lorsque les particules présentaient un contraste optique trop faible pour être visualisées par microscopie optique classique nous avons eu recours à la microscopie confocale de fluorescence (scanner LEICA TCS SP2, microscope LEICA DM IRE2). La microscopie confocale permet de visualiser des « tranches » de l'échantillon en ne collectant que la lumière provenant d'un seul plan focal de l'échantillon et en excluant celle provenant du reste du volume (Figure 1.39). Un fluorochrome (molécule fluorescente) est tout d'abord ajouté à l'échantillon. Cette molécule éclairée à sa longueur d'onde d'excitation $\lambda_{excitation}$ à l'aide d'une source laser cohérente réémet un rayonnement à une longueur d'onde d'émission $\lambda_{émission}$. Le microscope et l'optique du module de scan focalise la lumière émise par le point focal vers un second appelé point confocal. Un diaphragme d'ouverture variable (« pinhole ») localisé au point confocal permet de trier le rayonnement en direction du détecteur : seule la lumière émise par le point focal est détectée. Seul le point focal étant sondé, il est nécessaire de balayer l'échantillon en XY à l'aide de miroirs galvanométriques pour obtenir une image du plan. Une succession de coupes en Z de l'échantillon peut être obtenue de la même manière permettant ainsi la reconstruction 3D de l'échantillon.

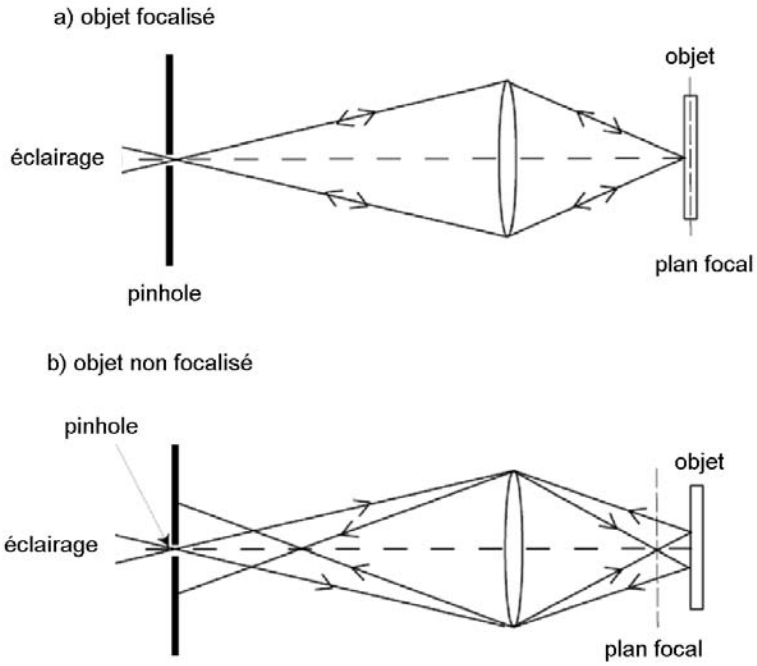


Figure 1.39. *Schéma simplifié du fonctionnement d'un microscope confocal. a) Seul le plan focal est visualisé b) le rayonnement provenant de plans voisins est éliminé par le diaphragme. Adapté de* [157].

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe général de la microscopie électronique consiste à utiliser des électrons à la place des photons. Le MEB est un outil d'analyse très performant pour déterminer la morphologie de matériaux massifs tout comme de particules colloïdales. Au cours de cette étude, nous avons utilisé un modèle destiné aux observations de routine (TM-1000 d'Hitachi) ainsi qu'un MEB haute résolution (FEG 6700F de chez JEOL).

Le fonctionnement de la microscopie électronique est fondé sur les différentes interactions entre les électrons produits au niveau d'une cathode (faisceau incident d'électrons primaires) et un volume donné du matériau. Trois types de radiations peuvent ainsi être distingués : les radiations réfléchies qui ne pénètrent pas dans l'échantillon et se décomposent en électrons primaires rétro diffusés, en électrons secondaires, en électrons Auger, en rayon X et en lumière visible ; les radiations absorbées ; les radiations transmises telles que les électrons n'ayant pas interagi et les électrons diffusés (de manière élastique ou inélastique). La récupération des électrons secondaires et/ou rétro diffusés et leur synchronisation avec le balayage du faisceau incident permettent de former une image tridimensionnelle de la surface du matériau alors que le contraste de l'image rend

partiellement compte de la nature de ce dernier. Ainsi en mode rétro diffusé, une zone apparaîtra d'autant plus brillante qu'elle sera constituée d'atomes lourds (à l'origine d'un plus grand nombre d'électrons rétro diffusés).

Avant leur observation, les échantillons sont séchés à l'air ou par lyophilisation (sublimation de l'eau à basse température et basse pression à l'aide d'un lyophilisateur de paillasse Alpha 2-4 LSC de CHRIST). Ils sont ensuite recouverts d'un dépôt conducteur or-palladium (par métallisation) ou de carbone.

Microscopie Electronique à Balayage à froid (Cryo-MEB)

Les clichés de cryo-MEB permettent d'observer l'arrangement des particules sur l'interface. Cette technique très résolutive permet l'observation directe de l'interface d'échantillons initialement liquides par microscopie électronique à balayage. Le matériel nécessaire à la préparation et au transfert des échantillons (ALTO 25000 de chez GATAN) est directement adapté sur le MEB (FEG 6700F de chez JEOL). Les échantillons sont tout d'abord placés sur le porte-échantillon (Figure 1.40.a) puis rapidement congelés par une trempe dans une unité de congélation à la température de l'azote pâteux (-185°C). Ils sont ensuite transférés sous vide dans une chambre de préparation (Figure 1.40.b) : le porte échantillon est maintenu à -150°C sous un vide de 10^{-5} Pa. C'est dans la chambre de préparation que l'on peut fracturer l'échantillon (avec une lame de scalpel) ou bien remonter légèrement la température pour sublimer l'eau ou l'huile. Dans ce cas, après fracture de l'échantillon, la température de la chambre de préparation est élevée jusqu'à -95°C pendant moins de 5 minutes avant d'être à nouveau abaissée à -150°C. Après ces éventuelles préparations, l'échantillon est métallisé avec un alliage or-palladium sous flux d'argon avec un courant de 10mA. Il est ensuite introduit dans la chambre d'observation du microscope sur une platine, elle aussi refroidie à -150°C.

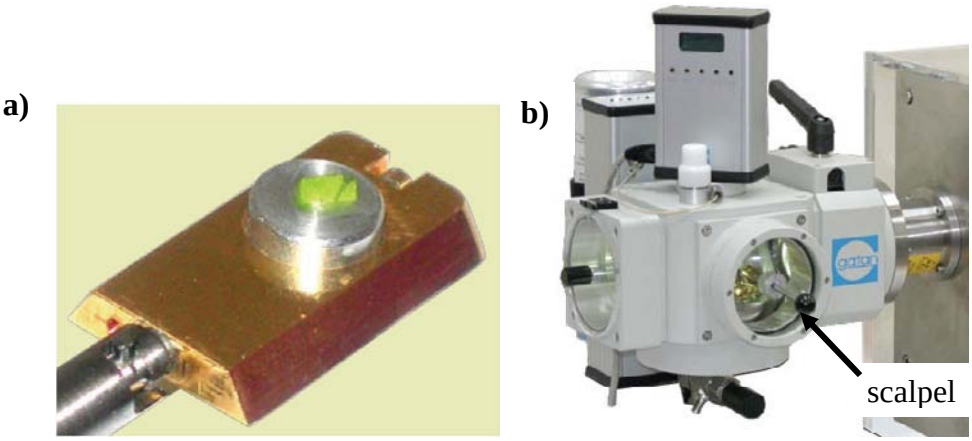


Figure 1. 40. *a) porte-échantillon, b) Chambre de préparation (photos GATAN)*

Détermination de la distribution de tailles par diffusion statique de la lumière : granulométrie laser

Lorsque les tailles de gouttes et l'état d'agrégation des émulsions le permettaient, la caractérisation des distributions de tailles des émulsions stabilisées par des particules colloïdales a été effectuée grâce à un appareil commercial (Mastersizer S, Malvern) doté d'un système de mesure des diamètres par diffusion statique de la lumière.

Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux, certains rayons interagissent avec le moment dipolaire des molécules. Ces molécules sont alors excitées et répondent au champ électro-magnétique par une oscillation de leur densité électronique. Chaque molécule se comporte alors comme un petit dipôle oscillant qui rayonne dans tout l'espace un champ électromagnétique diffusé : c'est le phénomène de diffusion du rayonnement.

Considérons alors un système modèle, constitué de gouttes de même taille. Dans la technique de diffusion statique de la lumière, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée, $I(\theta_{diff})$, est mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ_{diff} (figure 1.41).

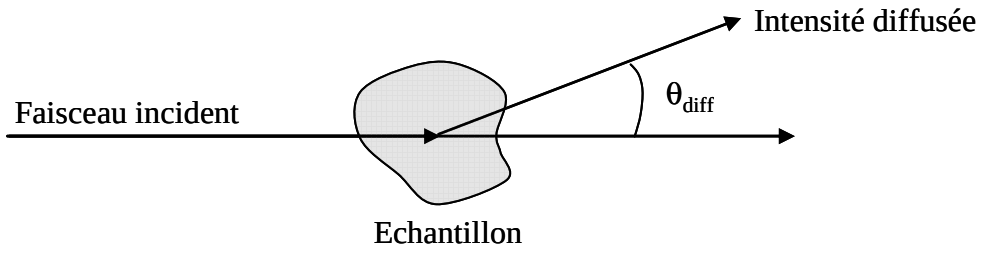


Figure 1.41. *Schéma de principe d'une expérience de diffusion statique de la lumière.*

Cette moyenne se décompose en un produit de trois termes : $I(\theta_{diff}) = K.P(\theta_{diff}).S(\theta_{diff})$, où $P(\theta_{diff})$ est le facteur de forme, $S(\theta_{diff})$, le facteur de structure et K, une constante de proportionnalité indépendante de θ_{diff} :

$$K \propto \frac{\nu\phi}{\lambda^4} \qquad \text{(Eq.1.33)}$$

où ν est le volume d'une particule et ϕ la fraction volumique.

$P(\theta_{diff})$ est une fonction qui dépend de la forme, de la taille des objets diffusants et $S(\theta_{diff})$ une fonction rendant compte des interférences qui résultent des interactions entre les gouttes.

Dans le cas d'un échantillon très dilué ($\phi \rightarrow 0$), il n'y a plus de corrélation spatiale entre les gouttes qui se comportent alors comme des émetteurs incohérents. Dans ce régime, le facteur de structure devient égal à 1 ($S(\theta_{diff}) \rightarrow 1$). La mesure de $I(\theta_{diff})$ permet alors de déterminer à une constante près le facteur de forme $P(\theta_{diff})$ des gouttes.

En faisant coïncider le facteur de forme expérimental avec le facteur théorique, issu de la théorie exacte de MIE, le diamètre des gouttes peut être déterminé.

En général, les échantillons ne sont pas monodisperses, mais sont constitués d'un mélange de gouttes de diamètres différents : chaque goutte diffuse la lumière, ce qui se traduit par un diagramme de diffusion $P_i(\theta_{diff})$, caractéristique de son diamètre d_i. L'intensité diffusée mesurée correspond donc à la somme des facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre d_i. Une déconvolution mathématique de ce signal complexe est réalisée par l'appareil pour obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon.

Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La technique de diffusion dynamique de la lumière permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des particules en suspension dans un solvant de viscosité connue. Le mouvement brownien des particules est à l'origine de fluctuations temporelles de l'intensité diffusée. Les corrélations entre l'intensité diffusée par ces particules à un instant pris pour origine et celle diffusée à un instant τ voisin peuvent être évaluées à l'aide de la fonction d'autocorrélation $C(\tau)$. Cette fonction est égale à l'unité lorsque $\tau \rightarrow 0$ et est égale à zéro lorsque $\tau \rightarrow \infty$. Pour une dispersion monodisperse, la fonction d'autocorrélation décroit exponentiellement avec un temps caractéristique τ_c :

$$\tau_c = \frac{1}{D_{iff}\, q^2} \qquad \text{(Eq.1.34)}$$

où D_{iff} est le coefficient de diffusion translationnel des objets et q le vecteur de diffusion défini par l'expression suivante :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta_{diff}}{2} \qquad \text{(Eq.1.35)}$$

Dans l'expression de q, n est l'indice de réfraction du milieu, λ la longueur d'onde dans le vide du rayonnement incident et θ_{diff} l'angle de diffusion. La relation de Stockes-Einstein permet alors de déduire le rayon hydrodynamique r_h des objets dispersés :

$$D_{iff} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \qquad \text{(Eq.1.36)}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité de la phase continue.

Lorsque la dispersion est polydisperse, la fonction d'autocorrélation peut être considérée comme une somme d'exponentielles. La distribution peut être calculée par déconvolution de ce signal complexe en utilisant la méthode dite des cumulants (développement polynomial de $\ln C(\tau)$ en τ). Les diamètres moyens que nous rapporterons dans la suite de ce mémoire sont issus de cette méthode et correspondent à une moyenne en intensité. Nous rapporterons aussi l'indice de polydispersité noté PDI qui caractérise la largeur de la distribution (le PDI est obtenu à partir du terme en τ^2 dans le développement polynomial).

Les distributions en tailles et polydispersités des particules sont déterminées à l'aide d'un Zetasizer Nano S90 (Malvern Instruments) doté d'un laser HeNe et d'un système de détection à θ_{diff} =90°.

Zetamétrie

La présence de charges à la surface de particules colloïdales dispersées en milieu polaire est à l'origine de la formation d'une double couche électrique. Cette double couche est constituée de la couche de Stern (contre-ions adsorbés à la surface de l'objet) et d'un cortège diffus d'ions attirés par la charge de surface. Lorsque la particule est en mouvement, elle entraîne une couche adjacente de liquide dont la limite extérieure est appelée plan de glissement. Le potentiel zêta, noté ζ ou z, rend compte de l'état de charge de la double couche électrique comprise entre la surface de la particule et le plan de glissement, représenté sur la Figure 1.42, pour une particule sphérique.

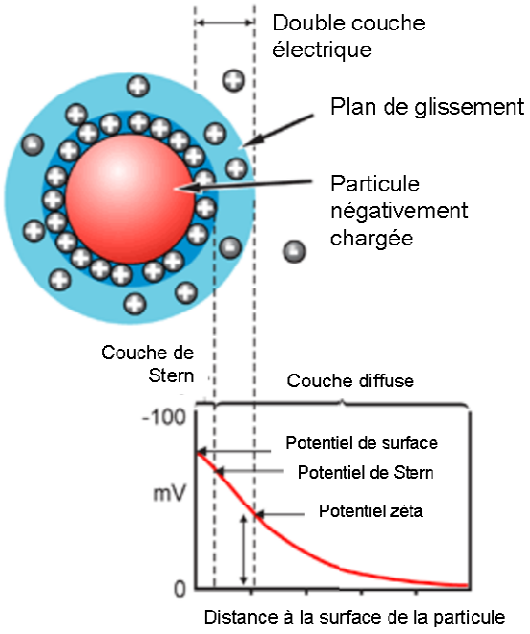


Figure 1.42. *Double couche électrique entourant une particule chargée et variation du potentiel électrostatique (schéma MALVERN)*

L'appareil que nous avons employé pour mesurer ce potentiel (Malvern Zetasizer 3000 HSA) utilise la technique de micro électrophorèse capillaire. Un champ électrique est appliqué à la cellule contenant l'échantillon pour mettre les objets en mouvement. La vitesse de déplacement des particules chargées est mesurée par effet Doppler (Laser Doppler Velocimetry LDV). Le signal diffusé est récupéré à 173°. Les fluctuations d'intensité lumineuse sont analysées par les algorithmes de l'appareil pour en extraire les données caractéristiques, utiles au calcul du potentiel. En déterminant la mobilité électrophorétique des particules en suspension, ensemble des mouvements des particules en suspension dans un

liquide soumis à l'influence d'un champ électrique, l'équation de Henry (Eq. 1.3) permet d'obtenir le potentiel zêta :

$$U_E = \frac{2\,\varepsilon\,\zeta\,f(\kappa a)}{3\quad\eta} \qquad \text{(Eq.1.37)}$$

où U_E est la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique de la phase continue, ζ le potentiel zêta, f(κa) est la fonction de Henry et η la viscosité de la phase continue. Selon le milieu dans lequel la mesure du potentiel zêta est réalisée, deux théories peuvent être appliquées. La première est l'approximation de Hückel, dans laquelle les particules ont une taille de quelques nanomètres, la fonction de Henry vaut alors f(κa)=1. La seconde théorie, plus courante, est l'approximation de Smoluchowski. Cette théorie est valable lorsque la mesure du potentiel est réalisée en milieu aqueux, à des concentrations en sel modérées mais supérieures à 10^{-3}M, et que les objets sont de tailles supérieures à 0,2µm. Dans ce cas, la fonction de Henry devient f(κa)=1,5.

Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de quantification destructive qui a pour objectif la caractérisation de matériaux par mesure directe de leur variation de masse en fonction de la température et/ou du temps. Ces mesures peuvent être réalisées sous atmosphère inerte ou oxydante. Cette technique d'analyse est très utilisée pour quantifier la quantité de groupements fonctionnels organiques. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous argon entre 30°C et 800°C grâce à un appareil Setaram TAG-16. Avant chaque analyse les appareils sont purgés en réalisant un cycle vide (5.10-2 mBar)/argon. Le flux d'argon est de 15 cm^3 par minute et la rampe de température est fixée à 5°C par minute après une stabilisation du système à 30°C pendant une heure.

Mesures de tension interfaciale : méthode de la goutte pendante

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de tensions interfaciales entre deux liquides. Un certain nombre repose sur l'analyse des caractéristiques d'une goutte placée dans un champ de force. C'est le cas de la méthode de la goutte pendante.

Une goutte de liquide est formée à l'extrémité d'une aiguille. La forme de cette goutte est déterminée par la compétition entre les forces de pesanteur et les forces capillaires. Le contour de la goutte en tout point M d'ordonnée y (Figure 1.43) est décrit par l'équation de Laplace :

$$\gamma_{int}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)=\Delta\rho g(y-h)+\frac{2\gamma_{int}}{b} \qquad \text{(Eq.1.38)}$$

h et b sont respectivement l'ordonnée et le rayon de courbure au sommet de la goutte, R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure principaux au point considéré et $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les deux phases. Il est donc possible, en déterminant le profil de la goutte à l'équilibre (par numérisation d'image), de calculer la valeur de la tension interfaciale γ_{int}. Cette mesure est d'autant plus précise que la goutte formée est volumineuse.

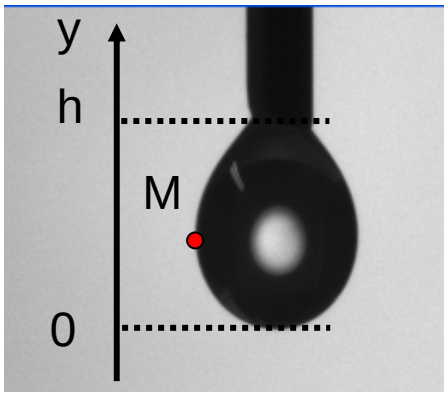


Figure 1.43. *Profil d'une goutte pendante.*

Références :

1. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surfaces Chemistry*. 3rd ed.; Marcel Dekker: N.Y., 1997.
2. Evans, D. F.; Wennerström, H., *The Colloidal Domain where Physics, Chemistry and Biology meet*. 2nd ed.; Wiley: 1999.
3. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed.; Wiley Interscience: 1990.
4. Leal-Calderon F.; Schmitt V; J., B., *Emulsion Science. Basic Principles*. 2nd ed.; Springer: 2007; p 228.
5. Gibbs, J. W., *The collect works of J.W. Gibbs*. Longsmann, Green: N.Y., 1931.
6. Ivanov, I. B.; Dimitrov, D. S., *Thin Liquid Films*. M. Dekker: N.Y., 1988.
7. Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V.; Muller, V. M., *Surface Forces*. Consultant Bureau: New York, 1987.
8. Tanford, C., *The Hydrophobic Effect*. Wiley: N.Y., 1976.
9. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press: New York, 1992.
10. Helfrich, W., *Z. Nuturforsch* **1973,** *28c*, 693.
11. Bancroft, W. D., *Journal of Physical Chemistry* **1913,** *17*, 501-519.
12. de Vries, A. J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belgique* **1958,** *77*, 383-99.
13. Schmitt, V.; Arditty, S.; F., L.-C., *Emulsions : Structure, Stability and Interactions, chapter 17*. Elsevier: 2004.
14. Kabalnov, A. S.; Wennerström, H., *Langmuir* **1996,** *12*, 276-292.
15. Binks, B. P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002,** *7*, 21-41.
16. Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R., *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press: N.Y., 1991.
17. Derjanguin, B. V.; Landau, L., *Acta Physicochim.* **1941,** *14*, 633.
18. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier: Amsterdam, 1948.
19. Thivilliers, F. Gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables : mécanismes de formation et propriétés rhéologiques. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2007.
20. Pieranski, P., *Physical Review Letters* **1980,** *45*, 569.
21. Hurd, A. J., *Journal de Physique A* **1985,** *18*, L1055.
22. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H.; Fletcher, P. D. I.; Horozov, T. S.; Neumann, B.; Paunov, V. N.; Annesley, J.; Botchway, S. W.; Nees, D.; Parker, A. W.; Ward, A. D.; Burgess, A. N., *Physical Review Letters* **2002,** *88*, 2461021-2461024.
23. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K., *Advances in Colloid and Interface Science* **2000,** *85*, 145-192.
24. Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2001,** *6*, 383-401.
25. Stamou, D.; Duschl, C.; Johannsmann, D., *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **2000,** *62*, 5263-5272.
26. Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2008,** *13*, 217-227.
27. Gonzalez, A. E.; Martinez-Lopez, F.; Moncho-Jorda, A.; Hidalgo-Alvarez, R., *J. Colloid Interface Sci.* **2002,** *246*, 227.
28. Moncho-Jorda, A.; Martinez-Lopez, F.; Hidalgo-Alvarez, R., *Physica A* **2000,** *282*, 50.
29. Horozov, T. S.; Aveyard, R.; Clint, J. H.; Binks, B. P., *Langmuir* **2003,** *19*, 2822-2829.

30. Binks, B. P.; Clint, J. H.; Dyab, A. K. F.; Fletcher, P. D. I.; Kirkland, M.; Whitby, C. P., *Langmuir* **2003,** *19*, 8888-8893.
31. Horozov, T. S.; Binks, B. P.; Aveyard, R.; Clint, J. H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006,** *282-283*, 377-386.
32. Monteux, C.; Jung, E.; Fuller, G. G., *Langmuir* **2007,** *23*, 3975-3980.
33. Rabideau, B. D.; Bonnecaze, R. T., *Langmuir* **2005,** *21*, 10856-10861.
34. Stirner, T.; Sun, *Langmuir* **2005,** *21*, 6636-6641.
35. Zang, D.; Stocco, A.; Langevin, D.; Wei, B.; Binks, B. P., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009,** *11*, 9522-9529.
36. Zang, D.; Langevin, D.; Binks, B. P.; Wei, B., *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2010,** *81*, 011604.
37. Loudet, J. C.; Alsayed, A. M.; Zhang, J.; Yodh, A. G., *Physical Review Letters* **2005,** *94*.
38. Donev, A.; Stillinger, F. H.; Chaikin, P. M.; Torquato, S., *Phys. Rev. Lett.* **2004,** *92*, 255506.
39. Basavaraj, M. G.; Fransaer, J.; Vermant, J., *Langmuir* **2006,** *22*, 6605-6612.
40. Horozov, T. S.; Binks, B. P., *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006,** *45*, 773–776.
41. Stancik, E. J.; Kouhkan, M.; Fuller, G. G., *Langmuir* **2004,** *20*, 90-94.
42. Stancik, E. J.; Fuller, G. G., **2004,** *20*, 4805-4808. .
43. Xu, H.; Lask, M.; Kirkwood, J.; Fuller, G. G., *Langmuir* **2007,** *23*, 4837–4841.
44. Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *European Physical Journal E* **2003,** *11*, 273-281.
45. Arditty, S.; Schmitt, V.; Lequeux, F.; Leal-Calderon, F., *European Physical Journal B* **2005,** *44*, 381-393.
46. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechezelles, J.-F.; Giermanska, J.; Heroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2007,** *9*, 6455–6462.
47. Vignati, E.; Piazza, R.; Lockhart, T. P., *Langmuir* **2003,** *19*, 6650 6656.
48. Binks, B. P.; Clint, J. H.; Mackenzie, G.; Simcock, C.; Whitby, C. P., *Langmuir* **2005,** *21*, 8161-8167.
49. Stuke, B., *Chem.-Ing.-Tech.* **1961,** *33*, 173.
50. van den Tempel, M., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **1977,** *2*, 205.
51. Scriven, L. E., *Chem. Eng. Sci. 12*, 98.
52. Goodrich, F. C., *J. Phys. Chem.* **1962,** *66*, 1858.
53. Mysels, K. J., *J. Phys. Chem.* **1962,** *66*, 1862.
54. Hansen, R. S.; Mann, J. A., *J. Appl. Phys.* **1964,** *35*, 152.
55. Levich, V. G., *Acta Physicochem.* **1941,** *14*, 307.
56. Levich, V. G., *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall,: Englewood Cliffs, N.J. , 1962.
57. van den Tempel, M.; van de Riet, R. P., *J. Chem. Phys.* **1965,** *42*, 2769.
58. Dorrestein, D.; Ned., K., *Acad. Wetenschap. Proc.* **1951,** *B54*, 260.
59. Lucassen-Reynders, E. H.; Lucassen, J., *Advan. Colloid Interfac. Sci.* **1969,** *2*, 347.
60. Hansen, R. S.; Ahmad, J., *Progr. Surface Memb. Sci.* **1971,** *4*, 1.
61. Marangoni, C., *Nuovo Cimento, Ser.* **1872,** *2*, 239.
62. Plateau, J. A. F., *Phil. Mag., Ser. 4* **1869,** *38*, 445.
63. Rayleigh, L., *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1890,** *48*, 127.
64. Djabbarah, N.F.; Wasan, D. T., *Chem. Eng. Sci.* **1982,** *37*, 175.
65. Whitaker, S., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1966,** *5*, 379.
66. Berg, J. C., CRC Press: Cleveland, 1972; Vol. 2.
67. Goodrich, F. C.; Allen, L. H.; Poskanzer, A., *J. Colloid Interfac. Sci.* **1975,** *52*, 201.

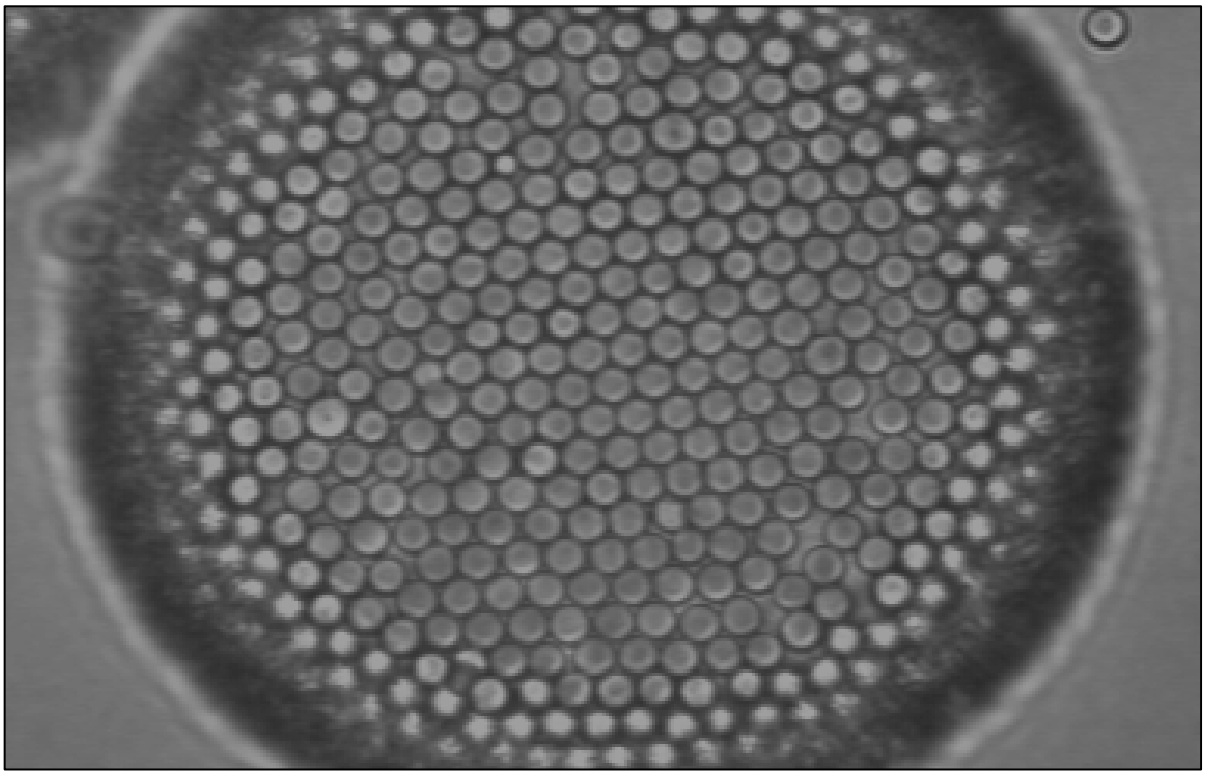
68. Mohan, V.; Malvija, B. K.; Wasan, D. T., *Can. J. Chem. Eng.* **1976,** *54*, 515.
69. Maru, H. C. The interfacial viscoelastic properties from longitudinal wave measurements. Illinois Institute of Technology, 1975.
70. Langevin, D. Thèse d'état. Paris.
71. Stenvot, C.; Langevin, D., *Langmuir* **1988,** *4*, 1179.
72. Lemaire, C.; Langevin, D., *Langmuir* **1992,** *65*, 101.
73. Brooks, C. F.; Fuller, G. G.; Franck, C.W.; Robertson, C. R., *Langmuir* **1999,** *15*, 2450.
74. van Voorst Vader, F.; Erkens, T. F.; van den Tempel, M., *Trans. Faraday Soc.* **1964,** *60*, 1170.
75. Lucassen-Reynders, E. H.; (Ed.), *Anionic Surfactant : Physical Chemistry of Surfactant Action* M. Dekker: NY, 1981.
76. Dickinson, E.; Rolfe, S. E.; Dalgleish, D. G., *Int. J. Biol. Macromol.* **1990,** *12*, 189.
77. Graham, D. E.; Phillips, M. C., *J. Colloid Interface Sci.* **1980,** *76*, 417.
78. Benjamins, J.; Cagna, A.; Lucassen-Reynders, E. H., *Colloids and Surfaces A* **1996,** *114*, 245.
79. Miyano, K.; Veyssié, M., *Phys. Rev. Lett.* **1984,** *52*, 1318.
80. Brooks, C. F.; Thiele, J.; Franck, C. W.; O'Brien, D. F.; Knoll, W.; Fuller, G. G.; Robertson, C. R., *Langmuir* **2002,** *18*, 2166.
81. Zang, D. The dynamics of interfaces: rheology of silica nanoparticle monolayers at the air-water interface and dendritic growth in multicomponent alloys. University of Paris Sud 11, University of Xian, 2009.
82. Zang, D. Y.; Rio, E.; Langevin, D.; Wei, B.; Binks, B. P., *European Physical Journal E* **2010,** *31*, 125-134.
83. Aveyard, R.; Clint, J. H.; Nees, D.; Paunov, V. N., *Langmuir* **2000,** *16*, 1969-1979.
84. Vella, D.; Aussillous, P.; Mahadevan, L., *Europhys. Lett.* **2004,** *68*, 212.
85. Asekomhe, S. O.; Chiang, R.; Masliyah, J. H.; Elliott, J. A. W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005,** *44*, 1241.
86. Arditty, S. Fabrication, stability and rheological properties of solid-stabilzed emulsions. University Bordeaux I, Bordeaux, 2004.
87. Ramsden, W., *Proc. R. Soc.* **1903,** *72*, 156-164.
88. Pickering, S. U., *J. Chem. Soc.* **1907,** *91*, 2001-2021.
89. Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1923,** *45*, 2780-2788.
90. Schulman, J.; Leja, J., *Transactions of the Faraday Society* **1954,** *50*, 598-605.
91. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000,** *2*, 2959-2967.
92. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2000,** *16*, 2539-2547.
93. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2000,** *16*, 8622-8631.
94. Binks, B. P.; S.O., L., *Langmuir* **2000,** *16*, 3748-3756.
95. Ashby, N. P.; B.P., B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000,** *2*, 5640-5646.
96. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2001,** *17*, 4540.
97. Binks, B. P.; Clint, J. H., *Langmuir* **2002,** *18*, 1270.
98. Hórvölgyi, Z.; Németh, S.; Fendler, J. H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1993,** *71*, 327-335.
99. Hórvölgyi, Z.; Németh, S.; Fendler, J. H., *Langmuir* **1996,** *12*, 997-1004.
100. Velev, O. D.; Denkov, N. D.; Paunov, V. N.; Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K., *Journal of Colloid and Interface Science* **1994,** *167*, 66-73.
101. Petkov, J. T.; Denkov, N. D.; Danov, K. D.; Velev, O. D.; Aust, R.; Durst, F., *Journal of Colloid and Interface Science* **1995,** *172*, 147-154.
102. Preuss, M.; Butt, H.-J., *Journal of Colloid and Interface Science* **1998,** *208*, 468-477.

103. Yakubov, G.; Vinogradova, O.; Butt, H.-J., *Journal of Adhesion Science and Technology* **2000,** *14*, 1783-1799.
104. Kiesvaara, J.; Yliruusi, J., *International Journal of Pharmaceutics* **1993,** *92*, 81-88.
105. Subrahmanyam, T. V.; Prestidge, C. A.; Ralston, J., *Minerals Engineering* **1996,** *9*, 727-741.
106. Siebold, A.; Walliser, A.; Nardin, M.; Oppliger, M.; Schultz, J., *Journal of Colloid and Interface Science* **1997,** *186*, 60-70.
107. Yan, N.; Maham, Y.; Masliyah, J. H.; Gray, M. R.; Mather, A. E., *Journal of Colloid and Interface Science* **2000,** *228*, 1-6.
108. Grigoriev, D. O.; Krägel, J.; Dutschk, V.; Miller, R.; Möhwald, H., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** *9*, 6447-6454.
109. Grigoriev, D. O.; Mohwald, H.; Shchukin, D. G., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008,** *10*, 1975-1982.
110. Hadjiiski, A.; Dimova, R.; Denkov, N. D.; Ivanov, I. B.; Borwankar, R., *Langmuir* **1996,** *12*, 6665-6675.
111. Horozov, T. S.; Braz, D. A.; Fletcher, P. D. I.; Binks, B. P.; Clint, J. H., *Langmuir* **2007,** *24*, 1678-1681.
112. Paunov, V. N., *Langmuir* **2003,** *19*, 7970-7976.
113. Cayre, O. J.; Paunov, V. N., *Langmuir* **2004,** *20*, 9594-9599.
114. Arnaudov, L. N.; Cayre, O. J.; Cohen Stuart, M. A.; Stoyanov, S. D.; Paunov, V. N., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010,** *12*, 328-331.
115. Ostwald, W., *Z. Phys. Chem.* **1901,** *37*, 385.
116. Kabalnov, A. S.; Makarov, K. N.; Pertzov, A. V.; Shchukin, E. D., *J. Colloid Interface Sci.* **1990,** *138*, 98-104.
117. Kabalnov, A. S.; Pertzov, A. V.; Shchukin, E. D., *J. Colloid Interface Sci.* **1987,** *118*, 590-597.
118. Wiley, R. M., *Journal Colloid Sci.* **1954,** *9*, 427-437.
119. Hasmy, A.; Paredes, R.; Sonnneville-Aubrun, O.; Cabane, B.; Botet, R., *Phys. Rev. Lett.* **1999,** *82*, 3368-3371.
120. Whitesides, T. H.; Ross, D. S., *J. Colloid Interface Sci.* **1995,** *169*, 48-59.
121. Arditty, S.; Schmitt, V.; Giermanska-Kahn, J.; Leal-Calderon, F., *Journal of Colloid and Interface Science* **2004,** *275*, 659-664.
122. Schmitt, V.; Leal-Calderon, F.; Kahn, J.; Reculusa, S.; Ravaine, S.; Arditty, S. Brevet CNRS « Compositions d'huile cristallisable stabilisées par des particules solides colloïdales » 27 janvier 2004 :, 2004.
123. Giermanska-Kahn, J.; Laine, V.; Arditty, S.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *Langmuir* **2005,** *21*, 4316-4323.
124. Dorobantu, L. S.; Yeung, A. K. C.; Foght, J. M.; Gray, M. R., *Appl. Environ. Microbiol.* **2004,** *70*, 6333.
125. Russell, J. T.; Lin, Y.; Böker, A.; Su, L.; Carl, P.; Zettl, H.; He, J.; Sill, K.; Tangirala, R.; Emrick, T.; Littrell, K.; Thiyagarajan, P.; Cookson, D.; Fery, A.; Wang, Q.; Russell, T. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005,** *44*, 2420.
126. Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A., *Science* **2002,** *298*, 1006.
127. Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Dinsmore, A. D.; Bausch, A. R.; Gordon, V. D.; Chen, X.; Hutchinson, J. W.; Weitz, D. A.; Marquez, M., *Langmuir* **2005,** *21*, 2963-2970.
128. Stratford, K.; Adhikari, R.; Pagonabarraga, I.; Desplat, J.-C.; Cates, M. E., *Science* **2005,** *309*, 2198.
129. Clegg, P. S.; Herzig, E. M.; Schofield, A. B.; Egelhaaf, S. U.; Horozov, T. S.; Binks, B. P.; Cates, M. E.; Poon, W. C. K., *Langmuir* **2007,** *23*, 5984–94.

130. Clegg, P. S.; Herzig, E. M.; Schofield, A. B.; Horozov, T. S.; Binks, B. P.; Cates, M. E.; Poon, W. C. K., *J. Phys.: Condens. Matter* **2005,** *17*, S3433–8.
131. Sanz, E.; White, K. A.; Clegg, P. S.; Cates, M. E., *Physical Review Letters* **2009,** *103*.
132. Ikem, V. O.; Menner, A.; Horozov, T. S.; Bismarck, A., *Advanced Materials* **2010,** *22*, 3588-3592.
133. Colver, P. J.; Bon, S. A. F., *Chemistry of Materials* **2007,** *19*, 1537-1539.
134. Akartuna, I.; Tervoort, E.; Wong, J. C. H.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J., *Polymer* **2009,** *50*, 3645-3651.
135. Akartuna, I.; Studart, A. R.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J., *Advanced Materials* **2008,** *20*, 4714-4718.
136. Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A., *Langmuir 26*, 8836-8841.
137. Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A., *Angewandte Chemie - International Edition* **2008,** *47*, 8277-8279.
138. Menner, A.; Ikem, V.; Salgueiro, M.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A., *Chemical Communications* **2007**, 4274-4276.
139. Binks, B. P.; Murakami, R., *Nature Materials* **2006,** *5*, 865-869.
140. Aussillous, P.; Quéré, D., *Nature* **2001,** *411*, 924-927.
141. Dupin, D.; Armes, S. P.; Fujii, S., *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131*, 5386-5387.
142. Fujii, S.; Randall, D. P.; Armes, S. P., *Langmuir* **2004,** *20*, 11329-11335.
143. Fujii, S.; Cai, Y.; Weaver, J. V. M.; Armes, S. P., *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127*, 7304-7305.
144. Fujii, S.; Read, E. S.; Binks, B. P.; Armes, S. P., *Advanced Materials* **2005,** *17*, 1014-1018.
145. Brugger, B.; Richtering, W., *Advanced Materials* **2007,** *19*, 2973-2978.
146. Brugger, B.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** *24*, 7769-7777.
147. Brugger, B.; Rosen, B. A.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** *24*, 12202.
148. Brugger, B.; Rütten, S.; Phan, K. H.; Moller, M.; Richtering, W., *Angewandte Chemie - International Edition* **2009,** *48*, 3978-3981.
149. Dupin, D.; Howse, J. R.; Armes, S. P.; Randall, D. P., *Journal of Materials Chemistry* **2008,** *18*, 545-552.
150. Fujii, S.; Armes, S. P.; Binks, B. P.; Murakami, R., *Langmuir* **2006,** *22*, 6818-6825.
151. Ngai, T.; Auweter, H.; Behrens, S. H., *Macromolecules* **2006,** *39*, 8171-8177.
152. Ngai, T.; Behrens, S. H.; Auweter, H., *Chemical Communications* **2005**, 331-333.
153. Tsuji, S.; Kawaguchi, H., *Langmuir* **2008,** *24*, 3300.
154. Melle, S.; Lask, M.; Fuller, G., *Langmuir* **2005,** *21*, 2158 - 2162.
155. Binks, B. P.; Rodrigues, J. A., *Angewandte Chemie - International Edition* **2005,** *44*, 441-444.
156. Read, E. S.; Fujii, S.; Amalvy, J. I.; Randall, D. P.; Armes, S. P., *Langmuir* **2004,** *20*, 7422-7429.
157. Nikolaides, M. Diplomarbeit. Technische Universität München, 2001.

Chapitre II

Emulsions sensibles au pH



1. INTRODUCTION

Les particules généralement utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering sont indéformables et de nature organique comme les latex[1] ou inorganique comme les particules de silice[2-5]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les émulsions obtenues peuvent être extrêmement stables et le défi consiste à formuler des matériaux qui peuvent se déstabiliser ou dont les propriétés évoluent par variation d'un paramètre extérieur que nous appelons « stimulus ». Cet axe de recherche intéresse plusieurs équipes au niveau international si l'on en juge par le nombre important d'articles récemment parus sur les émulsions sensibles au pH, à la température, à la concentration en sel, à l'application d'un champ magnétique[6-8]. Dans tous les cas, les particules elles-mêmes doivent avoir une sensibilité vis-à-vis d'une variable thermodynamique ou physique. Les particules sensibles au champ magnétique sont des oxydes de fer possédant un moment magnétique ; les particules sensibles à la température sont constituées d'un polymère dont la conformation est modifiée selon la température ou la qualité du solvant. Les particules sensibles au pH ou à la force ionique sont fonctionnalisées afin de posséder des groupements dissociables en fonction du pH (par exemple des COOH ou NH_2 qui peuvent se dissocier respectivement en COO^- ou NH_3^+). Le dénominateur commun est que l'application du stimulus modifie de façon significative l'état de surface des particules afin que ces dernières se désorbent partiellement ou totalement et que les propriétés interfaciales de l'émulsion soient altérées. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés des émulsions en relation avec l'état de surface des particules. En particulier, nous caractérisons la façon dont les particules couvrent l'interface eau-huile, la taille des gouttes et la stabilité des émulsions en fonction du stimulus. Pour cela nous utilisons des particules sphériques modèles de nature inorganique (silice) et organique (latex) sensibles au pH. Afin de prouver le caractère général des phénomènes observés, nous étudierons le comportement de particules de morphologie originale telles que des cubes de Neighborite.

2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES PARTICULES MODELES

Les particules de silice et de latex sont considérées comme des systèmes modèles car leur mode de synthèse permet un contrôle précis de leur taille. Elles sont ensuite fonctionnalisées pour leur donner le caractère « amphiphile » nécessaire à leur adsorption, c'est-à-dire les rendre mouillables par les deux liquides.

2.1. Les particules de silices fonctionnalisées

Les particules de silice ont été synthétisées et fonctionnalisées en utilisant les procédés décrits dans la littérature[9, 10].

2.1.1. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel[11, 12] permet d'obtenir des réseaux d'oxydes à partir d'un précurseur moléculaire qui agit comme un monomère d'une polymérisation inorganique. Le précurseur est généralement un alkoxyde métallique de formule $M(OR)_4$ où M désigne un atome métallique (Si, Ti, Zr, Al…) et R un groupement alkyle (C_nH_{2n+1}). La polymérisation procède en deux réactions à température ambiante : l'hydrolyse et la condensation. Ces deux réactions peuvent être schématisées de la façon suivante :

Hydrolyse : $M(OR)_4 + 4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_4 + 4ROH$

Condensation : $M(OH)_4 + M(OH)_4 \rightleftharpoons MH_3\text{-}O\text{-}MH_3 + H_2O$

$M(OR)_4 + M(OH)_4 \rightleftharpoons MH_3\text{-}O\text{-}MR_3 + ROH$

La condensation correspond à la polymérisation inorganique.

Dans les premiers stades du processus d'hydrolyse-condensation, des oligomères de taille inférieure à 10nm se forment et croissent de façon indépendante. Ils sont bien dispersés dans le solvant et c'est pour cette raison que le système est appelé « sol ». Lors de la croissance, au-delà du point dit de gel, des réactions de polycondensation se produisent entre des objets initialement distincts et on obtient un gel tridimensionnel. La morphologie finale des matériaux dépend des cinétiques comparées des réactions d'hydrolyse et de condensation

qui peuvent être modulées par le choix du précurseur et les conditions physico-chimiques de synthèse : la force ionique, le pH ou la nature du catalyseur.

2.1.2. Silice colloïdale

En 1968, Stöber *et al.*[13] ont proposé une méthode, connue sous le nom de méthode « Stöber » permettant d'obtenir des sphères de silice colloïdale. L'hydrolyse et la condensation d'un précurseur alkoxysilane ont lieu dans un mélange d'eau, d'alcool et sont catalysées en milieu basique par l'addition d'ammoniac. Le mécanisme exact de croissance des particules (accroissement des particules par addition de monomères ou agrégation d'amas) reste encore à élucider. La catalyse en milieu basique permet de stabiliser les objets formés. En effet le point isoélectrique[11] de la silice étant atteint à pH=2, les particules de silice synthétisées en milieu basique sont chargées négativement et des interactions électrostatiques assurent leur état de dispersion.

A partir des nombreux travaux expérimentaux[13-16] sur l'influence des paramètres de synthèse, des conditions opératoires (concentration en précurseur, en ammoniac…) ont été établies pour obtenir des particules de silice sphériques et homogènes de diamètre compris entre 100 et 800nm.

Dans le cadre de cette thèse, le précurseur utilisé est le tétraéthoxysilane (M=Si et R=C_2H_5) noté TEOS et l'alcool est de l'éthanol (EtOH). En fonction de la taille des particules désirée, deux types de synthèse ont été réalisés : la méthode « Stöber » pour obtenir des petites tailles et un procédé par addition continue d'une solution de précurseur lorsque des tailles plus importantes étaient désirées. Deux exemples des conditions opératoires utilisées pour obtenir des particules de tailles distinctes sont reportés ci-dessous.

Pour obtenir des particules de petite taille (150nm de diamètre environ), on introduit dans un ballon de taille appropriée les quantités suivantes dans cet ordre : 1000 mL d'éthanol absolu, 75 mL de solution aqueuse d'ammoniac NH_4OH (dont le pourcentage massique en NH_3 est compris entre 28 et 30%) et 30 mL de TEOS. Avant l'ajout du monomère, le milieu réactionnel est agité vigoureusement pour assurer une bonne homogénéisation. La réaction s'opère sous agitation à 35°C[9].

Afin d'obtenir des particules de grande taille (800 nm de diamètre environ), une solution alcoolique de TEOS (10 mL de TEOS dans 40mL d'EtOH) est ajoutée continûment dans le milieu réactionnel (composé de 100 mL d'EtOH et de 22 mL de NH_4OH) à l'aide d'un

pousse-seringue électronique assurant un débit constant de 8 mL/h. La réaction se déroule à température ambiante.

2.1.3. Caractérisation des particules

Les particules de silices ainsi obtenues sont systématiquement observées en microscopie électronique, soit à transmission (MET) pour les plus petites, soit à balayage (MEB) pour les plus grandes et leur diamètre moyen est estimé statistiquement (Figures 2.1.a et 2.1.b). Les deux tailles de particules correspondent respectivement à d_p=145±5 nm et d_p=790± 20 nm. Les particules de 790nm peuvent être distinguées en microscopie optique.

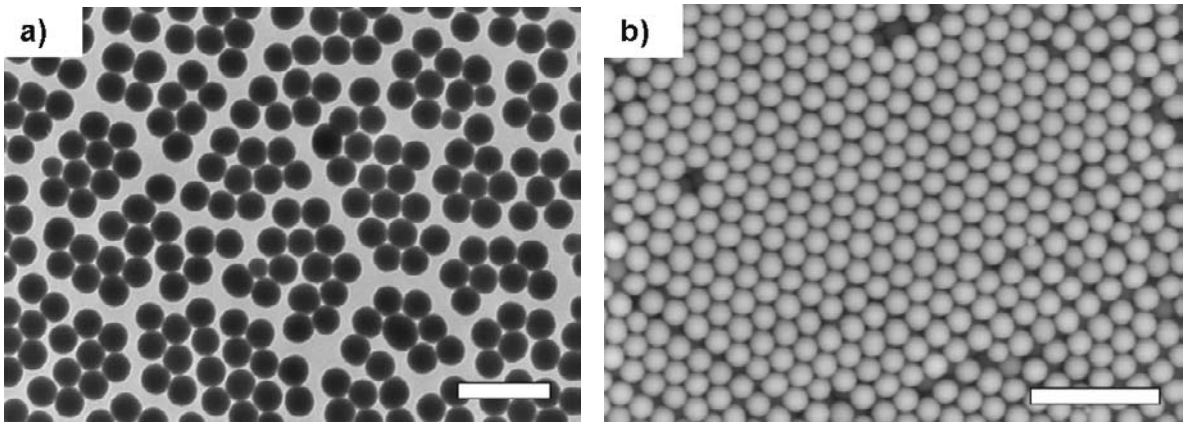
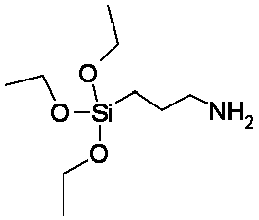


Figure 2.1. *Clichés de microscopie électronique a) à transmission de particules de silice de 140nm et b) à balayage de particules de silice de 790 nm de diamètre. Barres d'échelle = 500 nm et 5 µm.*

2.1.4. Fonctionnalisation

Les particules ainsi obtenues sont trop hydrophiles pour être adsorbées à l'interface eau-huile. Il faut donc les fonctionnaliser tout en leur procurant une sensibilité au pH. Ceci est réalisé par greffage d'aminopropyltriethoxysilane (noté APTES)[9, 10, 17]. En effet l'amine, dont le pKa est environ égal à 10, se trouve sous la forme NH_2 et NH_3^+ pour des pH respectivement supérieurs et inférieurs au pKa. La courte chaîne hydrophobe (C_3H_6) est suffisante pour permettre aux particules de s'adsorber.



Aminopropyltriéthoxysilane

La quantité d'agent de fonctionnalisation utilisée pour le greffage est calculée pour être égale à 15 chaînes par nm^2 de surface de particules (obtenue par MET ou MEB). Ce taux de fonctionnalisation est bien supérieur à la quantité nécessaire pour recouvrir la surface des particules d'une monocouche de molécules (estimée à 2 molécules par nm^2)[18]. La quantité d'agent ajoutée lors de la réaction chimique est contrôlée de façon précise. Cependant, nous ne connaissons pas précisément l'état de surface des particules car des réactions de polycondensation peuvent se produire lors du greffage. Afin de conserver un état de surface constant nous avons toujours employé le même protocole de synthèse. Les particules sont finalement lavées pour éliminer les résidus de synthèse. Elles subissent donc soit des cycles de centrifugation et de remplacement de la phase aqueuse soit des dialyses. Un extrait sec permet de connaître de façon précise la concentration de la suspension finale.

2.2. Les particules polymères organiques

2.2.1. Généralités sur la polymérisation de particules colloïdales

L'élaboration de matériaux polymères sous la forme de particules[19] est un domaine de recherche vaste, motivé par les nombreux avantages de procédés et les applications potentielles. La polymérisation en milieu dispersé permet d'utiliser l'eau comme solvant plutôt que des milieux organiques souvent très polluants, de dissiper aisément la chaleur dégagée par les réactions de polymérisation exothermiques et de limiter la viscosité du milieu réactionnel. Les particules de polymères appelées latex sont utilisées dans des secteurs variés comme les peintures, la chromatographie, la catalyse, le diagnostic médical, les cosmétiques…

On distingue les polymérisations en émulsion, en suspension, en dispersion et par précipitation qui permettent d'obtenir des tailles et des propriétés variées de particules.

Lors du procédé de polymérisation en émulsion[20-24], le monomère hydrophobe est dispersé sous forme de gouttes de 1 à 10µm qui servent de réservoir, dans une phase aqueuse contenant du tensioactif à une concentration supérieure à sa concentration micellaire critique. Les micelles sont gonflées de monomères et l'ajout d'un amorceur hydrophile dans la phase aqueuse déclenche la nucléation au niveau des micelles. Les molécules de monomères solubilisées dans la phase aqueuse s'additionnent au radical pour former un oligoradical hydrophobe qui va migrer vers les micelles et propager la polymérisation. Après cette étape

de nucléation, la croissance est assurée par les monomères contenus dans les gouttes qui diffusent à travers la phase aqueuse pour pénétrer les particules et être polymérisés. L'ajout d'un réticulant permet d'obtenir des particules de l'ordre de 50 à 250 nm. L'inconvénient de ce procédé, lorsqu'il est industrialisé, est la tendance à la coagulation à cause de réactions de réticulation interparticulaires. De plus, la réticulation est beaucoup moins efficace que dans le cas d'un macrogel.

Lors d'une polymérisation en suspension[25-30], le monomère hydrophobe est maintenu dispersé par l'effet d'une agitation mécanique constante. Un amorceur organosoluble est utilisé, de sorte que la polymérisation a lieu dans les gouttes. L'avantage de ce procédé est une très bonne réticulation car chaque goutte est un réacteur individuel. Cependant, les particules obtenues ont généralement des distributions de tailles larges.

Dans le cas de la polymérisation en dispersion[31-35], la phase continue est organique et le réticulant y est soluble. Contrairement aux deux procédés précédents, le système est initialement homogène puisque le monomère, l'amorceur et le réticulant sont tous solubles dans la phase organique. En atteignant une taille critique, le polymère devient insoluble et précipite sous forme de particules. La présence d'un stabilisant permet de maintenir les particules dans un état dispersé lors de l'étape de croissance. Souvent, à cause de la présence du réticulant, des problèmes de stabilité conduisent à des particules non sphériques et à des distributions en tailles larges. L'ajout retardé du réticulant a permis d'améliorer le procédé sans donner des résultats suffisamment satisfaisants.

Dans l'ensemble des procédés de polymérisation décrits ci-dessus, la réticulation dégrade les distributions de taille. Dans le procédé de polymérisation par précipitation[36-42], la réticulation favorise la nucléation ou la croissance au lieu de les gêner. En effet, la précipitation est due à l'utilisation d'un mauvais solvant pour les chaînes polymères et à la réticulation progressive qui limite le gonflement des particules en croissance. Les cas où la polymérisation par précipitation conduit à des particules sphériques de taille contrôlée sont rares. On peut citer les microgels de poly(N-isopropylacrylamide)[36] qui sont des particules hydrophiles pouvant se gonfler facilement d'eau et qui seront décrits et utilisés dans le prochain chapitre.

Dans le présent chapitre, nous utiliserons des particules hydrophobes de polydivinylbenzène obtenues par un procédé de polymérisation par précipitation dans l'acétronitrile[37]. Elles sont issues d'un procédé en deux étapes mis au point par V. Héroguez *et al.*[43-45]. Les particules sont composées d'un cœur hydrophobe très réticulé et d'une écorce

de poly(acide acrylique) (noté par la suite PAA). La sensibilité au pH est donc apportée par l'écorce (pKa de l'acide acrylique ≈ 4,5).

2.2.2. Polymérisation par précipitation du cœur hydrophobe

Les cœurs hydrophobes très réticulés sont obtenus selon le procédé de polymérisation par précipitation d'un mélange de trois monomères dans de l'acétonitrile : le divinylbenzène (DVB), le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) et le para-chlorométhylstyrène (pCMS) dans des ratios molaires 54/23/23. L'amorceur radicalaire de réaction est l'azobisisobutyronitrile (AIBN). L'acétonitrile, qui est un mauvais solvant pour les chaînes de polymère en croissance provoque leur précipitation sous forme de nuclei (Figure 2.2). Des réactions de réticulation intramoléculaire consolident la conformation en réseau dense des particules qui croissent ensuite par des réactions intermoléculaires entre groupes vinyliques présents à la surface et les molécules présentes dans la phase continue (dé-solvatation et réaction d'addition radicalaire).

L'addition du pCMS dans le mélange de monomères dote la surface des particules de fonctions chlore réactives (Figure 2.2.). Ces fonctions permettent le greffage ultérieur de l'écorce. Les cœurs ainsi obtenus sont hydrophobes, très réticulés, extrêmement stables dans toute la gamme de pH et résistent à de hautes températures (jusqu'à 250°C).

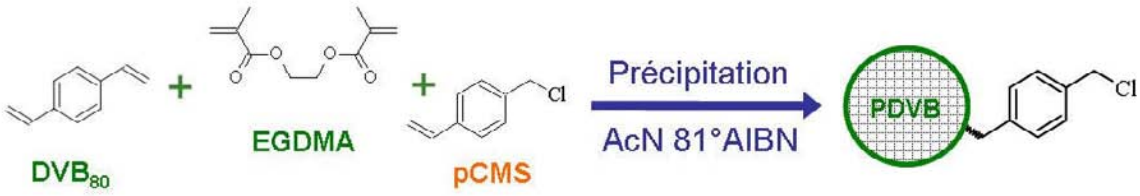


Figure 2.2. *Schéma de la synthèse des cœurs polymères.*

2.2.3. Obtention de l'écorce hydrophile

La seconde étape est une polymérisation radicalaire par transfert d'atome de *tert*-butylacrylate amorcée en surface et catalysée par un complexe de bromure de cuivre/bipyridine dans du tétrahydrofurane (THF). Le temps de synthèse de l'écorce a été

varié de 0 (cœurs hydrophobes seuls) à 150h afin de moduler la quantité d'écorce. Finalement une déprotection des groupements tert-butylacrylates par acidolyse est effectuée dans du dichlorométhane en présence d'acide trifluoroacétique (Figure 2.3).

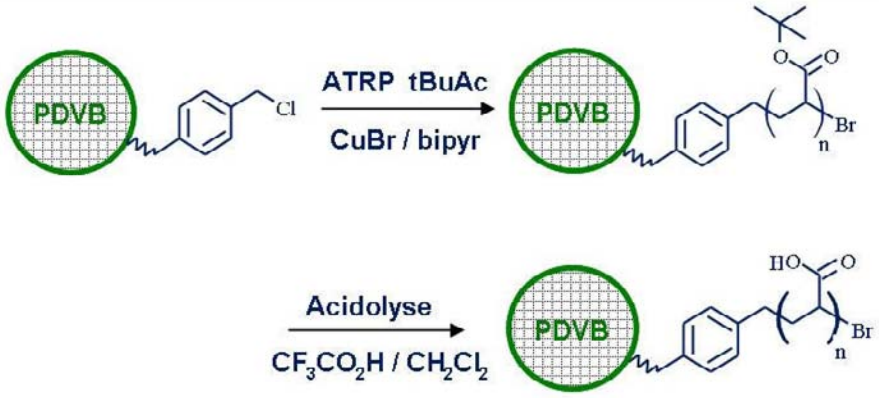


Figure 2.3. *Schéma de la fonctionnalisation des cœurs polymères puis de l'acidolyse des écorces.*

Les particules sont, entre chaque étape de synthèse, filtrées et lavées avec différents solvants (dichlorométhane, acétone, éthanol, eau) et sont ensuite séchées sous vide primaire.

2.2.4. Caractérisation des latex synthétisés

2.2.4.1. Microscopie optique/ diffusion statique de la lumière

Du fait de leur taille, les particules polymériques présentent l'avantage d'être observables en microscopie optique. Leur taille est donc déduite d'analyses statistiques. Elles ont généralement un diamètre centré autour de 3,5µm. La Figure 2.4 montre que les particules sont extrêmement monodisperses, une conséquence de la polymérisation par précipitation.

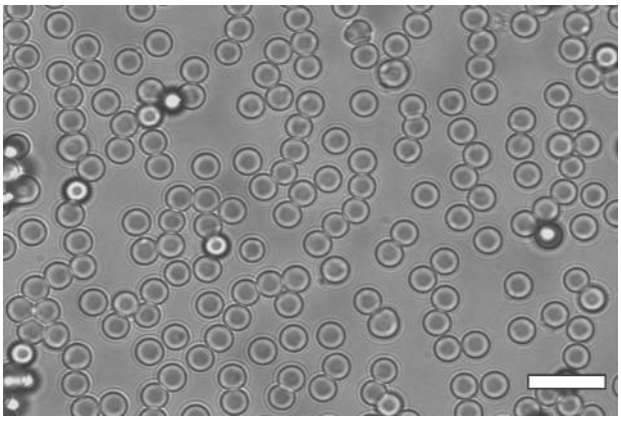


Figure 2.4. *Cliché de microscopie optique des particules polymères. On peut remarquer le caractère très monodisperse des particules obtenues par précipitation.*
Barre d'échelle=10µm

Notons que, du fait de leur grande taille, les mesures de diffusion dynamique de la lumière ou de mesure de potentiel zêta sont impossibles car les particules ne sont pratiquement pas soumises au mouvement brownien. Nous n'avons donc accès ni à leur rayon hydrodynamique ni à l'état de charge de leur surface.

2.2.4.2. Analyses thermogravimétriques

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est décrit dans le chapitre 1 paragraphe 7.3. Un exemple de thermogramme effectué sous atmosphère inerte (argon) est reporté sur la Figure 2.5. Les pertes de masses liées au cœur et à l'écorce ont lieu sur des gammes de températures suffisamment distinctes pour permettre une analyse simple.

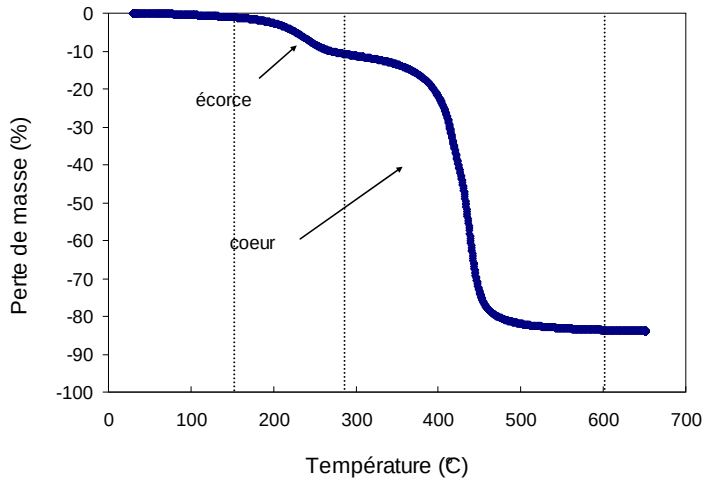


Figure 2.5. *Exemple d'un thermogramme obtenues sur les particules du lot 10.*

L'identification des différentes contributions résulte d'une analyse préalable des cœurs seuls et d'un acide polyacrylique linéaire de masse molaire moyenne égale à 2000 g/mol. La perte comprise entre 150 et 280°C est attribuée à la dégradation de l'écorce, essentiellement composée de PAA et la perte observée entre 280 et 600 °C est attribuée à la dégradation des cœurs réticulés. Au-delà de 600°C, la masse de l'échantillon n'évolue plus, il s'agit des résidus de la dégradation des écorces et des cœurs ne s'étant pas volatilisés lors de la montée en température.

L'analyse thermogravimétrique nous permet d'estimer la quantité totale d'écorce greffée sur les cœurs. Cependant le nombre de sites de greffage n'étant pas connu, la densité de greffage à la surface des particules ou la longueur des chaînes de polymères linéaires ne peuvent pas être déterminées. Pour cela il faudrait faire appel à la « click-chemistry » et synthétiser les chaînes polymères de longueur déterminée puis les greffer sur les cœurs

hydrophobes. Cette chimie n'est pas facile à réaliser et nous n'avions pas les moyens de la mettre en œuvre.

Le même protocole de caractérisation a été appliqué de manière systématique aux différents lots de particules synthétisées. Les pertes de masse attribuées à l'écorce sont normalisées par rapport à la perte de masse totale (écorce + cœur) sans tenir compte du résidu qui provient à la fois des écorces et des cœurs. D'autre part, les cœurs issus de synthèses différentes n'ayant pas exactement le même diamètre, les masses sont recalculées par rapport à un cœur de diamètre 3,5µm afin de permettre la comparaison. L'ensemble des résultats sur les différents lots est reporté sur la Figure 2.6 et dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. *Proportion massique des écorces composées de polyacide acrylique pour des particules de 3,5µm de diamètre.*

n° lot	%m écorce	n° lot	%m écorce
0	0	**6**	10,8±0,3
1	4,5±0,7	**7**	8,0±1,5
2	5,4±1,0	**8**	10,6±1,3
3	6,8±1,5	**9**	8,7±2,5
4	7,7±0,8	**10**	13,9±1,3
5	8,5±0,9	**11**	16,0±2,2

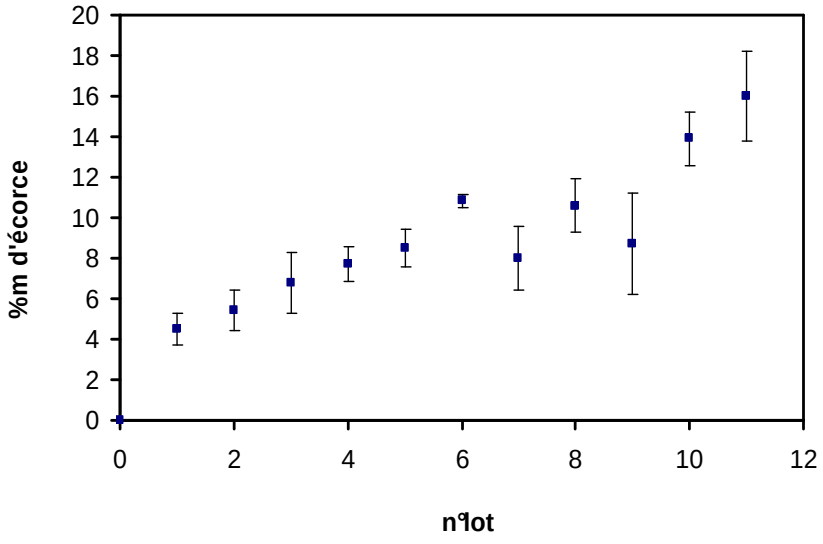


Figure 2.6. *Proportion massique des écorces composées de polyacide acrylique pour des particules de 3,5µm de diamètre.*

3. EMULSIONS STABILISEES PAR DES PARTICULES COLLOÏDALES DE SILICE

Avant de fabriquer les émulsions, nous avons cherché à caractériser le comportement en dispersion des particules de silice.

3.1. Dispersion des particules

Les particules de silice hydrophiles sont introduites dans l'eau au pH désiré et dispersées à l'aide d'une cuve à ultrasons. Le pH est ajusté entre pH 3 et 8 par ajout de solutions concentrées de HCl ou de NaOH. Cette plage de pH permet d'éviter la dissolution éventuelle de la silice. Même si la stabilité du pH est moins bonne qu'avec un tampon, cette façon de fixer le pH permet de contrôler la force ionique du milieu.

Le potentiel zêta des suspensions (d_p=145nm) a été mesuré et il est reporté sur la Figure 2.7.

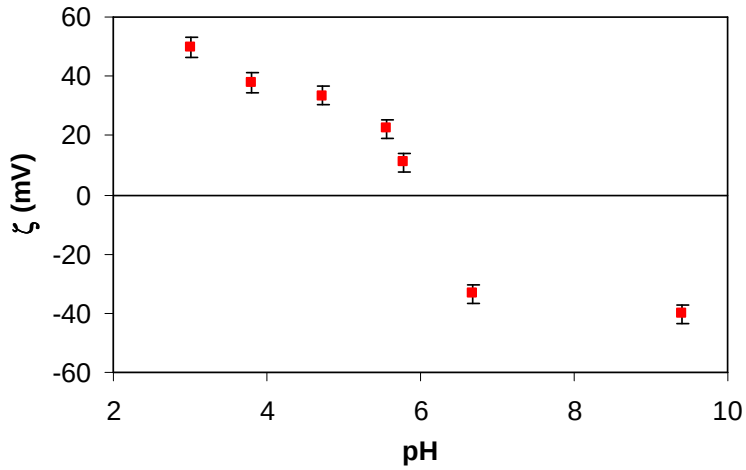


Figure 2.7. *Potentiel zêta des particules de silice de 145nm de diamètre fonctionnalisées par des groupements amine.*

Les particules sont chargées positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 6 à cause de la présence des groupes NH_3^+. La charge de surface s'annule à pH=6 puis s'inverse pour des pH plus élevés, sans doute à cause de la présence des groupes SiO^- (point isoélectrique de la silice = 2,1). Ces résultats sont à corréler à l'état de dispersion des particules de silice dans la phase aqueuse (Figure 2.8).

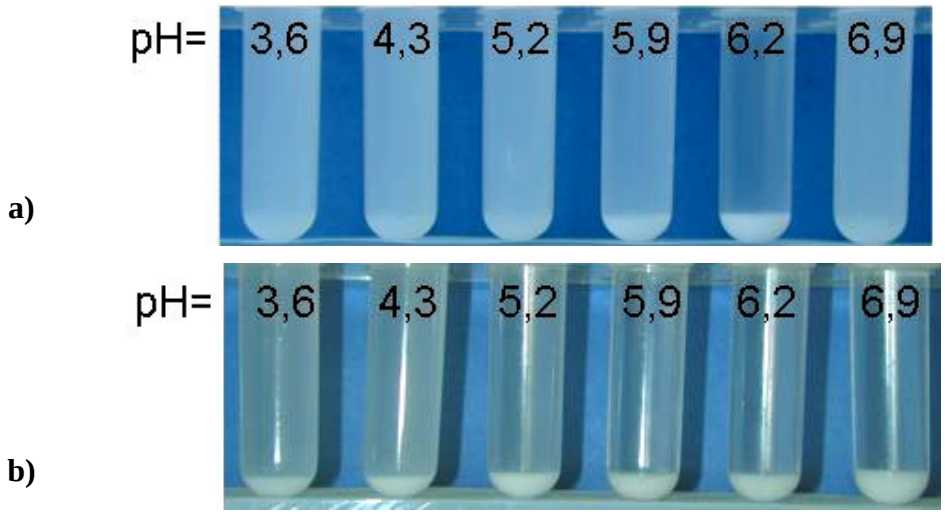


Figure 2.8. *Comportement de la suspension de particules de silice de 145 nm de diamètre (3,5%m) en fonction du pH a) en absence de sel, b) avec 0,1M de NaCl*

L'observation macroscopique des suspensions à 3,5% massiques dans l'eau à différents pH est faite 30 minutes après leur préparation. Autour de pH=6, les particules sont non chargées et s'agrègent puis sédimentent tandis que pour tous les autres pH, les charges de surface conduisent à des particules en interaction répulsive et donc à des systèmes très bien dispersés, sans sédimentation (Figure 2.8a). Lorsque du sel est ajouté et que les charges sont écrantées, les particules s'agrègent et sédimentent rapidement (Figure 2.8b) quel que soit le pH. Des suspensions de particules de 790 nm à 1% massique dans l'eau à pH 4 ont été observées au microscope optique. Les images de la Figure 2.9 confirment l'état dispersé du système en l'absence de sel et l'état agrégé à 0,1M de NaCl.

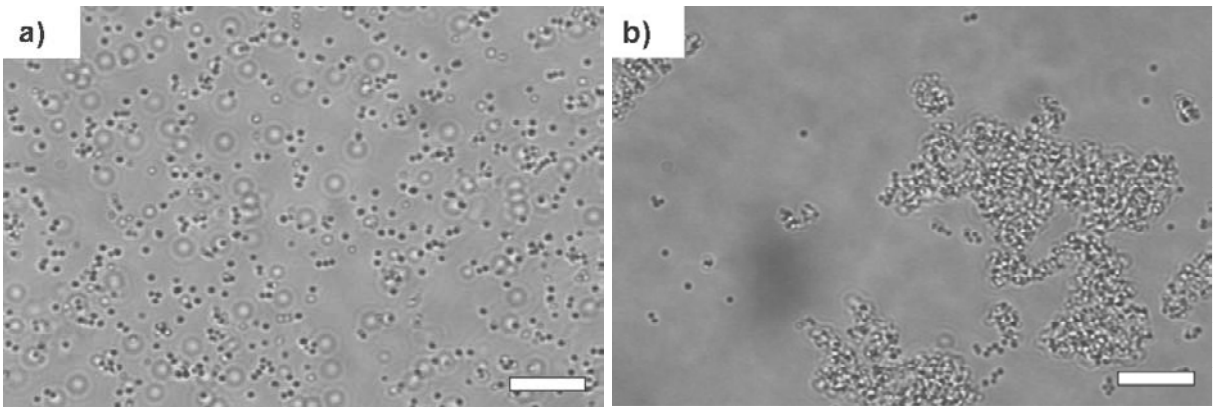


Figure 2.9. *Comportement de la suspension de particules de silice d_p=790nm (1%m) à pH=4 a) en absence de sel, b) avec 0,1M de NaCl. Microscopie optique. Barres d'échelle = 10µm.*

3.2. Préparation des émulsions

Afin de s'assurer qu'aucun élément autre que les particules n'est susceptible de stabiliser les émulsions, plusieurs témoins ont été réalisés : émulsion d'hexadécane dans une solution concentrée de l'agent fonctionnalisant (APTES), émulsion d'hexadécane dans la phase continue des particules et émulsion d'hexadécane dans de l'eau acide, basique et en présence de sel. Aucun de ces systèmes n'est cinétiquement stable. Néanmoins nous avons remarqué que la cinétique de déstabilisation en présence d'eau sans sel dépend fortement du pH. La séparation de phase est totale après quelques minutes quel que soit le pH compris entre 1 et 6 et entre 12 et 14. Dans la gamme de pH de 6 à 12, les émulsions restent stables environ une journée. Il est connu que les interfaces alcane/eau peuvent se charger et nous supposons que l'origine de cette stabilisation est électrostatique[46-49]. Cela est confirmé puisque si du sel est ajouté même à très faible concentration ($\approx 10^{-3}$ M NaCl), les émulsions se déstabilisent en quelques minutes. En présence de particules, nous avons vérifié que les émulsions sont stables sur des durées beaucoup plus longues (plusieurs mois, voire plusieurs années) ce qui nous permet de conclure que la stabilité cinétique est bien due à l'adsorption des particules.

Les émulsions sont préparées en mettant en présence la phase aqueuse (16g) à pH fixé contenant les particules de silice et de l'hexadécane (4g). L'ensemble est émulsionné manuellement en agitant vigoureusement. Malgré la simplicité du protocole, les émulsions résultantes ont des distributions de taille reproductibles.

3.3. Influence du pH

Les photographies de microscopie optique de la Figure 2.10 montrent que les émulsions obtenues ont des caractéristiques différentes selon le pH. Les gouttes obtenues à pH=8 sont de plus petite taille qu'à pH=4 et l'émulsion est fortement floculée (Figures 2.10).

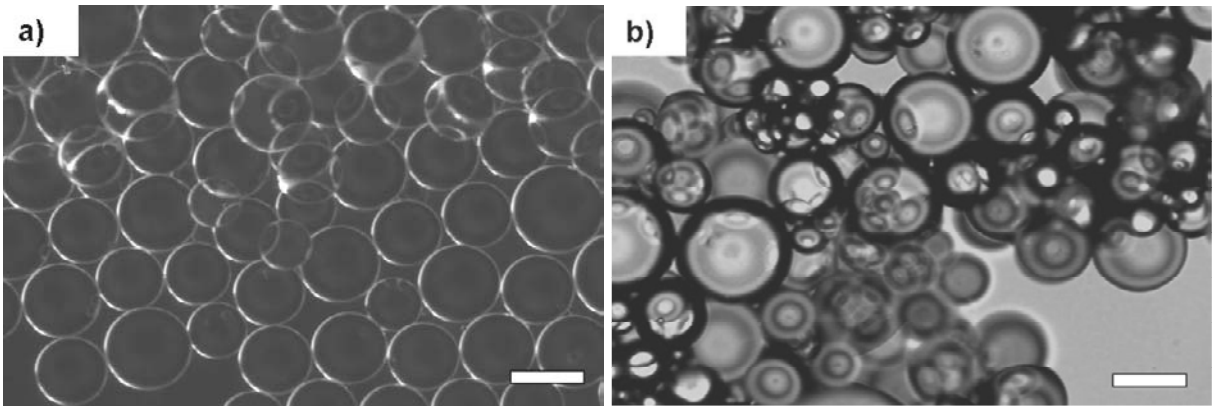


Figure 2.10. *Aspect des émulsions composées de 4g d'hexadécane et de 16g de phase aqueuse contenant 7,25mg de particules de silice d_p= 145 nm à a) pH=4 et b) pH=8. Microscopie optique. Barres d'échelle = 800 et 100 µm.*

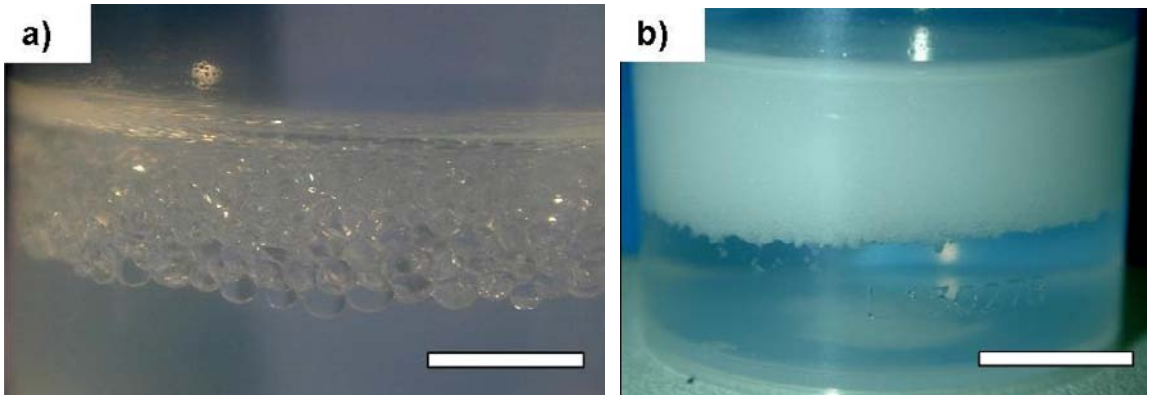


Figure 2.11. *Aspect macroscopique des émulsions composées de 4g d'hexadécane et de 16g de phase aqueuse contenant 7,25mg de particules de silice d_p= 145 nm à a) pH=4 (barre d'échelle = 5 mm) et b) pH=8 (barre d'échelle = 1cm).*

La Figure 2.11 montre l'aspect macroscopique des deux émulsions. Compte tenu de la très grande taille moyenne des gouttes, le crémage se produit rapidement et l'émulsion concentrée au sommet du récipient coexiste avec une phase aqueuse sous nageante limpide.

Nous avons fait varier le pH de 3,5 à 8 à composition constante de l'émulsion (mêmes quantités d'eau et d'huile et une quantité en particules fixée à 11mg) afin d'explorer l'effet de ce paramètre sur la taille des gouttes. L'évolution du diamètre moyen des gouttes en fonction du pH est reportée sur la Figure 2.12. Le taux de couverture C (proportion d'interface couverte par les particules) peut être calculé à partir de la relation 1.30 (chapitre 1) :

$$C = \frac{m_p D}{4\rho_p d_p V_d} \qquad \text{(Eq.2.1)}$$

où d_p, est le diamètre des particules (145 nm), ρ_p, leur masse volumique (=2,1g/cm^3) et V_d le volume de phase dispersée. L'évolution de C est reportée sur l'axe secondaire des ordonnées situé à droite du graphe afin d'en permettre une lecture directe.

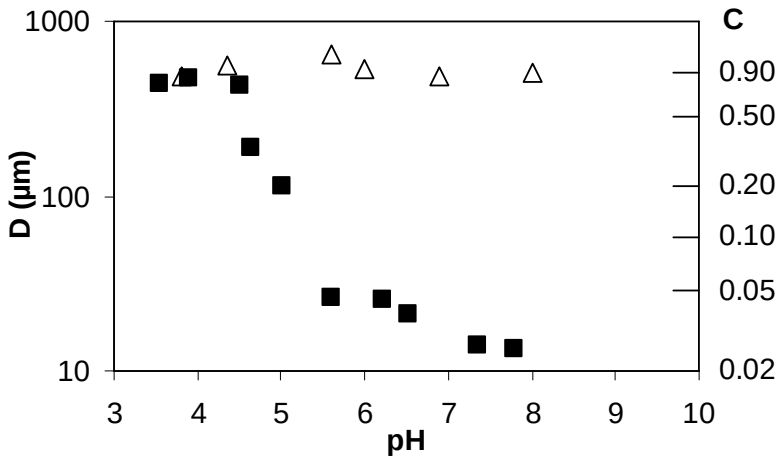


Figure 2.12. *Influence du pH sur le diamètre moyen des gouttes d'émulsions stabilisées par 11mg de particules de silice de 145 nm de diamètre : (■) sans addition de sel, (△) en présence de 0,1M de NaCl.*

Pour des pH faibles, les gouttes sont de grande taille et non floculées. Leur interface est très couverte par les particules puisque le taux de couverture moyen C est proche de 90%, valeur caractéristique d'un empilement hexagonal compact à deux dimensions. Lorsque le pH augmente, les gouttes sont de plus petite taille et l'interface n'est que très partiellement couverte puisque C atteint des valeurs aussi faibles que 2,5% ! Lorsque du NaCl est ajouté à 0,1M, la taille des gouttes évolue (spontanément, sans agitation) pour atteindre une valeur quasiment indépendante du pH avec une couverture dense de l'interface (C~90%).

3.4. Les différents types de couverture et coalescence limitée

Nous avons mesuré l'évolution du diamètre moyen des émulsions en fonction de la masse de particules à compositions en eau (16g) et huile (hexadécane 4g) fixées pour différentes conditions de pH et salinité. Les résultats obtenus à pH 4 sont reportés sur la Figure 2.13. L'inverse du diamètre moyen évolue linéairement avec la masse de particules conformément à l'équation 1.30. Cette dépendance est l'une des signatures de la coalescence limitée. La valeur du taux de couverture C est déduite de la pente de la droite. La valeur élevée de C est révélatrice d'un arrangement hexagonal compact des particules à l'interface.

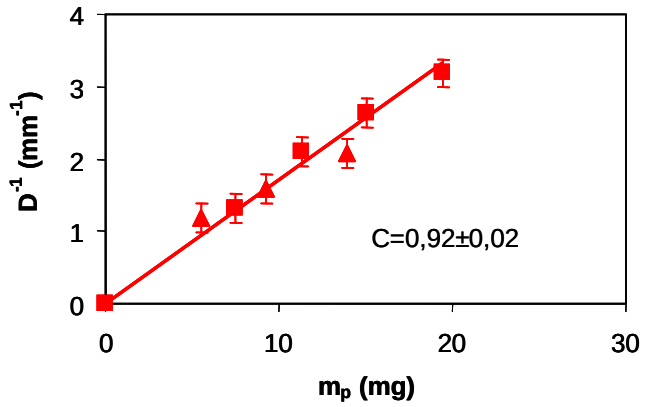


Figure 2.13. *Evolution de l'inverse de la taille des gouttes en fonction de la masse de particules à pH=4.*

Le même type d'étude a été mené dans le régime de faible couverture (pH 6), en l'absence et en présence de sel (0,1M NaCl). Les résultats sont reportés sur la Figure 2.14.

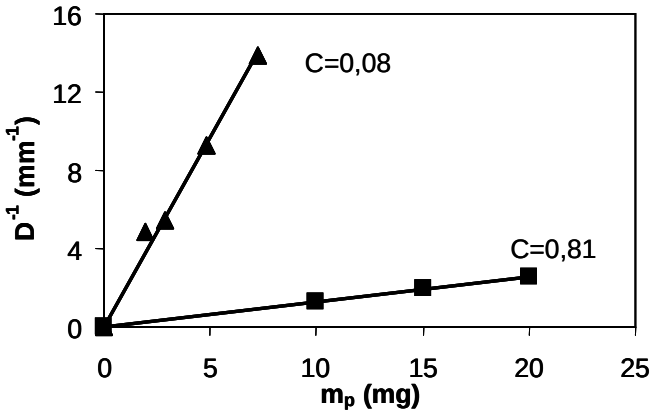


Figure 2.14. *Evolution de l'inverse de la taille des gouttes en fonction de la masse de particules à pH= 6 en l'absence de sel (▲) ou en présence de 0,1M NaCl (■). Les émulsions sont composées de 16g de phase aqueuse et 4g d'hexadécane.*

La dépendance de 1/D en fonction de m_p est linéaire quelle que soit la salinité mais les taux de couverture en l'absence et en présence de NaCl sont très différents. La valeur de C obtenue en l'absence de NaCl est de l'ordre de 8% et l'on peut encore une fois s'étonner de pouvoir obtenir des émulsions cinétiquement stables avec un taux de couverture aussi faible. Il est également important de souligner que dans ce régime faiblement couvert, les émulsions sont faiblement floculées.

3.5. Les propriétés dans les différentes zones

3.5.1. Cycles en sel et en pH

Nous avons modifié cycliquement la composition de la phase aqueuse (pH ou sel). Pour cela, après crémage de l'émulsion, nous avons prélevé la phase continue et l'avons remplacée par de l'eau au pH (4,5 ou 6) ou à la salinité souhaités (0,1M NaCl). Les résultats sont reportés sur la Figure 2.15. Lorsque le pH est diminué (de 6 à 4,5), les émulsions évoluent spontanément pour former des gouttes de diamètre beaucoup plus élevé. Le résultat est le même que l'émulsion soit vigoureusement agitée ou laissée au repos. Lorsque le pH est augmenté (de 4,5 à 6), l'émulsion n'évolue pas spontanément. En revanche, un diamètre moyen beaucoup plus faible est obtenu après agitation manuelle. De même, lorsque du sel est ajouté dans la phase aqueuse (salinité variant de 0 à 0,1M), les émulsions évoluent spontanément alors qu'elles doivent être réagitées pour atteindre un diamètre plus faible lorsque la phase externe est remplacée par de l'eau non salée (salinité variant de 0,1 à 0M). Pour chacun des deux paramètres (pH ou force ionique), les diamètres moyens après chaque cycle sont reproductibles, montrant que les émulsions peuvent exister sous deux états cinétiquement stables caractérisés par des degrés de couverture de l'interface très différents.

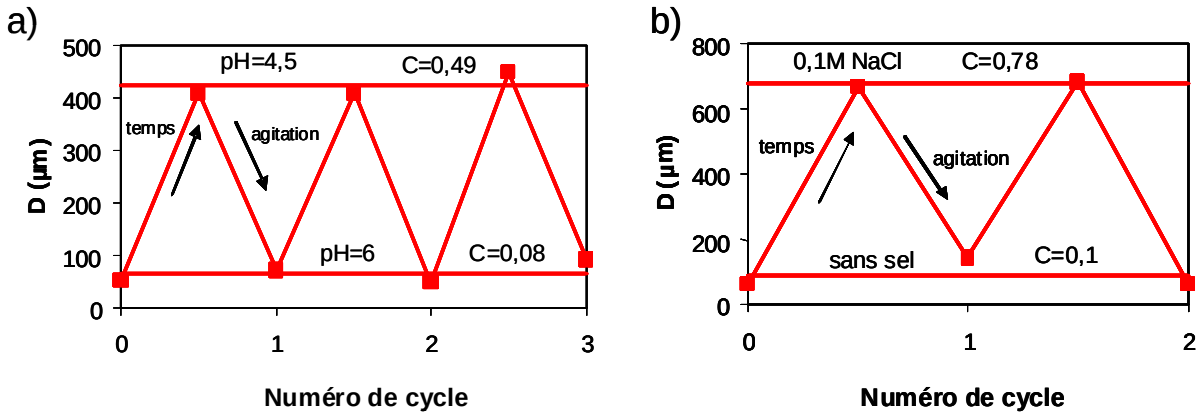


Figure 2.15. *Effet de la variation cyclique a) du pH et b) de la salinité de la phase aqueuse à pH=6 pour des émulsions stabilisées par des particules de silice (d_p=145nm).*

Les émulsions obtenues aux deux salinités ont été observées par microscopie optique et des images caractéristiques sont reportées sur la Figure 2.16. Ces images confirment qualitativement les données des Figures 2.14 et 2.15 : des gouttes de grand diamètre sont

obtenues à 0,1M de NaCl et leurs surfaces sont densément recouvertes par les particules ; au contraire, des gouttes de petite taille sont obtenues en l'absence de sel et seules quelques particules éparses sont observées à l'interface.

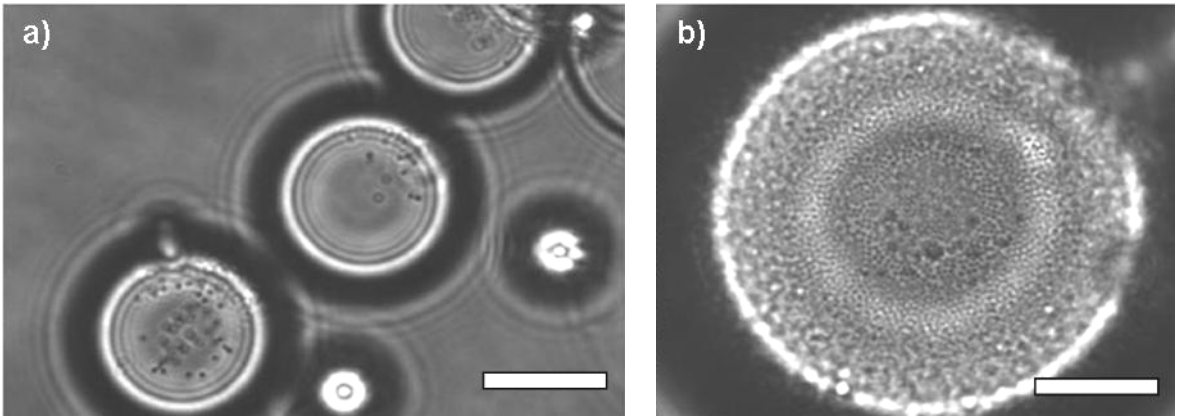


Figure 2.16. *Effet de la concentration saline de la phase continue sur le taux de couverture des émulsions stabilisées par des particules de silice de 790nm : a) sans sel, émulsions peu couvertes b) avec sel, émulsions très couvertes. Barres d'échelle=20µm.*

La concentration de NaCl a été variée de façon continue entre 0 et 0,12M à pH 6 (Figure 2.17). Pour des concentrations en sel inférieures à 0,04M les gouttes ont une taille de l'ordre de 70µm correspondant à une couverture de l'interface de l'ordre de 8%. Pour des concentrations supérieures à 0,07M, le diamètre est de l'ordre de 800µm avec une couverture très dense de l'interface proche de 90%. Un autre fait marquant est que pour des concentrations intermédiaires (0,04M-0,07M), on observe la coexistence des deux tailles de gouttes bien distinctes (Figures 2.17 et 2.18), la proportion des deux populations évoluant avec la salinité. Pour les concentrations en sel proches de 0,04M, une majorité de petites gouttes est observée alors que pour les concentrations proches de 0,07M les grosses gouttes sont majoritaires.

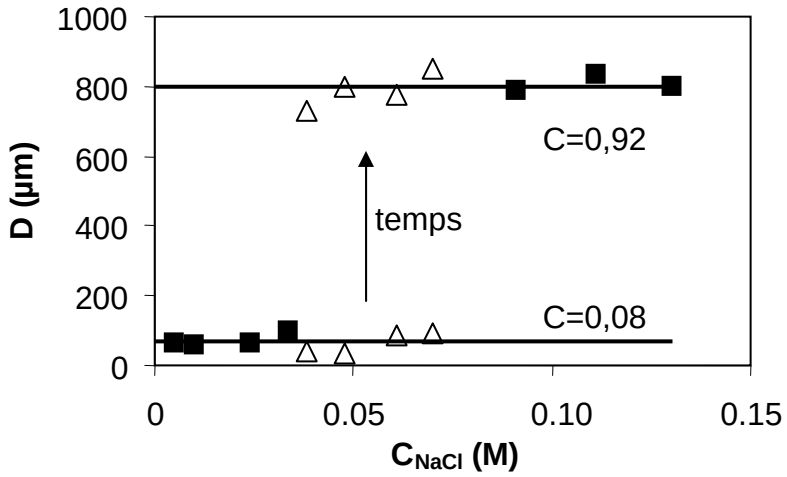


Figure 2.17. *Influence de la concentration en NaCl à pH=6 sur des émulsions stabilisées par des particules de silice de 145nm de diamètre.*

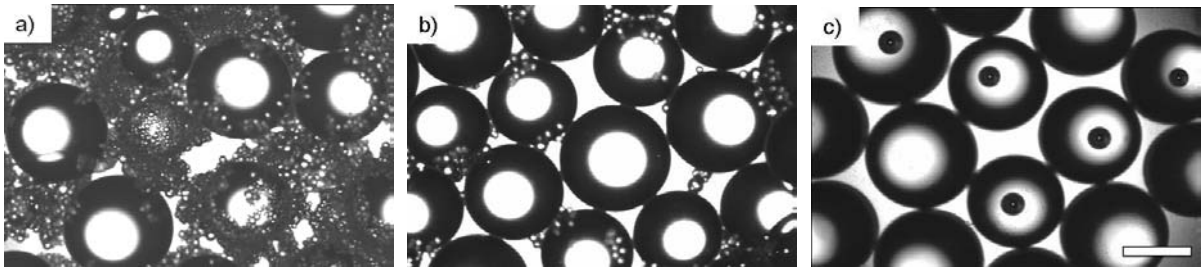


Figure 2.18. *Images de microscopie optique d'émulsions stabilisées par des particules de 145nm de diamètre (pH=6) : a) 0,04M, b) 0,06M et c) 0,12M NaCl. Barre d'échelle = 500 µm.*

Si les échantillons dans ce domaine intermédiaire sont laissés au repos pendant plusieurs jours, la distribution évolue vers les grandes tailles. Pour des concentrations en sel inférieures (<0,04M) ou supérieures (>0,07M), aucune évolution cinétique n'est observée à l'échelle de plusieurs jours.

3.5.2. Résistance des gouttes à la compression (concentration)

Afin de tester la résistance des émulsions à la compression, nous avons recherché la limite d'incorporation de l'huile tout en gardant constant le rapport de quantité de particules au volume d'huile (afin de maintenir le diamètre moyen). Au-delà d'une fraction volumique seuil de l'ordre de 64%, un contact permanent s'établit entre gouttes voisines. Le film plat qui les sépare et qui assure la stabilité cinétique est soumis à une pression croissante lorsque la fraction volumique ϕ des gouttes augmente. Il existe une fraction volumique critique ϕ_{max} qui définit la limite de stabilité cinétique : la compression du film est alors suffisante pour franchir la barrière qui s'oppose à la coalescence. La fraction d'huile excédentaire par rapport

à ϕ_{max} n'est plus incorporée. Nous avons cherché à mesurer la fraction critique dans les deux régimes de stabilité cinétique, à salinité nulle (gouttes faiblement couvertes à pH=7,8 ou densément couvertes à pH=3,2). A pH=3,2, une mince couche d'huile apparaît en surface de l'émulsion lorsque la fraction d'hexadécane dépasse ϕ_{max}=89% (correspondants à 86%m) (Figure 2.19). A pH=7,8, la limite d'incorporation est beaucoup plus basse, se situant autour de ϕ_{max}=69%. Dans ce régime de faible couverture, l'émulsion se détruit partiellement dès que les films commencent à être comprimés. Sur le plan qualitatif, ce résultat n'est pas surprenant avec un niveau de couverture des interfaces aussi faible.

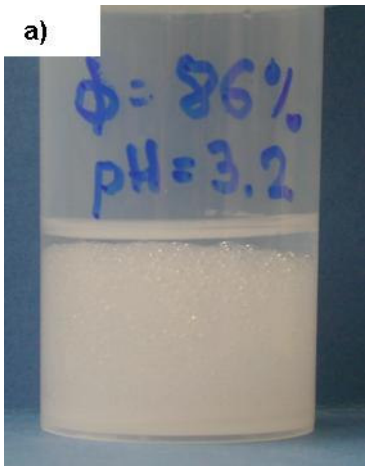


Figure 2.19. *Aspect d'une émulsion composée de 86%m d'hexadécane à pH=3,2.*

Afin de plus finement quantifier cette différence de résistance à la compression, nous avons soumis deux émulsions de même composition (16g de phase aqueuse, 4g d'hexadécane et 7,25 mg de particules de 140nm, pH=6) mais couvertes différemment par les particules (l'une en l'absence de sel, C=0,08, et l'autre avec 0,1M de NaCl, C=0,81) à une centrifugation pendant plus de quatre heures pour atteindre une pression stationnaire. L'application d'un champ d'accélération centrifuge concentre la crème d'autant plus que la vitesse de rotation ω est importante (à fraction d'huile totale constante). Les gouttes sont soumises à une contrainte de compression qui varie de 0, au bas de la crème, à une valeur maximale à son sommet (les couches inférieures exerçant une pression sur les couches supérieures). Une couche d'huile apparaît au dessus de la crème lorsque la vitesse de rotation dépasse une valeur critique ω_{max} qui caractérise la résistance de l'émulsion à la coalescence. Nous en déduisons la résistance osmotique Π_{osm}^{*} de l'émulsion qui provoque la rupture des gouttes (paragraphe I.4.C). Les émulsions sont centrifugées à différentes vitesses de rotation

jusqu'à apparition d'une faible couche d'huile. La pression est exprimée par la relation suivante[2]:

$$\Pi_{osm}^{*} = \left|\Delta\rho\right|\phi_f \omega_{\max}^2 \left(d_s h - \frac{h^2}{2} \right) \qquad \text{(Eq.2.2)}$$

où $\Delta\rho$ est la différence de masses volumiques entre les phases aqueuse et huileuse, ϕ_f est la fraction volumique finale de l'émulsion, $\omega_{\max}$ est la vitesse maximale de centrifugation, d_s la distance à laquelle se trouve l'émulsion par rapport à l'axe de rotation et h la hauteur de crème. Comme la pression $\Pi_{osm}=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{V_0}$ dans une émulsion est inversement proportionnelle au diamètre des gouttes[50], nous avons comparé $\Pi_{osm}{}^{*}D$ dans le cas des gouttes faiblement ou densément couvertes (voir Tableau 2.2). Le terme $\Pi_{osm}{}^{*}D$ représente la contrainte de surface maximale que les gouttes peuvent supporter. On peut noter que des interfaces densément couvertes sont environ 5 fois plus résistantes que des interfaces peu couvertes par les particules.

Tableau 2.2. *Comparaison des pressions conduisant à la déstabilisation d'émulsions peu ou densément couvertes par des particules de 140nm de diamètre.*

Concentration en sel	Diamètre (µm)	C	$\Pi_{osm}{}^{*}$ (kPa)	$\Pi_{osm}{}^{*}D$ (N/m)
Absence de sel	55	0,08	1,3	0,07
0,1 M	786	0,81	0,4	0,33

4. EMULSIONS STABILISEES PAR LES PARTICULES POLYMERIQUES

Afin de prouver la généralité du comportement « bi-stable » des émulsions, un travail équivalent à celui reporté pour les particules de silice a été mené avec les particules polymères organiques. Nous décrivons dans un premier temps les propriétés des émulsions stabilisées par un lot (lot n°7, 8%m d'écorce) avant d'étendre la description à tous les lots synthétisés. Enfin nous étudierons le lien entre les propriétés des émulsions obtenues (type eau-dans-huile ou huile-dans-eau et taux de couverture) et l'angle de contact des particules aux interfaces.

4.1. Dispersion des particules

Les particules polymères sèches sont dispersées en phase aqueuse et placées dans une cuve à ultra sons pendant environ 15mn. Elles ont un diamètre de l'ordre de 3,5µm et étant non browniennes, elles sédimentent rapidement. Contrairement aux petites particules de silice, il est difficile d'établir clairement l'état de dispersion des particules à partir d'observations macroscopiques. Un culot se forme rapidement mais ceci n'est cependant pas la preuve que la suspension est agrégée. L'observation en microscopie optique révèle que les particules sédimentent sur la lame inférieure de l'échantillon. Quel que soit le pH, les particules semblent bien dispersées, en l'absence ou en présence de 0,1M de NaCl (Figure2.20).

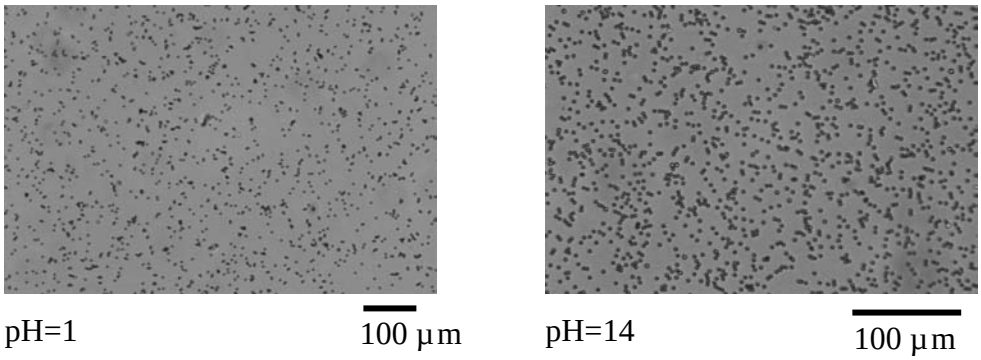


Figure 2.20. *Etat de dispersion des particules polymères.*

4.2. Préparation des émulsions

Des tests d'émulsification de l'hexadécane dans les eaux de lavage (prélevées après sédimentation des particules) ont systématiquement été réalisés pour vérifier l'absence de résidus de synthèse susceptibles de stabiliser les émulsions. Les émulsions sont composées de 9g de phase aqueuse contenant 10mg de particules du lot n° 7 et 1g d'hexadécane. L'émulsification est réalisée par agitation manuelle vigoureuse. Comme précédemment, les granulométries obtenues sont reproductibles.

4.3. Influence du pH

L'influence du pH sur la taille des gouttes et sur leur taux de couverture par les particules est reportée sur la Figure 2.21, en l'absence et en présence de 0,1M de NaCl. Les

particules ne se dégradant pas sous l'effet du pH, une gamme large a pu être explorée de pH=1 à 14.

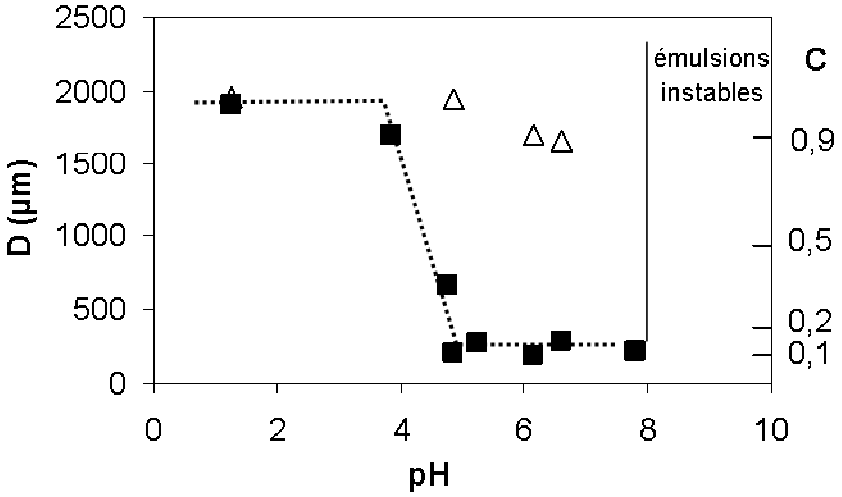


Figure 2.21. *Influence du pH sur la taille moyenne des gouttes d'émulsions stabilisées par des particules polymères : (■) sans addition de sel, (△) en présence de 0,1M de NaCl.*

Comme dans le cas des particules de silice, il existe deux zones de stabilité d'émulsions. Pour des pH<4,5, les gouttes sont de grande taille et densément couvertes tandis qu'entre pH=4,5 et 8, l'interface des gouttes est faiblement couverte. Enfin, pour des pH>8, les émulsions déphasent rapidement et les particules restent dispersées dans la phase aqueuse. Lorsque du sel est ajouté, les gouttes sont de grande taille pour 1<pH<8 mais la zone d'instabilité à pH>8 persiste.

Les écorces des particules étant constituées de PAA (pKa≈4,5), à pH<4,5, les groupes carboxyliques COOH sont majoritairement protonés et donc dépourvus de charge. Pour des pH supérieurs à 4, les groupes se dissocient et l'acide polyacrylique devient un polyélectrolyte. On s'attend donc à ce que des particules chargées soient en interactions répulsives et forment un cristal colloïdal à l'interface. Pour des pH élevés, les particules sont trop hydrophiles pour s'ancrer aux interfaces et restent donc dispersées dans la phase aqueuse. L'origine électrostatique de la stabilité dans la zone de pH intermédiaire (de 4,5 à 8) est en bon accord avec sa disparition observée lorsque du sel est ajouté.

Des observations en microscopie optique révèlent que dans la zone de pH<4,5, les émulsions sont non ou peu floculées. De plus, comme les particules sont visibles en microscopie optique, on peut constater qu'elles couvrent l'interface de manière très dense et organisée (structure hexagonale) en bon accord avec la valeur C proche de 0,90 (Figure 2.22 a et c). Dans la zone de pH comprise entre 4,5 et 8, les gouttes sont fortement floculées et les

particules sont réparties de manière très hétérogène sur l'interface formant des petits amas cristallins isolés au milieu de larges zones non recouvertes (Figure 2.22 b et d). Malgré ce faible taux de couverture et l'inhomogénéité de la répartition des particules, les émulsions restent stables au repos pendant plusieurs mois, même après crémage alors que la fraction volumique en huile atteint environ 60% dans la crème des échantillons.

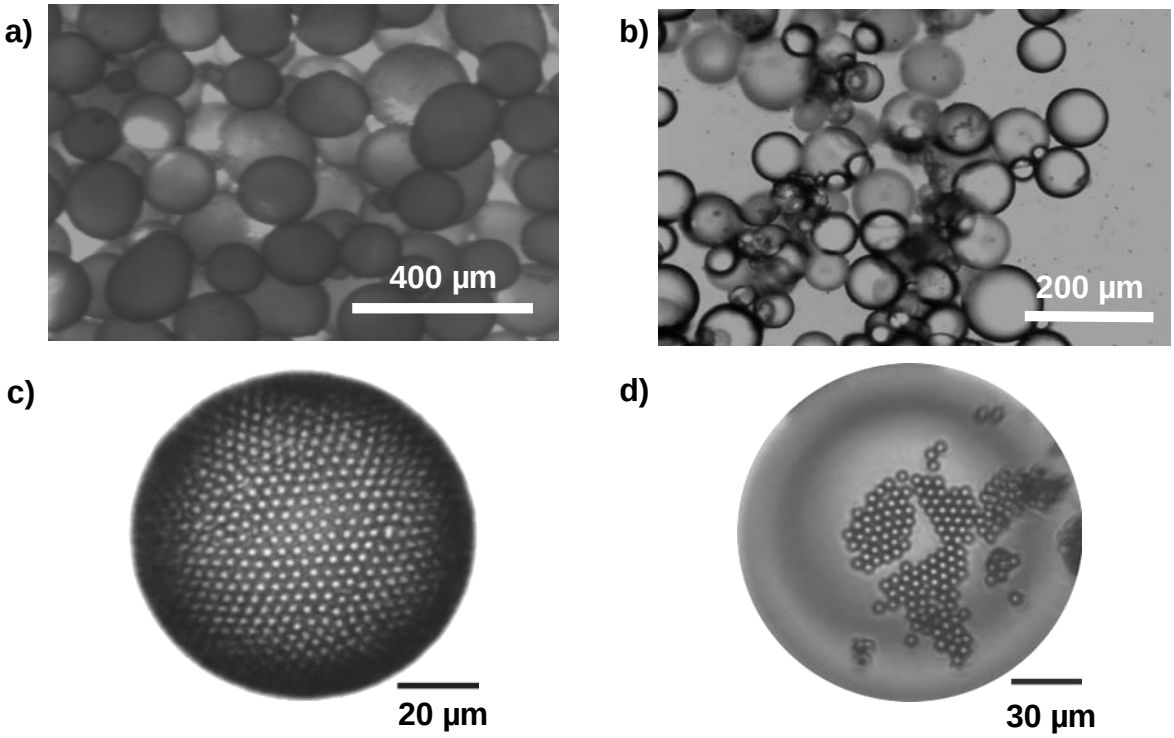


Figure 2.22. *Clichés de microscopie optique représentatifs d'émulsions dans les zones de forte couverture (a et c à pH=1) et de faible couverture (b et d à pH=6).*

4.4. Les différents types de couverture et coalescence limitée

Comme précédemment, nous avons cherché à mesurer la relation entre le diamètre moyen des gouttes et la masse totale de particules dans les deux zones de stabilité, de part et d'autre de pH=4,5. Les résultats sont reportés sur la Figure 2.23 pour pH=1 (fort taux de couverture) et pH=7 (faible taux de couverture).

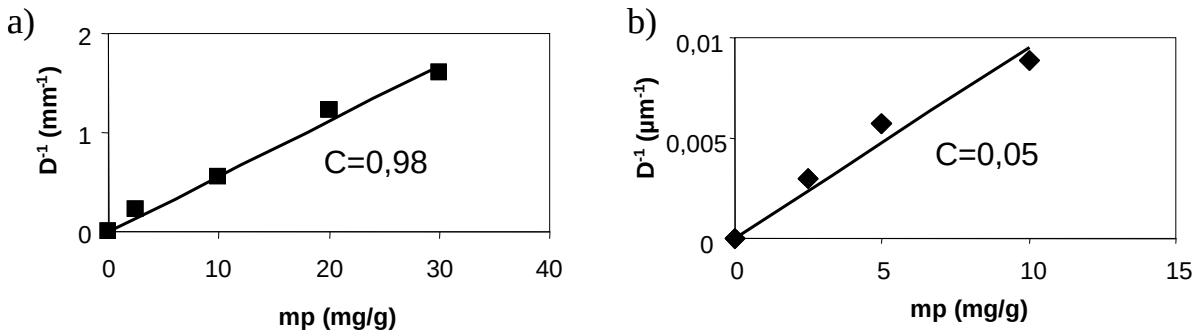


Figure 2.23. *Relation entre l'inverse du diamètre des gouttes et la masse de particules à a) pH=1 et b) pH=7.*

La dépendance linéaire de 1/D en fonction de m_p (due à la coalescence limitée) permet de mesurer les taux de couverture indiqués sur les figures. A pH=1, la coalescence est limitée par l'encombrement stérique des particules qui sont densément organisées tandis qu'à pH=7 un autre mécanisme doit expliquer la stabilité puisque la coalescence cesse alors que le taux de couverture est très faible, de l'ordre de 5%.

4.5. Les propriétés dans les différentes zones

4.5.1. Cycles en sel et en pH

Comme pour les particules minérales, et selon le même protocole opératoire, nous avons modifié cycliquement la composition de la phase aqueuse (pH ou sel). Les résultats sont reportés sur la Figure 2.24. Lorsque le pH est diminué, les émulsions évoluent spontanément vers des tailles plus grandes, alors que lorsque le pH est augmenté, les émulsions sont agitées pour permettre l'accroissement de surface. De même, lorsque du sel est ajouté dans la phase aqueuse, les émulsions évoluent spontanément alors qu'elles sont ré-agitées lorsque la phase externe est remplacée par de l'eau non salée.

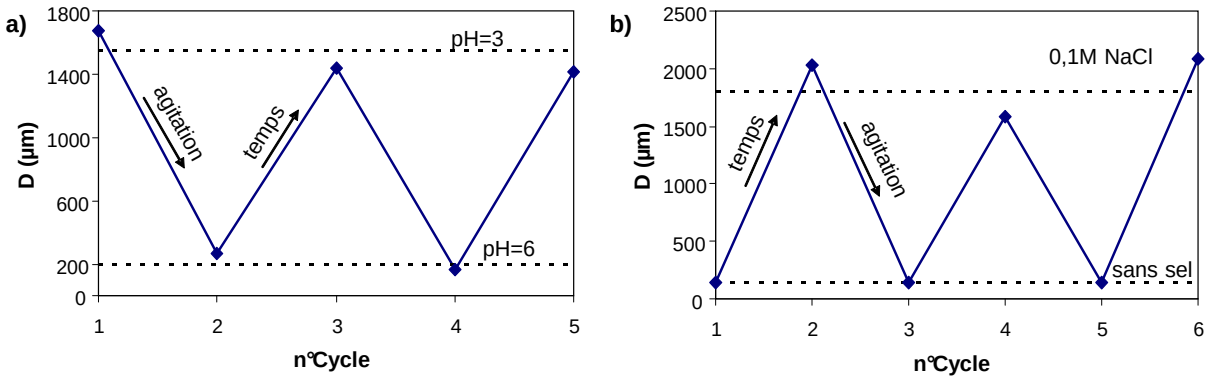


Figure 2.24. *Diamètre des gouttes en fonction des cycles a) en pH, b) en concentration saline de la phase aqueuse.*

Pour les deux paramètres (pH et salinité), les tailles obtenues sont reproductibles à chaque cycle. Comme pour les particules de silice, l'émulsion peut adopter deux états cinétiquement stables caractérisés par deux taux de couverture différents (bi-stabilité).

4.5.2. Effet du sel

L'influence de la concentration en sel (NaCl) de la phase aqueuse sur la taille des gouttes a été étudiée à pH=6 (Figure 2.25). Pour des concentrations inférieures à 5mM, les gouttes sont de petites tailles, inférieures à 200µm, correspondant à une couverture de l'interface de l'ordre de 8%, tandis que le diamètre est de l'ordre de 1500µm, avec une couverture très dense (90%), pour des concentrations en sel supérieures à 5mM. Contrairement aux particules de silice, nous n'avons pas observé de zone de concentrations intermédiaires dans laquelle les deux tailles de gouttes coexistent transitoirement.

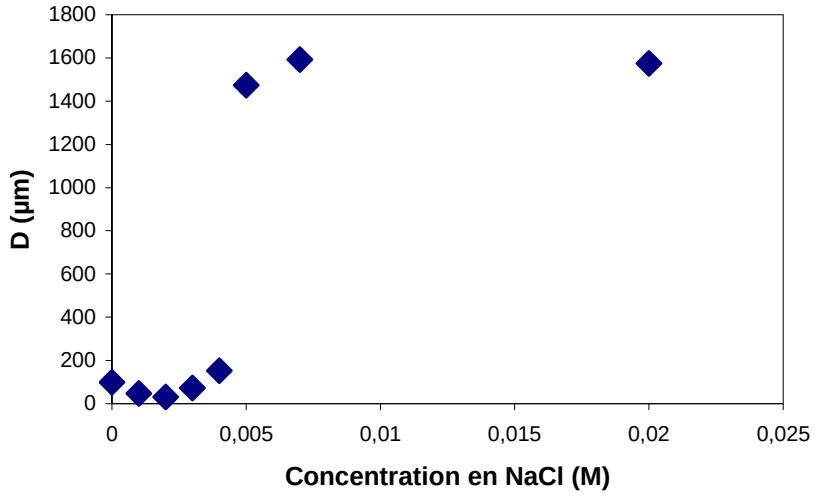


Figure 2.25. *Effet de la concentration en sel à pH=6 sur le diamètre des gouttes.*

4.5.3. Etat de dispersion dans le régime fortement couvert

Dans le régime où les gouttes sont densément couvertes, l'état de floculation initial est très dépendant de l'énergie mise en œuvre lors de l'émulsification. Après une agitation manuelle vive, les émulsions sont initialement très floculées et des films plats très étendus se forment entre les gouttes au contact (voir Figures 2.26a et 2.27a). Sur la Figure 2.27.a on distingue très clairement que la crème ne se réarrange pas lorsque le récipient est renversé. Cependant après un temps de repos de l'ordre d'une dizaine de jours les gouttes se redispersent presque totalement, montrant le caractère transitoire de l'adhésion (voir Figures 2.26b et 2.27b). Une nouvelle agitation vigoureuse provoque à nouveau l'adhésion transitoire des gouttes comme on peut le voir sur la Figure 2.27c.

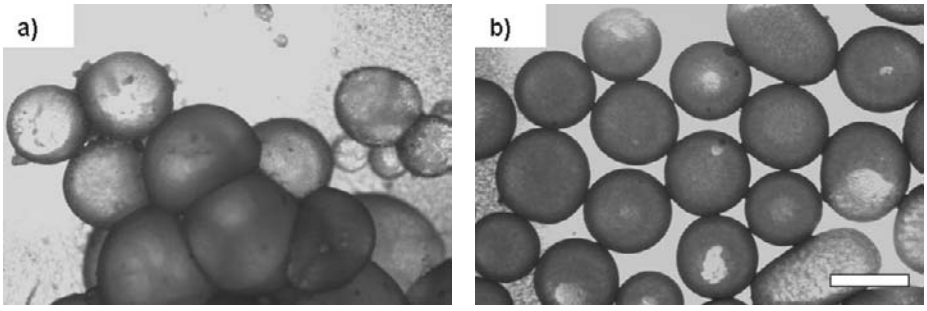


Figure 2.26. *Etat de dispersion de l'émulsion obtenue a) par agitation manuelle vigoureuse et b) après agitation douce de l'émulsion précédente, barre d'échelle = 500µm.*

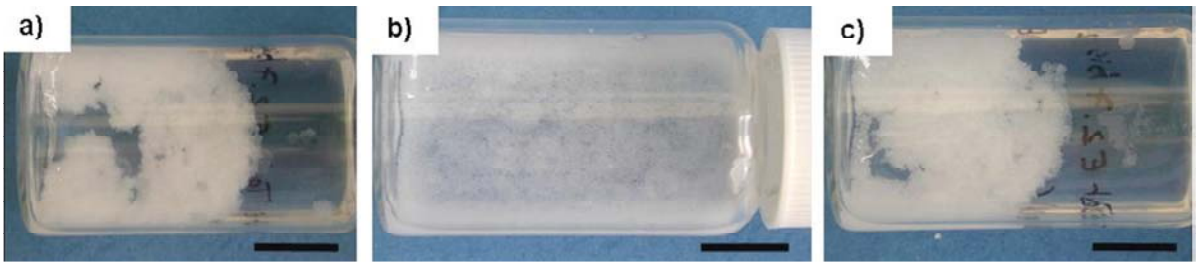


Figure 2.27. *Etat de dispersion de l'émulsion a) après agitation manuelle vigoureuse, b) après une agitation douce et c) après une nouvelle agitation vigoureuse. La barre d'échelle représente 1cm.*

Lors de l'émulsification, si l'agitation est appliquée de façon douce (modérée), alors l'état peu ou pas floculé est directement atteint (Figure 2.26.b). Il semble donc que l'état de floculation soit étroitement lié à « l'histoire » hydrodynamique de l'échantillon. Nous proposons une interprétation intuitive de ce phénomène fondée sur le recouvrement des écorces des particules induit par des effets convectifs. Lorsqu'un échantillon est fortement

agité, les gouttes se mettent en mouvement et les collisions nombreuses et énergiques forcent le recouvrement des chaînes constitutives de l'écorce des particules. Il en résulte une attraction effective qui maintient les gouttes au contact. Sur le plan thermodynamique, cette situation de recouvrement forcé est défavorable car les chaînes des écorces sont en condition de bon solvant dans la phase aqueuse. Un processus de relaxation se met alors en œuvre dès que l'émulsion est laissée au repos, jusqu'à la séparation quasi-totale des écorces (Figure 2.28). La même phénoménologie a été observée dans les émulsions de type eau-dans-huile stabilisées par des tensioactifs courts[49]. Dans ce dernier cas, l'application d'un cisaillement, même faible, conduit à un état agrégé transitoire en raison du recouvrement des brosses de tensioactif à l'interface des gouttes.

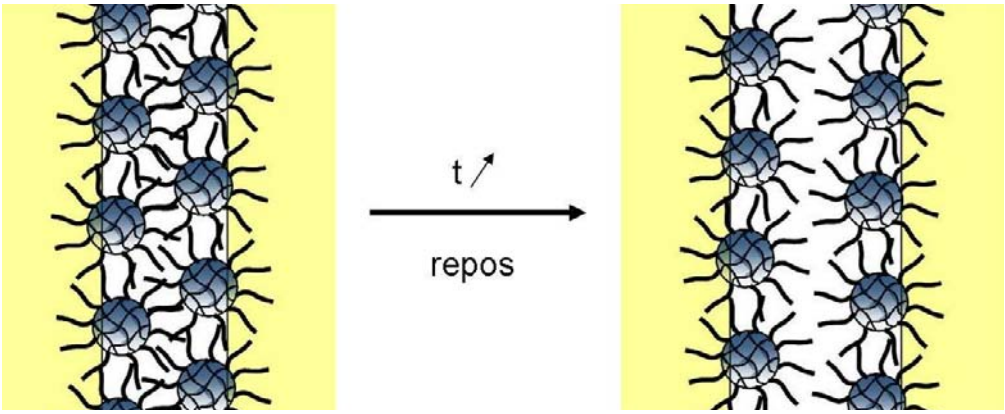


Figure 2.28. *Processus de relaxation des écorces des particules suite à leur recouvrement induit par l'agitation des émulsions.*

4.5.4. Résistance à la compression

Afin de tester la résistance à la compression des émulsions dans les deux domaines de stabilité cinétique (gouttes faiblement ou densément couvertes), nous avons recherché la limite d'incorporation en huile ϕ_{max} selon le même protocole que précédemment. A pH=1 (régime très couvert), ϕ_{max} est de l'ordre de 88% car à cette fraction volumique on commence à observer une couche d'huile macroscopique au sommet du récipient (Figure 2.29).

Figure 2.29. *Test d'incorporation, émulsion concentrée à 88% volumiques en huile (85% massiques indiqués), pH= 1.*

A pH=6 (régime faiblement couvert), la fraction volumique critique ϕ_{max} est de l'ordre de 66%. Tout comme pour les particules de silice, le taux de couverture de l'ordre de 8% est insuffisant pour assurer la stabilité de l'émulsion dès lors que les films sont légèrement comprimés. Les émulsions dans ce domaine sont donc stables au repos mais très fragiles vis-à-vis d'une compression.

4.6. Diagramme de comportement

Le travail présenté jusqu'à présent a été mené sur un seul type de particules. Nous avons généralisé ce travail à l'ensemble des lots de particules qui couvrent une gamme assez large en termes de pourcentages relatifs d'écorce. La Figure 2.30 représente le diagramme de comportement dans l'espace « pH /pourcentage d'écorce », la quantité d'écorce étant déduite de la Figure 2.6. Les domaines ont été délibérément délimités de façon abrupte afin de faciliter la lecture du diagramme, cependant les transitions observées ne sont pas toujours aussi nettes.

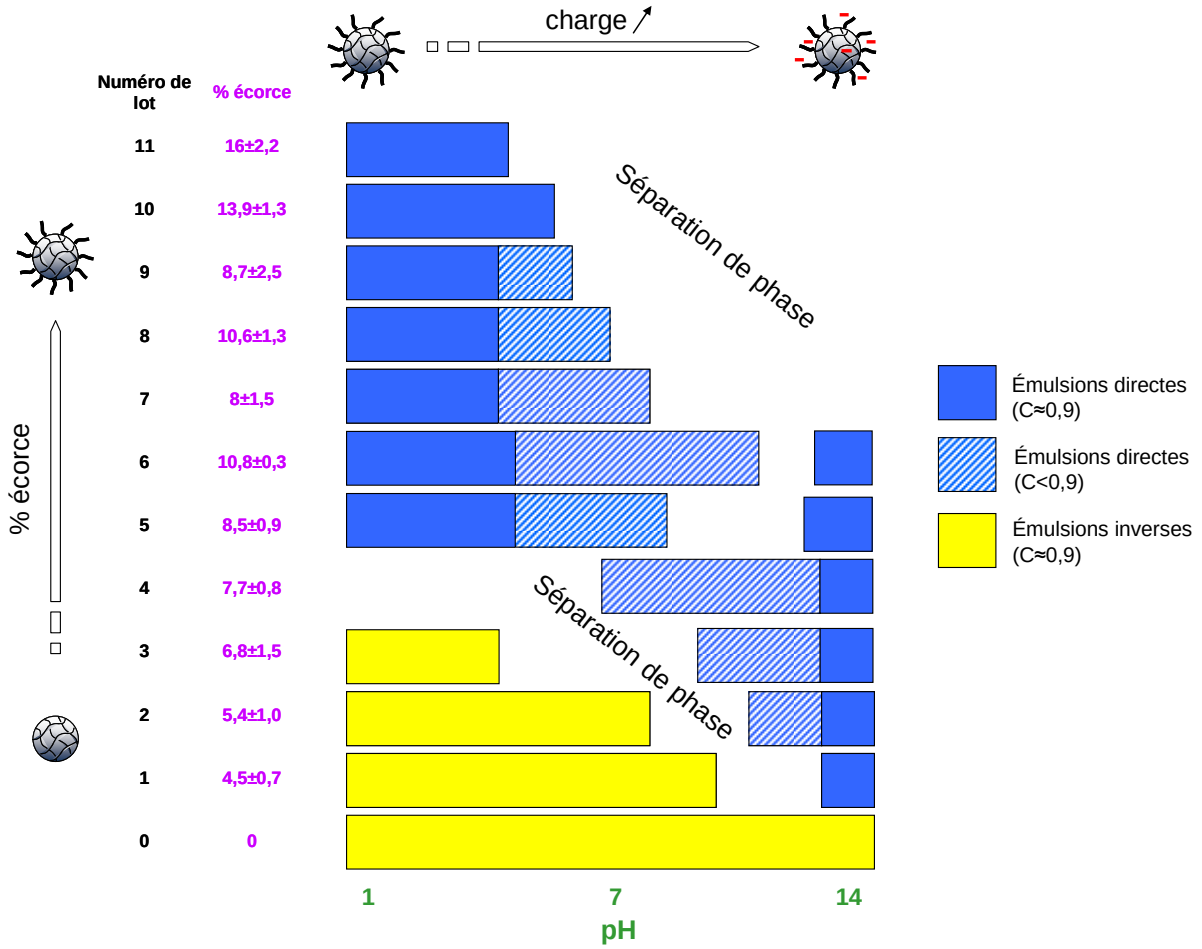


Figure 2.30. *Diagramme d'état des émulsions en fonction de la proportion d'écorce des particules et du pH de la phase aqueuse.*

Les cœurs seuls (particules hydrophobes, lot 0) stabilisent comme attendu des émulsions inverses d'eau dans l'hexadécane quel que soit le pH. Les émulsions ainsi stabilisées n'ont aucune sensibilité au pH. La dépendance linéaire de 1/D en fonction de m_p qui permet d'estimer une couverture dense de l'ordre de 90% est en bon accord avec les observations en microscopie optique (Figure 2.31).

Lorsque les particules (lots 1 à 4) sont dotées d'un faible pourcentage d'écorce (<8%m) (lots 1 à 4), elles stabilisent des émulsions inverses aux pH acides et ce domaine de stabilité se réduit progressivement, jusqu'à disparaître pour le lot 4. Lorsque le pH augmente, une zone intermédiaire d'instabilité des émulsions apparaît : les systèmes subissent une séparation des phases très rapide. Bien que les particules ne soient plus capables de stabiliser efficacement des émulsions, elles demeurent néanmoins ancrées à l'interface macroscopique. Il se forme alors un film de particules entre l'eau et l'huile qui remonte le long des parois du récipient lors de la séparation des phases comme cela est illustré par la Figure 2.32. Ce

phénomène de mouillage des parois par un film de particules a déjà été rapporté dans la littérature[51, 52]. Il se produit lorsque les particules sont très fortement ancrées aux interfaces et que la couche de particules est très rigide ou incompressible. Le film tend alors à s'étendre sur la surface de verre qui est hydrophile. Le film aqueux est limité d'un côté par la surface de silice et de l'autre côté par les particules adsorbées à une interface eau/air ou eau/huile (on ne peut exclure qu'une fine pellicule d'huile recouvre les particules). Enfin à des pH très élevés, les particules semblent suffisamment hydrophiles pour stabiliser de manière efficace des émulsions directes en couvrant les gouttes soit de façon partielle, aux pH<13, soit de façon dense (C≈90%), à un pH>13. Notons que dans ce cas, les mêmes particules peuvent stabiliser soit des émulsions directes soit des émulsions inverses selon le pH de la phase aqueuse.

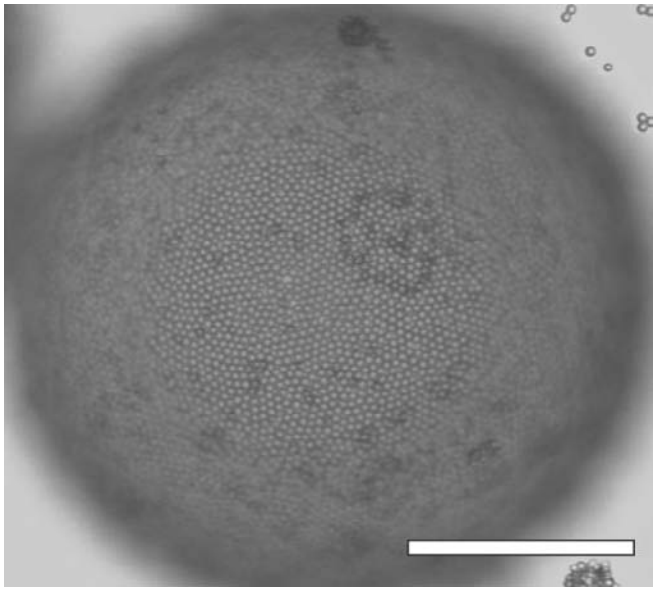


Figure 2.31. *Cliché de microcopie optique d'une émulsion inverse stabilisée par les particules polymériques. Barre d'échelle =100µm.*

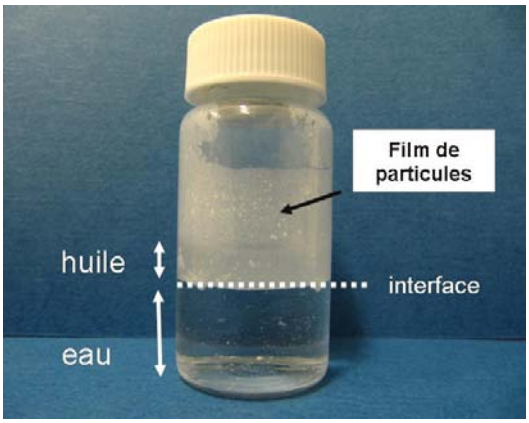


Figure 2.32. *Formation d'un film macroscopique de particules (lot 3) à l'interface eau-huile à pH 7 pendant la séparation macroscopique des phases.*

Les particules (lots 5 à 9) dotées d'une quantité d'écorce intermédiaire (entre 8 et 11%m) ont, elles aussi, un comportement très riche puisque l'on distingue, en fonction du pH, quatre régimes :

i) aux pH acides (pH<4,5), les particules stabilisent des émulsions directes très couvertes

ii) à des pH légèrement supérieurs à 4,5, elles stabilisent des émulsions directes peu couvertes, floculées ou non. Cette zone de stabilité se réduit avec l'augmentation de la quantité d'écorce des particules.

iii) Au-delà de la zone de stabilité précédente, les particules ne stabilisent plus les émulsions car elles n'ont pas un caractère amphiphile très marqué. Elles restent préférentiellement dispersées dans la phase aqueuse.

iv) enfin au pH très élevés, certains lots de particules (lots 5 et 6) stabilisent à nouveau des émulsions directes et la monocouche est très dense.

Les particules des lots 10 et 11 possédant les pourcentages d'écorces les plus importants (>11%m) ne stabilisent que des émulsions directes très couvertes (C≈0,9) aux pH acides. Au-delà d'une valeur du pH proche du pKa, les particules ne stabilisent plus les émulsions et restent dispersées en phase aqueuse.

Ces comportements peuvent se comprendre si l'on considère que la balance hydrophile-lipophile des particules varie à la fois avec le pH et avec la quantité d'écorce, comme cela est représenté schématiquement sur le diagramme. Augmenter la quantité d'écorce hydrophile rend évidemment les particules plus hydrophiles. De même, augmenter le pH rend les particules plus hydrophiles car elles se chargent progressivement.

Nous allons décrire dans un premier temps le comportement des lots 5 à 11 tout en proposant quelques hypothèses pour expliquer la phénoménologie. Pour un lot donné (% d'écorce constant), la transition entre les régimes fortement et faiblement couverts s'effectue à des valeurs de pH proches du pKa. Cette information est importante car elle suggère que le taux de couverture est contrôlé par des effets électrostatiques ou dipolaires (les deux phénomènes apparaissent conjointement pour des particules aux interfaces). A pH<pKa, les particules sont neutres ou peu chargées de sorte que les répulsions électrostatiques ou dipolaires sont négligeables. La monocouche peut alors accéder à des états de compaction élevée au cours du phénomène de coalescence limitée. En revanche, à pH>pKa, les chaînes de polyacides au contact de la phase aqueuse sont totalement ou partiellement dissociées. La dissymétrie des charges entre les parties immergées dans l'eau et dans l'huile au sein d'une même particule engendre un moment dipolaire à longue portée (cf. paragraphe 5). Nous proposerons plus loin dans ce chapitre un mécanisme expliquant comment les particules chargées, sources de moments dipolaires, peuvent stabiliser les gouttes, même lorsque les taux de couverture sont relativement faibles. Les chaînes de polyacides greffées sur la calotte immergée dans l'huile ne sont pratiquement pas chargées en raison du caractère apolaire de

l'huile. Ces chaînes se comportent donc comme des polyacides dotés d'un pKa « effectif » supérieur à 4,5. Il faut donc explorer des pH plus élevés pour que les chaînes se chargent et deviennent plus hydrophiles avec une diminution attendue de l'angle de contact des particules jusqu'à ce qu'il devienne quasiment nul. Lorsque les particules sont trop hydrophiles pour conserver leur caractère amphiphile, les émulsions se détruisent. La trop grande hydrophilie des particules est déduite de leur passage dans la phase aqueuse qui devient turbide. Lorsque le pourcentage massique d'écorce augmente, l'extension de régime de faible couverture pour lequel le pKa « effectif » est supérieur à 4,5 diminue.

Dans le cas des pH très faibles ou très élevés, l'ajout de HCl ou de NaOH en concentrations élevées (0,1M à pH=1 et à pH=13 ou 0,01M à pH=2 ou à pH=12) conduit à des ions (H_3O^+ ou OH^-) en quantités élevées et donc à un écrantage des charges. La situation est donc équivalente au régime faiblement chargé (pH<pKa) pour lequel le taux de couverture est élevé. Cet effet de force ionique est vérifiable. Par exemple dans la zone d'instabilité des particules du lot 5 si on ajoute du sel (NaCl) à pH=10, on retrouve des émulsions composées de grandes gouttes densément couvertes comme à pH=12,5 et pH=14.

Nous décrivons à présent le comportement des lots 0 à 4 de façon plus détaillée. Quel que soit le pH et le % d'écorce, les particules restent totalement adsorbées aux interfaces. Lorsque des émulsions cinétiquement stables sont obtenues, la phase continue est dépourvue de particules. Dans le régime instable, un film macroscopique contenant toutes les particules s'étale sur les surfaces de verre libres du récipient (Figure 2.32). Les phases macroscopiques huile et eau en équilibre sont totalement limpides et donc dépourvues de particules. Les lots 0 à 4 ont donc un caractère amphiphile très marqué. A pH<pKa, le taux de charge des polyacides est très faible et compte tenu du faible taux d'écorce, les particules sont plutôt hydrophobes et stabilisent des émulsions de type eau-dans-huile conformément à la loi de Finkle (angles de contact supérieurs à 90°)[53]. A pH>pKa, les particules acquièrent une hydrophilie plus importante en raison de l'ionisation des groupements acides. On s'attend à ce que l'angle de contact des particules à l'interface huile/eau diminue et il est possible que le régime instable (séparation des phases) soit dû à un effet anti-mousse. Cet effet se manifeste à un pH d'autant plus faible que l'hydrophilie du lot, contrôlée par le % d'écorce, augmente.

A partir du lot 5, l'angle de contact devient probablement inférieur à 90° (les particules sont majoritairement hydrophiles) et des émulsions directes sont alors obtenues. Le

lot 4 est un cas de figure intermédiaire et à pH faible aucune émulsion cinétiquement stable n'a pu être obtenue.

Afin de quantifier le caractère amphiphile des particules dans les différents domaines du diagramme, nous avons cherché à mesurer les angles de contact (Figure 2.33).

4.7. Mesure des angles de contact

Comme cela a été évoqué dans le premier chapitre, il existe relativement peu de méthodes permettant de mesurer l'angle de contact des particules à l'interface eau-huile.

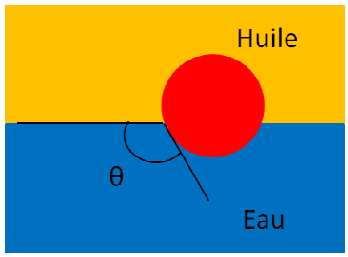


Figure 2.33. *Schéma rappelant la définition de l'angle de contact θ.*

Nous avons adopté la méthode mise au point par Paunov[54] et décrite dans le premier chapitre paragraphe 5.2. Une adaptation a été toutefois nécessaire compte tenu de la gamme de pH explorée.

4.7.1. Adaptation de la technique de piégeage par gélification

Un inconvénient de la méthode de Paunov est qu'il n'est pas possible de former un gel avec la gomme gellane à tous les pH. L'adaptation consiste à ne pas gélifier la phase aqueuse pour permettre de moduler le pH à volonté et à réticuler directement le PDMS (Sylgard 184, Dow). Après différents essais, les meilleurs résultats ont été obtenus selon le protocole suivant. Le PDMS et l'agent de réticulation sont mélangés en proportions massiques 10/1. Les particules dispersées dans un mélange d'éthanol et de chloroforme (80/20 % massiques) sont épandues à l'interface à l'aide d'une micropipette à température ambiante. Lorsque le PDMS est réticulé (après environ 2 jours), il peut être retiré sous forme de film dans lequel les particules sont ancrées (Figure 2.34).

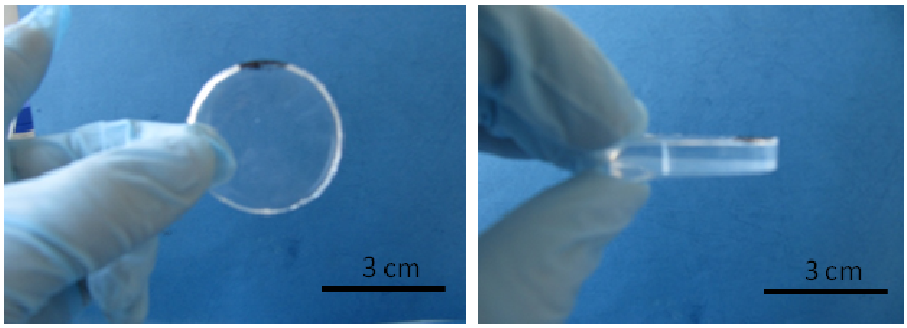


Figure 2.34. *Photos macroscopiques d'un film de PDMS réticulé.*

Cette méthode nous a permis, pour la première fois de mesurer l'angle de contact de particules sensibles au pH à l'interface eau/PDMS, dans une très large gamme. Ici le PDMS va servir d'huile de référence et permettre la comparaison entre les différents lots de particules. Notons que l'huile utilisée n'est pas la même que précédemment (hexadécane), cependant nous cherchons à obtenir des évolutions relatives en fonction du pH permettant de valider les hypothèses précédemment émises.

L'observation des films de PDMS peut se faire à l'aide du microscope électronique à balayage pour des particules de taille supérieure à 500 nm (Figure 2.35.a) ou à l'aide du microscope à force atomique pour des particules de taille inférieure à 500 nm (Figure 2.35.b).

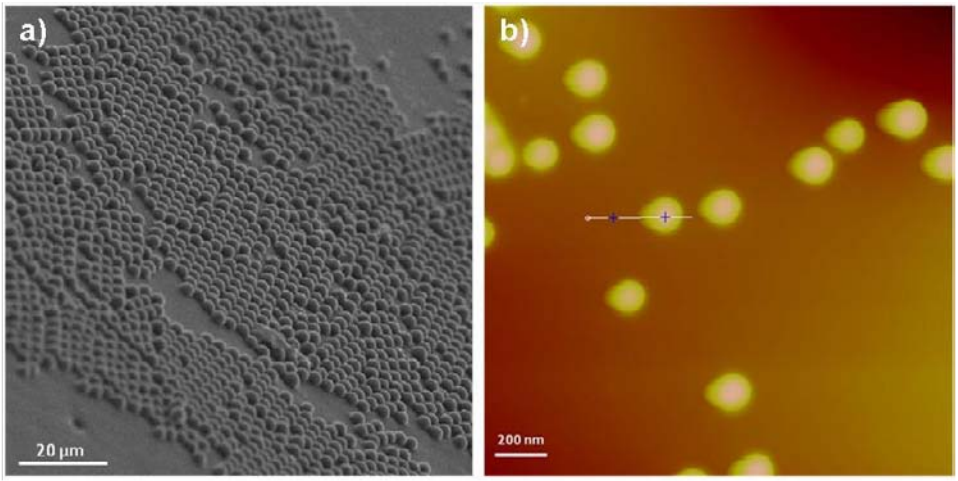


Figure 2.35. *a) Particules de latex ancrées dans un film de PDMS observées par microscopie électronique à balayage haute résolution avec un angle d'inclinaison de 60°, b) particules de silice incluses dans un film de PDMS observées par microscopie à force atomique (en mode tapping).*

Dans la suite de ce travail, comme les particules sont de grande taille, nous avons observé les films de PDMS en microscopie électronique à balayage. Le film est observé avec un angle d'inclinaison de 60° afin que la base de la particule soit bien visible ce qui permet d'avoir une meilleure précision sur la mesure de l'angle de contact (Figure 2.36).

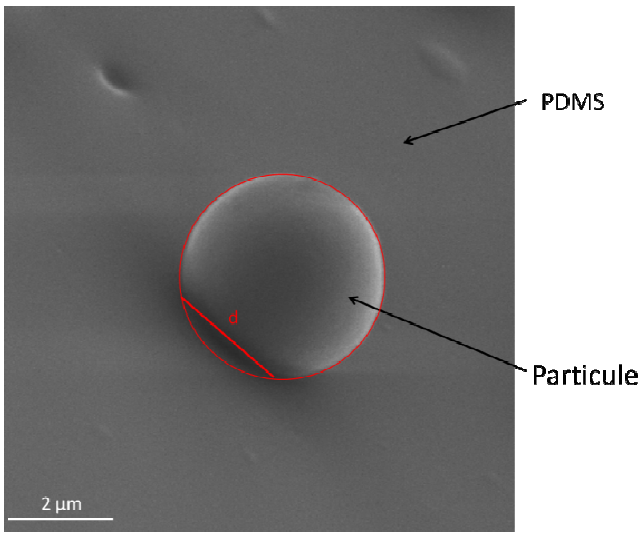


Figure 2.36. *Particule de latex ancrée dans un film de PDMS observée en microscopie électronique à balayage avec un angle d'inclinaison de 60°.*

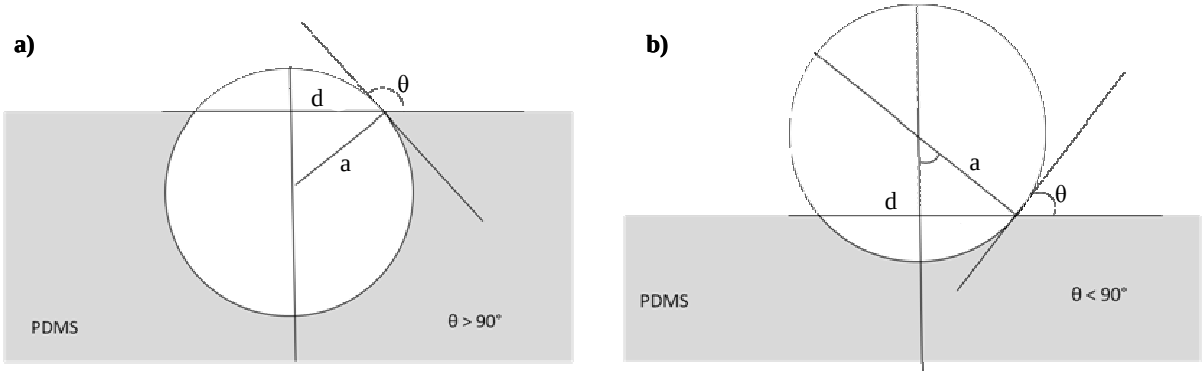


Figure 2.37. *Schéma de principe d'une particule ancrée dans un film de PDMS avec : a) θ>90° et b) θ<90°.*

Grâce aux clichés pris au MEB, nous avons pu mesurer le diamètre d'ancrage d (défini sur la Figure 2.37) sur une cinquantaine de particules pour obtenir une statistique significative. Connaissant le rayon a des particules, préalablement déterminé par microscopie optique, on peut extraire θ.

Lorsque θ > 90° (Figure 2.37.a), on déduit θ (exprimé en degrés) de la relation suivante :

$$\theta = 90 + Arc\,cos\left(\frac{d}{2a}\right) \qquad \text{(Eq.2.3)}$$

Lorsque θ < 90° (Figure 2.38.b), on déduit θ de la relation suivante :

$$\theta = Arc\,sin\left(\frac{d}{2a}\right) \qquad \text{(Eq.2.4)}$$

Nous disposons à présent d'une méthode permettant de caractériser l'évolution de l'angle de contact de particules à l'interface eau/PDMS soit, à différents pH de la phase aqueuse, soit en faisant varier les fonctions à la surface des particules, en gardant les mêmes conditions de polymérisation.

4.7.2. Validation de la méthode

Il est tout d'abord nécessaire de contrôler que la méthode elle-même ne génère pas d'artefact. Afin de tester la validité de la technique proposée, nous avons fait varier le pH de la phase aqueuse entre 1 et 10 et avons mesuré l'angle de contact de particules non sensibles aux pH (cœurs hydrophobes seuls) (Figure 2.38).

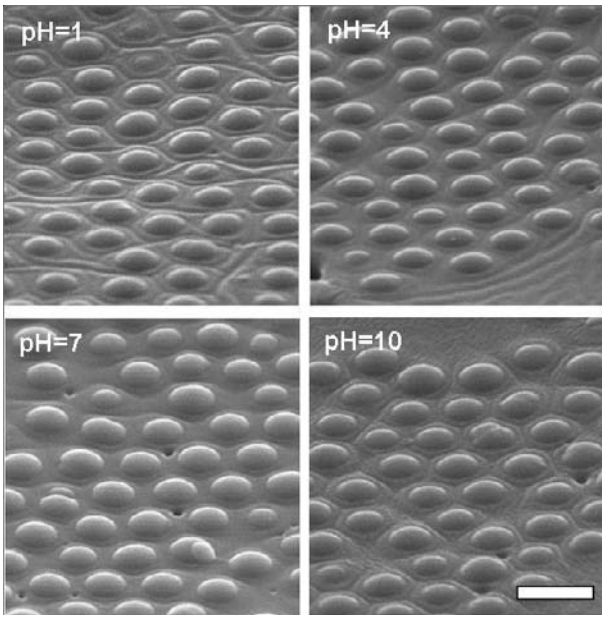


Figure 2.38. *Interfaces de PDMS/eau incluant les particules C34 observés au MEB à différents pH de la phase aqueuse, observés avec un angle d'inclinaison de 60°. Barre d'échelle = 5 µm.*

On peut noter que les particules hydrophobes sont majoritairement incluses dans le film de PDMS. Les résultats des analyses statistiques sont reportés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3. *Variation de θ en fonction du pH, particules du lot 0.*

pH	**1**	**4**	**7**	**10**
θ (°)	140	140	139	139
Δθ (°)	5	6	4	5

En première approximation l'angle de contact est indépendant du pH avec une barre d'erreur très faible (plus ou moins 5° pour chaque mesure). Cette erreur a été calculée à partir de l'écart type obtenu sur les 50 mesures. Ce résultat permet de valider la méthode : toute variation d'angle de contact en fonction du pH sera liée à une évolution des propriétés de l'écorce des particules.

4.7.3. Exemple d'effet du pH sur l'adsorption des particules

Nous commençons par étudier en détail les particules du lot 5 (7,7%m±0,8). Nous avons préparé des interfaces de PDMS/eau aux pH 1, 4, 7 ,10 et 13. Des clichés caractéristiques de MEB sont montrés sur la Figure 2.39.

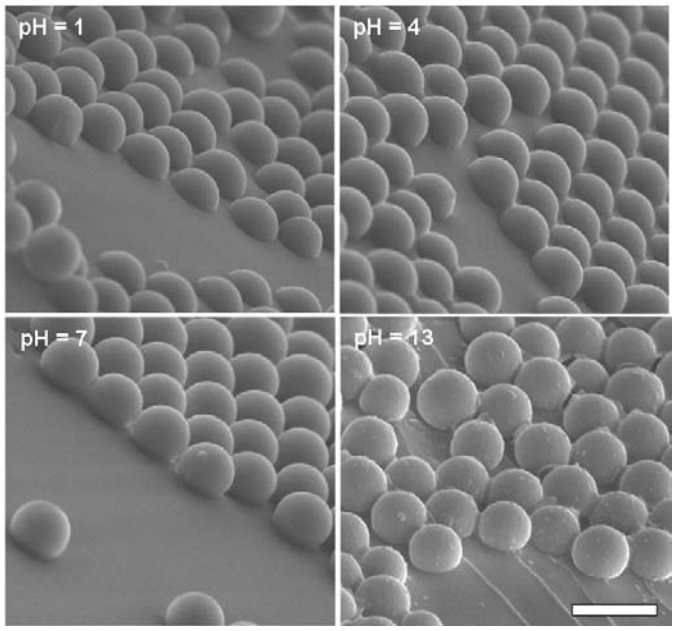


Figure 2.39. *Particules (lot 4) ancrées dans un film de PDMS pour différents pH de la phase aqueuse, observées en MEB avec un angle d'inclinaison de 60°. A pH = 10, le film de PDMS est dépourvu de particules. Barre d'échelle = 5 µm.*

On distingue clairement l'évolution de l'angle de contact des particules à l'interface eau/PDMS. Les valeurs mesurées sont indiquées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4. *Variation de θ en fonction du pH, particules du lot 5.*

pH	**1**	**4**	**7**	**10**	**13**
θ(°)	54	55	42	Absence de particules sur le film (θ=0°)	43
Δθ(°)	11	8	6		5

Lorsque le pH augmente, l'angle de contact diminue, les particules deviennent plus hydrophiles, en accord avec les hypothèses émises dans le paragraphe 4.6. On peut expliquer cette évolution en considérant qu'en dessous de pH=4,5 (valeur approximative du pKa) les groupes carboxyles sont neutres. A partir de pH=4,5, les groupements acides du polymère commencent à se déprotoner. Le polymère devient alors un polyélectrolyte. Les charges présentes à la surface augmentent l'affinité des particules pour l'eau, et donc induisent la diminution de l'angle θ. A pH=10, les particules sont trop hydrophiles et ne s'adsorbent pas à l'interface. A pH=13, on observe à nouveau des particules adsorbées (Figure 2.39). Nous expliquons cette réadsorption par un effet de force ionique induit par la très forte concentration des ions OH^-. Les charges en surface des particules sont alors écrantées par les ions présents. La configuration est alors équivalente à celle de particules peu ou pas chargées. Les variations d'angles de contact sont en parfait accord avec le diagramme de comportement des émulsions de la Figure 2.30.

4.7.4. Influence de l'écorce pour les particules non chargées

Dans cette partie nous nous intéressons à l'influence de la quantité d'écorce des particules dans leur état non chargé. Pour cela, plusieurs interfaces PDMS/eau ont été produites à pH=1 avec les différents lots de particules. L'évolution de l'angle de contact est visible sur la Figure 2.40 et l'ensemble des résultats est reporté sur la Figure 2.41 comme l'évolution des angles de contact en fonction de la proportion massique de l'écorce. La tendance est très nette : l'angle de contact diminue (de 140° à 25°) lorsque la quantité d'écorce varie de 0% à 16%m. Les particules du lot 3 présentent un angle de contact supérieur à 90° et stabilisent des émulsions inverses (eau/hexadécane) alors que celles du lot 5 présentent un angle de contact inférieur à 90°C et stabilisent des émulsions directes (hexadécane/eau). Il semble que la transition entre particules hydrophobes et particules hydrophiles se situent autour des 8,5%m d'écorce du lot 4 (angle de contact non mesuré ici) dont les particules ne stabilisent aucune émulsion à pH=1.

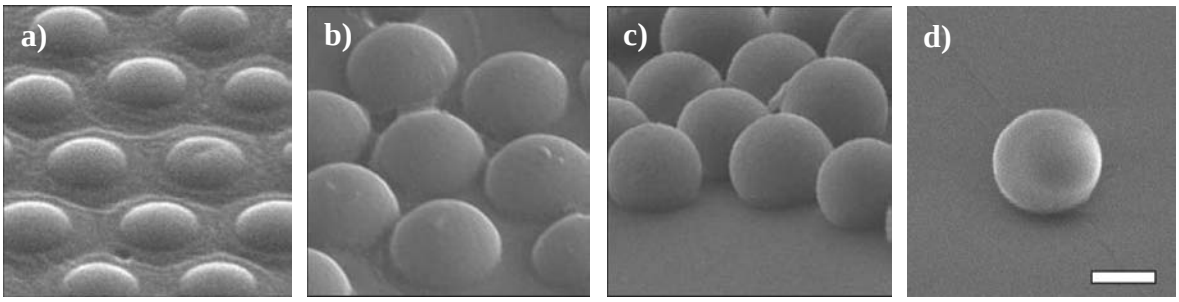


Figure 2.40. *Variation de l'angle de contact en fonction de la quantité d'écorce des particules à pH=1 : a) lot 0, b) lot 3, c) lot 5 et d) lot 10. Barre d'échelle = 2µm.*

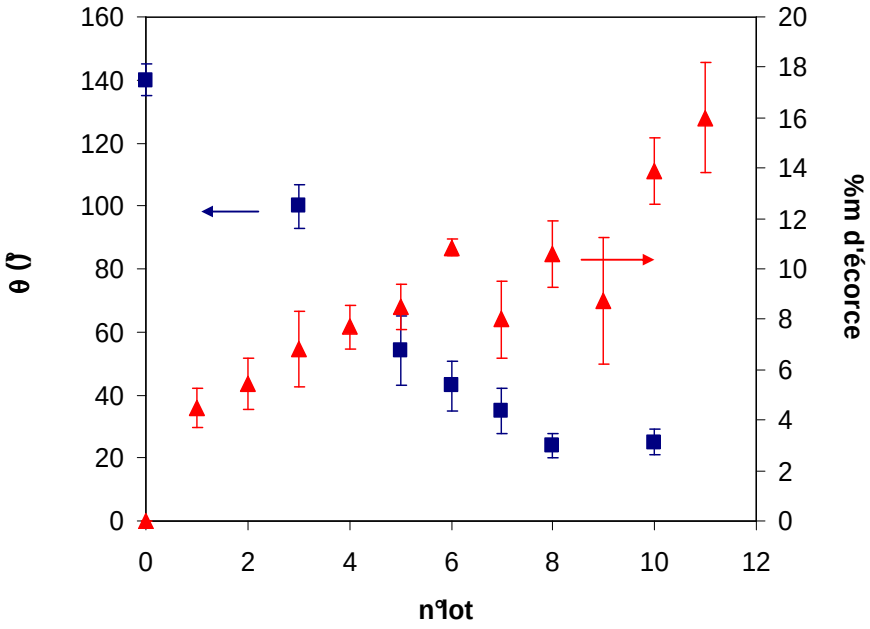


Figure 2.41. *Angle de contact et pourcentage massique d'écorce pour les différents lots de particules, pH = 1.*

Nous remarquons sur la Figure 2.41 que plus l'écorce de la particule est importante, plus l'angle de contact est petit. Ce résultat était attendu puisque l'hydrophilie est apportée par l'écorce de PAA.

4.7.5 Influence du pH sur l'ancrage de particules faiblement hydrophiles

Les particules dotées d'un faible pourcentage d'écorce (<8%m) ont un comportement particulièrement riche en fonction du pH : elles peuvent stabiliser des émulsions inverses aux pH acides et directes aux pH basiques avec, entre les deux régimes, un domaine d'instabilité des émulsions dans lequel elles restent néanmoins ancrées aux interfaces. L'observation de leur ancrage (Figure 2.42) révèle qu'elles sont majoritairement mouillées par l'huile à pH=1

(θ=100°±7) et majoritairement mouillées par la phase aqueuse à pH=10 (θ=33°±7) en bon accord avec le type d'émulsions obtenu (Figure 2.30). Ainsi le pH de la phase aqueuse influence de manière spectaculaire l'ancrage des particules : de faiblement hydrophobes lorsqu'elles sont neutres, elles deviennent progressivement hydrophiles par augmentation du pH.

A un pH intermédiaire (pH=7) correspondant à la zone d'instabilité des émulsions, les particules sont visibles sur l'interface confirmant les observations macroscopiques. Cependant leur comportement est en quelque sorte « schizophrénique » : sur la même interface une partie des particules adopte un angle de contact faible (θ=46°±15) alors que l'autre partie adopte un angle très élevé (θ=123°±7). Au lieu d'évoluer de façon continue, il semble que les particules transitent brusquement d'un état hydrophobe à un état hydrophile (de part et d'autre de θ=90°) et que la proportion de particules dans l'un des deux états soit dépendante de la valeur du pH de la phase aqueuse.

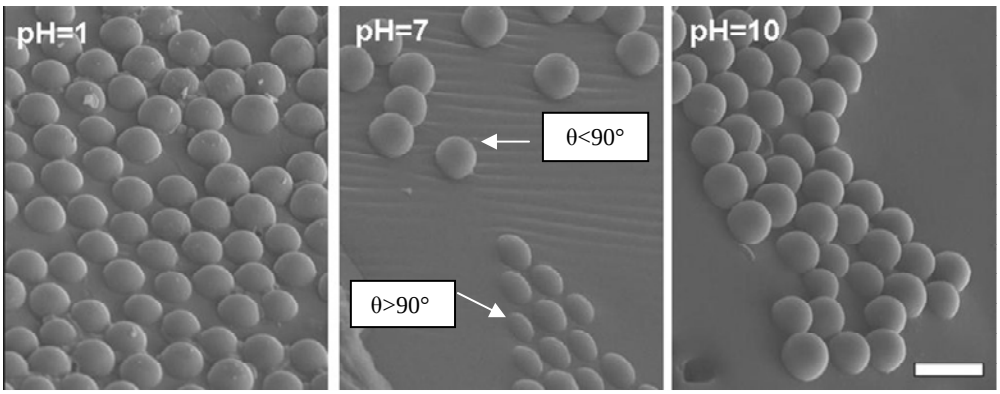


Figure 2.42. *Particules du lot 3 ancrées dans un film de PDMS pour différents pH de la phase aqueuse, observées en MEB avec un angle d'inclinaison de 60°. A pH=1, les particules sont hydrophobes et θ=100°, à pH=10, les particules sont hydrophiles et θ=33°. A pH=7, les particules adoptent un comportement « schizophrénique » et deux angles de contact, supérieur et inférieur à 90°, sont observés. Barre d'échelle = 5 µm.*

Cette observation tend à prouver que dans la zone « neutre » en terme de mouillabilité (θ=90°), les particules à l'interface sont soumises à un phénomène de bi-stabilité : deux états de mouillage sont accessibles, correspondant à deux minima de l'énergie d'ancrage probablement séparés par une barrière d'énergie très supérieure à k_BT. A notre connaissance, aucune observation de ce type n'a été rapportée dans la littérature relative aux émulsions de Pickering. D'autres images identiques à celles de la Figure 2.42 ont pu être obtenues à pH=7 et elles confirment la coexistence de ces deux états de mouillage. Nous avons également remarqué que les particules tendent à se regrouper en amas au sein desquels elles adoptent le

même angle de contact. Il est probable que des interactions préférentielles entre particules ayant un même angle de contact soient à l'origine de cette ségrégation (comportement « grégaire » des particules « schizophrènes »). En se regroupant, les particules limiteraient la déformation de l'interface. Au niveau macroscopique, la bi-stabilité des particules se traduit par une démixtion très rapide des émulsions.

4.7.6 Bilan

L'ensemble des mesures des angles de contact est reporté sur la Figure 2.43. qui compare le type d'émulsion obtenue (interfaces eau-hexadécane) avec les angles de contact estimés à une interface eau-PDMS réticulable. En dépit de la nature différente des huiles, la corrélation des angles de contact avec le type d'émulsion stabilisée est évidente et confirme la règle de Finkle :

- lorsque $\theta>90°$, les émulsions stabilisées sont inverses,
- lorsque $\theta<90°$, les émulsions stabilisées sont directes,
- lorsqu'aucune particule n'est visible sur les films de PDMS ($\theta\approx0°$), les particules ne stabilisent pas d'émulsion à base d'hexadécane et restent dispersées en phase aqueuse,
- lorsque les particules sont présentes sur le film de PDMS réticulé et ont un comportement « schizophrène », les émulsions ne sont pas stables mais les particules sont néanmoins ancrées à l'interface et forment un film macroscopique.

L'influence de la proportion d'écorce des particules sur leur hydrophilie est démontrée de manière très nette lorsque l'on considère l'évolution des angles de contact des différents lots de particules à un pH donné : plus les particules ont une écorce importante et plus elles sont hydrophiles.

L'influence du pH sur l'hydrophilie des particules est aussi démontrée : plus les particules sont chargées et plus leur angle de contact est faible. Ceci se traduit de manière particulièrement spectaculaire dans le cas du lot 3 où l'évolution du pH de la phase aqueuse fait « basculer » l'angle de contact des particules de part et d'autre de 90°.

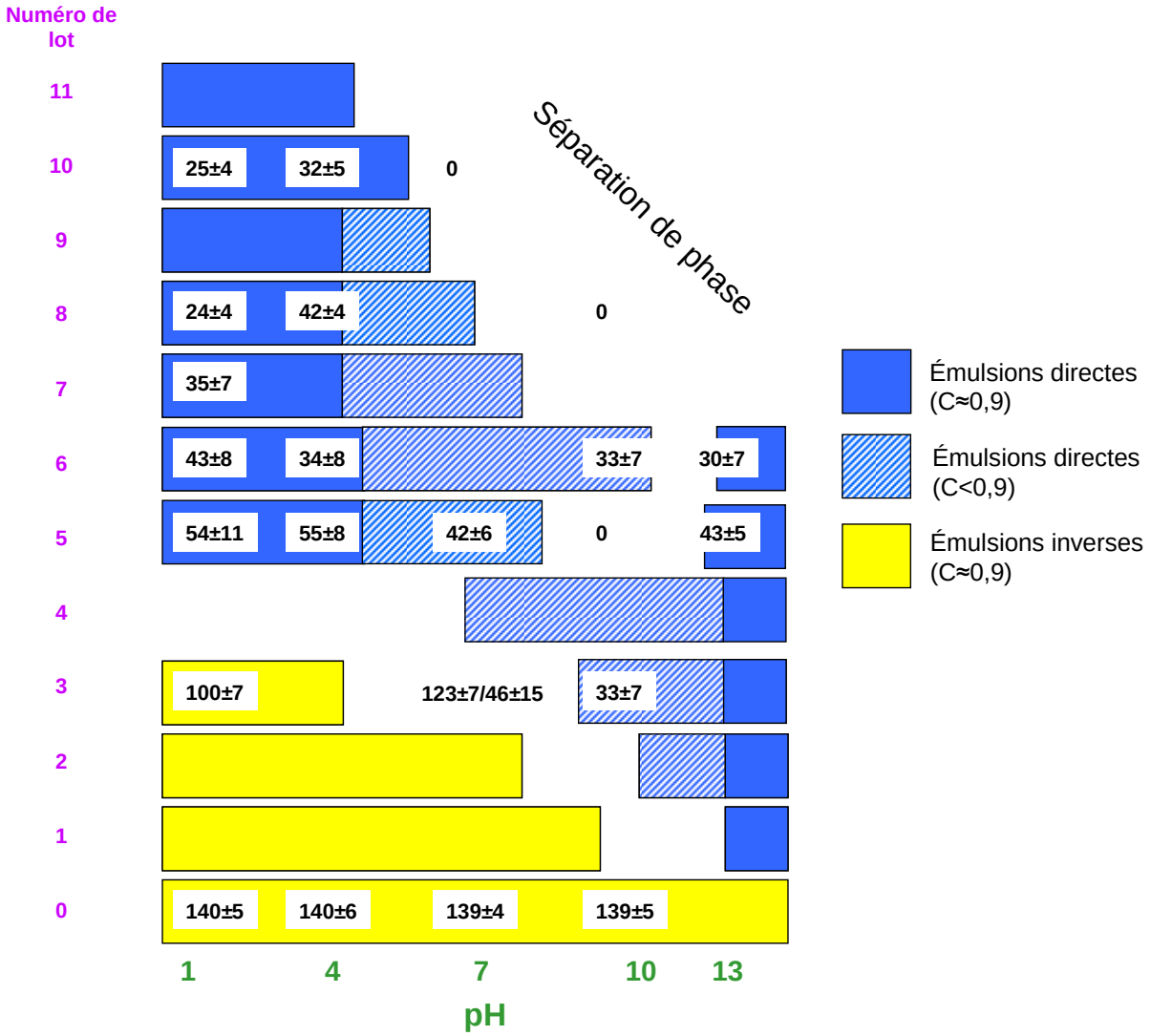


Figure 2.43. *Comparaison des angles de contacts mesurés avec le type d'émulsion stabilisée en fonction de la proportion d'écorce des particules et du pH de la phase aqueuse.*

5. DISCUSSION : ORIGINE DU MECANISME DE STABILISATION DANS LE REGIME FAIBLEMENT COUVERT

Le comportement des systèmes à base de particules préférentiellement hydrophiles (θ<90°C) peut se résumer de la façon suivante :

- Lorsque les particules sont électriquement neutres, les gouttes d'émulsions sont densément couvertes et bien dispersées. Des émulsions monodisperses peuvent être obtenues par coalescence limitée. Dans ce cas, la couverture finale des gouttes est déterminée par l'interaction sphère dure des particules organisées en monocouches

compactes à l'interface. Cette organisation dense rend les interfaces résistantes à une déformation par exemple lorsque les gouttes sont comprimées.

- Lorsque les particules sont chargées, les gouttes sont adhésives et leur taux de couverture est très faible. Des émulsions relativement monodisperses (distributions plus larges que dans le cas précédent mais avec une taille caractéristique définie) peuvent être obtenues par coalescence limitée. Les particules sont réparties de manière inhomogène laissant de grandes zones d'interface dépeuplées. Dans ce cas, la couverture finale des gouttes est déterminée par un mécanisme qui reste à élucider.

Nous proposons un mécanisme de stabilisation fondé sur l'interaction entre deux particules adsorbées sur deux interfaces voisines considérées comme localement planes (Figure 2.44). Cette hypothèse est raisonnable, compte tenu de la grande différence de taille entre gouttes et particules. Comme les particules chargées sont adsorbées à l'interface entre deux liquides de polarités différentes, elles se comportent comme des dipôles effectifs[55]. L'énergie d'interaction entre deux dipôles anti-parallèles dépend de l'angle α selon : $w \propto 3\cos^2(\alpha) - 1$. Cette interaction est attractive dès lors que α est supérieur à 54,7° et son intensité augmente avec α. Le système va alors tendre à adopter une configuration pour laquelle α prend la valeur maximale α_{max} qui dépend de l'angle de contact. Les deux angles sont reliés par la relation :

$$\cos(\alpha_{max}) = \frac{1-\cos(\theta)}{2} \qquad \text{(Eq. 2.5)}$$

Pour des particules préférentiellement mouillées par la phase aqueuse, θ est supérieur à 90° et par conséquent α_{max} est supérieur à 54,7°. Les interactions dipolaires sont donc toujours attractives.

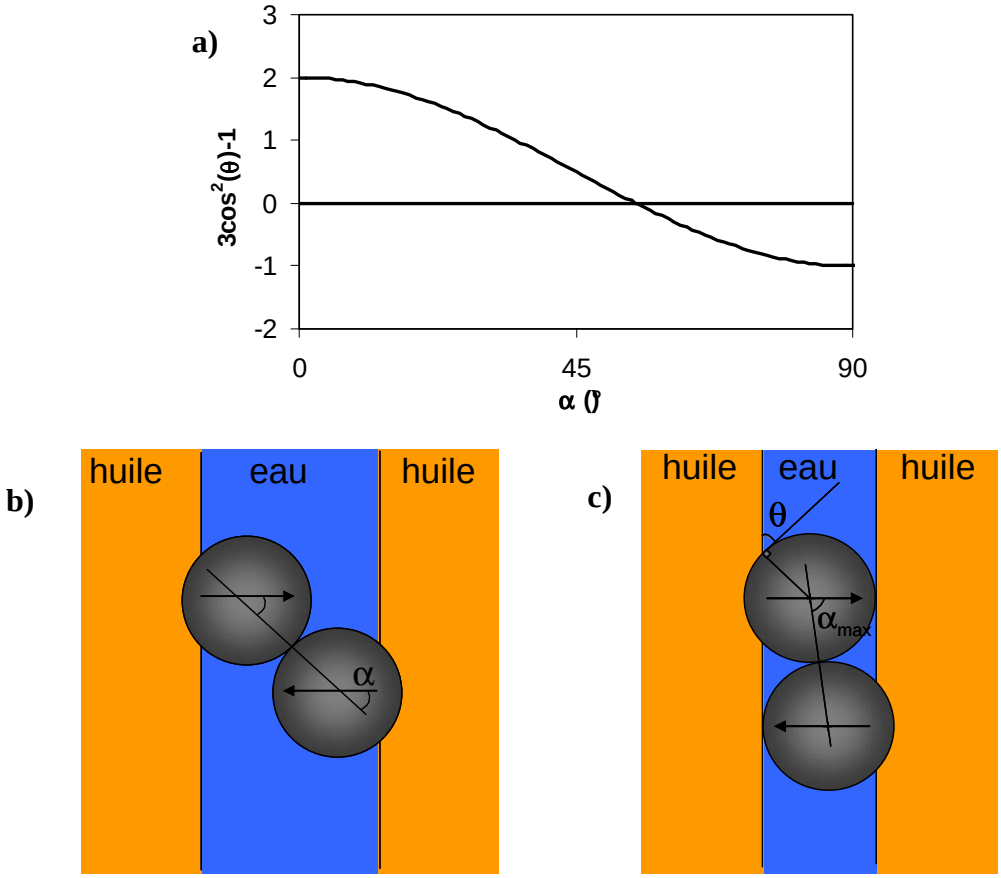


Figure 2.44. *a) Variation de l'énergie d'interaction entre deux dipôles anti-parallèles en fonction de l'angle α. b) et c) Schémas de principe du mécanisme de stabilisation fondé sur les interactions dipolaires entre deux particules adsorbées sur des interfaces voisines.*

Ce mécanisme simple permettrait d'expliquer la stabilisation des émulsions dans le régime faiblement couvert par la localisation préférentielle des particules dans la zone de contact entre gouttes en raison des interactions dipolaires attractives. Il expliquerait également l'état floculé des émulsions dans ce régime. En revanche, le mécanisme semble être contredit par le comportement des particules de silice décrit dans les paragraphes 3.1 et 3.3. En effet, à pH=6, les gouttes se trouvent dans le régime faiblement couvert alors que le potentiel zêta, révélateur de l'état de charge des particules, est proche de zéro. Notons cependant, que le potentiel zêta est une grandeur caractéristique des particules en suspension et que l'état de charge à l'interface pourrait être sensiblement différent. Par ailleurs, on ne peut pas exclure que la calotte immergée dans l'huile soit légèrement chargée. Par exemple, il est connu que des particules de latex forment des cristaux colloïdaux répulsifs en milieu organique.

Si le mécanisme proposé précédemment est pertinent, alors les particules devraient s'accumuler de préférence dans les zones de contact. Un tel phénomène a déjà été évoqué en 2003 par Vignati et Piazza[56]. A l'aide de particules de silice fluorescentes, ils montrent que des gouttes d'octane peu couvertes par des particules sont stables et les auteurs observent que les particules browniennes diffusent vers les zones de contact lorsque deux gouttes se rapprochent et se redistribuent lorsque les gouttes s'écartent (Figure 2.45).

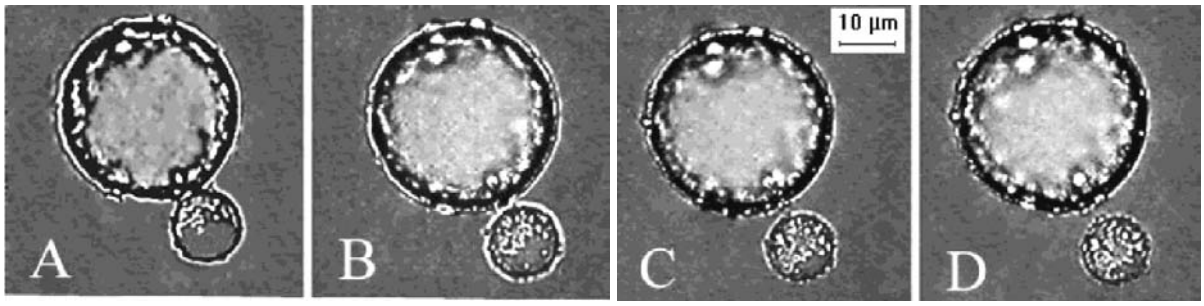


Figure 2.45. *Séquence temporelle de clichés de microscopie à fluorescence montrant que lors du détachement de la petite goutte d'octane, les particules browniennes de 0,51µm de diamètre, essentiellement accumulées dans une zone proche du contact se redistribuent sur l'ensemble de l'interface. Extrait de [56].*

Dans notre cas, une observation des zones de contact révèle un phénomène identique avec les particules de silice de 800nm qui peuvent être distinguées en microscopie optique tout en gardant le caractère brownien. Sous microscope, nous observons que les particules sont mobiles tout en restant toutefois localisées dans l'hémisphère du contact. Les particules diffusent de façon restreinte (Figure 2.46)

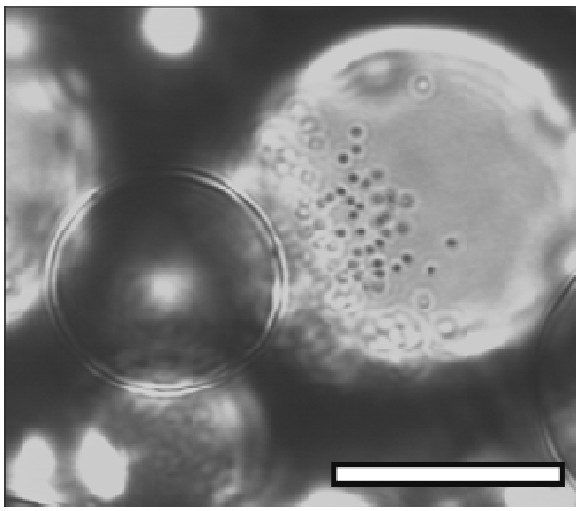


Figure 2.46. *Cliché de microscopie optique d'une zone de contact entre gouttes d'hexadécane stabilisées par des particules de silice de 800nm de diamètre. On peut noter que les particules sont localisées dans le même hémisphère tandis que l'autre hémisphère est quasiment dépeuplé. La barre d'échelle représente 20µm.*

La Figure 2.47 montre les zones de contact entre plusieurs gouttes. Les particules sont clairement localisées dans des couronnes entourant les films dépourvus de particules.

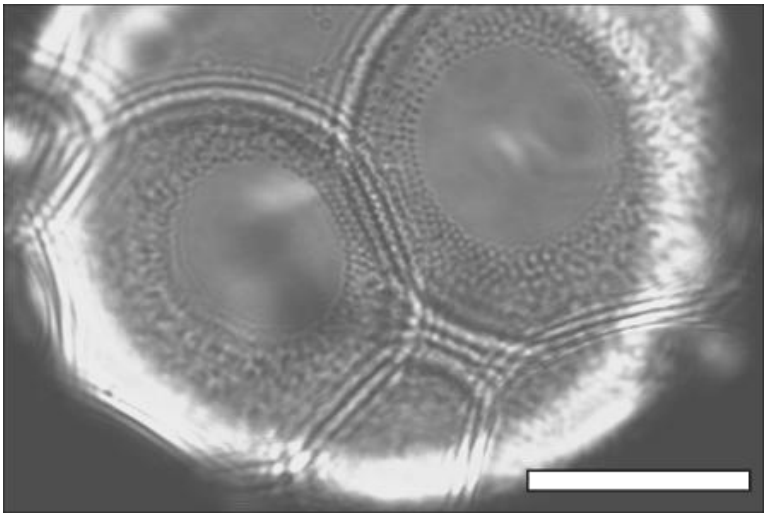


Figure 2.47. *Cliché de microscopie optique de zones de contact entre gouttes d'hexadécane stabilisées par des particules de silice de 800nm de diamètre. On peut noter que les particules sont localisées dans des couronnes. La barre d'échelle représente 20 µm.*

De façon analogue, les particules polymères décrites dans le paragraphe 4 se concentrent dans les zones de contact. Sur la Figure 2.48, quelques films sont identifiables et apparaissent comme des lignes épaisses sombres qui séparent les gouttes. De tels films sont observés de profil (tranche).

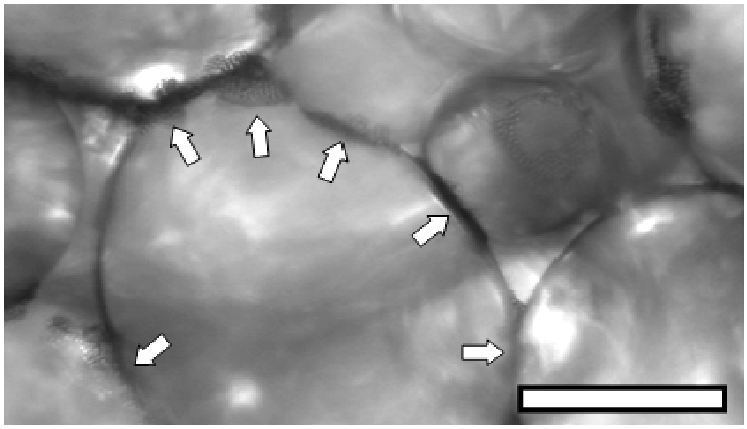


Figure 2.48. *Cliché de microscopie optique de gouttes d'hexadécane stabilisées par des particules polymères. Les flèches pointent sur les zones de contact où les particules sont visibles. La barre d'échelle représente 100µm.*

Les particules polymères forment elles aussi des couronnes autour des zones de contact vierges. Cela est visible sur la Figure 2.49. Cependant, en raison de leur grand diamètre, les particules sont figées et ne diffusent pas comme les particules de silice de taille plus petite.

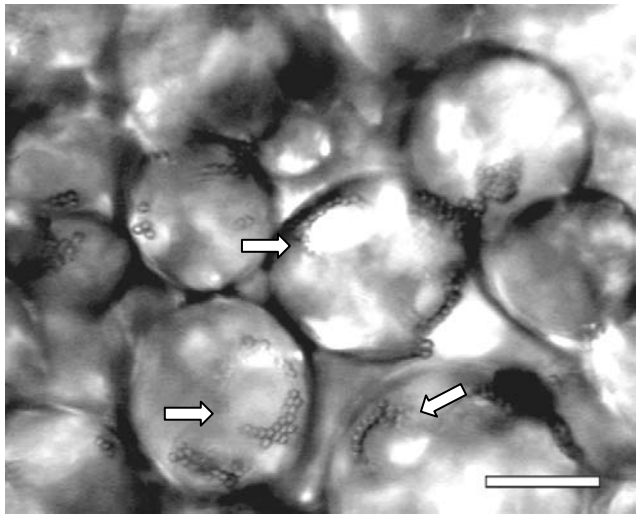


Figure 2.49. *Cliché de microscopie optique de gouttes d'hexadécane stabilisées par des particules polymères. Les flèches pointent sur les zones de contact où les particules organisées en couronnes sont visibles. La barre d'échelle représente 50µm.*

A partir de la taille moyenne des gouttes et du diamètre moyen des couronnes, il est possible d'estimer l'épaisseur de la calotte sphérique h au delà de la couronne (Figure 2.50). Pour le système illustré par la Figure 2.49, le diamètre moyen des gouttes est de 100µm et celui des couronnes est proche de 50µm. La valeur estimée de h=5µm est plus grande que le diamètre des particules d_p=3,5µm. Cela signifie que les interfaces eau-huile vierges de particules sont planes (Figure 2.50). Sinon les calottes se superposeraient provoquant la coalescence des gouttes. L'existence d'un film plan entre gouttes confirme l'existence d'une répulsion électrostatique entre les interfaces d'alcane.

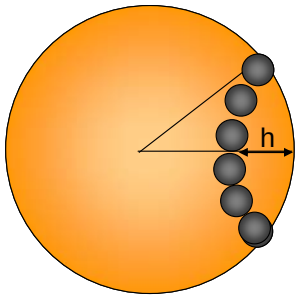


Figure 2.50. *Schéma représentant la calotte sphérique.*

La représentation du mécanisme de stabilisation que nous proposons est schématisée sur la Figure 2.51. Les particules à l'interface entre deux milieux de polarités différentes se comportent comme des dipôles attractifs. Les interfaces se repoussent et les particules sont drainées vers la périphérie. Elles forment alors les couronnes observées en microscopie optique.

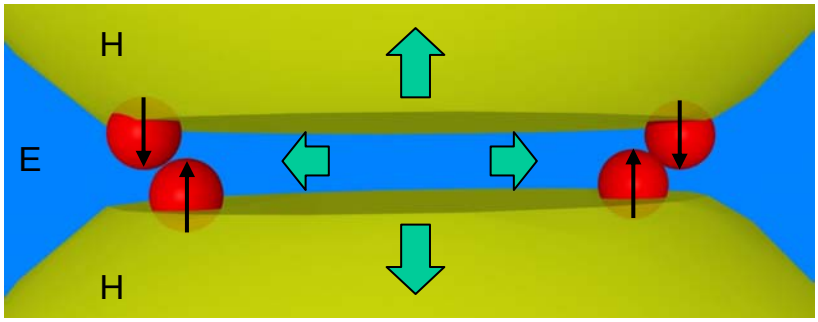


Figure 2.51. *Schéma représentant le mécanisme de stabilisation de gouttes d'émulsions peu couvertes. La formation de couronnes entourant un film vierge résulte probablement des interactions attractives entre dipôles antiparallèles, des répulsions électrostatiques entre interfaces et d'un phénomène hydrodynamique de drainage des particules.*

La formation d'un film métastable requiert la répulsion électrostatique des interfaces hexadécane-eau. L'ajout de NaCl provoque, même à faible concentration (≈5 10^{-3}M), une transition vers des gouttes de plus grande taille avec une couverture dense de l'interface (cf. paragraphe 4.5.2.). Cette observation confirme l'origine électrostatique de la stabilisation. Cependant le mécanisme schématisé sur la Figure 2.51 n'est pas unique. Par exemple, nous avons fabriqué des émulsions à partir des particules de latex issus du lot 6. La Figure 2.52 illustre la structure des films à deux pH différents. A pH=8, la configuration précédemment décrite (films plats vierges entourés d'une couronne de particules) est observée. En revanche, à pH=4,9, le film est constitué d'une monocouche dense de particules. Stachurski et Michalele[57] ont mesuré le potentiel zêta d'émulsions d'alcanes dans l'eau en l'absence de tensioactif : dans le cas de l'hexadécane, le potentiel zêta est négatif pour pH>3 et sa valeur absolue augmente régulièrement entre pH=3 et pH=11. La densité surfacique de charges à l'interface huile/eau est donc plus faible à pH=4,9 qu'à pH=8. La répulsion électrostatique plus modérée modifierait les conditions de drainage, facilitant la diffusion des particules vers la zone centrale du film sous l'effet des interactions dipolaires attractives.

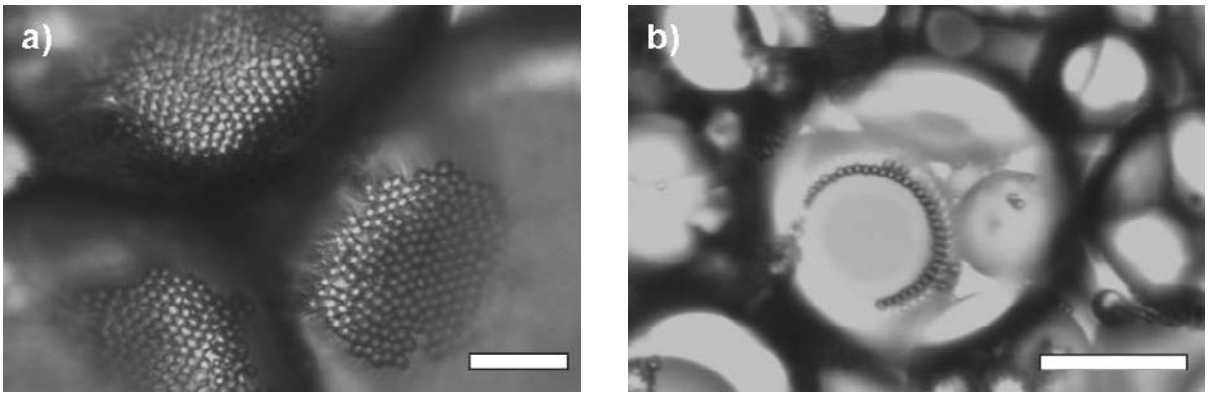


Figure 2.52. *Clichés de microscopie optique des zones de contact entre gouttes d'hexadécane pour différents pH : a) pH=4,9 et b) pH= 8.*

Il existe donc au moins deux mécanismes de stabilisation des émulsions dans le régime faiblement couvert. Les particules sont en interactions attractives probablement à cause d'attractions de types dipolaires entre particules adsorbées à des interfaces de natures différentes. Ces interactions présentes exclusivement à l'interface sont responsables de l'état floculé des émulsions. La localisation des particules dans les zones de contact est suffisante pour assurer la stabilisation des émulsions.

6. GENERALISATION AVEC D'AUTRES TYPES DE PARTICULES

Les deux régimes de couverture décrits dans les paragraphes précédents sont *a priori* génériques et la même phénoménologie devrait pouvoir être observée avec des particules dont la chimie et la forme varient. L'objet de ce paragraphe est d'en faire la démonstration.

6.1. Particules de latex fonctionnalisées avec des amines

Les particules sont composées des mêmes cœurs que précédemment (DVB/EGMA) avec un diamètre de 6,1µm. Ces cœurs sont fonctionnalisés par des groupements amines (greffage de tris(2-aminoéthyl)amine noté TREN) qui procurent aux particules un caractère hydrophile très marqué[43]. Nous avons fait varier le pH de la phase continue tout en gardant

constante la proportion des phases aqueuse et huileuse. L'effet du pH sur la taille moyenne des gouttes est visible à l'œil nu (Figure 2.53).

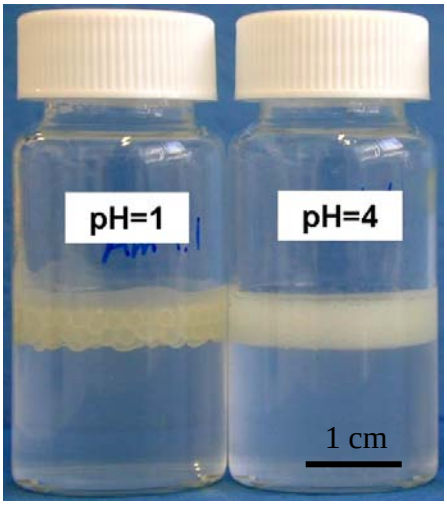
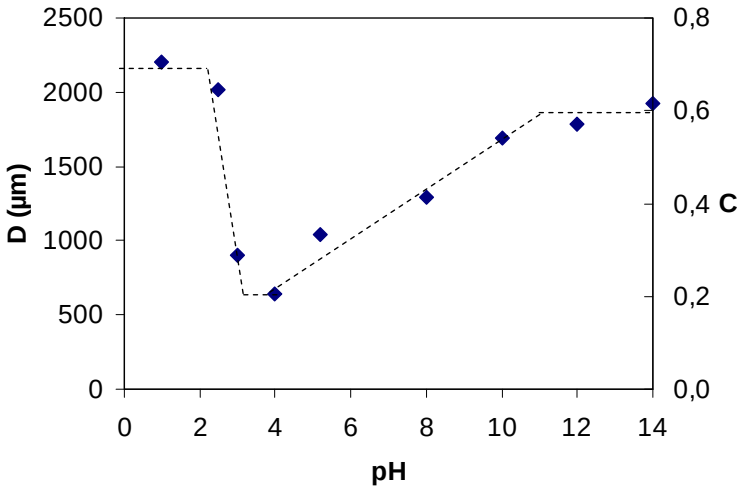


Figure 2.53. *Effet du pH sur la taille des gouttes à composition de l'émulsion fixée (9g d'eau, 1 g d'hexadécane et 10mg de particules par g d'huile).*

Une étude statistique permet de tracer le diamètre des gouttes et le taux de couverture en fonction du pH (Figure 2.54). On retrouve des gouttes de grandes tailles très couvertes et une zone où les gouttes sont de plus petite taille et moins couvertes. La transition autour de pH=3 est très brutale tandis que pour des pH supérieurs à 4 on observe une augmentation progressive du diamètre moyen et donc du taux de couverture.

Figure 2.54. *Effet du pH sur la taille des gouttes (axe gauche) et sur le taux de couverture (axe droit).*



Plusieurs types d'amine coexistent sur une même molécule de TREN. Leur pK_a est compris entre 9 et 11[58, 59]. A pH très basique, les particules fonctionnalisées par des groupements NH_2 sont non chargées et les interfaces sont densément couvertes. L'amine se

dissocie et les particules se chargent progressivement lorsque le pH diminue. De façon concomitante, le taux de couverture de l'interface diminue pour atteindre des valeurs de l'ordre de 20%. Lorsque le pH devient inférieur à 3, la taille des gouttes augmente brusquement. Nous attribuons ce changement à un effet d'écran induit par la présence des ions H_3O^+ et Cl^- en solution. Afin de vérifier cette hypothèse, du sel (0,1M de NaCl) est ajouté à une émulsion formulée à pH=3. Le diamètre des gouttes évolue spontanément de 750µm à 2,2mm environ la même taille que l'émulsion fabriquée à pH=1.

6.2. Cubes de neighborite

Des cubes de neighborite ($NaMgF_{3)}$ ont été synthétisés en suivant un protocole rapporté dans la littérature[60, 61]. Afin d'éliminer les résidus de synthèse, les particules cubiques sont lavées plusieurs fois (cycles de centrifugation, remplacement du surnageant par de l'eau et re-dispersion). Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les cubes sont monodisperses et font 1,6 µm de côté (longueur des arêtes) (Figure 2.55).

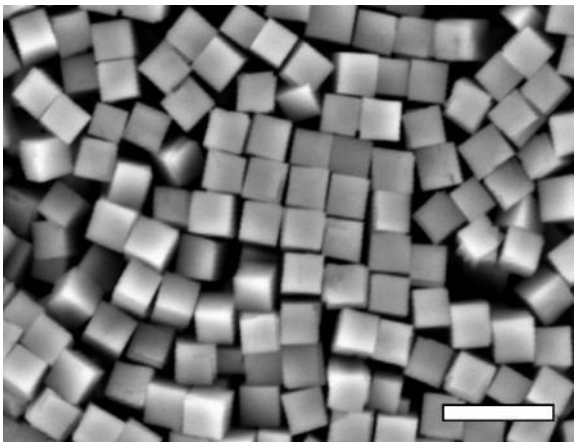


Figure 2.55. *Cliché de microscopie électronique à balayage de cubes de neighborite. Barre d'échelle = 5µm.*

Les cubes de neighborite sont connus pour porter une charge positive de surface quasiment invariante dans un domaine de pH compris entre 3 et 9. Des émulsions d'hexadécane dans l'eau ont pu être stabilisées par ces particules de morphologie originale. Sur la Figure 2.56, nous montrons des clichés de microscopie optique obtenus à pH=3 et à pH=6. Les gouttes de grand diamètre sont densément couvertes à pH=3 et des gouttes plus petites et faiblement couvertes sont observées à pH=6.

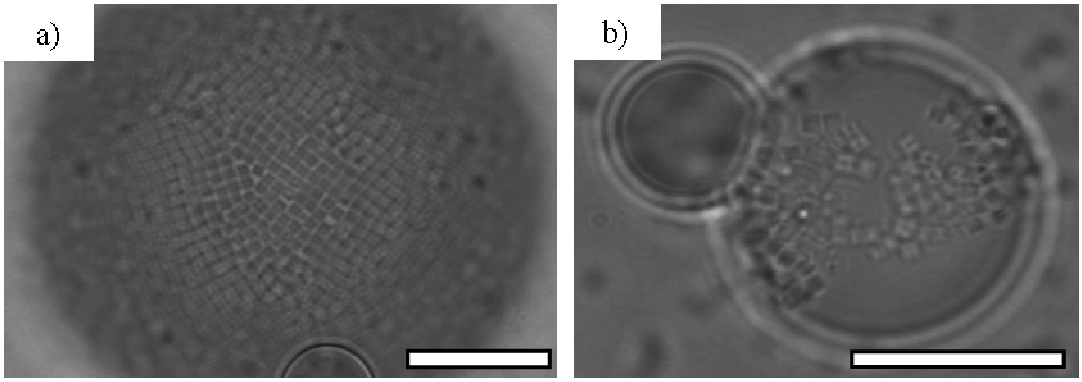


Figure 2.56. *Cliché de microscopie optique de gouttes d'hexadécane dans l'eau stabilisées par des cubes de Neighborite. Comme pour les émulsions stabilisées par des particules de silice ou des latex, il existe deux états cinétiquement stables caractérisés par deux états de couverture selon le pH : a) pH=3 et b) pH=6. Les barres d'échelle représentent 20µm.*

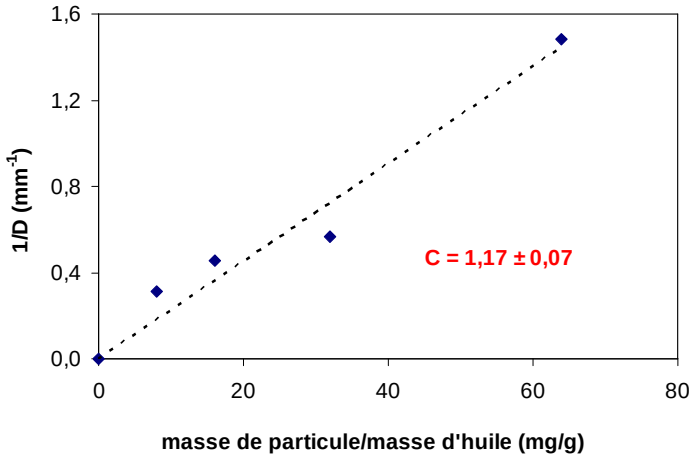


Figure 2.57. *Influence de la masse de particules sur la taille des gouttes pH=3.*

Dans le régime densément couvert, les particules semblent adopter un empilement « cubique » compact. Le taux de couverture à pH=3 a été mesuré à partir de la droite expérimentale $1/D=f(m_p)$ de la Figure 2.57. Aux erreurs expérimentales près, ce taux est proche de 100%. Des images de MEB ont été obtenues en utilisant une paraffine solide à la température d'observation (Figure 2.58). Le cliché de la Figure 2.58.b à fort grossissement confirme la structure compacte de l'empilement.

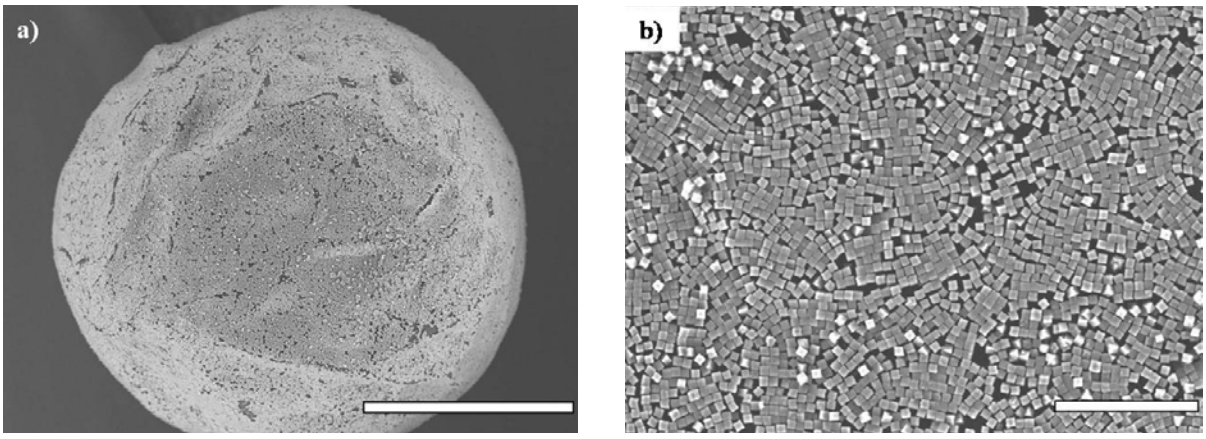


Figure 2.58. *Clichés de MEB montrant l'arrangement de cubes de Neighborite à l'interface paraffine/eau. a) vue d'ensemble d'une goutte b) observation détaillée. Barre d'échelle=300µm à gauche et 30µm à droite.*

7. CONCLUSION/PERSPECTIVES

Le travail rapporté dans ce chapitre a consisté à étudier la relation entre les propriétés interfaciales de particules solides amphiphiles et les propriétés des émulsions obtenues (directes/inverses, floculées/non floculées). Dans ce cadre, nous avons fait varier la taille, la chimie de surface et la forme des particules solides. Les émulsions obtenues sont sensibles à des stimuli tels que les variations de pH ou de salinité. L'ensemble des résultats constitue une base de données utile pour l'élaboration d'un diagramme de comportement général tel que celui tracé à la Figure 2.30. L'ensemble des observations peut être décrit dans un espace à deux variables qui sont l'angle de contact et les interactions latérales entre les particules adsorbées. *Stricto sensu*, ces deux grandeurs ne sont pas totalement indépendantes mais aucune des deux n'est suffisante à elle seule pour expliquer la phénoménologie. Lorsque les particules sont plutôt hydrophiles ($\theta<90°$), deux états métastables sont accessibles et sont caractérisés par des états de couverture très différents.

Cette étude expérimentale devra être suivie d'un effort théorique visant à rationnaliser l'ensemble des données avec un nombre limité de variables. Nous espérons que les résultats de ce chapitre seront en mesure d'alimenter le nécessaire effort théorique.

Dans le chapitre suivant, nous allons aborder le comportement de particules amphiphiles déformables. Cela revient à introduire un nouveau paramètre, la déformabilité, dans le diagramme de comportement.

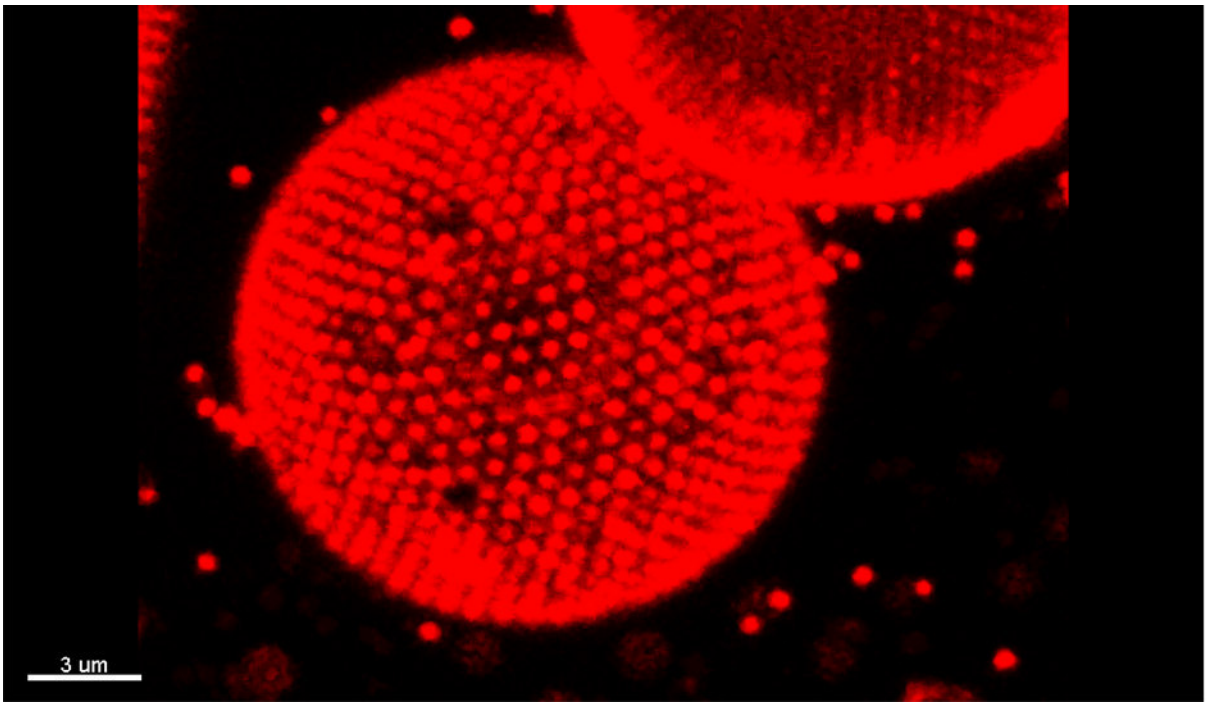
Référence :

1. Binks, B. P.; Lumsdon, S. O., *Langmuir* **2001,** *17*, 4540-4547.
2. Arditty, S. Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Bordeaux I, Bordeaux, 2004.
3. Arditty, S.; Kahn-Giermanska, J.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *J. Colloid Interface Sci.* **2004,** *275*, 659-664.
4. Arditty, S.; Schmitt, V.; Lequeux, F.; Leal-Calderon, F., *Eur. Phys. J. B* **2005,** *44*, 381-393.
5. Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *Eur. Phys. J. E* **2003,** *11*, 273-281.
6. Brugger, B.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** *24*, 7769-7777.
7. Brugger, B.; Rosen, B. A.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** *24*, 12202-12208.
8. Melle, S.; Lask, M.; Fuller, G. G., *Langmuir* **2005,** *21*, 2158-2162.
9. Reculusa, S. Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale. Université Bordeaux 1, 2003.
10. Massé, P. Cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée. Université Bordeaux 1, 2007.
11. Ebelmen, J. J., *Ann. Chimie Phys.* **1846,** *16*, 129.
12. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Chemistry*. Academic Press: San Diego, 1990.
13. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1968,** *26*, 62.
14. Bogush, G.; Zubovski, C., *J. Eur. Cer. Soc.* **1991,** *142*, 1.
15. Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N., *J. Colloid Interface Sci.* **1987,** *118*, 290.
16. van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A., *J. Colloid Interface Sci.* **1981,** *81*, 354.
17. Wescott, S. L.; Oldenburg, S. J.; Lee, T. R.; Halas, N. J., *Langmuir* **1998,** *14*, 5396.
18. Waddell, T. G.; Leyden, D. E.; DeBello, M. T., *Journal of the American Chemical Society* **1981,** *103*, 5303-5307.
19. Baker, W. O., *Ind. Eng. Chem.* **1949,** *41*, 511.
20. Obrecht, W.; Seitz, U.; Funke, W., *American Chemical society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1975,** *16*, 149.
21. Kast, H.; Funke, W., *Makromol. Chem.* **1981,** *182*, 1567.
22. Tobita, H., *Macromolecules* **1992,** *25*, 2671.
23. Tobita, H.; Uemura, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1996,** *34*, 1403.
24. Matsumoto, A.; Kodama, K.; Aota, H.; Capek, I., *European Polymer Journal* **1999,** *35*, 1509.
25. Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998,** *36*, 2081.
26. Vella D, A. P., Mahadevan L. , *Europhys. Lett* **2004,** *68*, 212.
27. Arshady, R., *Colloid & Polymer Science* **1992,** *270*, 717.
28. Dowding, P. J.; Vincent, B., **2000,** *161*, 259.
29. Kangwansupamonkon, W.; Damronglerd, S.; Kiatkamjornwong, S., *Journal of Applied Polymer Science* **2002,** *85*, 654.
30. Neves, M. A. F. S.; Coutinho, F. B. M.; Dias, M. L.; Simao, R. A.; Achete, C. A., *Journal of Applied Polymer Science* **2002,** *84*, 541.
31. Barrett, K. E., *Dispersion Polymerization in Organic Media* **1975**.
32. Tseng, C. M.; Lu, Y. Y.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. M., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1986,** *24*, 2995.
33. Ober, C. K.; Lok, K. P., *Macromolecules* **1987,** *20*, 268.
34. Paine, A. J.; Luymes, W.; McNulty, J., *Macromolecules* **1990,** *23*, 3104.

35. Bamnolkers, H.; Marcel, S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1996,** *34*, 1857.
36. Pelton, R. H.; Chibante, P., *Colloids and surfaces* **1986,** *20*, 247.
37. Li, K.; Stover, H. D. H., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1993,** *31*, 3257.
38. Li, K.; Stover, H. D. H., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1993,** *31*, 2473.
39. Downey, J. S.; Frank, R. S.; Li, W. H.; Stover, H. D. H., *Macromolecules* **1999,** *32*, 2838.
40. Downey, J. S.; McIsaac, G.; Frank, R. S.; Stover, H. D. H., *Macromolecules* **2001,** *34*.
41. Shim, S. E.; Yang, S.; Choi, H. H.; Choe, S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004,** *42*, 835.
42. Shim, S. E.; Yang, S.; Choe, S., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004,** *42*, 3967.
43. Perrier-Cornet, R. Précipitation de Particules Polymères Réticulées - Applications comme Supports Fonctionnels et Propriétés Interfaciales. Université Bordeaux 1, 2008.
44. Perrier-Cornet, R.; Héroguez, V.; Thienpont, A.; Babot, O.; Toupance, T., *Journal of Chromatography A* **2008,** *1179*, 2-8.
45. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechézelles, J.-F.; Giermanska, J.; Héroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007,** *9*, 6455-6462.
46. Stachurski, J.; Michalek, M., *Journal of Colloid and Interface Science* **1996,** *184*, 433-436.
47. Franks, G. V.; Djerdjev, A. M.; Beattie, J. K., *Langmuir* **2005,** *21*, 8670-8674.
48. Beattie, J. K.; Djerdjev, A. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** *43*, 3568-3571.
49. Leal-Calderon F.; Schmitt V; J., B., *Emulsion Science. Basic Principles*. 2nd ed.; Springer: 2007; p 228.
50. Mason, T. G.; Lacasse, M.-D.; Grest, G. S.; Levine, D.; Bibette, J.; Weitz, D. A., *Phys. Rev. E* **1997,** *56*, 3150-3166.
51. Binks, B. P.; Clint, J. H.; Fletcher, P. D. I.; Lees, T. J. G.; Taylor, P., *Langmuir* **2006,** *22*, 4100-4103.
52. Cheng, H. L.; Velankar, S. S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008,** *315*, 275-284.
53. Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1923,** *45*, 2780-2788.
54. Paunov, V. N., *Langmuir* **2003,** *19*, 7970.
55. Pieranski, P., *Phys. Rev. Lett.* **1980,** *45*, 569.
56. Vignati, E.; Piazza, R.; Lockhart, T. P., *Langmuir* **2003,** *19*, 6650-6656
57. Stachurski, J.; Michalek, M., *Journal of Colloid and Interface Science* **1996,** *184*, 433-436.
58. Ibrahim, M. M.; Mersal, G. A. M., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2009,** *19*, 549-557.
59. Naik, R. M.; Srivastava, A.; Verma, A. K., *Turkish Journal of Chemistry* **2008,** *32*, 495-503.
60. Hsu, W. P.; Zhong, Q.; Matijevic, E., *Journal of Colloid and Interface Science* **1996,** *181*, 142-148.
61. Sevonkaev, I.; Goia, D. V.; Matijevic, E., *Journal of Colloid and Interface Science* **2008,** *317*, 130-136.

Chapitre III

Emulsions stabilisées par des particules déformables thermosensibles



1. INTRODUCTION

Parmi les particules accessibles et capables de stabiliser des émulsions, on recense dans la littérature récente l'utilisation de « particules molles »: il s'agit de particules colloïdales polymères faiblement réticulées et gonflés d'un solvant, aussi appelées microgels. Les microgels composés de poly(N-isopropylacrylamide) noté poly(NIPAM) en sont l'un des représentants les plus connus et encore les plus étudiés pendant ces 20 dernières années. L'une des caractéristiques intéressantes de ces microgels est leur sensibilité à la température et à la nature de la phase dispersante : les microgels gonflent ou se contractent en fonction des interactions polymère-polymère ou polymère-solvant selon les conditions thermiques et la qualité du solvant. En faisant l'hypothèse que le changement de conformation des microgels peut induire une modification des propriétés interfaciales, les microgels de poly(NIPAM) sont donc de bons candidats, en tant que particules sensibles à un stimulus, à la stabilisation/déstabilisation contrôlée d'émulsions.

Dans ce chapitre, nous recherchons les liens qui existent entre la composition chimique des microgels, leur adsorption et leur organisation aux interfaces et les propriétés des émulsions (type d'émulsion, stabilité, état de dispersion…). Nous montrerons l'importance des procédés d'émulsification sur les caractéristiques des émulsions obtenues et, enfin, nous vérifierons la sensibilité des émulsions à un traitement thermique et tenterons de décrire les mécanismes impliqués dans la déstabilisation des émulsions.

2. ETAT DE L'ART

Les *microgels* sont des particules colloïdales formées d'un réseau polymère tridimensionnel capable de se gonfler lorsqu'il se trouve dispersé en bon solvant ou lorsqu'une répulsion électrostatique entre groupements chargés est induite par les conditions de pH de la solution (dans ce dernier cas, on parle de *microgels ioniques*). Les premiers microgels ont été synthétisés par Staudinger et Husemann[1] dans les années 1930, le terme de *microgel* ayant été introduit ensuite en 1949 par Baker[2]. Les premiers microgels étudiés étaient constitués d'un réseau de poly(DVB) préparé de manière très diluée en solvant organique. La recherche concernant les microgels, et en particulier ceux à base d'acrylamide, s'est intensifiée après une publication en 1986 par Pelton et Chibante[3] sur la synthèse de microgels de poly(NIPAM), ouvrant la voie aux microgels aqueux subissant une transition de phase à une température proche de celle du corps humain. Les microgels ont alors suscité beaucoup d'intérêt à la fois comme particules colloïdales modèles mais aussi pour leurs applications potentielles, notamment dans la délivrance de médicaments, dans l'élaboration de biomatériaux, dans la médecine régénérative ou encore en tant que détecteurs moléculaires, microréacteurs, matériaux optiques actifs, etc. Cependant le NIPAM a été identifié comme une neurotoxine et les efforts actuels s'orientent donc vers le développement, pour les applications biologiques, de microgels aqueux non-acrylamides dotés des mêmes propriétés de sensibilité à la température que les microgels de poly(NIPAM)[4]. Actuellement, la littérature propose une très grande variété de microgels, répondant à de nombreux stimuli (qualité du solvant, pH, force ionique, température, lumière, champ magnétique, biomolécules…)[5-8]. Leur composition chimique ainsi que leur structure sont adaptées en fonction des applications visées. Nous nous limiterons par la suite à la présentation succincte des principales propriétés des microgels à base poly(NIPAM) mais le lecteur désireux d'obtenir de plus amples informations pourra se diriger vers les articles de revue de Saunders et Vincent[9], Pelton[10], Nayak et Lyon[5], Saunders *et al.*[4], Karg et Hellweg[11] ou Fernandez-Barbero *et al.*[12].

2.1. Synthèse des microgels

Les microgels sont généralement synthétisés par polymérisation soit en émulsion, en émulsion inverse, en microémulsion ou par précipitation. Dans le cas des microgels aqueux

thermosensibles comme les microgels de poly(NIPAM), la *polymérisation par précipitation* est la voie de synthèse majoritairement utilisée dans la littérature.

Cette méthode de synthèse a été rapportée pour la première fois dans le cas des microgels de poly(NIPAM) comme une *polymérisation en émulsion sans tensioactif* (SFEP pour *surfactant free emulsion polymerization*)[3]. Cette dénomination, toujours utilisée, est néanmoins source de confusion. A proprement parler, la polymérisation en émulsion s'applique à des monomères, faiblement solubles ou insolubles dans l'eau, dispersés sous forme de gouttes dans l'eau à l'aide d'un tensioactif ou par agitation continue. L'amorceur de polymérisation est généralement hydrosoluble. En fin de réaction, le polymère se forme dans la phase dispersante sous la forme de particules de latex de tailles inférieures au micron. Dès le début de la réaction, le milieu réactif est donc diphasique. Un exemple de polymérisation en émulsion sans tensioactif est celui de la synthèse de microgels poly(styrène-co-divinylbenzène)[13]. A l'inverse, la polymérisation par précipitation est une polymérisation en dispersion pour laquelle le milieu réactif est monophasique au départ, les monomères, amorceurs et agents stabilisants étant solubles dans la phase continue. Lors de l'avancement de la polymérisation le milieu devient inhomogène : le polymère en croissance atteint une taille critique, devient insoluble dans la phase continue et précipite sous forme de particules.

Les microgels à base poly(NIPAM) ont été les premiers exemples de particules parfaitement sphériques et monodisperses obtenues selon le procédé de polymérisation par précipitation en l'absence de tout agent stabilisant. Cette synthèse repose sur la *température critique de solubilisation* (LCST pour *lower critical solution temperature*) du poly(NIPAM), égale à 32°C dans le cas de polymères linéaires et au-dessus de laquelle ils perdent leur solubilité dans l'eau. Dans cette méthode, tous les monomères, le NIPAM, et les réticulants (généralement le N,N'-methylène bisacrylamide (BIS)) sont dissous dans l'eau. La solution est purgée par bullage d'azote et les amorceurs de polymérisation sont ajoutés (généralement du persulfate de potassium ou d'ammonium) dans un second temps. Le milieu réactionnel est alors chauffé à une température (~70°C) permettant la décomposition de l'amorceur radicalaire et l'amorçage de la polymérisation. Lorsque les chaînes en croissance atteignent une longueur critique, elles précipitent sous l'effet de la température de réaction supérieure à la LCST et forment les précurseurs des particules[5]. Les nucléi poursuivent alors leur croissance par addition de monomères, par agrégation avec d'autres précurseurs, par capture d'autres oligoradicaux ou par agrégation à la surface de particules en croissance, les réactions intermoléculaires étant assurées par le réticulant. La Figure 3.1 résume les différentes étapes de croissance lors de la polymérisation par précipitation.

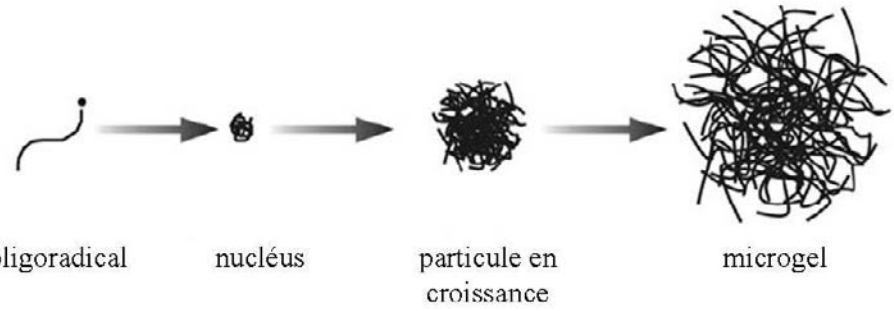


Figure 3.1. *Etapes de la formation d'un microgel par polymérisation par précipitation. D'après Nayak et Lyon*[5].

Les charges portées par l'amorceur permettent de stabiliser les microgels en dispersion lorsqu'ils atteignent une taille critique dans le milieu réactionnel. Ce phénomène est à l'origine de la distribution uniforme des tailles de microgels. Un contrôle supplémentaire de la taille finale peut être obtenu en modifiant le nombre de charges présentes lors de la synthèse : l'ajout de tensioactifs ioniques permet de stabiliser les microgels plus tôt dans l'avancement réactionnel et donc d'obtenir des particules finales de plus petite dimension[14,15].

Afin de modifier les propriétés des microgels, notamment leur température de transition, il est possible d'avoir recours à des monomères à base d'acrylamide autres que le NIPAM comme par exemple le N-isopropylméthacrylamide [16], le N-éthylacrylamide [17], ou le N-diéthylacrylamide [18]… De la même manière, l'incorporation de comonomères permet de modifier les températures de transition, les taux de gonflement ou d'ajouter une sensibilité à un autre stimulus. Par exemple, on peut citer l'acrylamide (AM), l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (MAA), l'acide maléique (MA), l'acide vinylacétique ou encore l'acide allyl-acétique[3,19-25].

2.2. Structure des microgels

Afin de comprendre le lien entre la structure des microgels et leurs propriétés (transition de phase, stabilité colloïdale, transport de solvant au travers du réseau polymère), de nombreux groupes se sont attachés à déterminer leur structure interne fine. Il ressort de ces études que les microgels préparés selon le procédé de polymérisation par précipitation en « batch » (c'est-à-dire en incorporant l'ensemble des réactifs simultanément en début de synthèse) présentent une répartition inhomogène de leurs constituants. L'une des premières études dans ce sens a été réalisée par Wu *et al*. [14] qui ont déterminé les taux de conversion des monomères (NIPAM et BIS) au cours de la synthèse. Ils constatent une consommation plus

rapide du réticulant que du NIPAM et en concluent logiquement que les particules synthétisées présentent une région centrale plus riche en réticulant que la périphérie. Depuis, ces résultats ont été confirmés par diffusion de la lumière[26,27], diffusion de neutrons aux petits angles [28-31] ou encore par résonnance magnétique nucléaire (RMN) du proton[32]. Malgré la démonstration du caractère cœur-écorce des microgels, le débat sur leur structure fine reste encore largement ouvert[4]. Les deux structures hypothétiques « limites » de type cœur-écorce sont présentées sur la Figure 3.2. Dans la première, le cœur et l'écorce sont homogènes mais présentent des tailles de maille différentes. La seconde prend en compte le phénomène de coagulation des nanoparticules en croissance lors de la polymérisation par précipitation et présente donc un cœur et une écorce localement inhomogènes. La frontière entre le cœur et l'écorce des microgels n'est certainement pas aussi bien définie que sur la Figure 3.2. Il est vraisemblable que la structure des microgels évolue de manière continue du centre vers la périphérie[31].

Lors de ces études, certains paramètres de synthèse, comme l'utilisation de tensioactifs ou la synthèse en « semi-batch » (les réactifs étant progressivement introduits dans le réacteur), ont été identifiés comme favorisant la production de microgels avec une structure interne plus homogène[27,33,34].

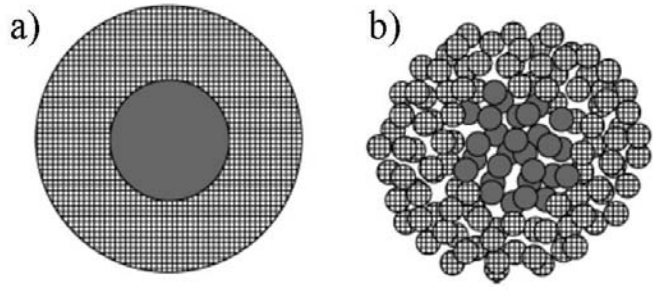


Figure 3.2. *Architectures proposées pour les microgels de poly(NIPAM) synthétisés en batch par polymérisation par précipitation : structures cœur-écorce a) homogène localement, b) inhomogène localement. D'après Saunders[29].*

2.3. Polymères linéaires en solution

La conformation des polymères en solution dépend de la prédominance des interactions polymère-polymère ou polymère-solvant[35]. Pour des polymères sensibles à un stimulus (température, pH, champ électrique, lumière…), ces interactions peuvent être modifiées, provoquant un changement radical de l'état de solvatation. Dans le cas d'une

solution aqueuse diluée de macromolécules de NIPAM, le polymère a la capacité de former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau par l'intermédiaire de ses fonctions amides latérales. D'autre part, les groupements isopropyles latéraux sont à l'origine d'interactions hydrophobes intra- ou intermacromoléculaires[36]. A basse température, les interactions polymère-solvant sont plus favorables que les interactions polymère-polymère et les macromolécules adoptent une conformation de pelote statistique. Lors d'une élévation de température, les liaisons hydrogènes assurant la solvatation du polymère sont défavorisées, les interactions hydrophobes deviennent prépondérantes et les polymères se rétractent et démixent. La température de transition entre l'état solvaté et la séparation de phases ou LCST est égale à 32-33°C pour les chaînes de poly(NIPAM) linéaires en solution aqueuse diluée[36,37] (Figure 3.3).

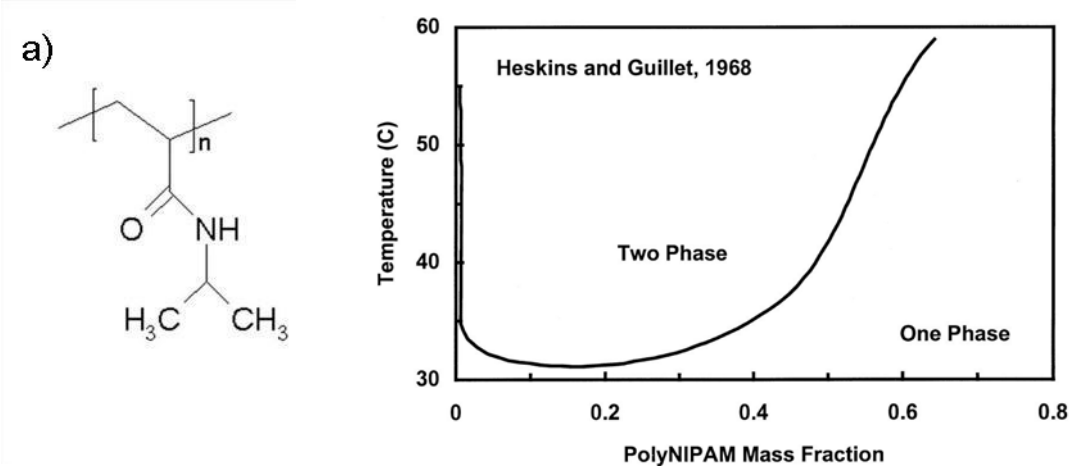


Figure 3.3. *a) Macromolécule de poly(NIPAM), b) Diagramme de phases poly(NIPAM)-eau établi par Heskins et Guillet[37]. Adapté de Pelton[10].*

2.4. Gonflement des microgels

La même phénoménologie est observée dans le cas des microgels réticulés thermosensibles. Dans ce dernier cas une transition de phase se produit à une température critique appelée VPTT pour *Volume Phase Transition Température*, légèrement supérieure[38,39] à la LCST du polymère linéaire correspondant. A des températures inférieures à la VPTT, les microgels se trouvent dans un état gonflé alors qu'une augmentation de la température au-dessus de la VPTT provoque leur déshydratation et les microgels se

contractent (Figure 3.4). Nous ne présenterons pas dans cette partie les aspects théoriques concernant l'état de gonflement des microgels, notamment le modèle de Flory. Nous aborderons cependant de manière qualitative les différents paramètres responsables de leur gonflement.

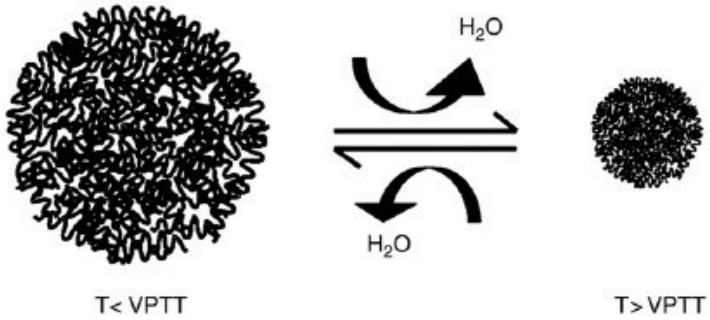


Figure 3.4. *Illustration du caractère thermosensible des microgels de poly(NIPAM) : les microgels sont gonflés d'eau à une température inférieure à la VPTT et se déshydratent lorsque la température dépasse la VPTT. D'après Nur et al.* [40]

L'état de gonflement d'un microgel neutre réticulé est gouverné à la fois par la compatibilité thermodynamique du polymère avec le solvant (s'exprimant par le paramètre d'interaction de Flory, χ), et, par la perte d'entropie due à l'étirement des chaînes du réseau polymère. En bon solvant, les interactions polymère-solvant ont tendance à privilégier l'étirement des chaînes polymères, faisant gonfler le réseau. Cependant le gonflement du réseau est limité d'une part, par les forces élastiques de rappel correspondant à la diminution des conformations accessibles (lors de l'étirement des chaînes) et d'autre part, par la présence de points de réticulation et/ou enchevêtrement. Ces effets antagonistes conduisent à un équilibre de gonflement qui s'adapte aux conditions extérieures.

Dans le cas de microgels ioniques, des contributions supplémentaires d'origine électrostatique sont à considérer dans l'équilibre de gonflement. La première provient directement de la répulsion coulombienne entre charges de même signe favorisant un gonflement du réseau polymère. La seconde fait intervenir un gonflement osmotique (effet Donnan) provoqué par la présence des charges et la localisation de leurs contre-ions au sein du microgel.

A qualité de solvant fixée, le gonflement d'un microgel est principalement contrôlé par l'élasticité du réseau polymère lié à son taux de réticulation. Plus le microgel est réticulé, plus son taux de gonflement est faible en raison des contraintes introduites dans le réseau par

les points de réticulation[15,41] (Figure 3.5). La température de transition reste en revanche globalement inchangée.

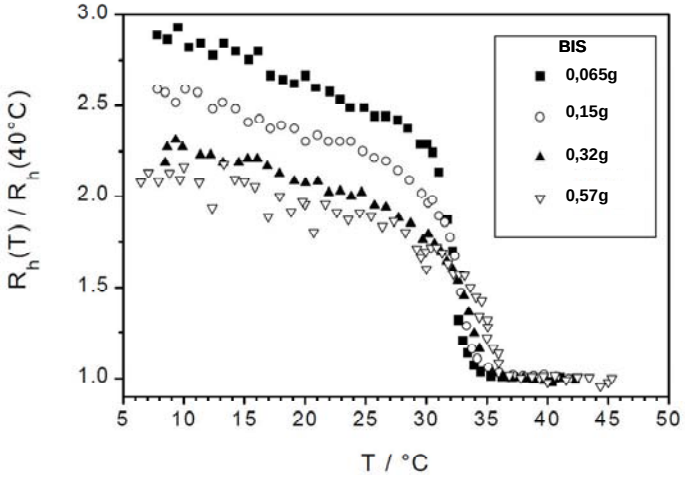


Figure 3.5. *Influence du taux de réticulation sur le rayon hydrodynamique normalisé de microgels poly(NIPAM) en fonction de la température. Adaptée de Senff et al.*[41]

En plus de la qualité du solvant, de l'élasticité du réseau et des contributions d'origine électrostatique, la présence d'électrolytes dans le solvant peut induire des modifications du gonflement des microgels par différence de pression osmotique, écrantage des charges ou déshydratation des polymères lorsque les concentrations en sel sont importantes[18,24,42]. De plus les microgels peuvent interagir avec d'autres espèces dispersées dans le solvant comme des polymères ou des tensioactifs. Par exemple Bradley *et al.*[43] ont étudié des microgels de poly(NIPAM/AA) en présence de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) de différentes masses molaires. Pour des macromolécules de masse molaire élevée, une contraction des microgels est observée en raison de la différence de pression osmotique entre le cœur des microgels et la solution de polymères linéaires. En revanche, dans le cas de macromolécules plus petites et faiblement concentrées, les auteurs constatent un gonflement des microgels dû à la pénétration du PEO dans le réseau. En effet, ce dernier est capable de former des liaisons hydrogènes avec les monomères d'AA. Antérieurement à ce travail, Tam *et al.*[44] avaient observé le gonflement de microgels chargés en présence de tensioactifs ioniques. Le gonflement était alors attribué à des interactions attractives entre la queue hydrophobe du tensioactif et le réseau polymère et à la formation de micelles au cœur du microgel. Par la suite, Gao et *al.*[45] ont confirmé par RMN la présence préférentielle de tensioactifs anioniques au sein des microgels et ont observé leur organisation en micelles dans le réseau pour des concentrations initiales inférieures à la concentration micellaire critique. Mears *et al.*[46]

proposent une structure sensiblement différente avec une organisation en agrégats contenant moins de six molécules de tensioactifs.

2.5. Interaction entre microgels de poly(NIPAM) en dispersion

La stabilité colloïdale des microgels de poly(NIPAM) dépend de l'équilibre entre interactions attractives (interactions de Van der Waals) qui sont responsables de phénomènes d'agrégation et interactions répulsives (électrostatiques ou stériques) qui s'y opposent.

En dessous de la VPTT, les microgels de poly(NIPAM) sont stables en dispersion. Etant gonflés d'eau, la constante de Hamaker est faible et l'attraction de Van der Waals est négligeable.[4] L'ajout de sel à la dispersion ne provoque pas d'agrégation des particules[3]. Quelle que soit la salinité, les mesures électrophorétiques révèlent un état de charge surfacique très faible des microgels.[47,48] La stabilisation est donc principalement d'ordre stérique et provient des chaînes pendantes des microgels en bon solvant.

Au-dessus de la VPTT, les microgels se déshydratent et se contractent mais demeurent bien dispersés. La densité en polymère croît, la constante de Hamaker augmente et les interactions attractives sont plus fortes qu'à basse température. Les chaînes pendantes elles-aussi se désolvatent et n'assurent plus une stabilisation stérique efficace. Cependant, du fait de leur contraction, la densité de charge par microgel augmente, renforçant ainsi la répulsion électrostatique entre particules. L'ajout de sel dans le milieu peut alors provoquer l'agrégation des microgels confirmant l'origine électrostatique de la stabilisation.[3,49]

Ainsi l'état de gonflement des microgels et leur stabilité colloïdale sont régis par la thermodynamique : toute variation de la température, du pH ou de la salinité modifie les conditions d'équilibre et peut provoquer des transitions brutales au niveau de l'état de gonflement (microgels hydratés/déshydratés) et/ou de l'état de dispersion (dispersés/agrégés). De ce fait, les microgels à base de poly(NIPAM) sont de bons candidats en tant que stabilisants pour l'obtention d'émulsions aux propriétés modulables.

2.6. Emulsions stabilisées par des microgels

Le développement de microgels sensibles à une large gamme de stimuli ouvre la voie à la stabilisation d'interfaces et à leur déstabilisation de manière provoquée et contrôlée. La

stabilisation d'émulsions ou de mousses par des microgels stimulables est un sujet de recherche très récent n'impliquant encore que peu d'équipes de recherche[7,50-63]. Les premiers travaux datent de 2005 et les mécanismes responsables de la stabilisation et de la déstabilisation stimulée des émulsions, en particulier en présence de microgels à base de NIPAM, ne sont pas encore clairement identifiés.

Ngai *et al.*[61,62] ont été les premiers à rapporter la stabilisation d'émulsions d'octanol dans l'eau à partir de microgels poly(NIPAM/MAA) sensibles à la fois à la température, au pH et à la force ionique. Ces microgels sont de bons stabilisants dans leur état gonflé et chargé, à des températures inférieures à la VPTT et pour des pH élevés (Figure 3.6). La déstabilisation des émulsions est provoquée par un changement de pH, une augmentation de la salinité du milieu ou une élévation de la température (Figure 3.6.b). L'hydrophobicité des microgels semble augmenter lorsque le pH diminue ou la température augmente. A 25°C et à un pH supérieur à 6, les émulsions sont stables en raison d'une couverture importante de l'interface. Pour des pH compris entre 3 et 6, d'après les auteurs, les particules pénètrent d'avantage dans l'huile. Les microgels se comportent alors comme des dipôles effectifs soumis à des interactions répulsives à longue portée (à travers l'huile) de sorte que la densité surfacique des microgels diminue. Enfin, pour un pH inférieur à 3, les particules majoritairement hydrophobes se dispersent préférentiellement dans l'huile et les émulsions se déstabilisent rapidement. Comme cela a été montré ultérieurement par Brugger *et al.*[52] les résidus de synthèse des microgels peuvent considérablement altérer le comportement des microgels. Or Ngai *et al.* [61,62] ne font aucunement mention de la purification des microgels après synthèse.

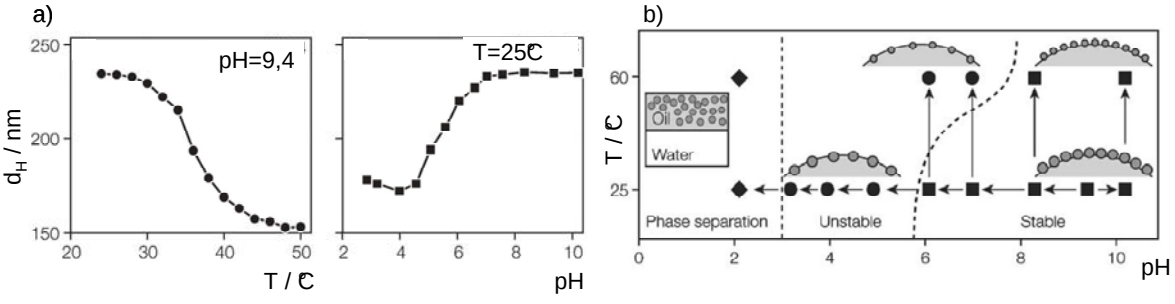


Figure 3.6. *a) Evolution du diamètre hydrodynamique des microgels en fonction de la température et du pH, b) Zones de stabilité des émulsions octanol/eau et états proposés des microgels aux interfaces en fonction du pH et de la température. Adaptées de Ngai et al.*[62]

Après avoir mis en évidence l'importance de la purification, Brugger *et al.* [52,53] constatent que des microgels poly(NIPAM/MAA), pauvres en monomères MAA, n'assurent pas de façon efficace la stabilisation des émulsions. Ils proposent alors une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des particules plus riches en fonctions acides et dont les propriétés de stabilisation des interfaces sont nettement améliorées. Brugger *et al.* [52,53] affirment alors que des microgels dépourvus de groupement acides, et donc non chargés, ne permettent pas d'obtenir des émulsions stables. Contrairement à Ngai *et al.* [61,62] aucun transfert des microgels adsorbés ni vers l'huile ni vers l'eau n'est observé lors de la déstabilisation des émulsions. Au contraire, les microgels semblent rester à l'interface macroscopique séparant les phases huile et eau lorsque la démixtion est achevée. Les mesures de tension interfaciale dynamique effectuées sur une interface eau/heptane modèle indiquent que les microgels conservent une activité interfaciale quel que soit le pH considéré et, de manière plus surprenante, que cette activité interfaciale augmente à pH acide alors que les émulsions semblent être plus instables (Figure 3.7). D'après les auteurs, la destruction des émulsions ne serait donc pas due à une désorption des microgels mais plutôt à une modification des propriétés mécaniques de l'interface. Une étude en rhéologie interfaciale met en évidence une baisse du module élastique quand le pH diminue ou la température augmente. Les interfaces semblent donc être plus élastiques à basse température et pH élevé : il existe donc, d'après ces auteurs, une corrélation entre les propriétés élastiques des interfaces et la stabilité des émulsions.

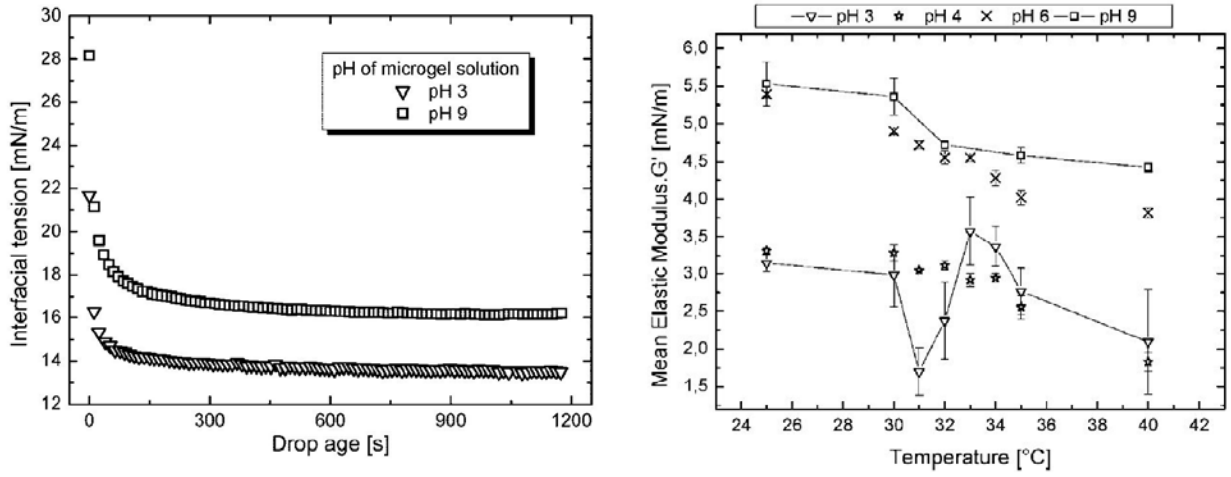


Figure 3.7. *Evolutions des tensions interfaciales dynamiques et des modules élastiques d'interfaces heptane/eau en présence de microgels poly(NIPAM/MAA) en fonction du pH et de la température*[*]*. D'après Brugger et al.*[53]

[*] La température à laquelle les mesures de tensions interfaciales ont été réalisées n'est pas indiquée par les auteurs mais est certainement égale à 25°C si l'on se réfère à leurs travaux précédents.

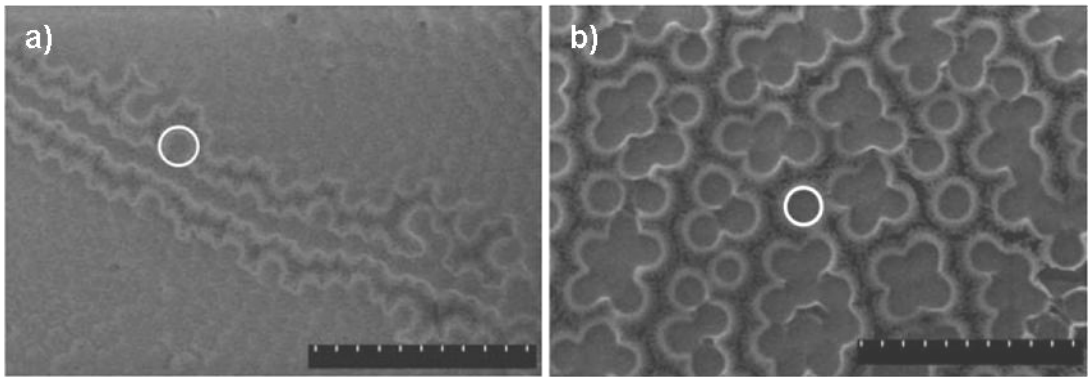


Figure 3.8. *Clichés de cryo-MEB d'une interface heptane/eau couverte de microgels poly(NIPAM/MAA) : a) à pH 3, b) à pH 9. Barre d'échelle = 5 µm. Adaptée de Brugger et al.*[51]

La visualisation directes des interfaces des gouttes par cryo-MEB (Figure 3.8) permet de constater un arrangement surprenant des microgels : à pH 3, ils forment des cristaux colloïdaux qui couvrent de manière presque complète les interfaces alors qu'à pH 9, ils s'organisent en petits agrégats espacés par des zones d'interface non couverte.[51] Paradoxalement, cette dernière organisation procure aux interfaces une plus grande élasticité et les émulsions correspondantes sont plus stables.

A l'inverse des observations de Brugger *et al*. [52,53], Tsuji et Kawaguchi [63] rapportent la stabilisation d'émulsions par des microgels neutres de poly(NIPAM) organisés en couche denses aux interfaces. Les émulsions sont légèrement sensibles à la température, seule une déstabilisation partielle étant observée. Selon les auteurs, la déstabilisation serait provoquée par une diminution de la couverture de l'interface due à la contraction des microgels ainsi qu'à leur désorption partielle.

Enfin dans d'un travail paru lors de la rédaction de ce mémoire, Monteux *et al*. [60] ont réalisé une étude sur des microgels purifiés de poly(NIPAM) synthétisés en présence de diméthylaminoethylméthacrylate (DMAEMA). Pour la première fois, des mesures de tensions interfaciales eau/huile effectuées en fonction de la température montrent que les microgels conservent une activité interfaciale sur toute la plage de température étudiée (de 20°C à 40°C) confirmant des études antérieures à l'interface eau/air[64]. La tension interfaciale présente un minimum à une température T_{min} proche de la VPTT des microgels (Figure 3.9.a). Sans pouvoir en apporter la preuve ni observer les interfaces, les auteurs attribuent la diminution de la tension interfaciale, pour $T<T_{min}$, à la formation d'une couche adsorbée plus compacte à cause de la diminution progressive du volume des microgels. L'augmentation de la tension

interfaciale au-delà de T_{min} est attribuée à un arrangement de plus en plus hétérogène des particules aux interfaces. Les microgels dans ce dernier régime de température s'adsorberaient sous forme d'agrégats ou de précipités. Cette hypothèse est confortée par la formation spontanée d'un précipité à l'interface entre de l'eau et de l'huile au repos lorsque la température devient supérieure à la VPTT des microgels (Figure 3.9.b). A partir de ces observations, les auteurs proposent un mécanisme de déstabilisation des émulsions. L'activité interfaciale des microgels étant conservée même à chaud, l'hypothèse d'une désorption spontanée des particules est improbable. La coalescence serait provoquée par l'apparition de zones non recouvertes séparant des amas désordonnés de particules. Par ailleurs, toujours selon ces auteurs, la rupture des films aqueux pourrait être due à un effet anti-mousse des amas de microgels devenus hydrophobes dans ces conditions de température.

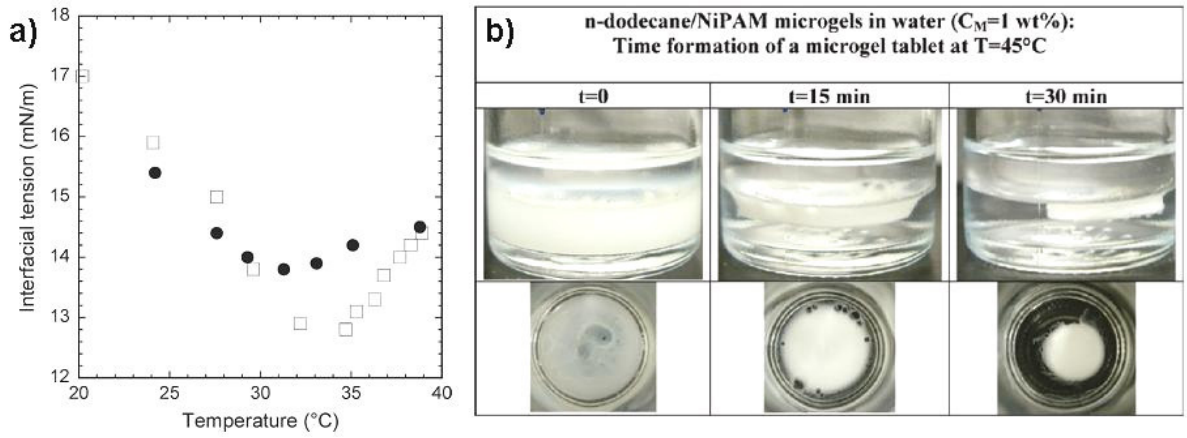


Figure 3.9. *a) Evolution de la tension interfaciale d'une interface n-dodécane/eau en présence de microgels de poly(NIPAM) en fonction de la température (●) chaque mesure est effectuée sur une nouvelle goutte, (□) toutes les mesures sont effectuées sur la même goutte b) Formation spontanée d'un agrégat macroscopique de microgels à l'interface eau/huile à chaud. D'après Monteux et al.*[60]

Pour conclure, cette revue de littérature récente montre à quel point les observations réalisées sur les émulsions stabilisées par des microgels mènent à des interprétations différentes, voire contradictoires. Dans ce contexte, l'importance de l'état de charge des microgels[53,60,63], l'évolution de leur activité interfaciale en fonction de la température[51,53,60,61,63], leur organisation à l'interface[51,62,63] et les causes de la déstabilisation des émulsions (désorption des particules[62,63], diminution de la couverture des interfaces[60,63], agrégation des microgels[53,60], effet anti-mousse[60], diminution de l'élasticité interfaciale[51,53]) ne sont pas clairement établies. La grande variété des systèmes étudiés et le manque

d'observations directes et systématiques des interfaces expliquent en partie les difficultés rencontrées pour élucider les mécanismes impliqués dans les phénomènes observés (stabilisation et déstabilisation).

La stratégie de l'étude présentée ici est donc d'avoir recours à des particules modèles et d'essayer, par une étude systématique, de déterminer les paramètres responsables de la stabilisation des émulsions et de leur état d'agrégation. Dans un premier temps, afin de s'affranchir de tout phénomène d'ordre électrostatique, les microgels utilisés seront neutres (les seules charges présentes étant celles portées par l'amorceur en quantité négligeable) et de composition chimique simple, ne faisant intervenir qu'un monomère majoritaire (le NIPAM) et un réticulant en faible quantité (le BIS). Des émulsions stabilisées par des microgels plus complexes de poly(NIPAM/AA), seront aussi étudiées à titre comparatif.

3. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MICROGELS

3.1. Synthèse des microgels

Les microgels sont synthétisés par polymérisation radicalaire par précipitation en milieu aqueux. Cette voie de synthèse est classiquement utilisée pour l'élaboration de microgels thermosensibles et en particulier les microgels de poly(NIPAM).[3] Le N-isopropylacrylamide (NIPAM) est recristallisé dans l'hexane puis séché sous vide avant utilisation. La polymérisation se déroule dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'un barreau aimanté, d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre et d'un bulleur d'argon. La concentration totale en monomère est maintenue constante pour les différentes synthèses et égale à 62 mM mais le rapport entre le monomère majoritaire (NIPAM) et le réticulant (N,N'-méthylènebisacrylamide ou BIS) peut être varié en fonction des taux de réticulation désirés. Le schéma réactionnel est précisé sur la Figure 3.10. Le NIPAM et le BIS sont préalablement dissous dans 98 mL d'eau. A des fins de visualisation, des lots de microgels fluorescents ont également été synthétisés. Dans ce cas, un comonomère contenant un dérivé de fluorescéine (acryloylfluorescéine) est ajouté à 0,1% m/m par rapport aux autres monomères. La solution est ensuite filtrée à travers une membrane poreuse à 0,2 µm pour éliminer les éventuelles impuretés. La solution est ensuite chauffée dans le ballon à 70°C sous bullage d'argon

pendant une heure avant l'amorçage de la polymérisation qui est réalisé par l'ajout de 2 mL de solution aqueuse contenant du persulfate de potassium (KPS) à 0,125 M. La polymérisation se poursuit sous agitation et bullage d'argon pendant 6 heures. Le succès de l'amorçage est révélé par l'augmentation de la turbidité de la solution. Ce protocole de synthèse permet d'obtenir des microgels, plus au moins réticulés, avec un diamètre hydrodynamique à 25°C centré autour de 700 nm environ, désignés comme « microgels de grande taille » dans la suite de ce chapitre.

L'ajout de tensioactifs dans le milieu réactionnel permet de diminuer la taille des microgels synthétisés.[14,15] Ainsi, du dodécylsulfate de sodium (SDS) est ajouté à la solution aqueuse à la concentration de 1 mM. Ce protocole de synthèse permet d'obtenir des microgels de diamètre hydrodynamique à 25°C proche de 250 nm, ci-après désignés comme « microgels de petite taille ».

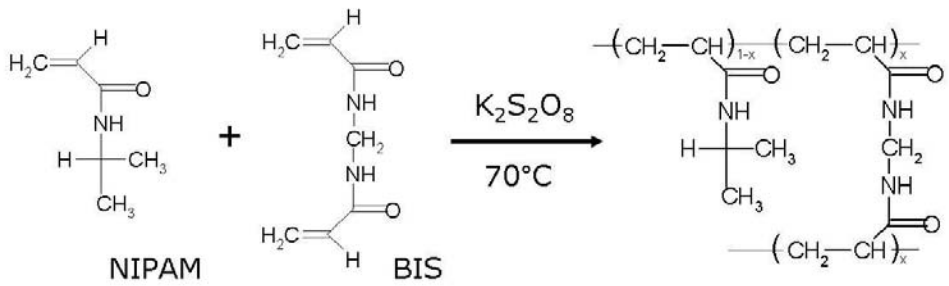


Figure 3.10. *Réaction de polymérisation intervenant dans la synthèse des microgels.*

3.2. Purification

Afin d'éliminer d'éventuels résidus de synthèse, les microgels sont purifiés par dialyse ou par des cycles de centrifugation (21 000g pendant une heure pour les microgels de grande taille, 160 000g pendant une heure pour les microgels de petite taille, g désignant l'accélération de la pesanteur) et redispersion dans de l'eau pure. Après chaque cycle, le surnageant est récupéré et sa tension de surface est mesurée par la technique de la goutte pendante. La purification est répétée jusqu'à obtenir une tension de surface du surnageant proche de celle de l'eau pure (72 mN/m). La Figure 3.11 montre qu'au moins cinq cycles sont nécessaires afin d'éliminer de la phase aqueuse les résidus de synthèse ayant des propriétés tensioactives. Cette étape de purification des microgels est absolument nécessaire avant d'envisager une étude des propriétés des microgels aux interfaces car les premiers surnageants

permettent à eux seuls de stabiliser des émulsions d'hexadécane/eau stables plusieurs mois (Figure 3.11).

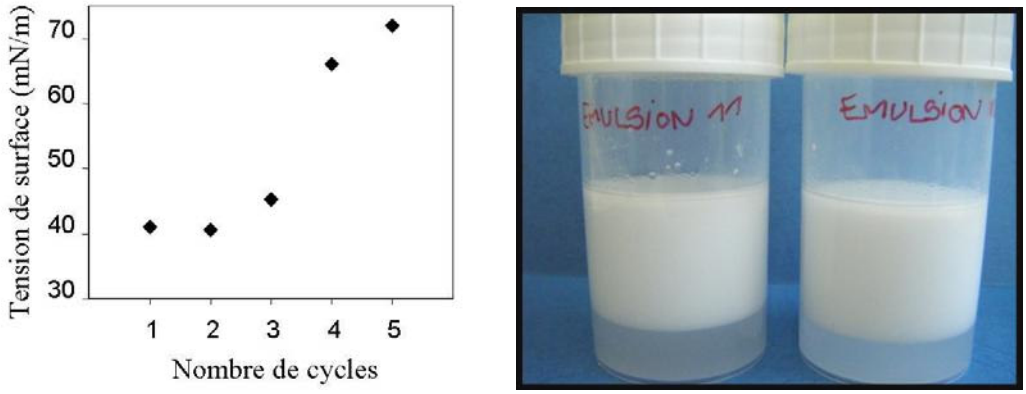


Figure 3.11. *a) Evolution de la tension de surface des surnageants en fonction du nombre de cycles de lavages, b) Emulsions d'hexadécane/eau stabilisées par les premiers surnageants.*

3.3. Mesure de la distribution en taille des microgels

Les distributions en tailles et polydispersités des microgels sont déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) à l'aide d'un Zetasizer Nano S90 (Malvern Instruments). Les diamètres hydrodynamiques sont déterminés à partir des coefficients de diffusion en utilisant l'équation de Stokes-Einstein (voir chapitre I paragraphe 7.3.). Les diamètres considérés pour chaque lot de microgels sont une moyenne de 5 mesures différentes. Cette technique permet aussi de suivre l'évolution du diamètre hydrodynamique des microgels en fonction de la température comme on peut le voir sur la Figure 3.12 pour des microgels de grande taille réticulés avec 2,5% mol. de BIS. Avant chaque mesure, l'échantillon est laissé à équilibrer pendant 10 minutes à la température considérée. Ainsi qu'il est rapporté dans la littérature, on observe un domaine de transition étroit entre un état expansé par le solvant et un état contracté des microgels de part et d'autre de la température de transition (VPTT = 33°C).

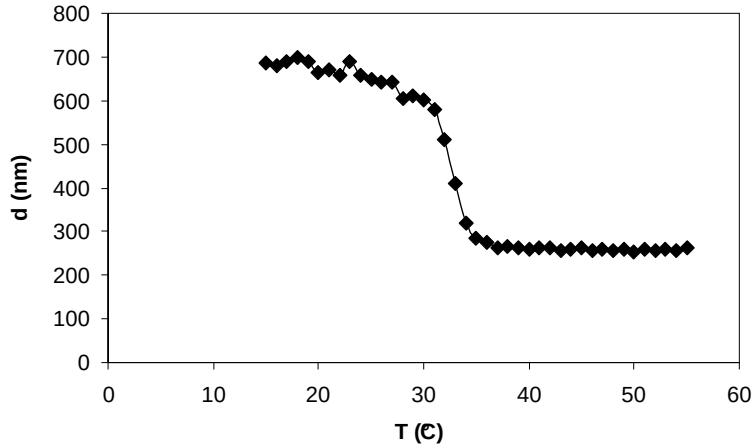


Figure 3.12. *Evolution du diamètre hydrodynamique déterminée par DLS de gros microgels réticulés à 2,5% en BIS en fonction de la température.*

En parallèle, la morphologie des microgels a été observée par microscopie électronique à transmission (MET). Une goutte de suspension diluée en microgels est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Une étape de marquage utilisant de l'acétate d'uranyle est ensuite réalisée afin d'augmenter le contraste électronique des objets. Ce mode d'observation permet de confirmer la monodispersité des microgels (Figure 3.13). De plus, nous constatons que la périphérie des microgels secs n'est pas lisse et régulière mais présente de nombreuses digitations démontrant leur caractère déformable.

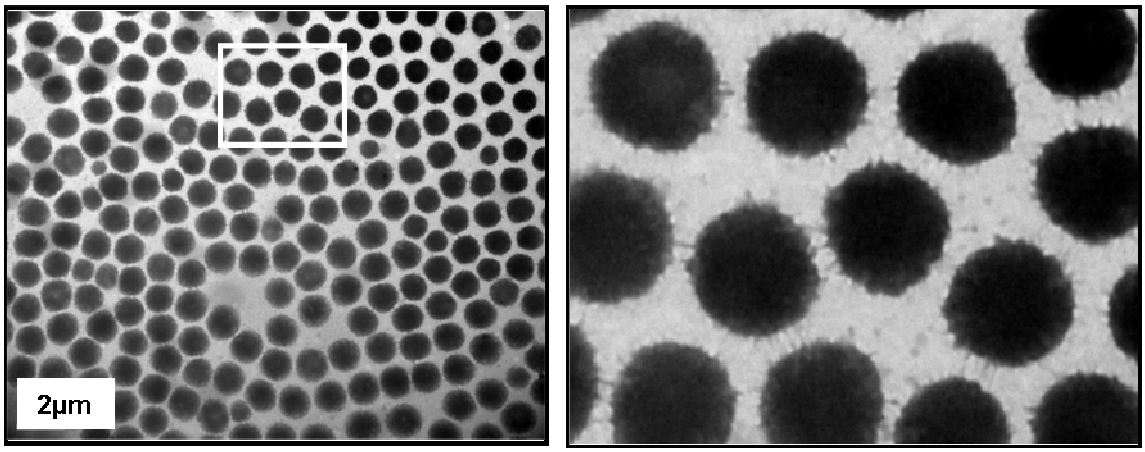


Figure 3.13. *Clichés de microscopie électronique à transmission de microgels réticulés à 2,5% : a) vue d'ensemble, b) à plus fort grossissement ; les microgels, en séchant, se sont rétractés et des digitations sont visibles en périphérie.*

3.4. Estimation de la concentration en microgels de la dispersion

La quantité de polymère (m_{pol}) présente dans la dispersion après l'étape de purification est estimée par extrait sec. Conformément aux travaux de Lele *et al.*[65], nous considérons que les microgels en dispersion à une température de 50°C sont composés à 71 % massiques de polymère et à 29 % d'eau liée (soit 0,4 g d'eau pour 1g de polymère). Connaissant le volume hydrodynamique des particules à 50°C, il est alors possible d'estimer le nombre de particules en dispersion :

$$n = \frac{6m_{pol}}{\pi(d_{50°C})^3}\left(\frac{1}{\rho_{pol}} + \frac{0,29}{0,71\rho_{eau}}\right) \qquad (\text{Eq. 3.1})$$

où $\rho_{polymer}$=1,269 g/cm^3 et ρ_{eau}=1g/cm^3, sont respectivement la densité du polymère et celle de l'eau.

4. EMULSIONS DIRECTES ET MICROGELS DE GRANDE TAILLE

La principale différence entre les microgels et les particules solides utilisées couramment dans la formulation d'émulsions de Pickering est leur caractère déformable dû à leur faible taux de réticulation. Dans cette première partie expérimentale, nous nous intéressons donc à l'influence de la déformabilité des microgels sur leur capacité à stabiliser des émulsions. Pour cela, plusieurs lots de microgels ont été synthétisés à différent taux de réticulation (de 1,5 à 10% mol.). Les caractéristiques de différents lots de microgels synthétisés sont reportées dans le Tableau 3.1 ainsi que sur la Figure 3.14. Les diamètres hydrodynamiques à 25°C des microgels issus des différentes synthèses sont comparables, centrés autour de 700 nm. La mesure du diamètre hydrodynamique en fonction de la température montre que la sensibilité des microgels à la température est conservée quel que soit leur taux de réticulation. Cependant, les intervalles de transition, entre l'état hydraté et l'état collapsé, s'élargissent et le taux de gonflement des microgels diminue avec l'augmentation de la réticulation.

Tableau 3.1. *Exemple de microgels synthétisés et de leurs caractéristiques.*

Microgels	Taux de réticulation (% mol.)	Diamètre hydrodynamique en nm (et PDI correspondant)	
		T=25°C	T = 50°C > VPTT
1	1,5%	770 (0,046)	293 (0,014)
2	2,5%	660 (0,073)	260 (0,043)
3	3,5%	650 (0,045)	276 (0,056)
4	5%	650 (0,056)	274 (0,156)
5	10%	725 (0,056)	324 (0,027)

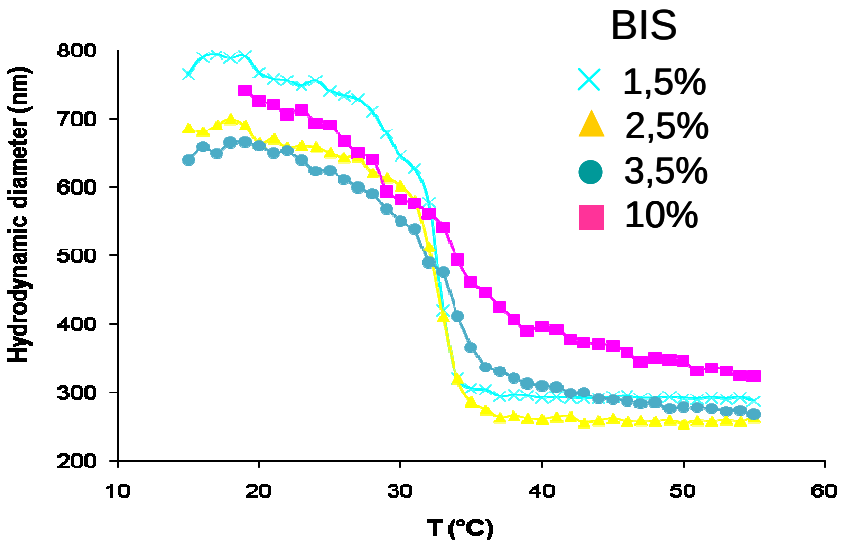


Figure 3.14. *Influence du taux de réticulation sur l'évolution du diamètre hydrodynamique des microgels en fonction de la température.*

4.1. Adsorption des microgels à l'interface

Pour vérifier la capacité des microgels purifiés à stabiliser des émulsions, des essais d'émulsification ont été réalisés à partir d'une phase aqueuse de microgels à 0,1% en masse à laquelle on ajoute un volume équivalent d'hexadécane. Les deux phases ont été émulsionnées à l'aide d'un Ultra-Turrax T25 équipé d'un axe rotor stator S25 KV-25F opérant à vitesse constante (9500 rpm) pendant 30 secondes. Dans tous les cas, des émulsions directes sont obtenues (Figure 3.15). Compte-tenu de la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée, une crème concentrée se forme rapidement. Ce crémage est également dû à l'état fortement floculé des émulsions. L'origine de la floculation et l'influence du taux de

réticulation sur celle-ci seront discutées plus loin dans ce chapitre. Les émulsions stabilisées par les microgels les plus réticulés (5 et 10%) sont stables au repos mais démixent rapidement sous légère agitation. A l'inverse, les émulsions stabilisées par les microgels les moins réticulés (1,5%, 2,5% et 3,5%) sont stables pendant plus de 6 mois au repos, résistent à la centrifugation (plus de 6000g pendant une heure) et peuvent être concentrées jusqu'à 90% en fraction volumique sans coalescer.

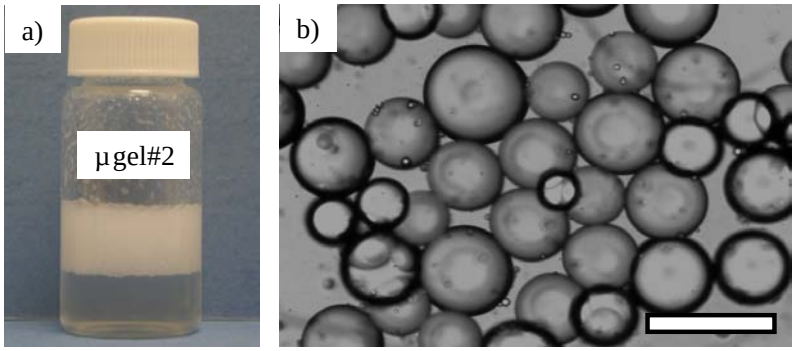


Figure 3.15. *Exemple d'une émulsion d'hexadécane/eau stabilisée par des microgels réticulés à 2,5% : a) photo macroscopique, b) cliché de microscopie optique, barre d'échelle = 200 µm.*

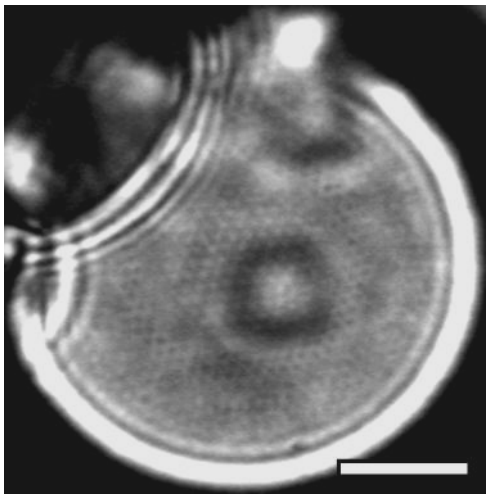


Figure 3.16. *Emulsion d'hexadécane/eau stabilisée par des microgels réticulés à 2,5% observée en microscopie optique. Barre d'échelle = 5µm. Malgré faible contraste on distingue les microgels à la surface des gouttes.*

L'obtention d'émulsions stables est la preuve que les microgels s'adsorbent aux interfaces. La visualisation directe des interfaces en microscopie optique est très difficile en raison du faible contraste optique des microgels gonflés par la phase aqueuse à température ambiante. Un exemple d'observation de l'interface des gouttes est donné sur la Figure 3.16 où l'on devine un arrangement hexagonal des microgels avec un taux de couverture important.

Afin de mieux distinguer l'organisation des particules, une émulsion a été stabilisée par des microgels fluorescents et observée en microscopie confocale à fluorescence (Figure 3.17). A faible grossissement, l'interface des gouttes apparaît fluorescente alors que la phase aqueuse continue est dépourvue de fluorescence montrant l'adsorption efficace et quasi-totale

des microgels à l'interface eau-hexadécane. A plus fort grossissement, les microgels apparaissent effectivement organisés de manière hexagonale. Ils couvrent de manière homogène l'interface des gouttes mais ne semblent pas être au contact les uns des autres. *A priori*, trois phénomènes pourraient être à l'origine de cette observation. Les microgels pourraient ne pas être au contact. La répartition du monomère fluorescent pourrait être inhomogène au sein des microgels (en fonction de la réactivité relative du monomère par rapport à celles du NIPAM et du BIS, le monomère fluorescent pourrait par exemple être plus concentré au cœur qu'en périphérie des particules) de sorte que seule la partie riche en fluorochrome serait visible. Enfin, les microgels pourraient être déformés à l'interface et la microscopie confocale ne permettrait de visualiser que les zones des microgels les plus épaisses et donc les plus riches en fluorochromes.

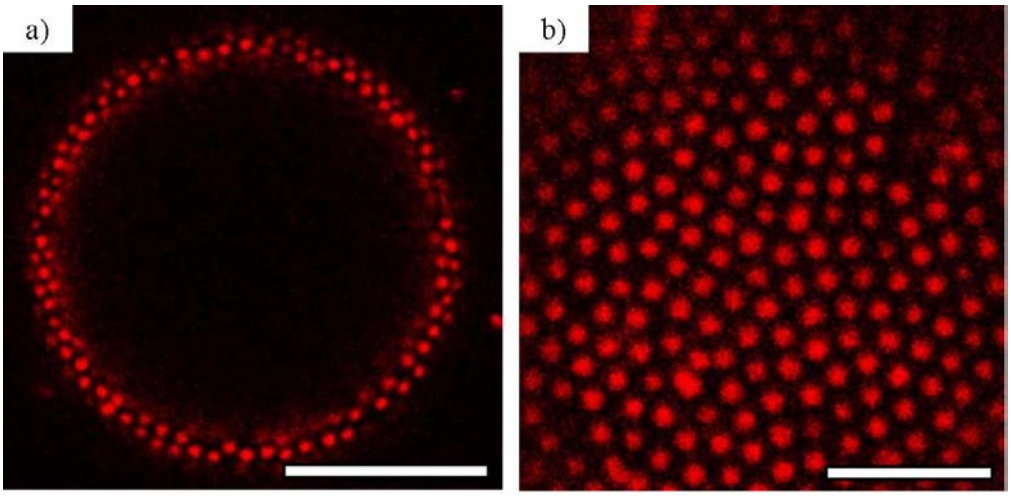


Figure 3.17. *Images de microscopie confocale d'une goutte d'hexadécane/eau stabilisée par des microgels fluorescents (2,5% BIS) : a) section équatoriale de la goutte, b) organisation des microgels à un pôle de la goutte. Barres d'échelle = 10µm (a) et 5 µm (b).*

L'adsorption des microgels à l'interface eau-huile est un phénomène général car des émulsions directes (eau-dans-huile) à base d'huile variées (dodécane, octane, heptane, toluène, huiles de silicone, octanone, bromocyclohexane…) ont pu être formulées et sont stables pendant plusieurs mois. Le recours à des microgels riches en groupements acides n'est donc pas nécessaire à la stabilisation des émulsions contrairement aux conclusions de Brugger *et al.* [52,53] et en accord avec Tsuji *et al.*[63]

4.2. Organisation des microgels à l'interface

4.2.1. Coalescence Limitée

L'une des caractéristiques principales des émulsions de Pickering est la forte énergie d'ancrage des particules aux interfaces à l'origine du phénomène de coalescence limitée. A faible concentration des particules, il est possible de relier directement la taille moyenne des gouttes, D, à la quantité de particules, m_p (ou de façon équivalente, le nombre de particules), et leur taux de couverture à l'interface (cf. Chapitre 1, paragraphe 5c). Rappelons que les deux principales signatures de ce phénomène sont : une évolution linéaire de 1/D en fonction de m_p et la distribution des tailles étroite.

A ce jour, la coalescence limitée a été observée uniquement dans le cas d'émulsions stabilisées par des particules solides. Afin de prouver la généralité du phénomène une étude systématique a été réalisée avec les différents lots de microgels. Des émulsions ont ainsi été formulées avec des quantités variables de microgels en phase aqueuse et une quantité fixée d'hexadécane (30% vol.). L'émulsification est effectuée à l'aide d'un Ultra-Turrax T25 à 9500 rpm. La détermination des tailles des gouttes est réalisée pour chaque échantillon par microscopie optique. Les données expérimentales sont reportées sur la Figure 3.18 comme l'évolution de l'inverse du diamètre moyen des gouttes (1/D) en fonction du nombre total de particules normalisé par le volume de phase dispersée (n/V).

La granulométrie des émulsions stabilisées par les microgels réticulées à 5% et 10 % n'a pas pu être mesurée car, quelle que soit leur concentration, les émulsions sont très floculées, généralement polydisperses et fragiles (Figure 3.18). Pour les microgels les moins réticulés (1,5%, 2,5% et 3,5% BIS), l'inverse du diamètre des gouttes est directement proportionnel à la quantité de microgels initialement introduits dans le système (Figure 3.20 et 3.21). La linéarité n'est observée qu'aux faibles concentrations initiales en particules. Sur la Figure 3.18, seul le domaine linéaire a été représenté, sachant qu'au-delà de celui-ci, les émulsions deviennent polydisperses et que des microgels en excès sont observés dans la phase aqueuse (Figure 3.19). On peut remarquer que, pour une même voie de formulation, l'étendue du domaine de coalescence limitée diminue avec l'augmentation du taux de réticulation. Aux forts taux de réticulation (5% et 10%), ce domaine linéaire n'est même plus observable.

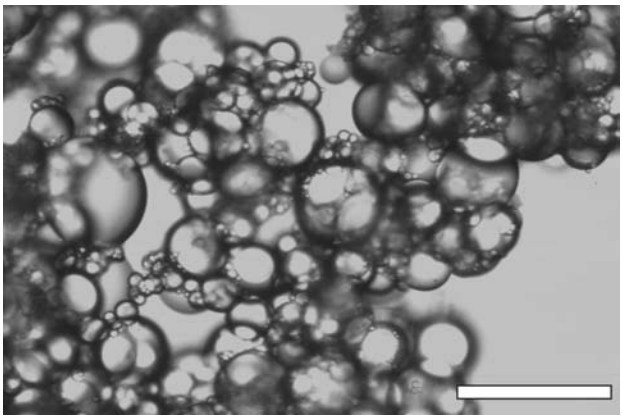


Figure 3.18. *Exemple d'une émulsion polydisperse fortement floculée d'hexadécane stabilisée par des microgels à 5% en BIS. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

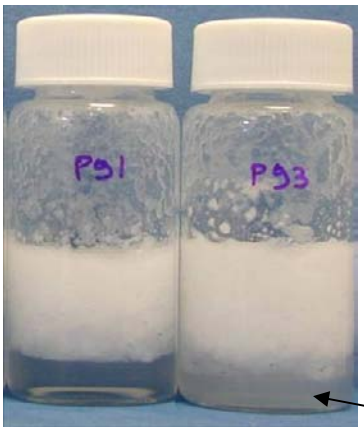


Figure 3.19. *Exemple d'émulsions dans le domaine de coalescence limitée (à gauche : émulsion monodisperse) et en dehors (à droite : émulsion polydisperse, l'excès de microgels dans la sous-phase aqueuse est visible)*

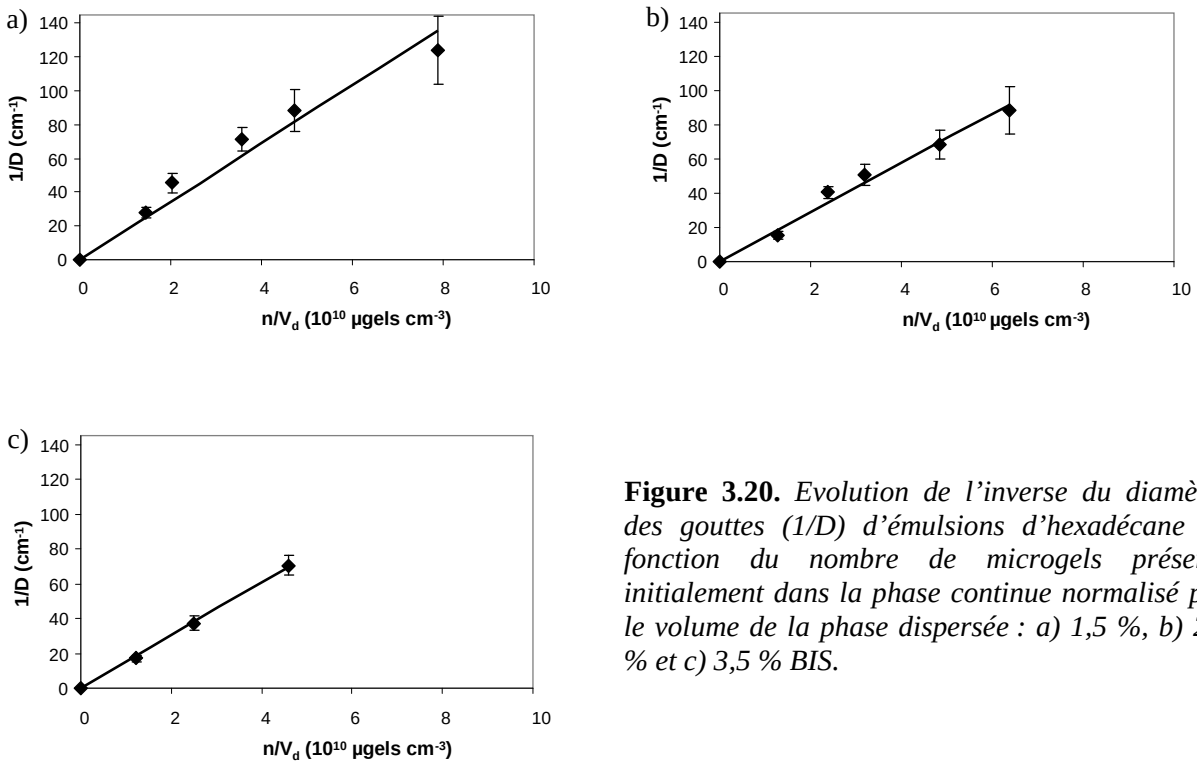


Figure 3.20. *Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions d'hexadécane en fonction du nombre de microgels présents initialement dans la phase continue normalisé par le volume de la phase dispersée : a) 1,5 %, b) 2,5 % et c) 3,5 % BIS.*

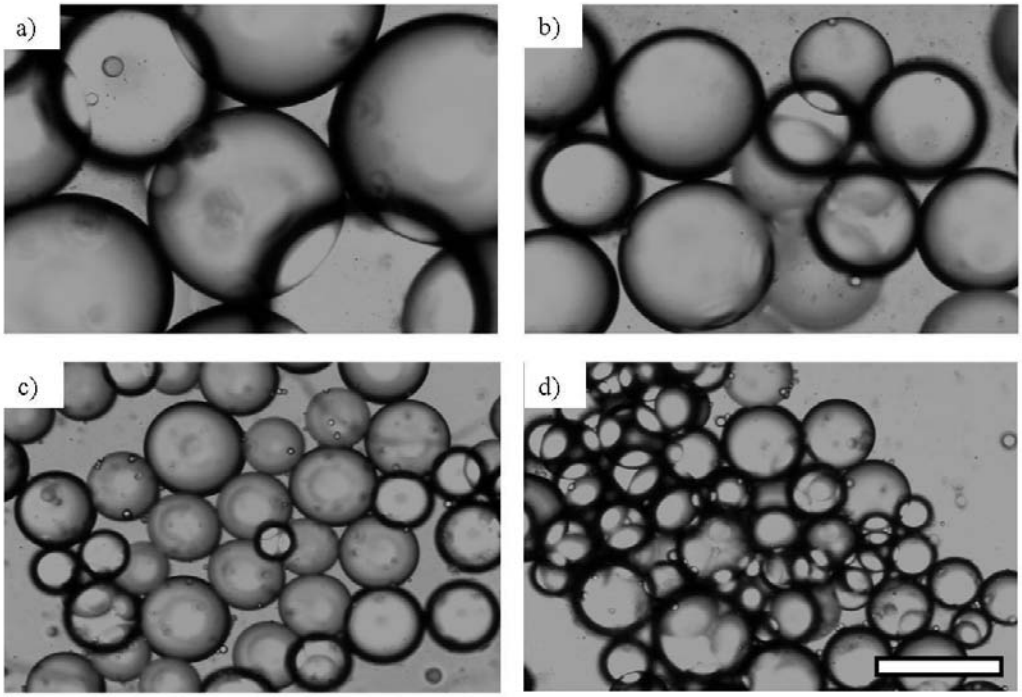


Figure 3.21. *Emulsions d'hexadécane/eau stabilisées par différentes quantités de microgels (1,5% BIS) : a) 1,46, b) 2,04, c) 3,55 et d) 4,73.10^{10}µgels.cm^{-3}. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

Comme indiqué précédemment, aucun excès de microgels dans la phase continue n'a été observé dans le domaine linéaire. Dans cette limite, nous pouvons donc considérer que l'ensemble des microgels est adsorbé aux interfaces. Il est alors possible d'estimer le taux de couverture C défini comme le rapport entre la quantité d'interface effectivement couverte par les microgels (S_{eq}) et la quantité totale d'interface déployée par les gouttes d'émulsion (S_{int}) : $C=S_{eq}/S_{int}$.

avec $S_{int}=6V_d/D$ où D est le diamètre surfacique moyen (Sauter) des gouttes et V_d est le volume de phase dispersée. La quantité d'interface couverte est estimée en considérant les microgels comme des particules sphériques et en prenant en compte leur surface équatoriale, $S_{eq}=n\pi(d_{25°C}/2)^2$ où $d_{25°C}$ est le diamètre hydrodynamique des microgels en dispersion à 25°C. Ainsi, on obtient :

$$\frac{1}{D}=\frac{n\pi d_{25°C}^2}{24CV_d}=\frac{S_{eq}}{6CV_d} \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

Les particules peuvent s'adsorber à l'interface sous la forme d'une monocouche hexagonale compacte (C~90%) ou en multicouches (C>90%) [66,67]. Dans d'autres cas, la

couverture de l'interface peut être extrêmement faible (bien inférieure à 90%, voir chapitre 1 paragraphe 3c)[68,69]. Lorsque l'on considère l'évolution de 1/D non plus en fonction du nombre de microgels mais en fonction de leur surface équatoriale, on constate que tous les points expérimentaux se superposent quel que soit le type de microgel : cette loi de proportionnalité unique (Figure 3.22) indique que le taux de couverture C est indépendant du taux de réticulation. A partir de ces points expérimentaux, C est estimé à 40%, une valeur bien inférieure à la valeur de 90% attendue dans le cas d'une organisation en monocouche hexagonale compacte de sphères monodisperses.

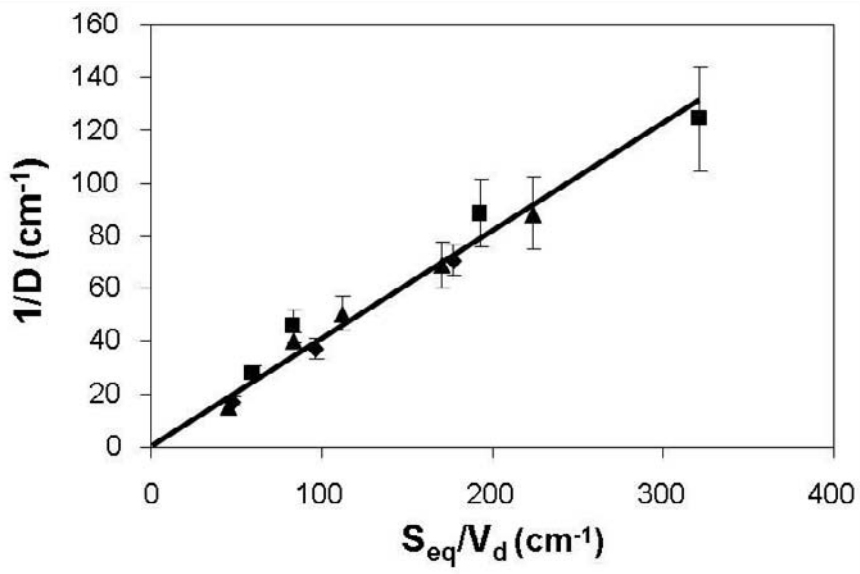


Figure 3.22. *Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions d'hexadécane/eau en fonction de la surface équatoriale totale des microgels (S_{eq}) normalisée par le volume de phase disperse (V_d) pour trois taux de réticulation : (■)=1,5%, (▲)= 2,5% et (♦) = 3,5% BIS.*

A partir de ces observations, nous pouvons formuler plusieurs hypothèses quant à l'organisation des microgels aux interfaces : soit l'interface est effectivement peu couverte et les microgels sont organisés de manière non compacte (en cristal colloïdal peu dense comme semblent l'indiquer, *a priori*, les observations en microscopie confocale, Figure 3.17), soit les microgels adsorbés se déforment et couvrent une quantité plus importante d'interface que celle estimée à partir de leur diamètre hydrodynamique en dispersion mesuré à 25°C.

4.2.2. Morphologie des microgels à l'interface eau/huile

Afin de déterminer l'organisation réelle des microgels, une visualisation directe de l'interface est nécessaire. Pour cela, la technique de microscopie électronique à balayage haute résolution à froid (cryo-MEB) a été utilisée. Le principe de cette technique d'observation, détaillée au chapitre 1, repose tout d'abord sur la congélation rapide de l'échantillon, ce qui permet de figer sa structure, puis sur sa fracture avant observation. Lors de cette étude, le dodécane a été préféré (comme phase dispersée) à l'hexadécane à cause de son point de fusion plus bas (-9,6°C) qui évite tout phénomène de cristallisation de l'huile lors de l'étape de congélation et permet de solidifier des gouttes amorphes présentant des interfaces lisses. Le changement d'huile n'a aucune influence sur les propriétés macroscopiques et microscopiques des émulsions : le taux de couverture de l'interface par les microgels, déterminé par coalescence limitée, est identique dans les deux cas (Figure 3.23).

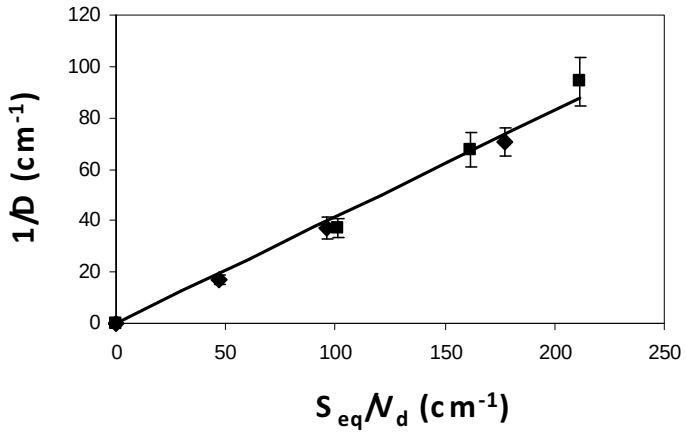


Figure 3.23. *Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) en fonction de la surface équatoriale totale des microgels (S_{eq}) normalisée par le volume de phase dispersée (V_d). Comparaison entre des émulsions directes de dodécane (■) et d'hexadécane (♦) stabilisées par des microgels réticulés à 3,5% mol. en BIS. Le changement d'huile n'affecte ni la taille des gouttes d'émulsion (les deux types suivent la même loi de proportionnalité) ni leur aspect macroscopique.*

Lors de la fracture de l'échantillon, l'huile solidifiée composant les gouttes est arrachée, permettant ainsi une visualisation directe de l'interface (Figure 3.24).

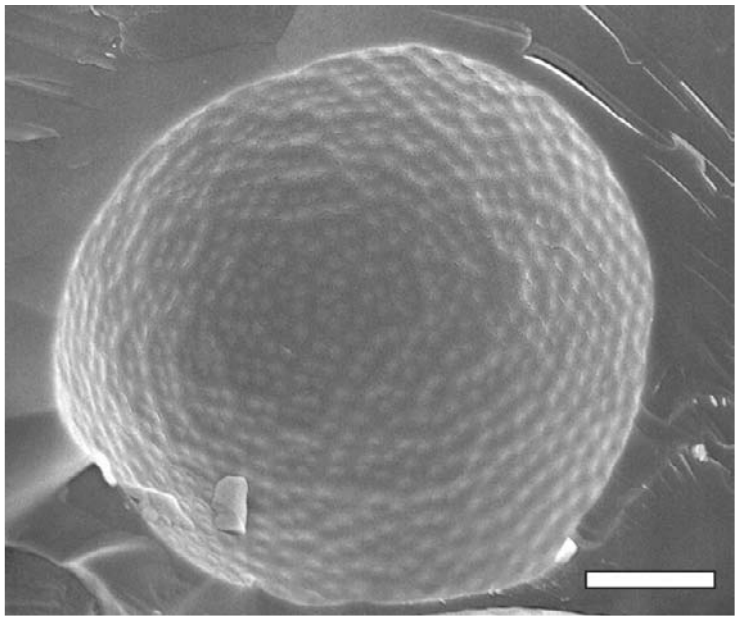


Figure 3.24. *Exemple d'une goutte de dodécane observée en cryo-MEB. L'huile a été enlevée lors de la fracture permettant une visualisation des microgels (2,5% mol. en BIS) restés à l'interface. Barre d'échelle = 5µm.*

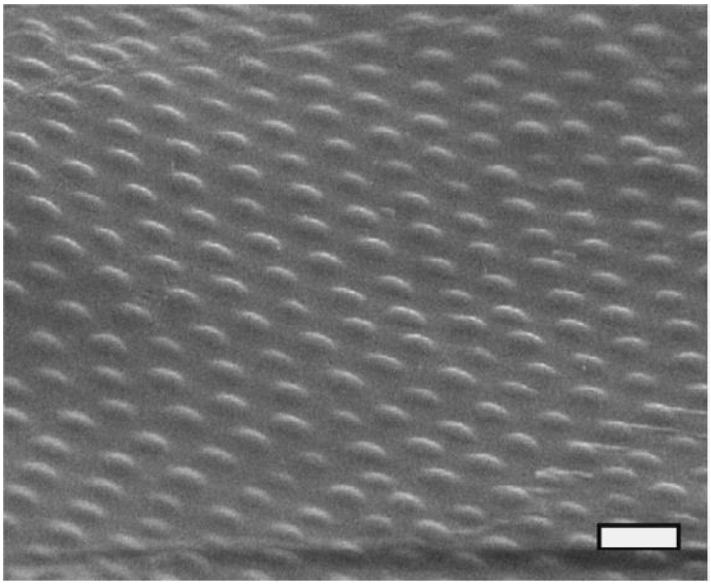


Figure 3.25. *Exemple d'une interface visualisée en cryo-MEB. Emulsion de dodécane/eau stabilisée par des microgels à 5% mol. en BIS. Une fine pellicule d'huile est restée à l'interface : seule la partie émergente des microgels, formant une calotte, est alors visible. Les microgels apparaissent organisés en un réseau hexagonal extrêmement régulier. Barre d'échelle = 1µm.*

La couverture de l'interface paraît homogène et les microgels sont organisés en réseau hexagonal régulier (Figure 3.25) en accord avec les observations précédentes en microscopie confocale. Cependant, les microgels apparaissent déformés, aplatis en forme de lentille. Comme *a priori* la déformabilité d'un microgel dépend du taux de réticulation, une étude systématique a été réalisée sur des émulsions de dodécane stabilisées par des microgels à taux

de réticulation variables : de 1,5% à 3,5 % en BIS (Figure 3.26). Comme attendu, la déformation des microgels semble d'autant plus prononcée que le taux de réticulation diminue (que leur déformabilité augmente). Les clichés montrent que les microgels forment des protubérances dans l'huile. A première vue, les particules ne semblent pas être en contact. Néanmoins, des connexions entre microgels sont parfois distinguables (Figure 3.26.b).

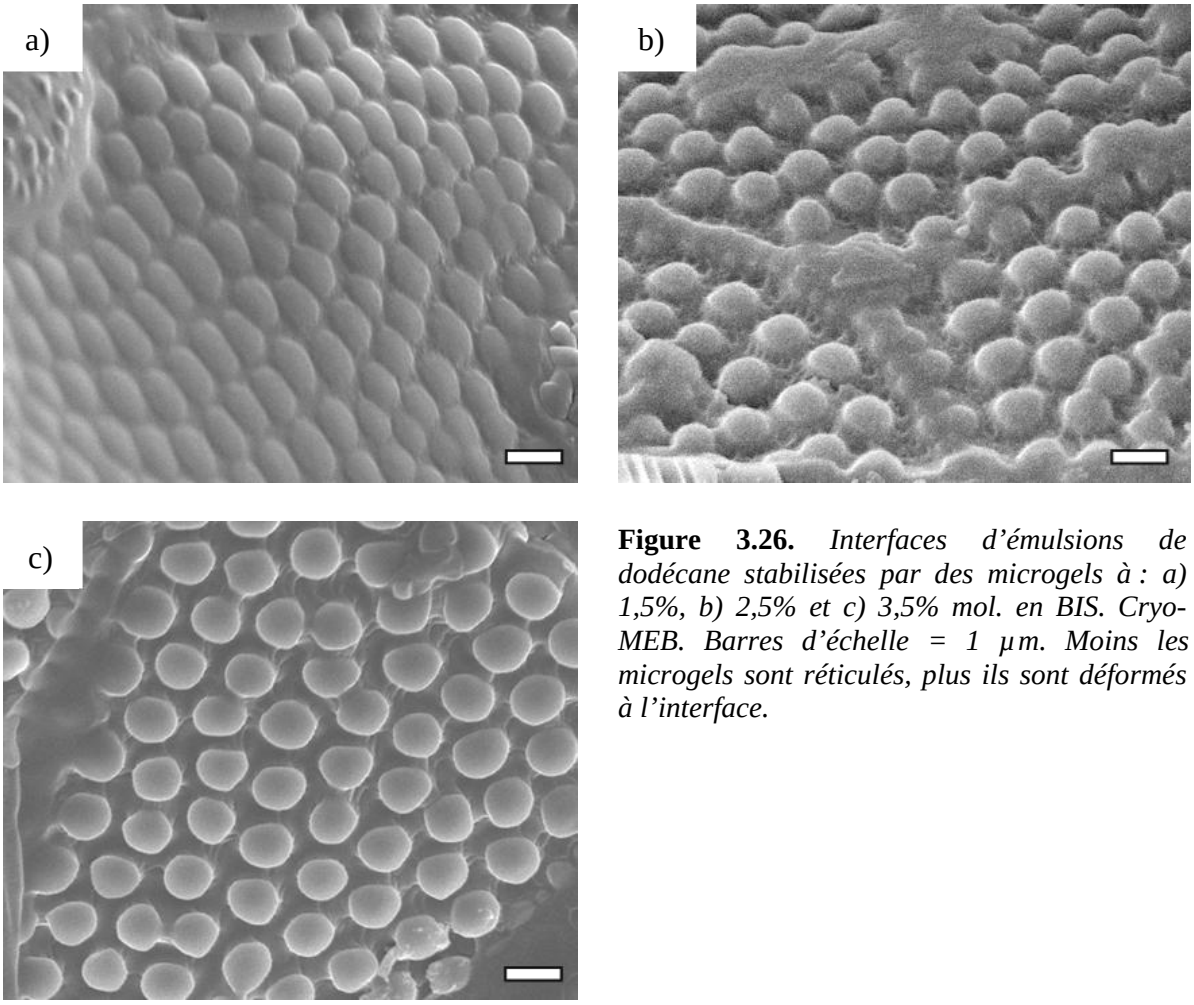


Figure 3.26. *Interfaces d'émulsions de dodécane stabilisées par des microgels à : a) 1,5%, b) 2,5% et c) 3,5% mol. en BIS. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 1 µm. Moins les microgels sont réticulés, plus ils sont déformés à l'interface.*

Ce type d'interconnexion a déjà été observé dans la littérature par Brugger *et al.*[51] pour des microgels de poly(NIPAM/MAA) stabilisant des émulsions directes d'heptane/eau. De plus, les microgels en dispersion présentent une structure de type cœur-écorce due à une répartition inhomogène du réticulant lors de la polymérisation discontinue (en batch) en raison de la réactivité supérieure du N,N'-methylenebisacrylamide (BIS) à celle du NIPAM.[14] En conséquence, dans les microgels le taux de réticulation du cœur est supérieur à celui de l'écorce.[26-32] D'après ces premières observations effectuées en cryo-MEB, il est envisageable que les microgels soient en réalité au contact. Dans ce cas, seul le cœur des microgels serait

réellement responsable des protubérances visibles à l'interface sur la Figure 3.26, alors que l'écorce participerait préférentiellement aux connexions. En formant un film fin s'étalant à l'interface autour des cœurs, cette écorce serait difficilement observable à cause d'un relief peu marqué et d'un trop faible contraste électronique. Les microgels adopteraient donc à l'interface une structure de type « œufs au plat » avec une écorce (le « blanc ») très aplatie participant aux connexions avec les microgels voisins et formant un film mince entourant un cœur (le « jaune ») d'autant plus déformé qu'il est peu réticulé.

Afin de résoudre la structure fine adoptée par les microgels à l'interface, des expériences de cryo-MEB ont été effectuées sur des émulsions d'heptane/eau[*]. Le recours à l'heptane permet d'effectuer une étape de sublimation très légère après fracture de l'échantillon : la température de la chambre de préparation est élevée jusqu'à -95°C pendant moins de cinq minutes puis abaissée à nouveau à -150°C avant d'insérer l'échantillon dans la chambre d'observation. Un tel traitement permet d'éliminer toute trace éventuelle d'huile et de sublimer une très fine couche d'eau afin de révéler les contours fins des microgels. Vus de face les microgels apparaissent clairement déformés et au contact les uns des autres par l'intermédiaire de digitations polymères de l'écorce (Figure 3.27). Une vue légèrement de profil révèle le relief des microgels et met en évidence leur structure cœur-écorce, avec un cœur volumineux bombé et un pourtour polymère aplati (Figure 3.28).

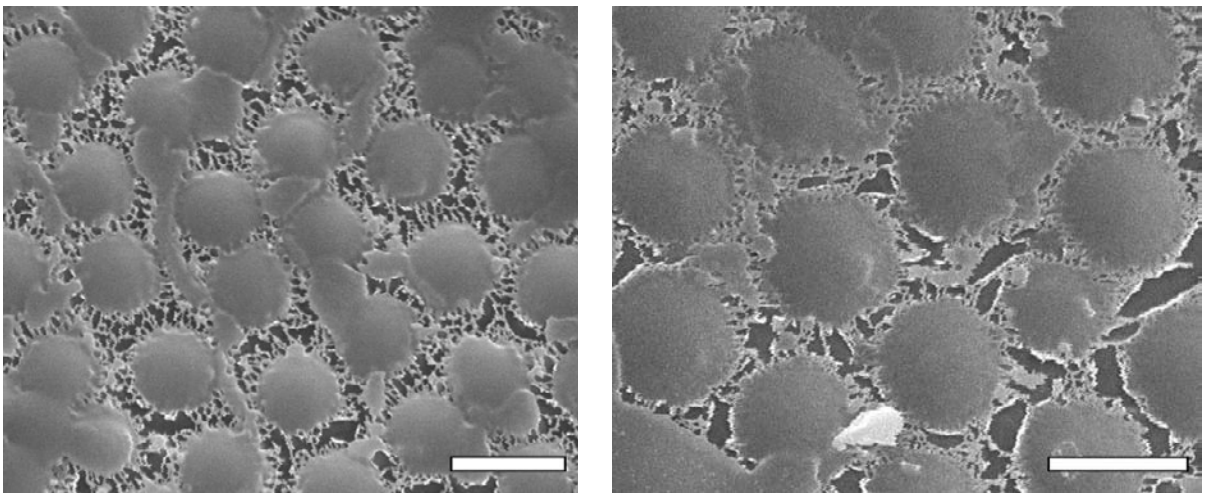


Figure 3.27. *Emulsions d'heptane/eau stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS après sublimation. Cryo-MEB, vues de face. Barres d'échelle = 1µm. Les microgels sont au contact par l'intermédiaire de leurs écorces constituant des connexions polymères révélées par sublimation.*

[*] Dans ce cas aussi, nous avons vérifié préalablement que le changement d'huile n'avait aucune influence sur les propriétés macroscopiques et microscopiques des émulsions stabilisées.

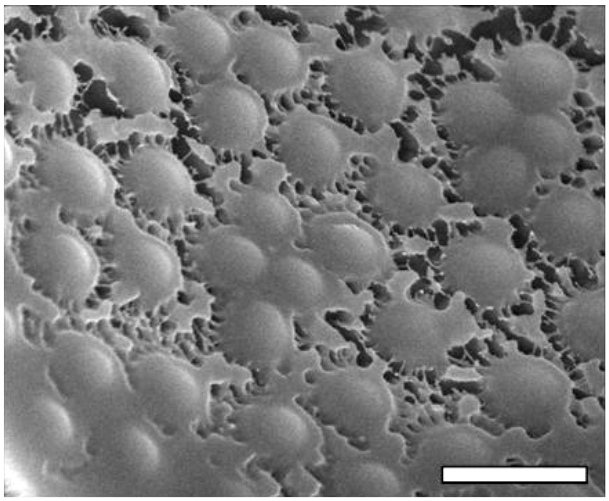


Figure 3.28. *Cliché cryo-MEB de l'interface d'une émulsion heptane/eau stabilisée par des microgels à 5% mol. en BIS, après sublimation. Vue légèrement de profil. Barre d'échelle = 1µm. La structure cœur-écorce est visible avec des cœurs protubérants entourés d'une écorce fine s'étalant à l'interface rappelant la forme d'« œufs au plat ».*

4.2.3. Influence du taux de réticulation sur l'organisation/la déformation des microgels aux interfaces

Une analyse plus quantitative peut être menée à partir des observations réalisées en cryo-MEB. Les principaux résultats sont exposés dans le Tableau 3.2. La distance centre-à-centre des microgels ($d_{centre\text{-}à\text{-}centre}$) représente le paramètre de maille du réseau hexagonal (Figure 3.29) : elle est quasiment constante quel que soit le taux de réticulation des microgels. Afin de comparer les observations effectuées en microscopie électronique et en microscopie optique, nous pouvons calculer la proportion P1 de la maille hexagonale qui devrait être occupée par les microgels en considérant ceux-ci comme des sphères de diamètre égal à leur diamètre hydrodynamique à 25°C. La valeur obtenue, de l'ordre de 36%, est en bon accord avec le taux de couverture déterminé à partir de la Figure 3.22 (40%). Les microgels étant déformés, le diamètre hydrodynamique à 25°C n'est pas une grandeur pertinente pour décrire leur configuration à l'interface. Le diamètre moyen des cœurs ($d_{cœur}$), estimés à partir de clichés similaires à ceux de la Figure 3.26, est reporté dans le Tableau 3.2 en fonction du taux de réticulation. Quel que soit le taux de réticulation, ce diamètre est bien plus grand que le diamètre hydrodynamique en solution ($\alpha=d_{coeur}/d_{25°C}>1{,}30$). Cela prouve que les cœurs sont déformés et que l'étalement des microgels à l'interface eau/huile est important. De plus, on constate, comme attendu, que la déformation des cœurs est d'autant plus marquée que le taux de réticulation est faible. En conséquence, la proportion P2 de la maille hexagonale effectivement couverte par les cœurs (en considérant des disques de diamètre $d_{cœur}$) est, dans

tous les cas, bien plus importante que le taux de couverture estimé à partir de la Figure 3.22. De plus, P2 augmente lorsque la composition en réticulant des microgels diminue. On peut conclure de ces estimations que l'interface est densément couverte par les microgels déformés. Notons que la valeur P2 est inférieure au taux de couverture théorique d'un empilement hexagonal compact de sphères monodisperses car dans ce calcul la surface occupée par l'écorce n'est pas prise en compte.

Tableau 3.2. *Caractéristiques des microgels aux interfaces.*

Taux de réticulation (% mol.)	$d_{25°C}$ (nm)	$d_{centre\text{-}à\text{-}centre}$(nm)	P1	d_{coeur} (nm)	α	P2
1,5	720	1147	36%	1045	1,45	75%
2,5	669	1068	36%	921	1,38	68%
3,5	702	1131	35%	942	1,34	63%

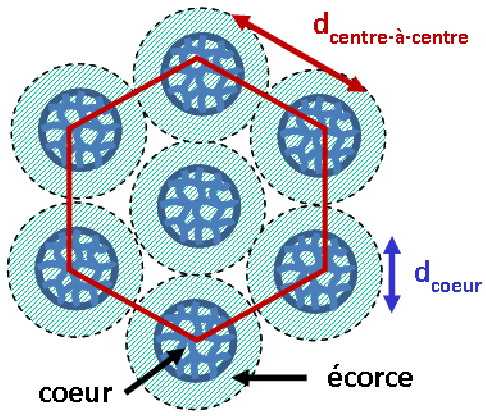


Figure 3.29. *Schéma de principe de la structure et de l'organisation au sein d'une maille hexagonale des microgels aux interfaces.*

4.2.4. Généralisation à des microgels sensibles au pH et à la température

Afin de vérifier la généralité des observations effectuées sur les microgels de poly(NIPAM), l'étude est étendue à des microgels chargés de poly(NIPAM/AA) à des taux variés de réticulation (0,5% et 2,5% en BIS). De la courbe de 1/D=f(n/V) dans le régime linéaire (réalisée pour un pH de la phase aqueuse légèrement supérieur au pKa de l'acide acrylique, c'est-à-dire à pH≈5) on déduit un taux de couverture de 70% indépendant, une nouvelle fois, du taux de réticulation des microgels. L'observation des interfaces par cryo-MEB permet de révéler une organisation hexagonale des microgels et de retrouver la structure caractéristique de particules déformées de type cœur-écorce (Figure 3.30). La proportion P1 est estimée à 82% et 65% pour des taux de réticulation de 0,5 et 2,5% en BIS respectivement. Cela confirme la bonne corrélation entre les observations de microscopie optique et de cryo-MEB. On peut conclure que la proportion P2 de l'interface effectivement couverte par les cœurs est d'autant plus importante que les microgels sont peu réticulés (Figure 3.30). Le taux de couverture C mesuré à partir de la courbe 1/D=f(n/V) ainsi que les proportions P1 déterminées par microscopie électronique indiquent que les microgels poly(NIPAM/AA) se déforment moins à l'interface que les microgels non chargés de poly(NIPAM). Cette observation peut s'expliquer par la présence de charges dans les microgels de poly(NIPAM/AA) qui diminuent leur compressibilité et déformabilité. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par exemple par une étude du taux de couverture des interfaces en fonction de la salinité ou du pH de la phase aqueuse.

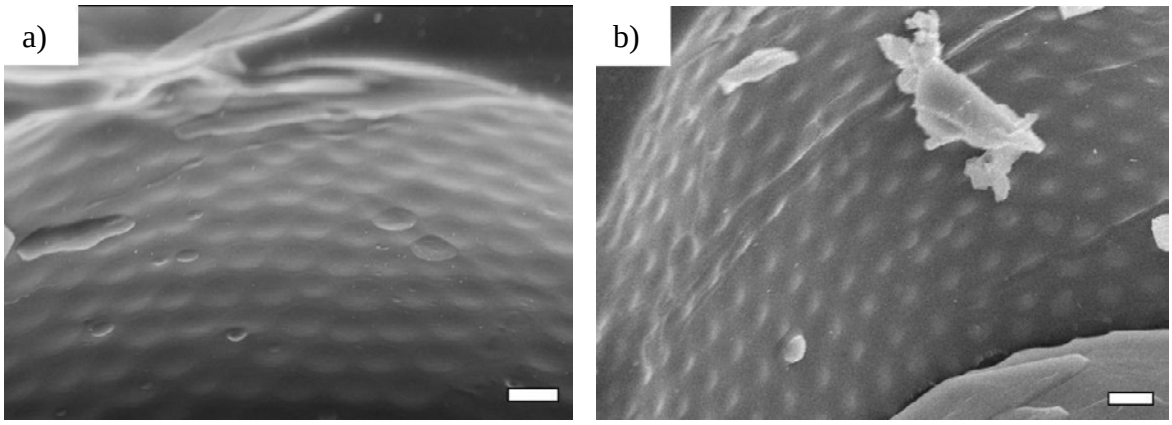


Figure 3.30. *Interfaces d'émulsions de dodécane stabilisées par des microgels poly(NIPAM/AA) à : a) 0,5%, b) 2,5% en BIS. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 1 µm.*

4.3. Discussion/Bilan

En conclusion de cette première étude, nous pouvons affirmer que des microgels de poly(NIPAM) purifiés stabilisent des émulsions directes à base d'alcane. Bien que l'activité interfaciale (à une interface eau-huile) des chaînes linéaires de poly(NIPAM) ait été démontrée à maintes reprises[70-73] dans la littérature, ces macromolécules ne sont pas des stabilisants efficaces[74]. Cependant des émulsions stables sont obtenues lorsque le poly(NIPAM) s'adsorbe sous la forme de microgels. L'interface est couverte par un réseau hexagonal mis en évidence par microscopie confocale et électronique. Grâce à la technique de cryo-MEB, nous avons démontré que les microgels se déforment : ils s'aplatissent et s'étalent à l'interface. De ce fait, la notion d'angle de contact, habituellement utilisée pour des particules solides n'est plus vraiment pertinente dans le cas de particules molles. Les microgels peu réticulés sont connus pour leur capacité d'étalement en forme de lentille plan-convexe sur des substrats solides[75-79] ou encore pour leur capacité à se comprimer lors du transfert à travers des pores de dimension bien inférieure à leur diamètre hydrodynamique comme cela a été montré récemment [80]. Néanmoins, à notre connaissance, il s'agit là de la première observation de la déformation des microgels à une interface liquide/liquide. Ainsi le comportement des microgels aux interfaces eau/huile est similaire à celui des protéines qui, afin d'optimiser leurs interactions avec les deux phases, ont tendance à se déformer. Ce phénomène, bien connu des biochimistes, est appelé « dénaturation » (unfolding).

La déformation des microgels à l'interface eau/huile permet de révéler une structure cœur-écorce avec un cœur protubérant dans l'huile et une écorce s'étalant et formant un film polymère mince. Cette conformation de type « œuf au plat » est une conséquence de l'inhomogénéité de réticulation inhérente au mode de synthèse. L'écorce des microgels étant moins réticulée est donc plus déformable que le cœur qui conserve en partie sa forme tridimensionnelle d'origine. L'influence du taux de réticulation est encore mise en évidence lorsque l'on considère la déformation de microgels à différents taux de BIS : plus les microgels sont réticulés et moins leur cœur est déformé. Le degré de déformation semble être le résultat d'un compromis entre l'amphiphilie du microgel qui tend à le déformer et la résistance élastique du réseau réticulé qui tend à préserver sa forme initiale.

Nous avons démontré que 1/D évolue linéairement en fonction de la quantité de particules pour les microgels les moins réticulés. Nous avons aussi montré que, pour une même voie de formulation, l'étendue du domaine linéaire diminue avec l'augmentation du

taux de réticulation. Il est vraisemblable que la déformabilité des microgels accélère leur vitesse d'adsorption et d'étalement aux interfaces. Les microgels les moins réticulés s'étaleraient rapidement sur l'interface nouvellement créée lors de l'émulsification ce qui leur assurerait un ancrage fort et irréversible. A l'inverse, les microgels les plus réticulés adapteraient moins rapidement leur conformation à l'interface. Quel que soit le taux de réticulation, la proportion de particules adsorbées dépend de la masse de particules initialement introduite et de leur vitesse d'adsorption/étalement. Dans la limite des concentrations faibles, l'adsorption est totale car la quantité d'interface créée lors de l'agitation est largement excédentaire. En revanche, au-delà d'un seuil, seule une fraction des particules s'adsorbe car les microgels déjà ancrés constituent une barrière à l'adsorption de nouvelles particules. Au delà de ce seuil, la dépendance linéaire de 1/D est perdue. Ce seuil apparaissant à de plus faibles concentrations pour les particules les plus réticulées, l'adsorption est moins efficace. Ces résultats semblent indiquer que les microgels les plus déformables s'adsorbent plus rapidement que les microgels plus réticulés.

Lorsque l'agitation cesse le processus de coalescence se produit et s'interrompt lorsque les microgels déformés atteignent un arrangement hexagonal compact. Le contact des microgels s'effectue par l'intermédiaire de leur écorce étendue qui couvre l'interface non occupée par les cœurs. De manière surprenante, à partir des observations de cryo-MEB et de la Figure 3.22, on peut conclure que le paramètre de maille du réseau reste à peu près contant quel que soit le taux de réticulation (pour les échantillons de 1,5% à 3,5% mol. en BIS). Nous avons également observé que la proportion de l'interface effectivement couverte par les cœurs diminue avec le taux de réticulation. En conséquence, la proportion protégée par l'écorce augmente.

La déformabilité des microgels et donc l'étalement des cœurs à l'interface semblent être des paramètres essentiels intervenant dans la stabilité des émulsions. Ceci est vérifié avec les microgels les plus réticulés (5 et 10% mol. de BIS). Ils s'adsorbent aux interfaces puisque des émulsions peuvent être stabilisées. Cependant les émulsions résultantes sont très fragiles et une faible sollicitation mécanique suffit à provoquer la séparation des phases (Figure 3.31). En plus d'influencer la cinétique d'adsorption, nous verrons par la suite que la déformabilité des microgels joue aussi un rôle majeur dans l'état de dispersion des émulsions.

Nous n'avons pas observé de différence en termes d'organisation aux interfaces entre des microgels neutres et des microgels chargés dans leur état gonflé (pH>pKa et T<VPTT). Les phénomènes observés sont donc certainement généralisables à d'autres types microgels issus d'une même méthode de synthèse (polymérisation par précipitation en batch).

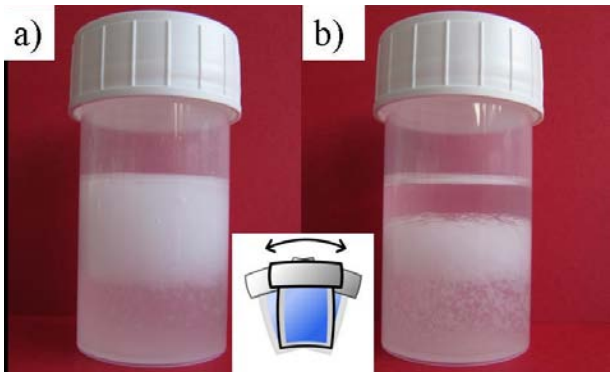


Figure 3.31. *Exemple d'une émulsion d'hexadécane/eau stabilisée par des microgels réticulés à 5% : a) émulsion initiale, b) déphasage provoqué par une légère agitation de l'échantillon.*

Un autre moyen de modifier la déformabilité des microgels, pour un taux de réticulation constant, est de provoquer la contraction des microgels par élévation de la température[75,79,81] (par exemple la concentration volumique de réticulant dans les microgels à 1,5% mol. en BIS est multipliée par 18 lorsque la température est élevée au-dessus de la VPTT, le diamètre des microgels étant divisé par 2,6 entre 25°C et 50°C). Il est intéressant de souligner qu'aucune émulsion stable n'a pu être obtenue directement à chaud en présence de microgels à l'état contracté. De plus, les émulsions préparées et stockées à température ambiante (T<VPTT) sont stables pendant plusieurs mois alors qu'une élévation de la température (T>VPTT) provoque leur déstabilisation rapide (Figure 3.32). Même si la déstabilisation des émulsions par la température fait certainement intervenir des mécanismes complexes, on peut constater une fois de plus qu'elle a lieu lorsque la déformabilité des microgels diminue.

Figure 3.32. *Exemple d'une émulsion d'hexadécane stabilisée par des microgels à 2,5% mol. en BIS, avant et après un séjour de 2h dans une étuve à 45°C (T>VPTT). L'émulsion est stable à température ambiante mais se déstabilise une fois placée dans l'étuve.*

En conclusion de ces observations, la stabilisation d'émulsions par des microgels non-chargés semble être étroitement liée à leur capacité à se déformer à l'interface. Dès que cette

déformabilité est diminuée, soit par une augmentation du taux de réticulation, soit par une élévation de la température, les microgels deviennent moins efficaces en tant que stabilisants. Sans avoir effectué des mesures d'élasticité de surface, nous pensons que le recouvrement plus important des écorces favorise la connectivité des microgels et apporte une contribution élastique à l'interface qui pourrait améliorer la stabilisation des émulsions. Les suspensions aqueuses de microgels ne présentent pas d'agrégation et restent parfaitement homogènes. Cela implique que l'interaction des écorces est répulsive en solution aqueuse. On observe en revanche que les écorces se recouvrent à l'interface soit de manière continue soit par l'intermédiaire de digitations (Figures 3.27 et 3.28). Le recouvrement est dû principalement à l'étalement des chaînes périphériques à l'interface résultant de leur amphiphilie. Ce phénomène a pour conséquence probable l'enchevêtrement des écorces adjacentes. La probabilité de recouvrement étant plus importante en présence de microgels faiblement réticulés et/ou à l'état gonflé, nous supposons que les interfaces sont plus élastiques (connectivité et/ou enchevêtrement plus important) et résistent mieux à la coalescence.

5. ETUDE DE L'ORIGINE DE LA FLOCULATION DES EMULSIONS DIRECTES

Comme cela a été évoqué dans la partie précédente, les émulsions directes d'alcanes stabilisées par les microgels de poly(NIPAM) sont toutes floculées. Ce comportement a pu être généralisé à des huiles de natures différentes (huiles de silicone, toluène, octanone, bromocyclohexane…). Les gouttes sont agrégées et, après crémage, forment un gel rigide qui adopte la forme du récipient. Lorsque le récipient est renversé, le gel ne coule pas mais au contraire conserve sa forme initiale comme illustré sur la Figure 3.33. Dans la partie qui va suivre, nous essayons de comprendre les liens qui existent entre les propriétés des microgels et l'état de floculation des émulsions.

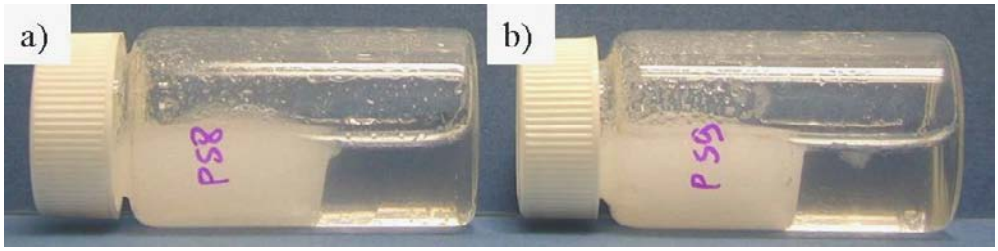


Figure 3.33. *Exemples d'émulsions directes floculées stabilisées par des microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS : a) hexadécane, b) toluène. Lorsque le récipient est renversé, l'émulsion coule sous la forme d'un bloc qui garde la forme initialement imposée par le contenant.*

5.1. Influence du taux de réticulation des microgels

A l'échelle macroscopique, nous observons que l'état de floculation des émulsions dépend du taux de réticulation des microgels : plus les microgels sont réticulés et plus la rigidité du gel qui se forme au sommet du récipient est importante. Lorsque l'on observe les émulsions en microscopie optique, il apparaît que les gouttes sont en contact les unes avec les autres par l'intermédiaire d'un film adhésif plan visualisé comme une ellipse claire entre les gouttes (Figure 3.34).

Des gouttes d'émulsion peuvent subir des interactions attractives sans coalescer. Ce phénomène d'adhésion est connu et a été étudié dans le cas d'émulsions directes et inverses stabilisées par des tensioactifs [82]. Les gouttes en contact se déforment et adhèrent les unes aux autres. Elles demeurent séparées par un film métastable de phase continue entre les interfaces en interaction. Pour satisfaire les conditions d'équilibre mécanique, un angle de contact se forme entre le film plan et la surface courbée des gouttes (Figures 3.34 et 3.35).

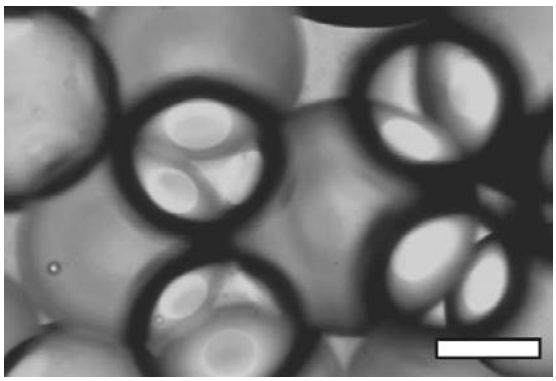


Figure 3.34. *Exemple d'une émulsion directe floculée stabilisée par des microgels réticulés à 1,5% mol. en BIS. Microscopie optique, barre d'échelle = 100µm. Les zones de contact entre gouttes apparaissent comme des ellipses claires.*

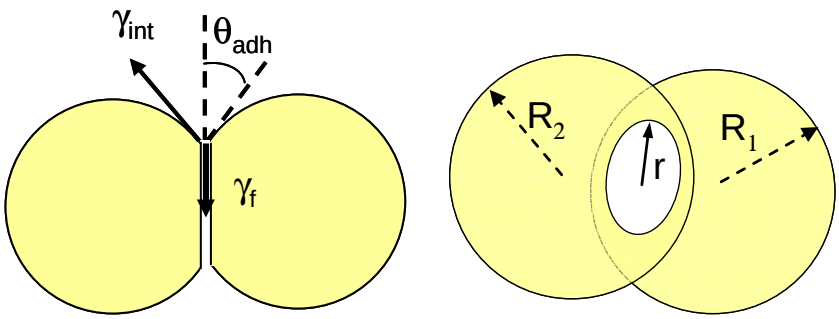


Figure 3.35. *Vues de profil et de trois-quarts de deux gouttes adhésives.*

A l'équilibre, l'énergie de surface (γ_f) du film formé d'épaisseur h_e s'écrit comme [83] :

$$\gamma_f = 2\gamma_{int} + E(h_e) \qquad (\text{Eq. 3.3})$$

avec γ_{int}, la tension de l'interface seule et $E(h_e)$, l'énergie libre d'interaction (encore appelée énergie d'adhésion). L'équilibre mécanique de la ligne de contact entre l'interface seule et la jonction adhérente impose alors :

$$\gamma_f = 2\gamma_{int}\cos(\theta_{adh}) \qquad (\text{Eq. 3.4})$$

où θ_{adh} est l'angle de contact entre gouttes adhésives. La mesure des angles de contact formés permet de déduire l'énergie d'adhésion à l'équilibre du système [84-89] par l'intermédiaire de l'équation de Young-Dupré :

$$E(h_e) = 2\gamma_{int}[\cos(\theta_{adh})-1] \qquad (\text{Eq. 3.5})$$

Il suffit donc de déterminer l'angle de contact et de connaître la tension interfaciale γ_{int} pour estimer l'énergie d'adhésion entre deux gouttes. La détermination directe de l'angle de contact à partir d'observations du profil de gouttes adhésives est réalisable mais plutôt imprécise dans le cas d'angles de contact faibles. Une méthode plus pratique [89] consiste à mesurer les rayons respectifs des deux gouttes en contact, R_1 et R_2, ainsi que celui du film adhésif, r, et d'en déduire θ_{adh} comme suit :

$$2\theta_{adh} = \mathrm{Arcsin}\left(\frac{r}{R_1}\right) + \mathrm{Arcsin}\left(\frac{r}{R_2}\right) \qquad (\text{Eq. 3.6})$$

Le rayon du film adhésif se détermine aisément en observant les zones de contact de dessus ou en perspective comme représenté sur la Figure 3.35. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 3.34, les films adhésifs paraissent plus clairs que le reste des gouttes du fait de leur faible épaisseur : la lumière de l'éclairage optique en transmission est moins réfléchie par les films que par les autres interfaces environnantes (ce phénomène est similaire à celui observé dans les films minces et les films noirs de Newton). Pour l'observation des zones de contact en perspective, le rayon r mesuré correspond à celui du grand axe de l'ellipse claire.

Nous pouvons donc, à partir des observations en microscopie optique, estimer l'énergie d'adhésion entre gouttes qui est directement proportionnelle à l'angle de contact θ_{adh}. Dans l'équation 3.5, γ_{int} représente l'énergie par unité de surface à fournir au système pour accroître la surface des gouttes. Dans le cas d'une interface liquide, γ_{int} est la tension interfaciale entre les deux phases. Dans la limite où des particules sont en forte interaction

(attractive) à l'interface alors γ_{int} est certainement une grandeur plus complexe faisant intervenir l'élasticité de surface. Afin d'étudier l'évolution de l'adhésion des gouttes d'émulsion en fonction du taux de réticulation, nous avons estimé 2 θ_{adh} de manière systématique (Figure 3.36) pour des émulsions directes d'hexadécane de tailles variées stabilisées par les différents types de microgels. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.3. La microcopie optique nous permet d'observer, pour une taille de goutte constante, une augmentation de la surface des films adhésifs avec le taux de réticulation des microgels. Ceci se traduit par une augmentation des valeurs de l'angle de contact et donc une augmentation de l'énergie d'adhésion entre gouttes (celle-ci n'est évidemment connue qu'à la constante multiplicative près, γ_{int}). Les observations macroscopiques sont ainsi confirmées. De plus, nous avons vérifié que la taille des gouttes d'émulsions n'avait aucune influence sur les interactions adhésives et que l'angle de contact restait quasiment invariant.

Tableau 3.3. *Evolution des angles de contact, déterminés par microscopie optique, entre gouttes en fonction du taux de réticulation des microgels et de la taille des gouttes pour des émulsions directes d'hexadécane. Le numéro de l'émulsion se rapporte aux clichés de la Figure 3.36.*

Taux de réticulation (% mol.)	Emulsions n°	D (µm)	2 θ_{adh} (°)
1,5	1	201	37
	2	105	36
2,5	3	214	44
	4	119	46
3,5	5	209	50
	6	141	48

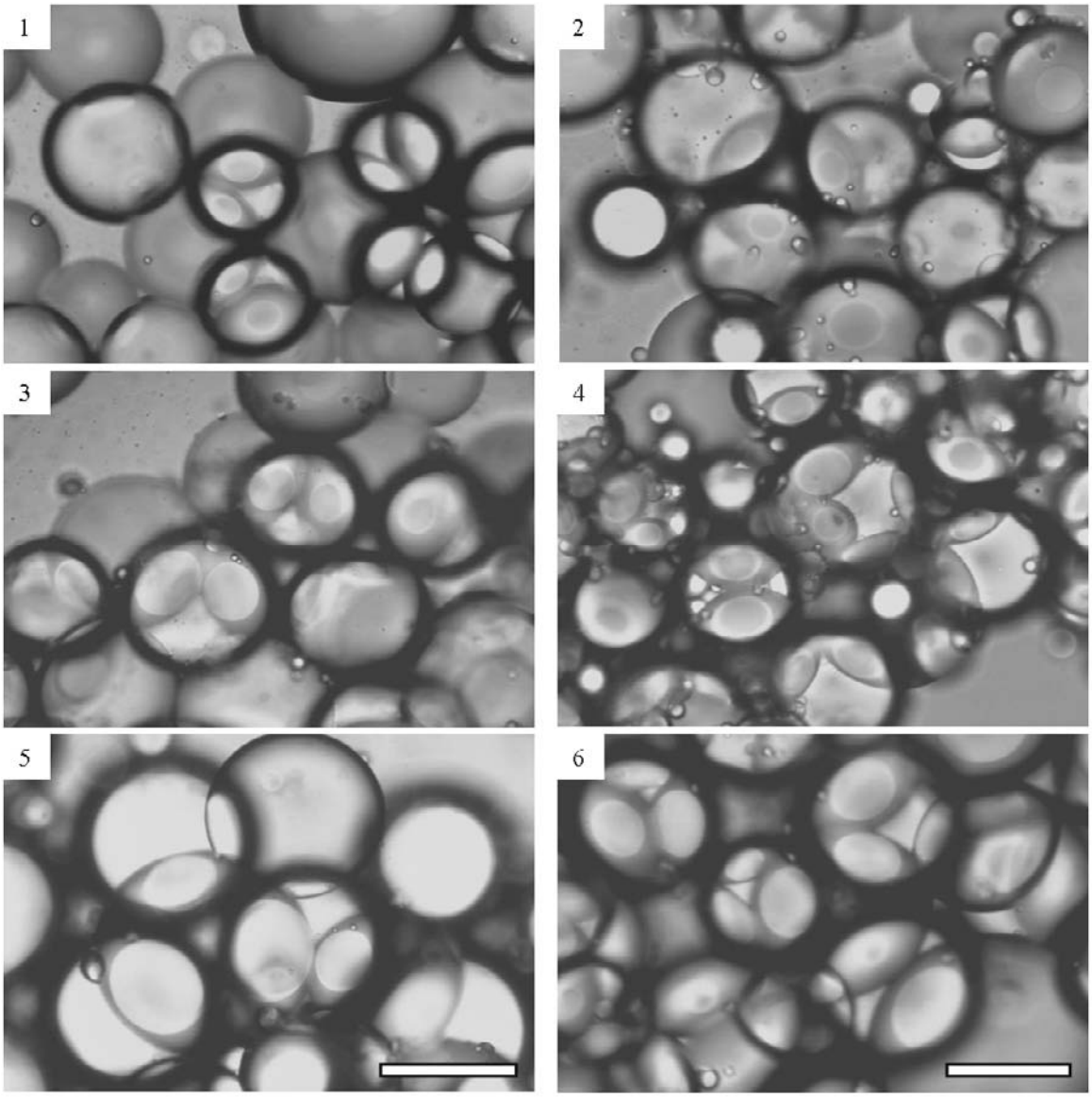


Figure 3.36. *Observation de l'état de floculation des émulsions listées dans le Tableau 3.3. Microscopie optique. Barres d'échelle = 200µm à gauche et 100 µm à droite.*

A partir des observations précédentes se pose la question de l'origine de la floculation et de la nature du film formé. Quelle est l'organisation des particules dans la zone de contact ? Les interfaces du film sont elles couvertes par les microgels ? S'agit il d'une monocouche de particules pontant les deux interfaces planes ou d'une double couche de microgels ? Les microgels sont ils déformés ? Qu'elle est l'épaisseur de film séparant les deux interfaces ?…

5.2. Observation des zones de contact

Afin de déterminer la structure des films adhésifs et de comprendre l'origine de la floculation, des observations ont été effectuées en cryo-MEB sur des émulsions directes de dodécane ou d'heptane stabilisées par les différents types de microgels.

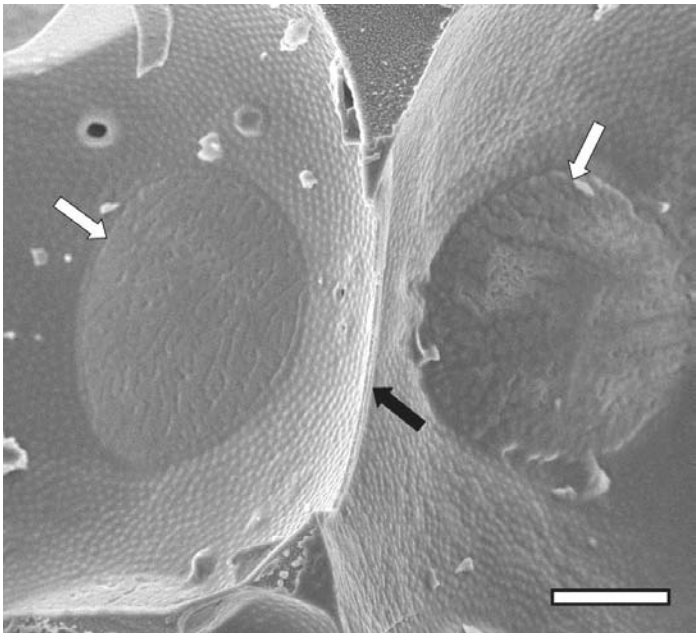
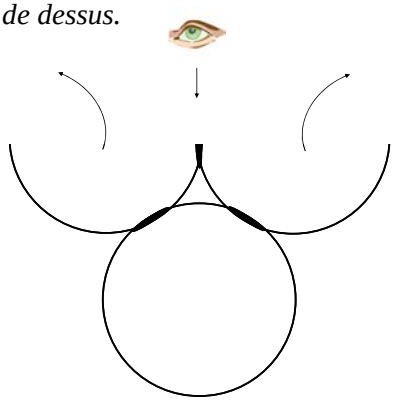


Figure 3.37. *Zones de contact entre gouttes d'une émulsion directe d'heptane stabilisée par des microgels à 2,5%mol. en BIS. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 10µm. La flèche noire indique un film adhésif vu par la tranche, les flèches blanches indiquent des zones de contact vues de dessus.*



Lorsqu'elles sont observées de dessus, les zones de contact apparaissent sous la forme de disques plans, perturbant la courbure des gouttes et l'organisation hexagonale des particules. Une visualisation de la tranche des films adhésifs est aussi possible, bien que plus difficile, la majeure partie des films se détruisant lors de l'arrachage de l'huile solidifiée. Les deux modes de visualisation se trouvent illustrés sur la Figure 3.37 qui présente l'empreinte de deux gouttes qui étaient en contact par l'intermédiaire d'un film adhésif vu par la tranche (indiqué par une flèche noire). Ces deux gouttes étaient aussi en contact avec une troisième, plus enfoncée dans le volume de l'échantillon, par l'intermédiaire des deux zones de contact vues de dessus (indiquées par des flèches blanches). D'autres exemples de films adhésifs sont donnés sur la Figure 3.38 pour des angles variés d'observation.

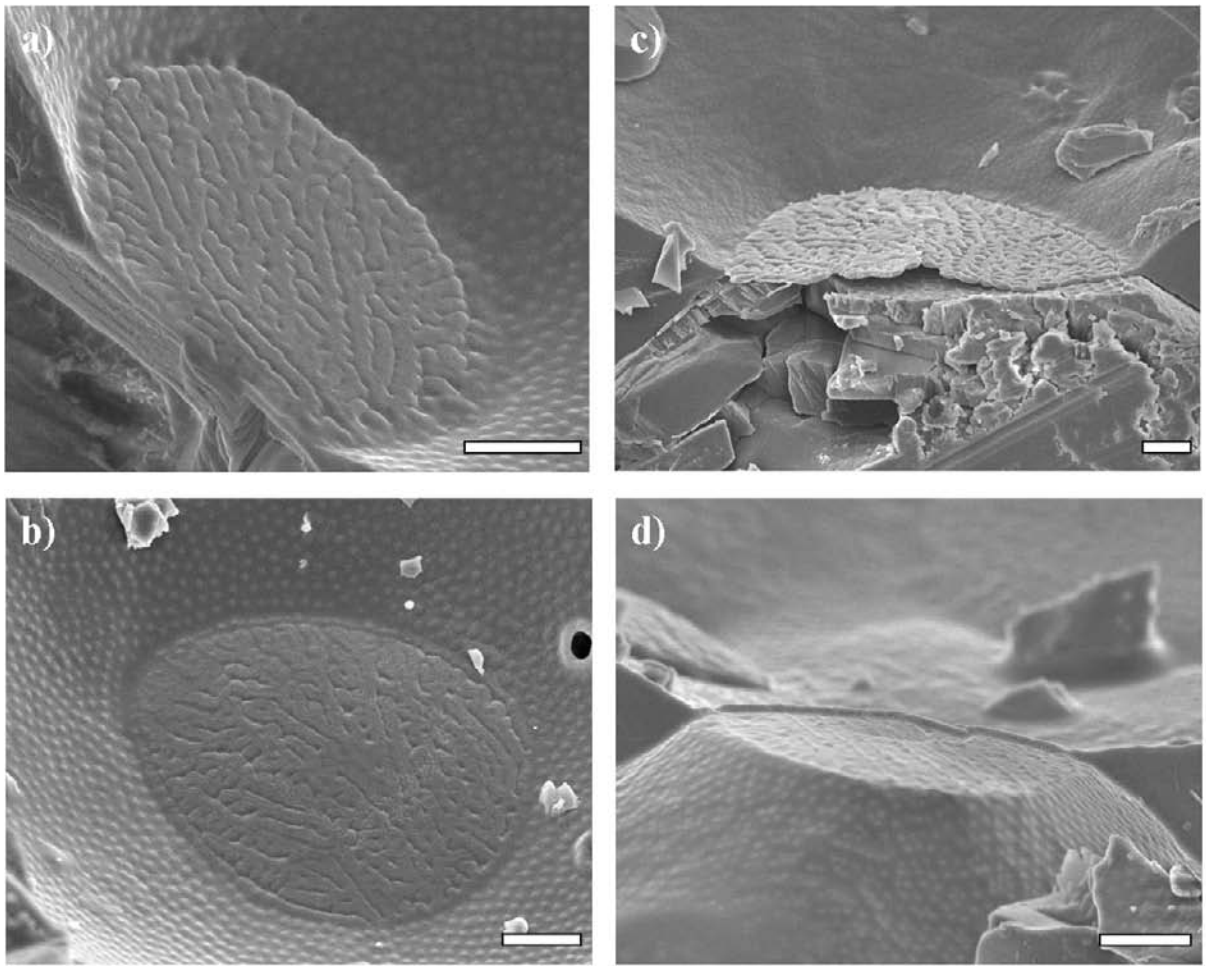


Figure 3.38. *Emulsions directes stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS : a) et b) zones de contact vues de face, c) et d) zones de contact vues de profil. Phases dispersées : a), b) et d) heptane et c) dodécane. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 5µm.*

La visualisation de profil des zones de contact rend possible la détermination d'angles de contact, comme illustré sur la Figure 3.39, et permet une comparaison avec les mesures effectuées en microscopie optique. Pour cela, trois émulsions directes de dodécane ont été stabilisées à l'aide de microgels réticulés à 1,5%, 2,5% et 3,5% mol. en BIS et les angles de contacts ont été déterminés selon les deux méthodes d'observation (optique et électronique). Les caractéristiques des émulsions et leurs angles de contact sont reportés dans le Tableau 3.4. Quel que soit l'échantillon considéré, les valeurs de 2 θ_{adh} déterminés par les deux voies sont très proches.

Les angles de contact sont pratiquement égaux pour des émulsions directes d'hexadécane et de dodécane stabilisées par un même type de microgels (Tableaux 3.3 et 3.4). La longueur de la chaîne des alcanes utilisés comme phase dispersée (hexadécane, dodécane, heptane) ne semble donc avoir que peu d'influence sur les propriétés interfaciales des

émulsions : ni sur le taux de couverture de l'interface, ni sur l'énergie d'adhésion entre les gouttes.

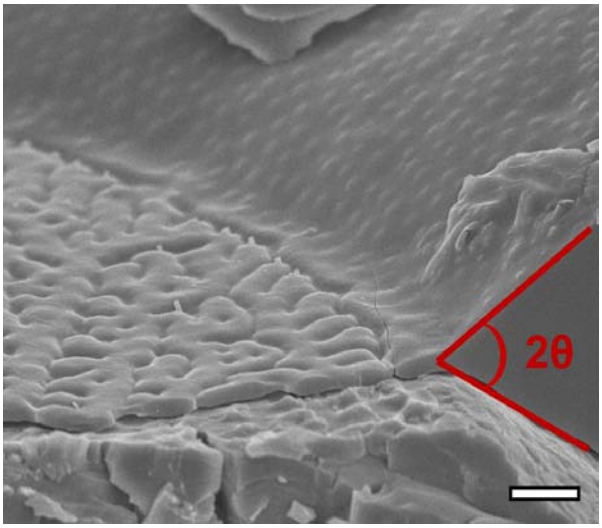


Figure 3.39. *Exemple de mesure d'un angle de contact au niveau des bords de Plateau. Emulsion directe de dodécane stabilisée par des microgels à 2,5% en BIS. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 2µm.*

Tableau 3.4. *Evolution des angles de contact, déterminés par microscopie optique (MO) et par cryo-MEB, entre gouttes en fonction du taux de réticulation des microgels pour des émulsions directes de dodécane.*

Taux de réticulation (% mol.)	D (µm)	2 θ_{adh} (°) MO	2 θ_{adh} (°) cryo-MEB
1,5	80	36	40
2,5	123	47	45
3,5	164	55	54

Les données du Tableau 3.4 confirment que l'adhésion augmente avec le taux de réticulation des microgels.

5.3. Structure des zones de contact

Il est difficile de décrire les zones de contact car celles-ci apparaissent non-homogènes et leur structure semble évoluer avec le taux de réticulation. Nous nous attacherons dans un premier temps à décrire la structure de surface des zones de contact avant d'aborder l'organisation des microgels dans l'épaisseur du film adhésif.

Lorsque l'on observe les films adhésifs de dessus, la plupart des microgels semblent perdre leur individualité. L'arrangement hexagonal à longue portée des particules, tel que

nous l'avons décrit précédemment pour des interfaces seules, est perdu et fait place à un disque constitué d'un réseau de « digitations » séparées les unes des autres par des « lignes de constriction » (Figures 3.38.a), b) et 3.40). L'origine de cette nomenclature sera mieux comprise lorsque nous aborderons l'observation des films adhésifs par la tranche. Les motifs formés par ces digitations ne semblent pas suivre d'organisation préférentielle, formant des réseaux apparemment aléatoires.

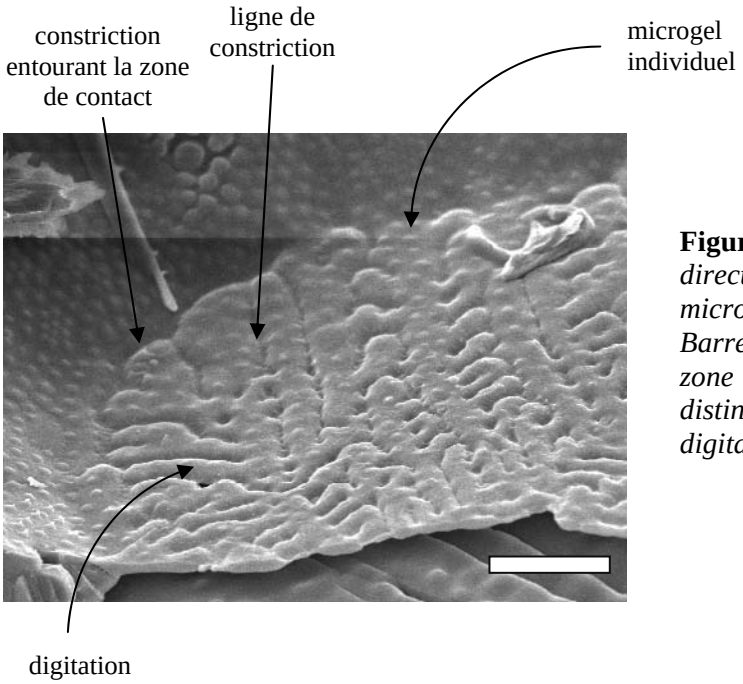


Figure 3.40. *Film adhésif d'une émulsion directe de dodécane stabilisée par des microgels à 3,5% mol. en BIS . Cryo-MEB. Barre d'échelle = 5µm. La topologie de la zone de contact est complexe, on y distingue des microgels individuels, des digitations et des lignes de constrictions.*

Des microgels individuels sont cependant observables en certaines zones spécifiques des films. Tout d'abord, on les distingue sur des digitations larges comme illustré sur la Figure 3.40. Ils conservent alors un aspect identique à celui précédemment observé sur les interfaces seules, en forme de lentille, régulièrement espacées d'une distance du même ordre de grandeur que le paramètre de maille du réseau hexagonal des interfaces seules.

Enfin, toutes les zones de jonction (bord des films) présentent une constriction circulaire délimitant le pourtour des films adhésifs (Figures 3.38, 3.39 et 3.41). Lorsque les bonnes conditions d'observation sont réunies (bon angle d'observation, absence de couche d'huile résiduelle, etc.), on y observe de nombreux microgels très densément compactés ayant un diamètre apparent bien inférieur au diamètre hydrodynamique à 25°C mesuré par diffusion dynamique de la lumière (entre 300 et 400 nm pour un $d_{25°C}$ initial de 702 nm par exemple, Figure 3.41).

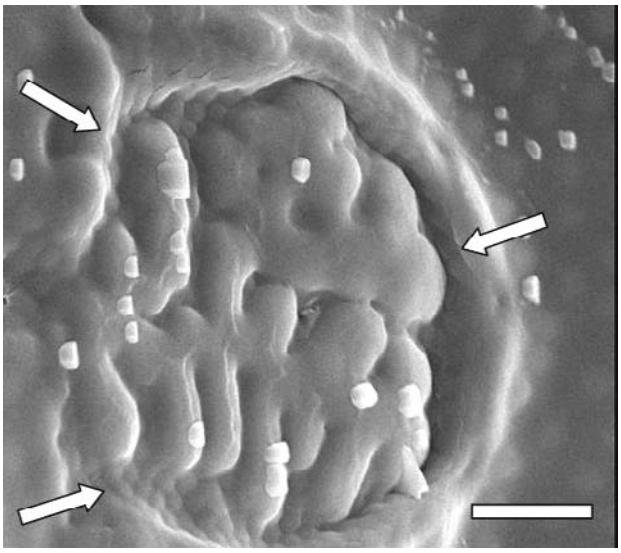


Figure 3.41. *Film adhésif d'une émulsion directe de dodécane stabilisée par des microgels à 2,5% mol. en BIS. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 2µm. Des microgels densément compactés et de petit diamètre apparent (300-400 nm) sont visibles sur le pourtour du disque de la zone de contact (indiqués par des flèches).*

La structure des zones de contact semble évoluer avec le taux de réticulation (Figure 3.42). Alors que dans le cas d'émulsions stabilisées par des microgels peu réticulés (1,5% et 2,5% mol. en BIS) les zones de contact ont systématiquement un aspect dendritique, les zones de contact des émulsions stabilisées par des microgels plus réticulés (3,5% et 5% mol. en BIS) présentent des zones plus organisées. Les films adhésifs comportent alors, non plus des lignes, mais des points de constriction distribués en un réseau hexagonal très régulier. Mais même dans ce cas, les deux types d'organisation (dendritique et hexagonale) sont observés au sein d'un même échantillon, voire au sein d'une même jonction adhérente (Figure 3.42 a et b).

Le paramètre de maille, h, du réseau de cet arrangement hexagonal varie en fonction du type de microgel : il est égal à 940 nm à 3,5% mol. BIS et égal à 750 nm pour 5% mol. BIS (Figure 3.42.b et c). On désigne par β le paramètre de maille du réseau h normalisé par le diamètre hydrodynamique mesuré à 25°C ($\beta = h/d_{25°C}$). La valeur de β est égale à 1,34 pour 3,5% de BIS et égale à 1,25 pour 5% BIS. Ainsi la densité surfacique des points de constriction augmente avec le taux de réticulation des microgels (pour une même taille de microgels).

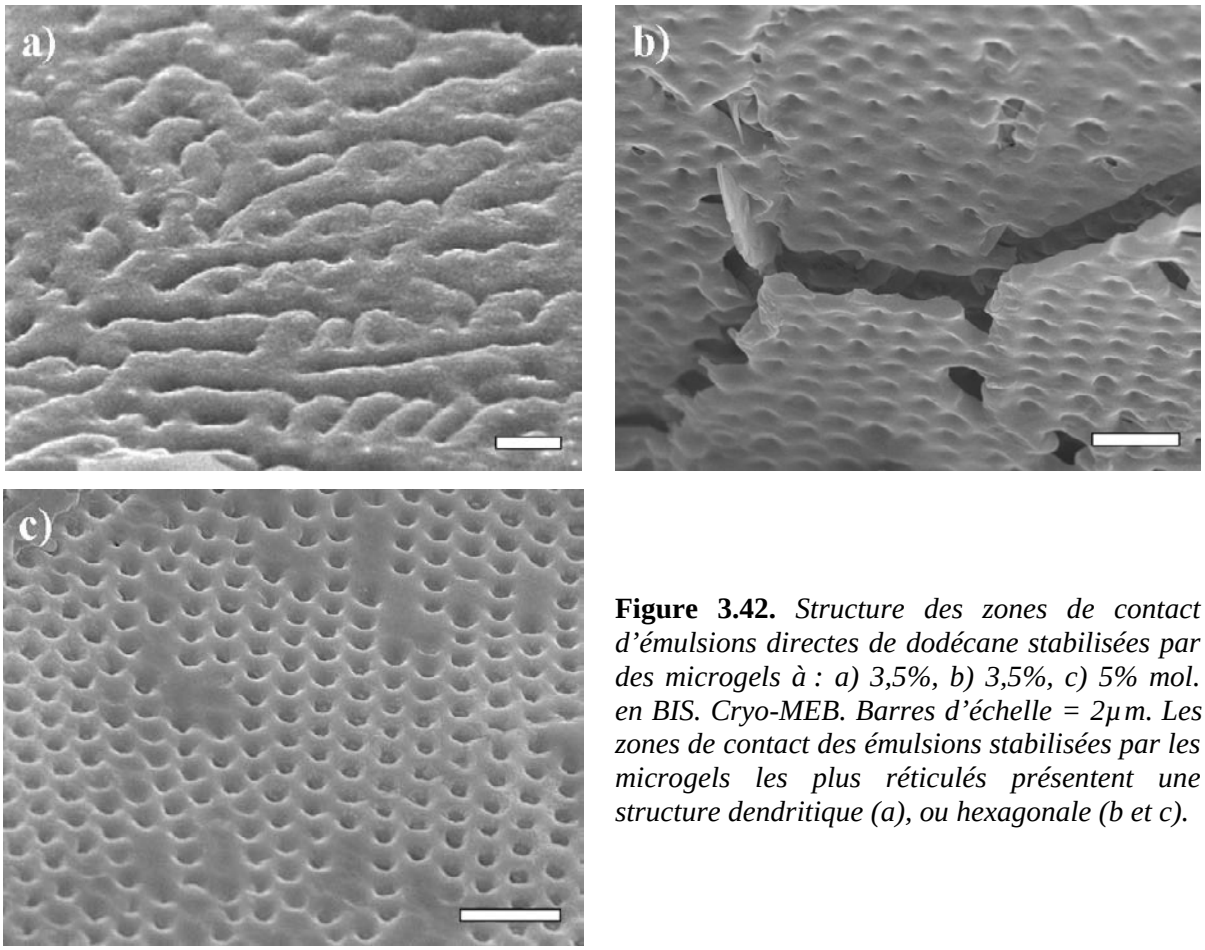


Figure 3.42. *Structure des zones de contact d'émulsions directes de dodécane stabilisées par des microgels à : a) 3,5%, b) 3,5%, c) 5% mol. en BIS. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 2µm. Les zones de contact des émulsions stabilisées par les microgels les plus réticulés présentent une structure dendritique (a), ou hexagonale (b et c).*

Lorsqu'on les observe de profil, les zones de contact apparaissent constituées de « cellules gonflées » de largeur variable mais d'épaisseur uniforme comme illustré par les Figures 3.39 et 3.43. Ces cellules correspondent aux coupes des digitations décrites précédemment. Elles sont séparées les unes des autres par des zones d'épaisseur plus fine correspondant aux lignes ou points de constriction. Une statistique réelle de l'épaisseur des films est difficilement réalisable compte tenu du faible nombre de zones observables après fracture. Cependant à partir des quelques images obtenues, nous constatons que les épaisseurs des cellules sont presque toutes comprises entre 500 à 700 nm et, dans tous les cas, sont inférieures au diamètre hydrodynamique à 25°C des microgels en phase aqueuse. On peut noter que les épaisseurs les plus fines se rencontrent dans le cas des films ayant une structure hexagonale. Les constrictions quant à elles ont une épaisseur encore inférieure, variant entre 250 et 500 nm.

Comme les microgels sont gonflés d'eau, le contraste électronique est insuffisant pour distinguer la structure fine du film adhésif ou une quelconque organisation des microgels.

Comme précédemment, des émulsions directes d'heptane sont utilisées et sublimées avant observation afin de mieux résoudre la structure. Une sublimation rapide permet d'éliminer l'huile et une fine couche d'eau : il semble alors que les cellules des films soient constituées d'eau entourée d'une fine pellicule de polymère (Figure 3.44.a). Un temps de sublimation plus long permet de sécher entièrement le film, il ne reste plus alors que la structure polymère (Figure 3.44.b).

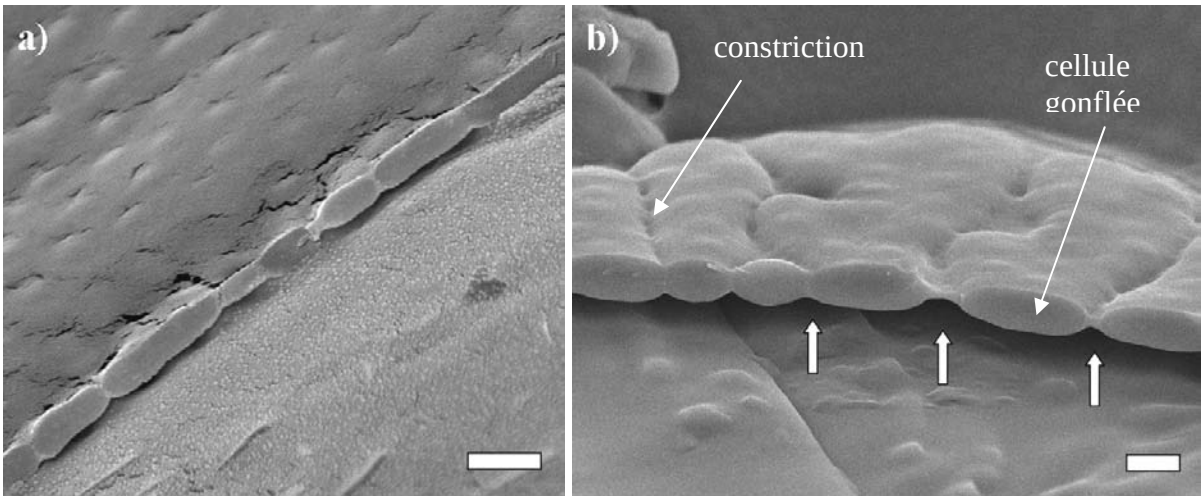


Figure 3.43. *Films adhésif vus de profil d'émulsions directes de dodécane stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 1µm. Les films sont constitués de cellules épaisses séparées par des lignes de constriction (indiquées par des flèches épaisses).*

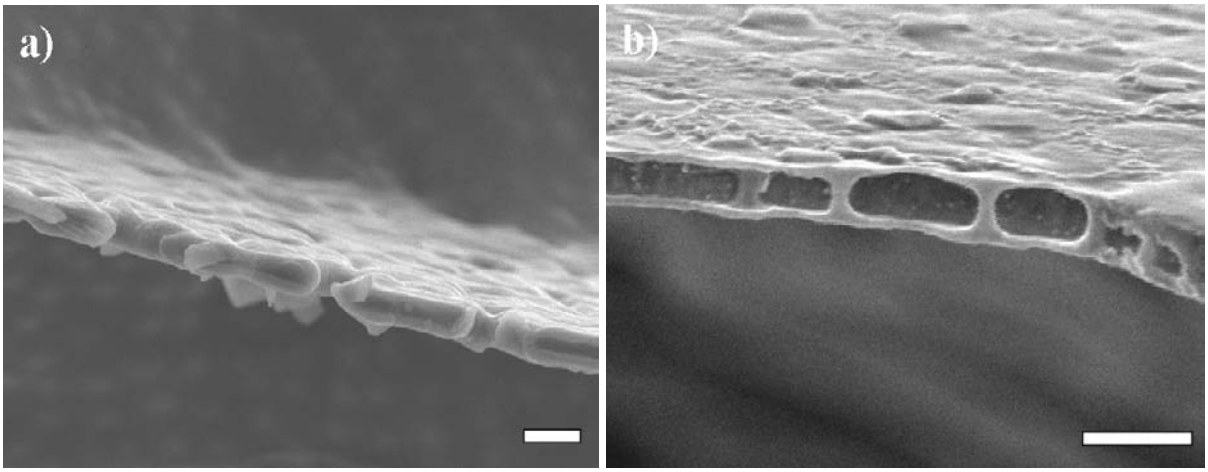


Figure 3.44. *Films adhésif vus de profil d'émulsions directes d'heptane stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS : a) sublimation légère, les cellules commencent à se déshydrater et une enveloppe de polymère plus claire apparaît, b) sublimation plus longue, le film est alors entièrement déshydraté laissant apparaître des liens polymériques pontant les deux interfaces en vis-à-vis. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 1µm et 500 nm.*

La sublimation complète des films adhésifs révèle que les zones de contact entre gouttes sont constituées de deux interfaces recouvertes chacune d'une couche de microgels.

Les films apparaissent plus fins et plus homogènes en épaisseur : les cellules initialement gonflées et responsables du relief se sont déshydratées et forment maintenant des alvéoles creuses. Il est vraisemblable que la structure polymère résiduelle suite à l'évaporation ait provoqué une relaxation de forme (aplatissement) et de ce fait l'épaisseur du film apparaît plus homogène sur toute la tranche. Des jonctions polymériques d'environ 300nm de hauteur entre les deux interfaces sont nettement visibles et délimitent les alvéoles. Les microgels apparaissent très étirés au niveau de ces jonctions. D'autres exemples de films déshydratés sont présentés sur la Figure 3.45. Les jonctions polymères observées à l'état déshydraté correspondent aux constrictions du film aqueux. Dans le cas des films adhésifs présentant une structure dendritique, le reste du film formant les digitations est constitué de deux interfaces recouvertes chacune par les microgels.

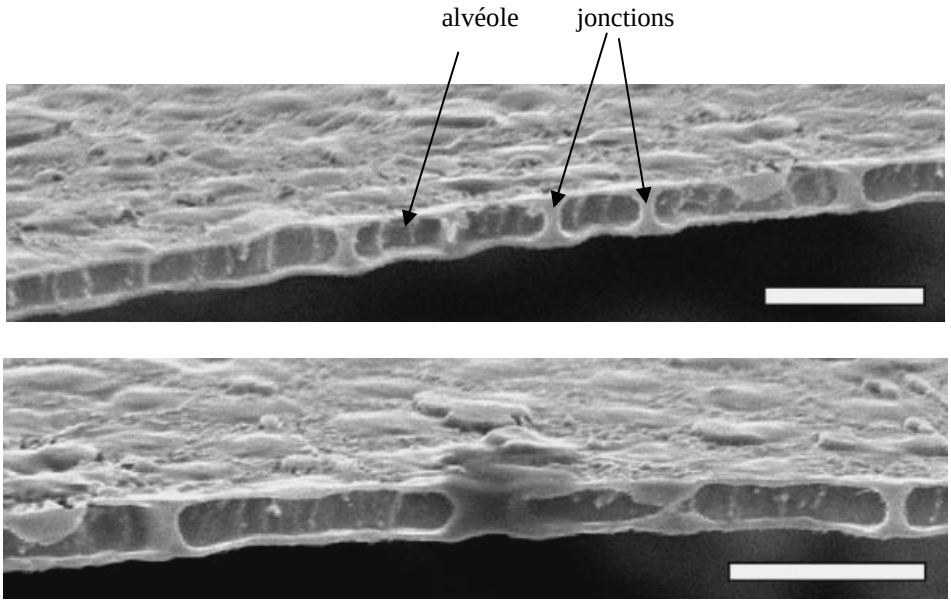


Figure 3.45. *Exemples de films adhésifs déshydratés vus de profil, émulsions directes d'heptane stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS. Barres d'échelle = 1µm. Cryo-MEB.*

Les déformations des interfaces engendrées par le pontage est certainement la source d'interactions capillaires attractives entre microgels responsables de la formation des lignes de constrictions et donc de la structure finale des films. En effet lorsqu'on observe de face une zone de contact sublimée (Figure 3.46), il apparaît que les constrictions sont organisées en lignes. Le long de ces lignes, les microgels sont très déformés et compactés, au contact les uns des autres. A l'inverse, les microgels visibles sur les digitations larges ont un aspect similaire à ceux adsorbés sur les interfaces libres.

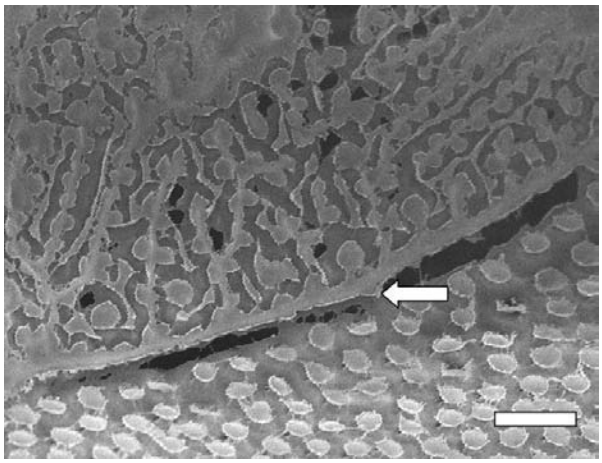


Figure 3.46. *Transition entre une interface seule et un film adhésif. Emulsion d'heptane stabilisée par des microgels à 2,5% mol. en BIS et entièrement sublimée. Barre d'échelle = 2µm. Cryo-MEB. La flèche indique la limite circulaire de la zone de contact. Dans la partie inférieure de l'image, l'interface libre était couverte de microgels aplatis et régulièrement organisés. Dans la partie supérieure, la zone de contact est formée : de lignes continues en polymère, pontant les deux interfaces du film et correspondant aux lignes de constrictions, et de microgels ne couvrant qu'une interface du film et d'aspect similaire à ceux d'une interface unique.*

5.4. Discussion/Bilan

Nous avons constaté, à la fois en microscopie optique et en cryo-MEB, que les angles de contact entre gouttes ne dépendent ni de l'alcane utilisé ni de la taille des gouttes mais évoluent avec le taux de réticulation des microgels : l'énergie adhésive augmente lorsque la déformabilité des microgels diminue. De plus, le pontage des gouttes par les microgels a pu être mis en évidence grâce à la sublimation des zones de contact. La mise en commun des microgels entre deux interfaces est ainsi responsable de la floculation des émulsions.

La structure des films adhésifs est, elle aussi, influencée par la déformabilité des microgels. Un schéma décrivant la structure des zones de contacts est proposé sur la Figure 3.47. Les films stabilisés par les microgels les moins réticulés ont une structure dendritique : les microgels qui pontent les interfaces s'assemblent pour former des lignes de constrictions entourant des zones d'épaisseur plus importante dans lesquelles les deux interfaces couvertes par les microgels sont séparées par un film aqueux épais. A des taux de réticulation plus élevés, la densité de ponts semble augmenter et la structure du film évolue : le film peut alors présenter par endroits une structure hexagonale, de faible épaisseur, constituée de constrictions rapprochées. Ce type de structure correspond à une monocouche de microgels pontant les deux interfaces. Les changements de morphologie des zones de contact entre

gouttes au sein d'un même système et les difficultés d'observation rendent une détermination systématique de la densité de pontages irréalisable. Cependant, il est vraisemblable que l'évolution croissante de l'énergie adhésive en fonction du taux de réticulation (Tableau 3.3) soit la conséquence directe de l'augmentation de la densité des pontages. Celle-ci a été mise en évidence à travers l'évolution du paramètre β.

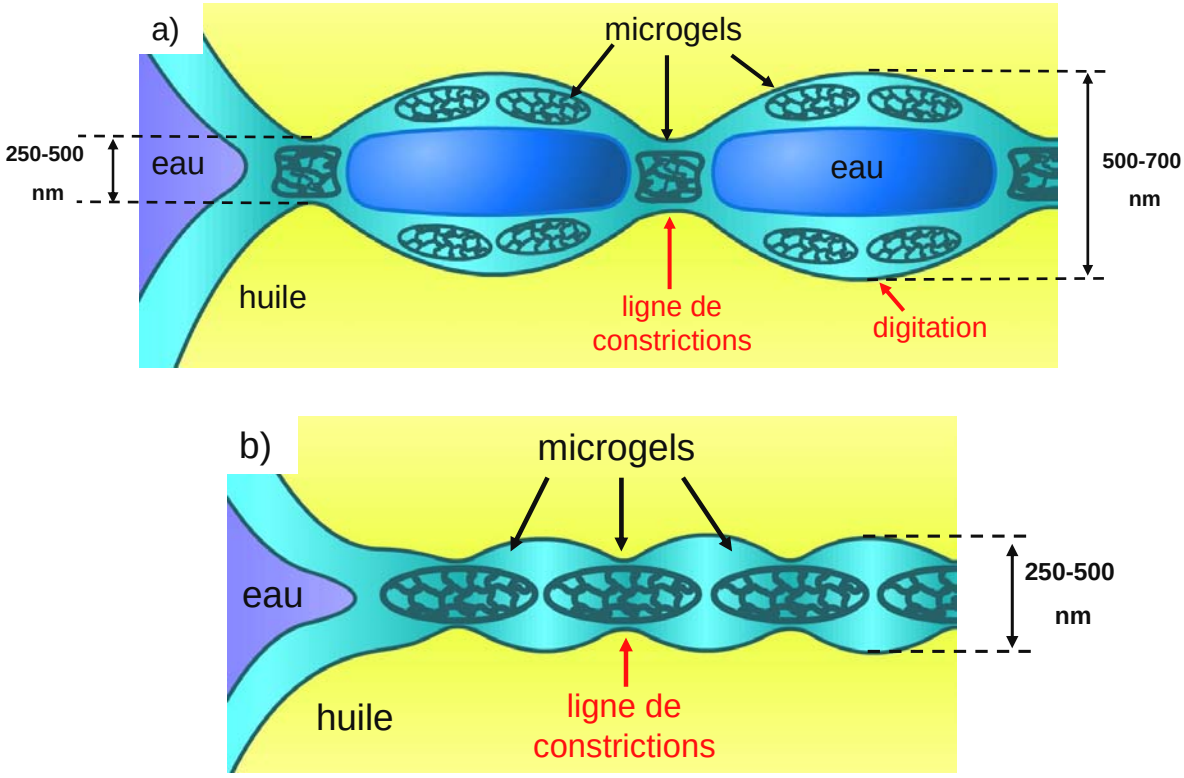


Figure 3.47. *Schéma de principe de la structure proposée des microgels au sein d'une zone de contact entre gouttes : a) dans le cas de microgels faiblement réticulés ; alternance ente des microgels pontant les deux interfaces et des microgels ne couvrant qu'une seule interface du film adhésif, b) dans le cas de microgels fortement réticulés ; tous les microgels présents au sein du film participent au pontage des deux interfaces.*

La structuration des films en digitations aléatoires ou en réseau hexagonal régulier est certainement déterminée par la déformabilité des particules. La formation d'un contact entre deux gouttes implique le drainage du film liquide qui les sépare. Lors de ce phénomène le liquide tend à être évacué vers les zones périphériques entraînant par la même occasion les particules adsorbées. L'élasticité intrinsèque du film s'oppose à la migration latérale des particules lors du drainage. Lors de l'étude structurale des interfaces libres, nous avions émis l'hypothèse que les microgels les moins réticulés sont ceux qui vraisemblablement confèrent l'élasticité interfaciale la plus élevée en raison de leur aptitude plus marquée à l'étalement et

au recouvrement des écorces. Dans cette limite, il est donc probable que les deux monocouches soient peu perturbées par le drainage du film en formation et que le contact s'effectue principalement sous forme de bicouches. Cela n'empêche pas toutefois quelques événements de pontage dans des zones dépeuplées ou localement plus fragiles.

Dans la limite des forts taux de réticulation, l'aptitude à l'étalement et au recouvrement des écorces est moins importante et l'élasticité des interfaces est donc plus faible (ou alors l'interface est plus ductile). Cela est révélé de façon spectaculaire sur la Figure 3.31 où l'on observe que l'émulsion se déstabilise rapidement dès lors qu'elle est soumise à une faible perturbation mécanique (faible agitation manuelle). Lors du drainage, de nombreuses particules sont entraînées et la diminution locale de la densité interfaciale des microgels favorise le pontage. De façon concomitante, les cœurs des microgels très réticulés étant moins déformés, il est probable que leur longueur de protubérance dans la phase aqueuse soit plus importante, ce qui augmente la probabilité de pontage.

Une fois les ponts créés, la structure finale des films adhésifs doit dépendre de la déformabilité/compressibilité des microgels, d'interactions capillaires attractives provoquées par les pontages et responsables de l'apparition de lignes d'étranglement, d'interaction stériques répulsives entre les microgels et enfin des réarrangements possibles au sein du film adhésif.

6. ORIGINE DE LA DESTABILISATION DES EMULSIONS DIRECTES

La coalescence des émulsions se produit lorsque la température devient supérieure à environ 33°C. Après quelques dizaines de minutes, on observe une séparation des deux phases non miscibles. Une fraction des microgels forme un amas macroscopique compact qui se retrouve *in fine* dans la phase huile (visible sur la Figure 3.47) et le reste des microgels se désorbe de l'interface pour se redisperser dans la phase aqueuse, lui conférant ainsi une turbidité importante.

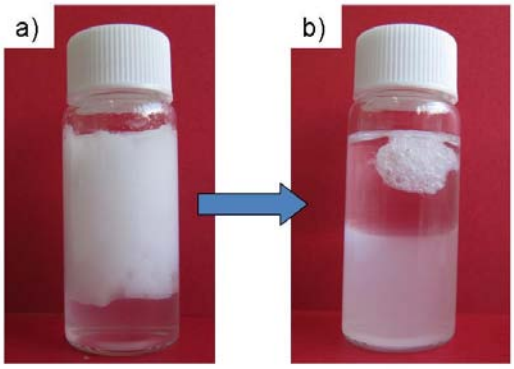


Figure 3.47. *Exemple d'une émulsion d'hexadécane/eau (50/50) stabilisée par des microgels réticulés à 2,5% en BIS: a) émulsion initiale, b) séparation de phase après un séjour d'1h dans une étuve à 50°C.*

Plusieurs facteurs permettent d'expliquer cette instabilité induite par la température :

1) La désorption des microgels. En effet, sur la Figure 3.47, des microgels initialement à l'interface se sont désorbés et sont dispersés dans la phase aqueuse. Une raison possible de cette désorption est une perte partielle du caractère amphiphile des microgels. Dans la forme contractée des microgels, les groupements hydrophobes deviendraient moins accessibles et se concentreraient plutôt dans le cœur alors que la partie périphérique resterait majoritairement hydrophile.
2) La contraction des particules aux interfaces. En effet, lorsqu'ils sont en suspension dans l'eau, les microgels se contractent quand la température augmente. Bien que nous n'en ayons pas apporté la preuve expérimentale, il est vraisemblable que cette contraction se produise également aux interfaces car l'interaction polymère-solvant est en première approximation indépendante de la morphologie des microgels. La déshydratation induite par la température s'accompagne d'une réduction de la surface équatoriale des microgels. La diminution de la couverture interfaciale qui en résulte est alors probablement à l'origine du déclenchement de la coalescence.
3) Un effet anti-mousse des microgels. Cet effet se produit lorsque l'hydrophobie des particules est suffisamment importante pour que le film devienne mécaniquement instable. Cette hypothèse initialement proposée par Monteux *et al.* [60] n'a pas pu être vérifiée dans le cadre de ce travail.
4) La diminution de l'élasticité interfaciale. Cet effet a déjà été largement débattu dans les paragraphes qui précédent. Le passage des microgels à l'état contracté diminue l'aptitude des écorces à s'interpénétrer, ce qui se traduit par une perte d'élasticité des interfaces.

Il est bien entendu difficile d'évaluer la contribution relative de ces quatre facteurs et il est probable qu'ils agissent simultanément.

Nous avons suivi l'évolution en température de cette déstabilisation par microscopie optique. Quelques gouttes d'émulsions sont déposées dans une cellule scellée, placée dans une platine thermostatée de marque Mettler. Partant de l'ambiante, la température est augmentée à la vitesse de 1°C/min. Nous observons dans les premières minutes que la coalescence des gouttes est rapide, probablement en raison de la contraction des microgels qui crée des zones non protégées. La relaxation de forme qui accompagne la coalescence des gouttes est elle aussi extrêmement rapide. Le temps de relaxation (t_{relax}) caractéristique suite à un évènement de coalescence est donné par le résultat d'une compétition entre la dissipation visqueuse et la réduction d'énergie interfaciale :

$$t_{relax} \approx \frac{\eta R}{\gamma_{int}} \qquad \text{(Eq. 3.7)}$$

où η est la viscosité des gouttes d'huile et R leur rayon caractéristique. Comme évoqué précédemment γ_{int} représente la tension interfaciale lorsque l'interface est liquide et l'élasticité de surface pour une interface solide. En adoptant des ordres de grandeurs raisonnables pour une interface liquide ($\eta \sim 10^{-3}$ Pa.s, R~100 µm et γ_{int}~10 mN/m), on obtient une valeur de t_{relax} d'environ 10 µs. La vitesse d'acquisition de la caméra ne permet pas de résoudre dans le temps cette relaxation qui apparaît comme un évènement instantané. En revanche, après quelques minutes, la vitesse de coalescence chute significativement et la relaxation de forme devient très lente. Cela est illustré sur la séquence de la Figures 3.49 obtenue à 38°C. On distingue le processus de relaxation d'une goutte, signalée par la flèche, au cours duquel son contenu diffuse progressivement vers une goutte de plus grande dimension. Le processus se déroule pendant environ 30 s, soit une durée 10^6 fois supérieure à celle prévue par l'équation 3.7. Le premier cliché qui fixe le temps initial a été obtenu environ 5 minutes après le déclenchement de la coalescence. A ce stade les gouttes ont déjà plus que doublé leur diamètre initial. Autrement dit, chaque goutte est le résultat d'au moins 8 évènements de coalescence. Le retard à la relaxation pourrait s'expliquer par la diminution de l'aire interfaciale ayant pour conséquence d'augmenter la concentration des microgels modifiant ainsi les paramètres rhéologiques interfaciaux (élasticité et viscosité) au point de freiner considérablement la relaxation de forme.

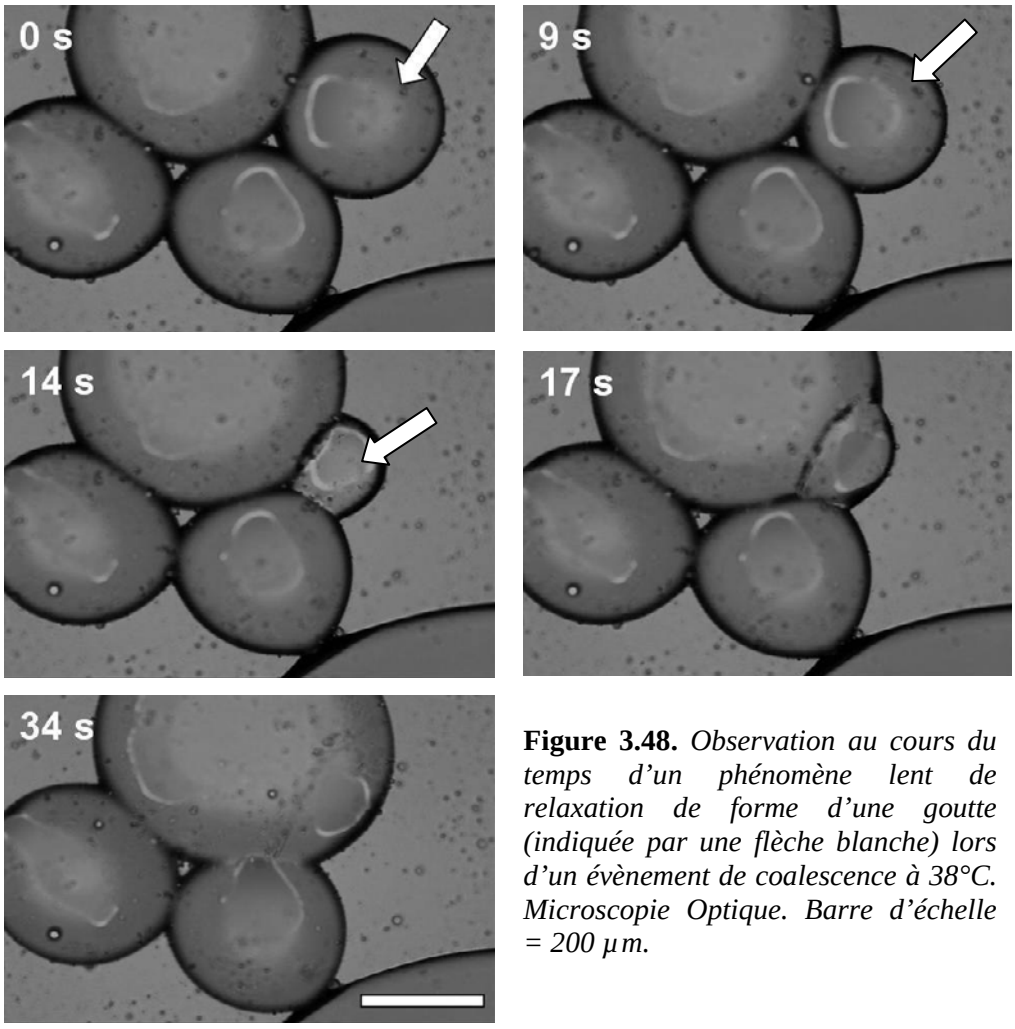


Figure 3.48. *Observation au cours du temps d'un phénomène lent de relaxation de forme d'une goutte (indiquée par une flèche blanche) lors d'un évènement de coalescence à 38°C. Microscopie Optique. Barre d'échelle = 200 µm.*

Bien que beaucoup plus lente la coalescence se poursuit jusqu'à la démixtion complète des émulsions ce qui suggère que les microgels se désorbent progressivement de l'interface. Ainsi en régime stationnaire, la cinétique de destruction semble résulter d'une compétition entre deux effets :

- Une augmentation de la concentration des microgels suite aux évènements de coalescence qui réduit la quantité d'interface. Les paramètres rhéologiques interfaciaux tels que l'élasticité ou la viscosité de surface se trouvent ainsi accrus ralentissant la destruction.
- La désorption progressive des microgels. L'augmentation de concentration des microgels provoque une augmentation de la pression à deux dimensions qui favorise la désorption des microgels.

Nous avons cherché à montrer le caractère cyclique du processus d'émulsification/ destruction gouverné par la température. Après destruction à 50°C, les phases séparées sont

refroidies à 25°C et émulsionnées à nouveau à l'aide de l'Ultra-Turrax. Les principales observations qualitatives sont les suivantes.

- Le diamètre moyen des gouttes après la deuxième émulsification (Figure 3.49.b) est supérieur au diamètre initial (Figure 3.49.a).

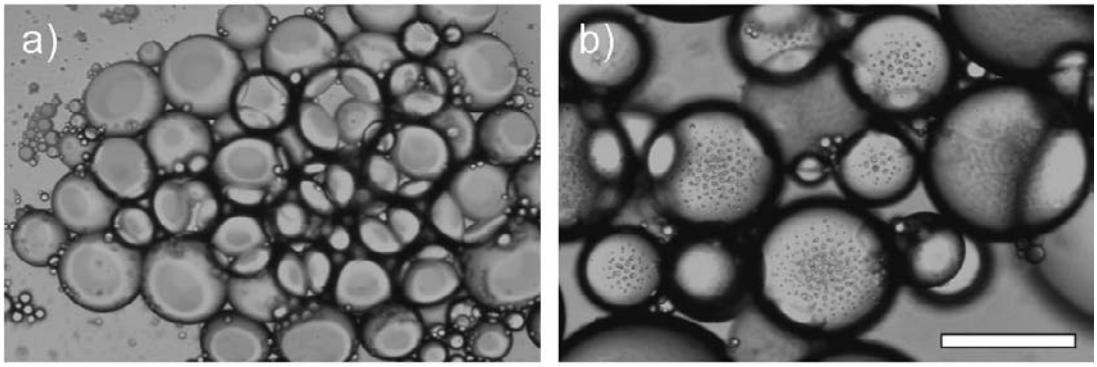


Figure 3.49. *Aspect des émulsions après : a) la première émulsification, b) la deuxième émulsification. Microcopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

- L'émulsion obtenue après la deuxième émulsification est multiple, de type eau-dans-huile-dans-eau. On observe sur les Figures 3.49 et 3.50 que les globules d'alcane dans l'eau contiennent eux-mêmes de fines gouttes dont le diamètre est de l'ordre de 1 ou 2 µm. Sur la Figure 3.50 nous montrons une image du plan équatorial d'un globule d'huile. On y distingue à nouveau la présence de fines gouttes régulièrement espacées. Cet ordre solide rappelle les cristaux colloïdaux répulsifs observés par exemple par Leunissen *et al*.[90] A notre connaissance, ces auteurs ont été les premiers à produire des cristaux colloïdaux constitués de gouttes d'eau dans l'huile. La présence de charges au sein des gouttes induit une répulsion électrostatique à très longue portée (car non écrantée) à travers l'huile. Par analogie, nous pouvons conclure que dans nos systèmes les fines particules contiennent des charges. Celles-ci pourraient provenir de microgels encapsulés dans ces fines gouttes. Certes, les seules charges proviennent de l'amorceur dont la proportion est faible mais elles seraient apparemment en quantité suffisante pour induire la cristallisation.

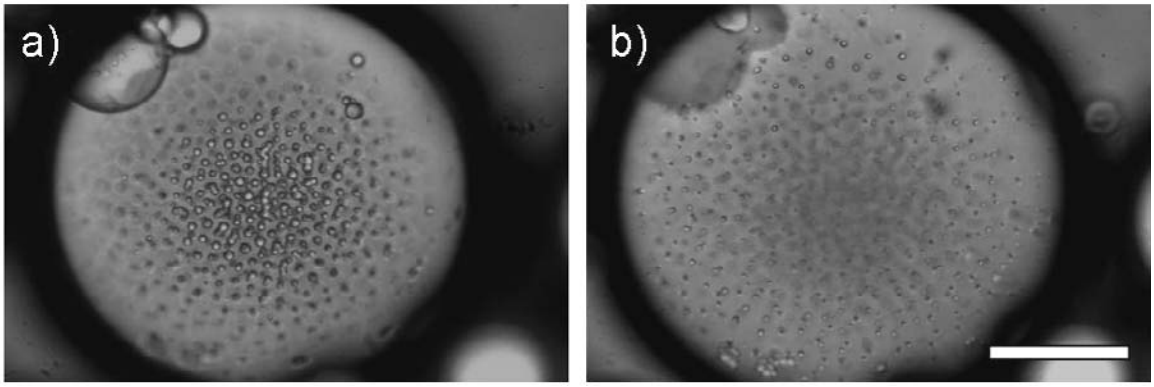


Figure 3.50. *Observation des objets dispersés au sein des globules d'alcane obtenus après la seconde émulsification : a) pôle du globule, b) plan équatorial. Microscopie optique. Barre d'échelle= 100µm.*

- Il devient impossible de fabriquer une émulsion après le second cycle.

- Les propriétés des microgels ont clairement évolué. Sur la Figure 3.51 nous montrons une image de microscopie optique de la phase aqueuse obtenue après destruction complète de l'émulsion (fin du 2nd cycle). Les objets observés sont des microgels désorbés car ils ont les caractéristiques attendues en termes de taille (légèrement inférieure au micron) et de monodispersité. Contrairement à l'état initial, ils présentent un contraste d'indice avec l'eau suffisamment élevé pour être observés en microscopie optique et ils sont agrégés.

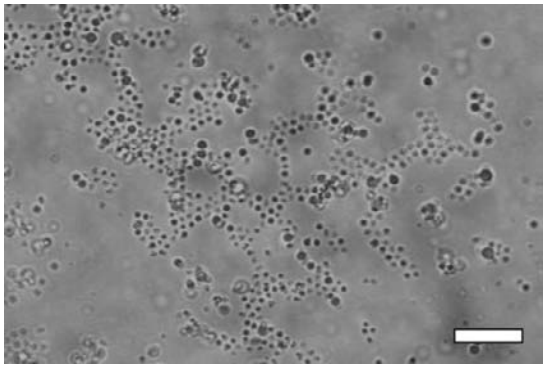


Figure 3.51. *Observation d'agrégats de microgels en phase aqueuse après déstabilisation de l'émulsion du deuxième cycle. Microscopie Optique. Barre d'échelle = 10µm.*

Après seulement deux cycles, les microgels ne sont plus capables de stabiliser les émulsions et leurs propriétés optiques ainsi que leurs interactions en volume ont été modifiées dès le premier cycle. L'augmentation du contraste d'indice des microgels désorbés pourrait s'expliquer par l'incorporation d'huile.

7. CONTROLE DE L'ORGANISATION DES MICROGELS AUX INTERFACES ET DE LA FLOCULATION DES EMULSIONS

Dans les sections précédentes, la structure interfaciale a été étudiée à température et conditions d'agitation constantes. Les microgels s'organisent à l'interface en un réseau hexagonal. Les microgels s'étalent d'autant plus facilement qu'ils sont moins réticulés. Cependant, quel que soit le taux de réticulation, la couverture des interfaces n'est pas suffisante pour prévenir les phénomènes de pontage responsables de la floculation. Dans cette partie, nous allons faire varier deux paramètres, la température d'émulsification et l'énergie d'agitation, et étudier leur impact sur la structure interfaciale. Cette étude nous amènera à proposer des moyens simples pour contrôler l'état d'agrégation des émulsions.

7.1. Influence de la température d'émulsification

Nous avons vérifié précédemment que des émulsions préparées à température ambiante se déstabilisent dès qu'elles sont placées à une température égale ou supérieure à la VPTT des microgels. De la même manière, aucune émulsion stable n'a pu être formulée à chaud (T>VPTT) puis conservée à cette même température. Cependant, il semble qu'une partie des microgels reste ancrée aux interfaces à des températures supérieures à la VPTT (au moins aux temps courts et avant la déstabilisation complète des émulsions). De plus, d'après certains auteurs, le poly(NIPAM) linéaire ainsi que les microgels conservent une activité interfaciale au-delà de leur température de transition[60,70-72]. Il est donc envisageable de procéder à une émulsification à chaud suivie d'une trempe rapide de l'émulsion avant sa déstabilisation. Quel est alors l'état d'agrégation des émulsions et la structure interfaciale des gouttes ?

Des émulsions ont donc été fabriquées à des températures variables. Les échantillons sont placés dans un bain chauffant à une température notée $T_{émulsification}$ et laissés à équilibrer 10 min. L'émulsification se déroule dans le bain pendant 30 secondes à 9500 rpm et est suivie d'une trempe rapide dans un bain d'eau glacée. Les émulsions sont formulées à 30% massique en huile pour 20g au total. Le dodécane est préféré à l'hexadécane comme phase dispersée pour éviter tout phénomène de cristallisation de l'huile lors de la trempe des

échantillons et pour favoriser la visualisation des interfaces en microscopie électronique. Les températures d'émulsification explorées varient de la température ambiante (~25°C) à 50°C. Enfin, la quantité en microgels à 3,5% mol. en BIS est maintenue constante pour tous les échantillons et égale à $12{,}2.10^{10}$ µgels.cm^{-3} (c'est-à-dire hors du domaine de la linéarité 1/D=f(n/V) à 25°C).

Les émulsions obtenues en suivant cette voie de formulation sont stables pour des températures d'émulsification inférieures ou égales à 42°C. Au-delà, elles se déstabilisent rapidement après l'arrêt de l'agitation et l'huile est presque complètement déphasée à la fin de la trempe. Le léger excès de microgels présents dans la sous-phase à température ambiante augmente avec la température d'émulsification à partir de 33°C. Cet excès révèle un ancrage partiel des microgels à chaud et il n'est pas exclu également qu'une désorption partielle se produise avant le retour de l'émulsion à la température ambiante. La taille moyenne des gouttes des émulsions finales augmente avec la température d'émulsification alors que la floculation diminue. L'évolution des émulsions en fonction de $T_{émulsification}$ est reportée sur la Figure 3.52. Les émulsions formulées à une température inférieure à la VPTT sont fortement floculées et polydisperses. Les émulsions formulées à une température comprise entre la VPTT et 42°C sont constituées de gouttes de plus grande taille, monodisperses et non floculées (on ne distingue plus les films adhésifs entre les gouttes). Enfin les émulsions formulées à 33°C (VPTT) présentent des caractéristiques intermédiaires : leur distribution des tailles est relativement étroite et elles sont très légèrement floculées.

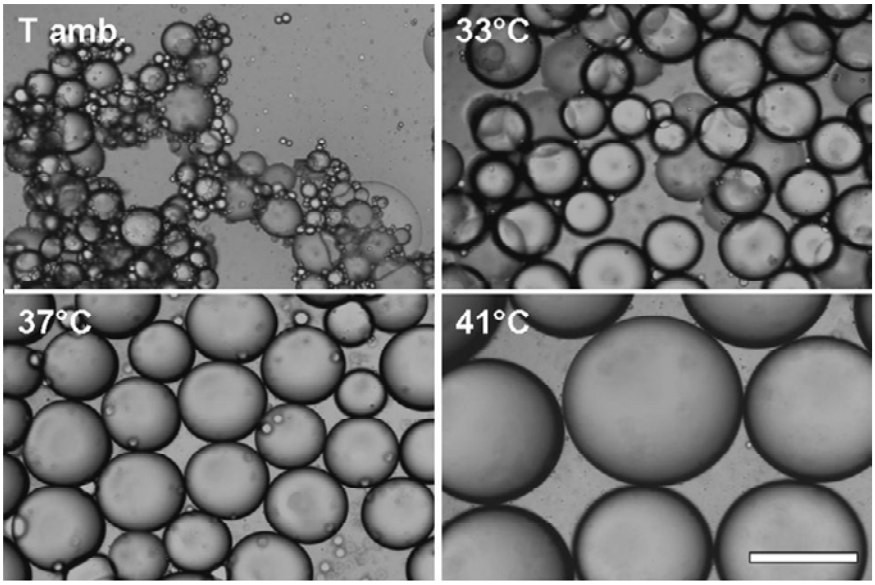


Figure 3.52. *Exemples d'émulsions de dodécane/eau stabilisées par des microgels à 3,5% mol. en BIS (à $12{,}2.10^{10}$ cm^{-3}) en fonction de la température d'émulsification. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm. La taille des gouttes augmente avec la température et les émulsions ne sont plus floculées pour une température d'émulsification supérieure à la VPTT.*

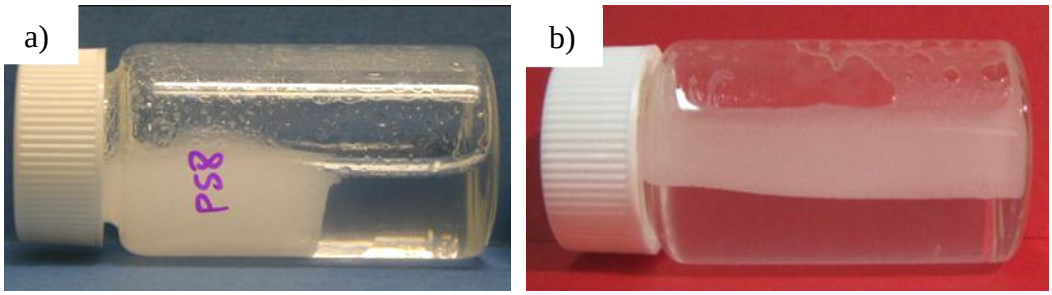


Figure 3.53. *Exemples d'émulsions de dodécane/eau stabilisées par des microgels à 3,5% mol. en BIS (à 12,2.10^{10} µgels.cm^{-3}) en fonction de la température d'émulsification : a) température ambiante, l'émulsion est floculée et s'écoule en bloc, b) 41°C, les gouttes se déplacent individuellement et l'émulsion coule facilement.*

L'effet de la température d'émulsification sur l'état de dispersion est également visible sur la Figure 3.53 qui montre les différences de comportement en écoulement des émulsions. L'émulsion fabriquée à température ambiante forme une crème très rigide alors que celle issue de l'émulsion fabriquée à 41°C reste très fluide. Un contrôle de l'état de dispersion des émulsions est donc possible en modifiant les conditions de fabrication des émulsions. L'observation en cryo-MEB des microgels aux interfaces permet de comprendre le lien entre l'état de dispersion des émulsions et la structure interfaciale. L'évolution en fonction de $T_{émulsification}$ de l'état de surface des émulsions présentées précédemment sur la Figure 3.52 est visible sur la Figure 3.54.

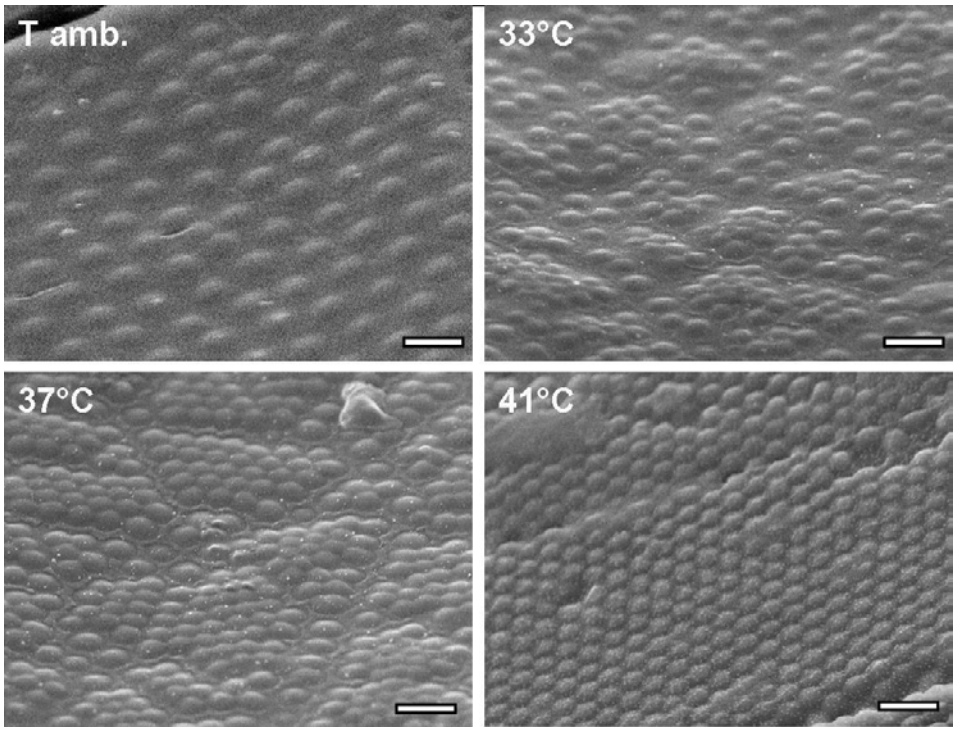


Figure 3.54. *Interfaces d'émulsions de dodécane/eau stabilisées par des microgels à 3,5% mol. en BIS (à 12,2.10^{10} µgels.cm^{-3}) en fonction de la température d'émulsification. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 1µm.*

L'émulsion fabriquée à température ambiante présente un arrangement déjà décrit dans le paragraphe 4.2. de ce chapitre : les microgels s'organisent en un réseau hexagonal régulier dont le paramètre de maille est très supérieur au diamètre hydrodynamique en phase aqueuse. Ils adoptent une conformation d'« œufs au plat » à l'interface : les cœurs des microgels n'occupent qu'une partie de l'interface (environs 63%), le reste de l'interface étant recouverte par l'écorce formant une fine pellicule. A une température d'émulsification proche de la VPTT (33°C), l'arrangement hexagonal à longue portée est perdu et des domaines restreints de particules arrangées en réseaux hexagonaux très compacts (maille de petite taille) apparaissent et coexistent avec des zones désordonnées. Lorsque la température d'émulsification augmente, les domaines compactés sont de plus en plus nombreux et étendus. Enfin, à une température d'émulsification de 41°C, l'ensemble de l'interface adopte un arrangement hexagonal de microgels compactés. L'organisation des microgels est figée dans un état comprimé, la distance centre-à-centre (paramètre de maille du réseau) étant égale à 475 nm, une valeur bien inférieure au diamètre hydrodynamique en solution à l'état gonflé (702 nm à T=25°C). La couverture de l'interface est très régulière et l'ordre des microgels est à très longue portée (Figure 3.55). On peut remarquer, d'une part, que le diamètre apparent des cœurs des microgels diminue progressivement de la température ambiante à 41°C et, d'autre part, que la fraction d'interface couverte par l'écorce, entre les microgels individuels ou les agrégats, se réduit jusqu'à être complètement inexistante à 41°C.

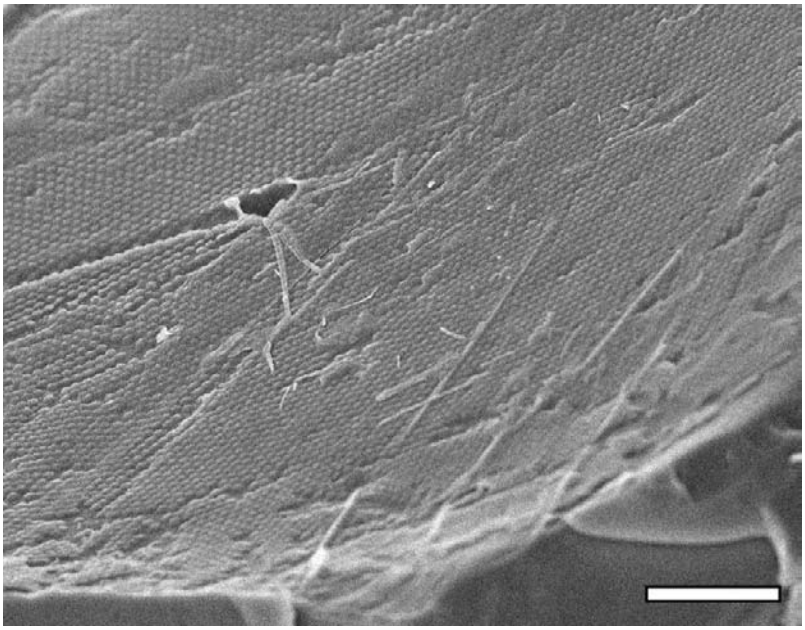


Figure 3.55. *Surface d'une goutte d'émulsion de dodécane/eau stabilisée par des microgels à 3,5% mol. en BIS (à 12,2.10^{10} µgels.cm^{-3}). Température d'émulsification = 41°C. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 5µm. L'ensemble de l'interface est recouvert d'un empilement hexagonal compact de microgels comprimés.*

Pour des températures d'émulsification supérieures à 42°C, l'émulsion n'est pas homogène : la majorité des gouttes se sont déstabilisées et forment une phase d'huile macroscopique. L'excès de microgels présent dans la sous-phase reflète la désorption qui se produit lors de la destruction de l'émulsion. Une observation en cryo-MEB des gouttes restées stables montre qu'elles sont bien couvertes mais l'ordre est à courte portée (Figure 3.56.a). Ceci semble indiquer que la trempe n'a pas été assez rapide comparativement à la cinétique de désorption des microgels. Cet argument d'ordre cinétique est conforté par l'observation d'une émulsion formulée à 40°C ne subissant pas une trempe dans un bain d'eau glacée après émulsification mais un retour lent à la température ambiante. L'émulsion se déstabilise partiellement. L'organisation des microgels sur les gouttes demeurées stables est visible sur la Figure 3.56.b. On observe alors des domaines avec une organisation hexagonale très compacte en coexistence avec des zones dépeuplées.

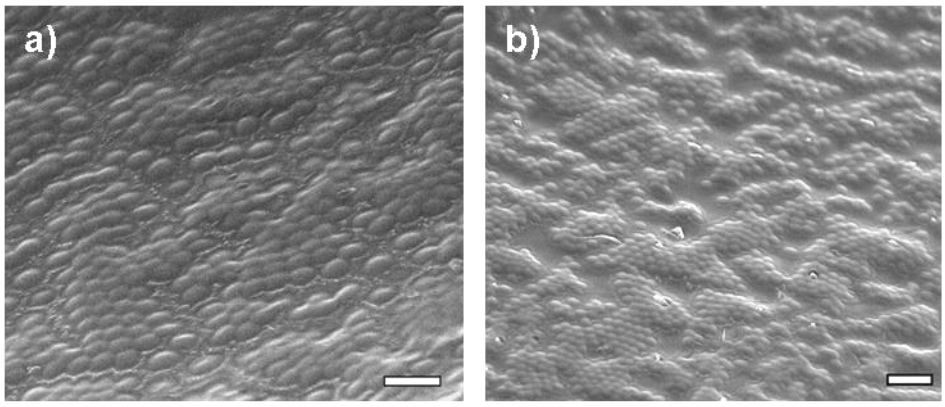


Figure 3.56. *Interfaces d'émulsion de dodécane/eau stabilisées par des microgels à 3,5% mol. en BIS (à 12,2.10^{10} µgels.cm^{-3}) émulsionnée : a) à 50°C suivi d'une trempe, barre d'échelle = 1µm, b) à 40°C, refroidissement lent, barre d'échelle = 2µm. Cryo-MEB. Les microgels se trouvent à nouveau organisés sous la forme d'agrégats épars.*

En conclusion de ces expériences, nous pouvons affirmer que les microgels dans leur état contracté ont la capacité de s'adsorber temporairement aux interfaces. Une fois adsorbés, ils forment des domaines bidimensionnels à l'intérieur desquels ils sont organisés en cristal colloïdal hexagonal compact. Le retour à température ambiante permet de figer la structure : les microgels, une fois le protocole achevé, ne se désorbent plus. Lors du refroidissement, les microgels adsorbés ont tendance à gonfler mais ce phénomène est limité par la présence des microgels voisins (gène stérique). Il en résulte une couverture de l'interface extrêmement dense par des microgels comprimés.

La température initialement élevée du système provoque la coalescence des gouttes et la désorption des microgels. D'autre part, la trempe favorise le maintien des microgels aux interfaces et le retour à leur état gonflé. La trempe est d'autant plus lente que la température d'émulsification est élevée. La taille finale des gouttes ainsi que la structure interfaciale résultent de l'équilibre entre ces deux phénomènes. Il existe un rapport optimum entre les cinétiques de ces deux phénomènes permettant d'obtenir des émulsions cinétiquement stables tout en laissant un délai suffisant aux microgels pour s'organiser de manière compacte ($T_{émulsification}$=41°C). Une désorption trop rapide (ou une trempe trop lente) conduit à la déstabilisation des émulsions. Enfin une trempe trop rapide ($T_{émulsification}$: 33-40°C) au contraire fige les microgels dans un état intermédiaire (ordre à courte portée) entre le cristal colloïdal peu dense caractéristique des émulsions fabriquées à température ambiante et le cristal colloïdal compact obtenu à 41°C.

L'état de dispersion est très nettement lié à la structure interfaciale. L'empilement dense des microgels est un facteur qui, à l'évidence, limite la probabilité que les phénomènes de pontage responsables de la floculation se produisent. Ces expériences montrent que l'état de floculation d'émulsions de Pickering (et en conséquence leurs propriétés d'écoulement) peut être contrôlé par le procédé. Ce protocole est généralisable et peut être appliqué à d'autres microgels ayant des taux de réticulation différents. Il permet notamment d'obtenir des émulsions, stabilisées par des microgels réticulés à 5% et 10% mol. en BIS, bien dispersées et plus résistantes aux sollicitations mécaniques. Enfin, les émulsions non floculées et très couvertes produites par ce protocole conservent leur sensibilité à la température : la séparation des phases est provoquée par une nouvelle élévation de la température au-dessus de la VPTT des microgels.

7.2. Influence de l'énergie d'agitation

Dans cette partie nous présentons une étude relative à l'influence de l'énergie d'agitation sur l'organisation aux interfaces de microgels très déformables ainsi que sur les propriétés des émulsions.

Les microgels de poly(NIPAM/AA) utilisés sont réticulées à 0,5% en BIS. Leur diamètre hydrodynamique à 25°C dans l'eau distillée est égal à 1060 nm. Les émulsions sont formulées à 30% massiques en huile (hexadécane ou dodécane) pour 20g au total. Le même

protocole d'émulsification est appliqué dans tous les cas en utilisant un Ultra-Turrax opérant à 9500 rpm pendant 30s. Pour modifier l'énergie d'agitation, nous avons utilisé deux axes avec des dimensions de rotor et de stator différentes. Pour une agitation importante nous utilisons une tête rotor de grande taille (S25 KV-25F notée UT GA pour grand axe[*]), alors que pour une agitation plus faible une tête rotor (S25N-10G notée UT PA pour petit axe[†]) de plus petite dimension est utilisée. Compte tenu des dimensions des rotors et des entrefers respectifs, les taux de cisaillement correspondant à la vitesse d'agitation sont égaux à environ 11.10^3 s^{-1} pour le petit axe et 18.10^3 s^{-1} pour le grand axe.

Le mode d'agitation employé a une influence sur l'aspect macroscopique des émulsions produites : les émulsions obtenues en utilisant l'UT GA sont floculées alors que celles obtenues avec l'UT PA sont bien dispersées (Figure 3.57.a[‡]).

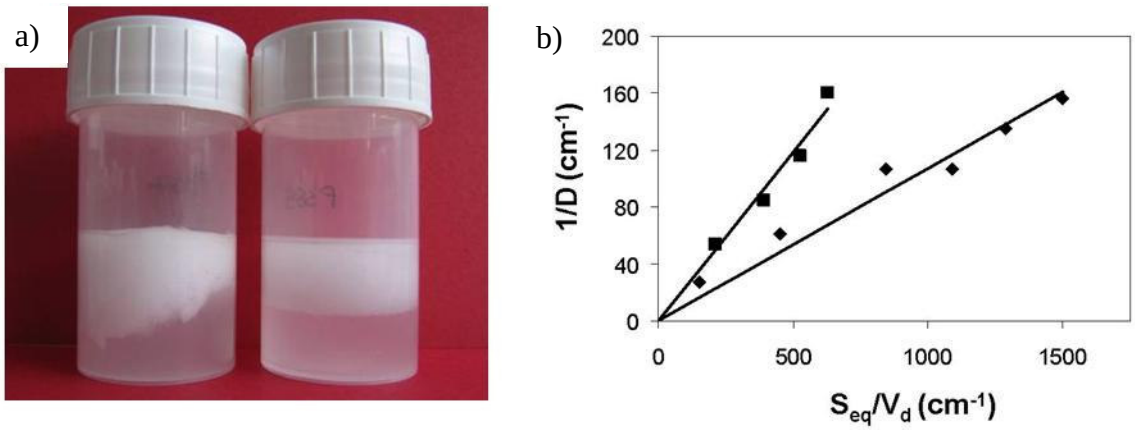


Figure 3.57. *a) Exemple de deux émulsions d'hexadécane/eau stabilisées par des microgels à 0,5% mol. en BIS en fonction du mode d'agitation : à gauche, émulsification à l'UT GA, à droite, émulsification à l'UT PA ; b) Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions d'hexadécane/eau en fonction de S_{eq}/V_d pour les deux modes d'agitation : (■)=UT GA et (♦) = UT PA.*

L'observation des émulsions en microscopie optique confirme la différence d'état de dispersion et de plus fait apparaître une différence significative du diamètre moyen des gouttes : les émulsions produites avec le cisaillement le plus élevé sont de plus petite taille (Figure 3.58). Quelle que soit l'intensité de l'agitation, les émulsions sont monodisperses et aucun excès de microgels n'est visible dans la sous-phase indiquant une absorption quasi-totale des particules (Figure 3.57.a).

[*] Diamètre rotor = 18 mm, entrefer = 0,5 mm
[†] Diamètre rotor = 7,5 mm, entrefer = 0,35 mm
[‡] L'état de floculation des émulsions se distingue très facilement lorsqu'on considère la transition entre la crème et la sous-phase de l'émulsion : peu nette et en relief pour les émulsions floculées, très nette et plane pour les émulsions de gouttes individualisées.

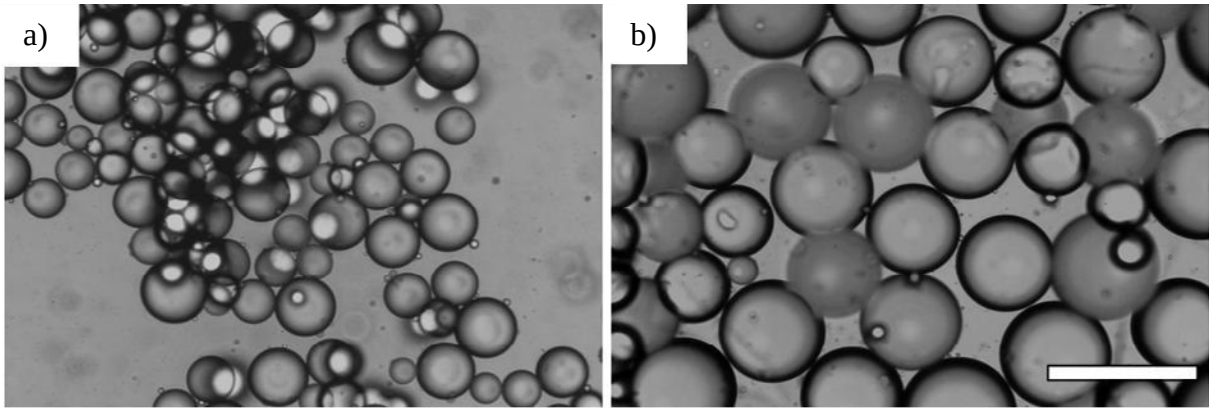


Figure 3.58. *Exemple de deux émulsions d'hexadécane/eau stabilisées par des microgels à 0,5% mol. en BIS ($4,65x10^{10}$ µgels.cm^{-3}) en fonction du mode d'agitation : a) émulsification à l'UT GA, les gouttes sont de petite taille et floculées, b) émulsification à l'UT PA, les gouttes sont de plus grande taille et bien dispersées. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

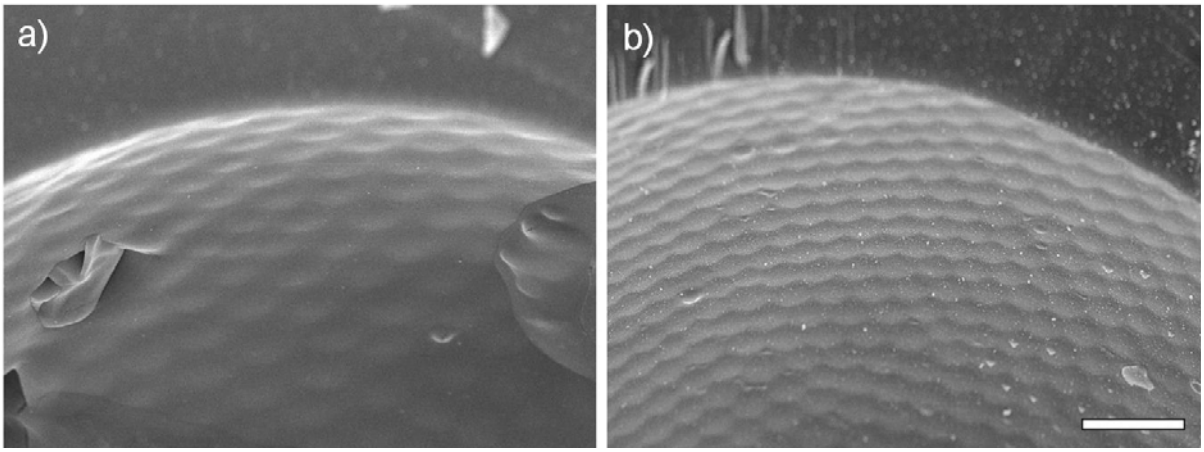


Figure 3.59. *Interfaces d'émulsions de dodécane/eau stabilisées par des microgels à 0,5% mol. en BIS en fonction du mode d'agitation : a) émulsification à l'UT GA, b) émulsification à l'UT PA. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 2µm.*

Dans le cas des émulsions fabriquées avec l'UT GA, le taux de couverture extrait de la droite $1/D=f(S_{eq}/V_d)$ (Figure 3.57.b) est égal à 70%. En revanche, le taux de couverture des émulsions formulées à l'aide de l'UT PA est estimé à 155%. Comme aucun excès de microgels n'est visible dans la sous-phase, cela signifie que les particules s'adsorbent soit sous forme d'agrégats (multicouches) soit sous forme de monocouche très fortement comprimée. L'observation des interfaces en cryo-MEB permet de constater une différence de compacité des microgels (Figure 3.59). Dans les émulsions produites à l'aide de l'UT GA, les microgels s'organisent en réseaux hexagonaux dont le paramètre de maille est supérieur au diamètre hydrodynamique à 25°C. La proportion P1 estimée à partir de ces clichés (82%) est

en bon accord avec le taux de couverture estimé à partir de la courbe 1/D=f(n/V) (70%). Dans les émulsions formulées à l'aide de l'UT PA, les microgels sont compactés et organisés en réseaux hexagonaux très réguliers dont le paramètre de maille (790 nm) est inférieur à leur diamètre hydrodynamique. La proportion P1 est alors égale à 163%, proche des 155% estimés à partir de la Figure 3.57 ; la concordance entre ces deux valeurs démontre que les microgels s'adsorbent en monocouche.

Les deux intensités d'agitation employées fournissent suffisamment d'énergie pour adsorber la totalité des microgels. Comme dans le cas d'émulsions stabilisées par des protéines, où l'énergie d'émulsification influence leur état de dénaturation, il semblerait qu'une énergie d'agitation élevée favorise l'étalement des microgels (Figure 3.59). Une émulsification moins intense conduirait à l'adsorption des microgels dans un état assez proche de la conformation sphérique initiale. N'étant pas étalés à l'interface, ils resteraient très compressibles. La coalescence, en réduisant la quantité d'interface, concentrerait alors les microgels jusqu'à ce que l'interface soit saturée et que la couverture devienne suffisante pour stabiliser les films.

Encore une fois, ces observations mettent en évidence le lien direct entre l'état de surface des gouttes et leur état de dispersion : des gouttes plus densément couvertes par les microgels sont moins susceptibles de subir des phénomènes de pontages et sont donc mieux dispersées. Cette étude a montré qu'il est possible de contrôler l'état de dispersion d'émulsions stabilisées par des microgels de poly(NIPAM/AA) très peu réticulés. Une généralisation à des microgels de taux de réticulation et de nature chimique variés serait bien évidemment nécessaire pour parvenir à une compréhension plus fine des phénomènes observés.

7.3. Bilan

En modifiant les paramètres de formulation et les procédés, un contrôle de l'organisation des microgels aux interfaces et de l'état de dispersion des émulsions est possible. Pour modifier les propriétés des émulsions, nous pouvons jouer sur les paramètres de procédé mais aussi tirer partie de la sensibilité des microgels aux stimuli. Les conditions mécaniques d'émulsification influencent la manière dont les microgels gonflés s'étalent aux interfaces. L'émulsification à chaud permet d'adsorber les microgels dans leur état contracté et une trempe rapide de l'échantillon permet de les figer dans une configuration comprimée qui

assure la stabilité à long terme (plusieurs mois). La sensibilité des microgels à d'autres stimuli tels que le pH et la salinité laisse entrevoir d'autres leviers de contrôle de l'organisation des microgels ainsi que des propriétés finales des émulsions.

8. EMULSIONS DIRECTES ET MICROGELS DE PETITE TAILLE

Une étude similaire a été menée en utilisant des microgels poly(NIPAM) de petite taille (entre 250 et 300 nm de diamètre hydrodynamique à 25°C). De la même manière, les microgels s'adsorbent aux interfaces et stabilisent des émulsions directes d'alcanes. Les émulsions obtenues sont stables pendant plusieurs années. Ces émulsions sont soumises au phénomène de coalescence limitée (Figure 3.60 et 3.61). En fonction de l'énergie d'agitation apportée au système, deux taux de couverture peuvent être déduits des pentes : 71% dans le cas d'une agitation à l'UT GA et 182% dans le cas d'une agitation plus douce à l'aide de l'UT PA. L'organisation des microgels à l'interface d'émulsions fabriquées avec une agitation forte est directement observée en cryo-MEB (Figure 3.62) : les microgels de petite taille apparaissent eux aussi organisés en réseau hexagonal, sont étalés à l'interface et présentent une conformation de type « œuf au plat ». La proportion P1 déterminée à partir de clichés tel que celui reporté sur la Figure 3.62 est égale à 81% en accord raisonnable avec le taux de couverture déterminé à partir de la Figure 3.60.b. L'organisation des microgels à l'interface d'émulsions fabriquées avec l'UT PA n'a pas été effectuée mais, par analogie avec le comportement des microgels de poly(NIPAM/AA) et compte tenu de la pente obtenue à partir de la Figure 3.60, nous pouvons prévoir que les microgels sont adsorbés dans une conformation hexagonale très dense.

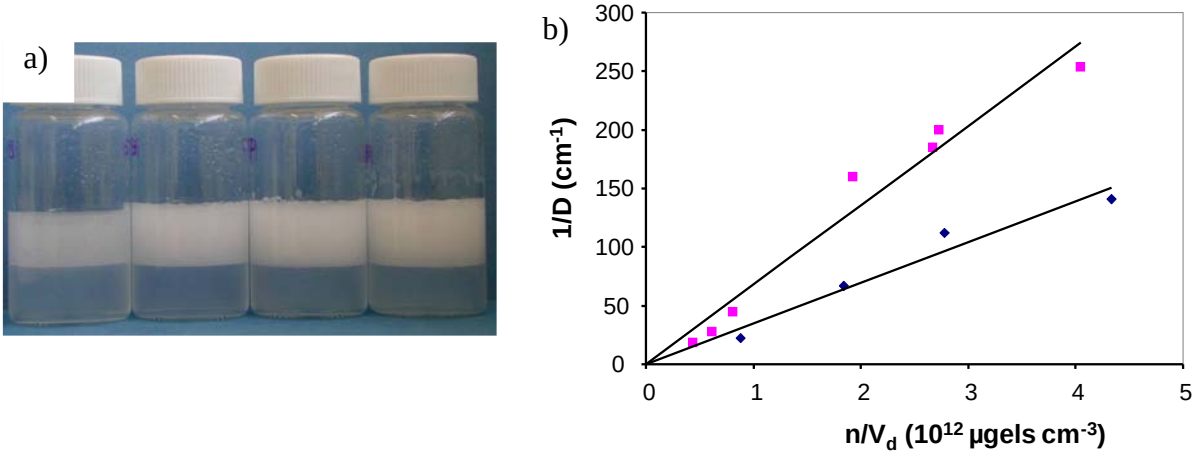


Figure 3.60. *a) Exemple d'émulsions d'hexadécane/eau stabilisées par des concentrations croissantes en microgels de petite taille à 2,5% mol. en BIS ; b) Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions d'hexadécane/eau en fonction du nombre de microgels présents initialement dans la phase continue normalisé par le volume de phase dispersée pour les deux modes d'agitation : (■)=UT GA et (♦) = UT PA.*

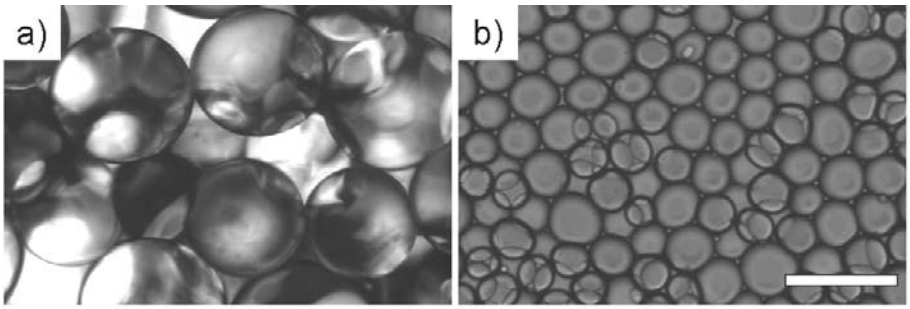


Figure 3.61. *Exemple de deux émulsions d'hexadécane/eau stabilisées par des microgels de petite taille à 2,5% mol. en BIS (1,22x10^{12} µgels.cm^{-3}) en fonction du mode d'agitation : a) émulsification à l'UT PA, b) émulsification à l'UT GA. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

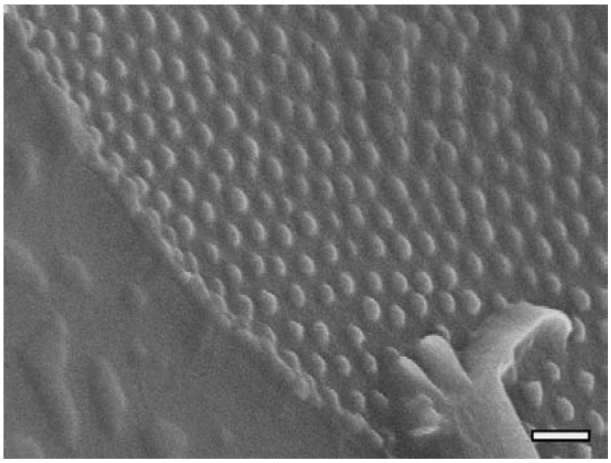


Figure 3.62. *Interface d'émulsion de dodécane/eau stabilisée par des microgels de petite taille à 2,5% mol. en BIS. Emulsification à l'UT GA. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 300 nm. Les microgels se déforment à l'interface et adoptent une conformation de type « œufs au plat ». La proportion P1 déduite de clichés similaires est égale à 81%.*

L'une des caractéristiques remarquables des émulsions stabilisées par des microgels de petite taille est leur faible floculation comparée à celles stabilisées par des microgels de grande taille (Figure 3.63). Lorsqu'après crémage les récipients sont renversés, les émulsions formulées avec les petits microgels s'écoulent facilement alors que celles formulées avec les microgels de grande taille forment un bloc rigide qui conserve la forme imposée initialement par le récipient.

De plus, l'énergie d'agitation influence ici aussi l'état de floculation. Comme le montre la Figure 3.64, les émulsions produites avec l'UT PA semblent bien dispersées alors que celles produites avec l'UT GA forment de gros amas. Dans ce dernier cas, même si les gouttes sont agrégées, l'énergie adhésive des émulsions est relativement faible et une faible sollicitation mécanique (agitation manuelle douce) suffit à casser les flocs. L'angle de contact 2θ formé entre le film adhésif des gouttes et les interfaces libres associées est égal à 24° (Figure 3.65). A titre de comparaison cette valeur est très inférieure à l'angle de contact entre gouttes stabilisées par des microgels équivalents de grande taille (44°).

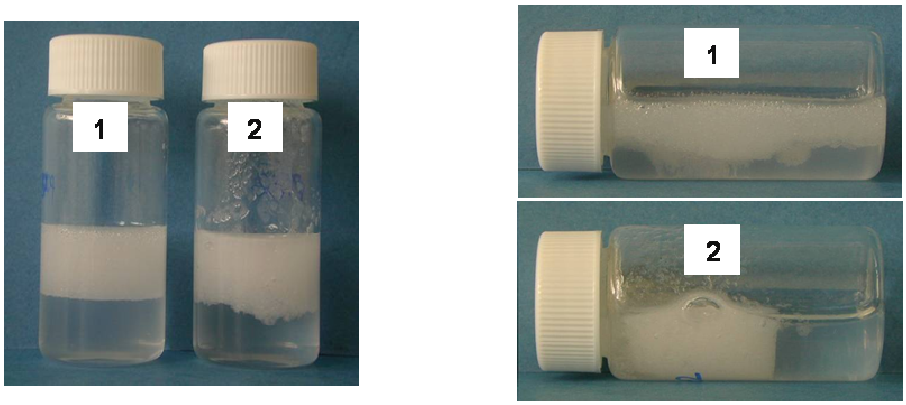


Figure 3.63. *Comparaison de la floculation d'émulsions stabilisées par des microgels de petite taille (1) et de grande taille (2) émulsionnés à l'UT PA. Lorsque les récipients sont renversés l'émulsion stabilisée par de petits microgels s'écoule facilement alors que l'émulsion stabilisée par des microgels de grande taille forme un bloc. Les deux émulsions ont la même taille moyenne de gouttes (200µm).*

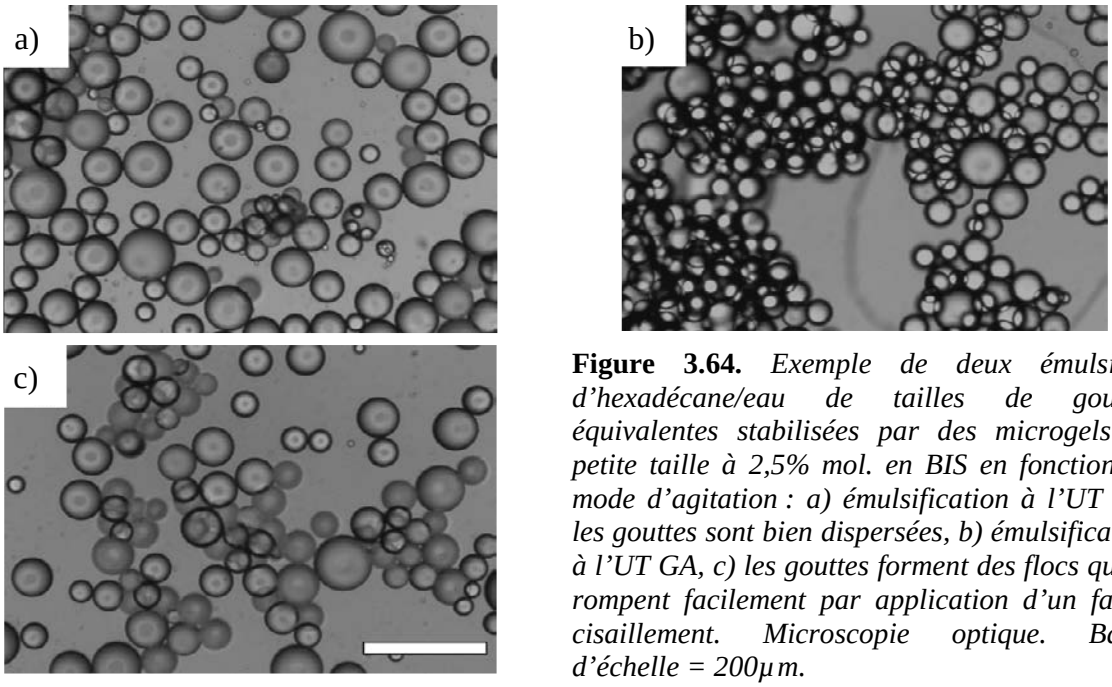


Figure 3.64. *Exemple de deux émulsions d'hexadécane/eau de tailles de gouttes équivalentes stabilisées par des microgels de petite taille à 2,5% mol. en BIS en fonction du mode d'agitation : a) émulsification à l'UT PA, les gouttes sont bien dispersées, b) émulsification à l'UT GA, c) les gouttes forment des flocs qui se rompent facilement par application d'un faible cisaillement. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

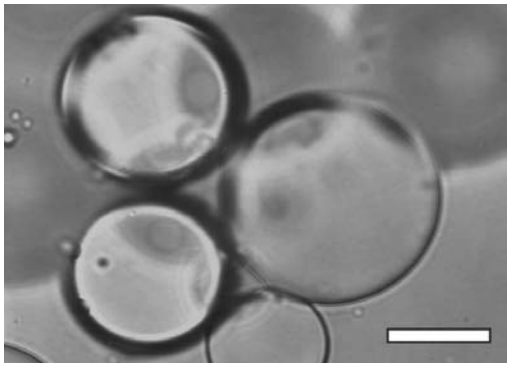


Figure 3.65. *Observation des films adhésifs entre gouttes d'une émulsion d'hexadécane stabilisée par des microgels de petite taille. Emulsification à l'UT GA. Microcopie optique. Barre d'échelle = 25µm.*

Les émulsions formulées avec les microgels de petite taille sont thermo-sensibles et se déstabilisent lorsque la température dépasse la VPTT des microgels (33°C, comme précédemment). Comme dans le cas des émulsions à base de microgels de grande taille, la déstabilisation conduit à une séparation de phases complète, les microgels se désorbent et la sous-phase devient trouble. Un agrégat macroscopique de microgels est toujours présent dans la phase huile. Contrairement aux émulsions stabilisées par des microgels de grande taille, ces émulsions peuvent subir des cycles (au moins 5) d'émulsification à froid/déstabilisation à chaud (Figure 3.66). Les émulsions produites à chaque nouveau cycle sont stables et la taille des gouttes est conservée d'un cycle à l'autre (Figure 3.66)

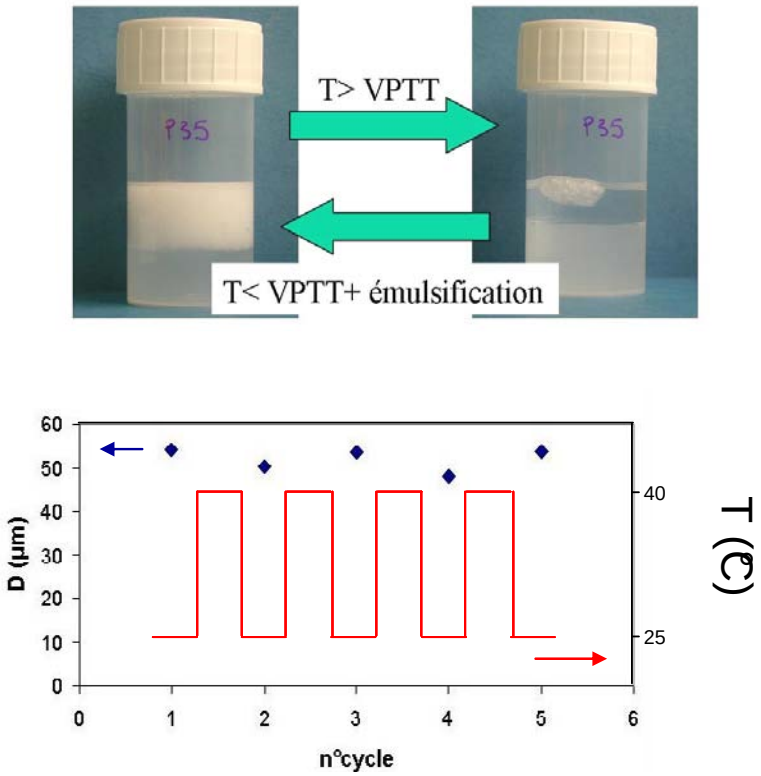


Figure 3.66. *Stabilisation/déstabilisation réversible d'une émulsion hexadécane/eau en fonction de la température. Evolution de la taille des gouttes en fonction du nombre de cycles d'émulsification/déstabilisation subis par l'émulsion.*

L'effet de la salinité sur les microgels en dispersion et sur leur capacité à stabiliser des émulsions a aussi été étudié. Quelle que soit la salinité (NaCl), les microgels à l'état gonflé restent dispersés. La présence de sel a pour effet de diminuer la température de transition de phase (VPTT) (Figure 3.67) et provoque l'agrégation des microgels dans leur état contracté (déshydraté). La température de transition est d'autant plus basse que la concentration en sel est élevée. A la concentration de 1 M de NaCl, les microgels sont contractés et agrégés à la température ambiante (25°C). Des exemples d'émulsions produites à partir des dispersions de microgels en absence ou en présence de sel (1M) sont montrés sur la Figure 3.68 : en l'absence de sel, les émulsions sont stables pendant plusieurs années alors qu'en présence de sel, elles démixent rapidement. En revanche, une concentration en sel plus faible (0,1M) ne provoque pas la contraction des microgels à température ambiante et permet de formuler des émulsions stables, à l'échelle de plusieurs années.

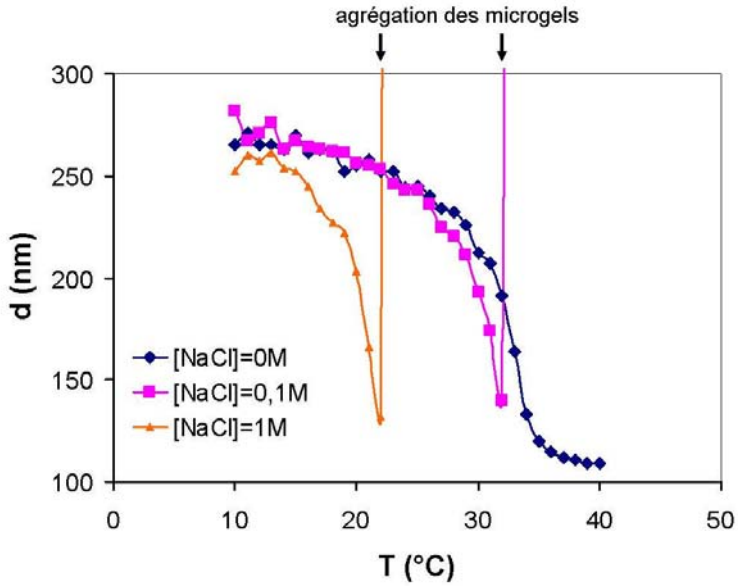


Figure 3.67. *Influence de la salinité sur le diamètre hydrodynamique des microgels en fonction de la température. La température de transition entre microgels hydratés et microgels contractés est d'autant plus basse que la concentration en sel est élevée. A 0,1 et 1 M de sel, les microgels s'agrègent dans leur état contracté (cela se traduit par une divergence soudaine du diamètre hydrodynamique).*

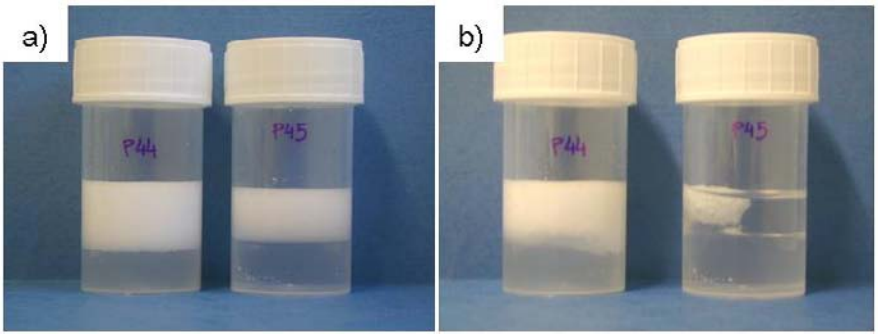


Figure 3.68. *Stabilité comparée d'émulsions d'hexadécane/eau stabilisées par des microgels de petite taille en fonction de la concentration en sel dans la phase aqueuse : émulsion de gauche, absence de sel, émulsion de droite, 1M en NaCl. a) après émulsification b) 1 jour plus tard : l'émulsion dont la phase continue est salée (1M) a démixé.*

Les microgels de petite taille sont donc eux aussi de bons agents stabilisants des émulsions directes. Tout comme les microgels de grande taille, ils se déforment et s'aplatissent aux interfaces adoptant une conformation d' « œuf au plat ». Néanmoins, les petits microgels semblent moins se déformer et, en conséquence, l'interface des gouttes est plus densément couverte. Cette différence d'étalement en fonction de la taille des microgels trouve certainement son origine dans les différences de structure interne en relation avec la méthode de synthèse. Contrairement à leurs homologues de grande taille, les petits microgels sont fabriqués en présence de tensio-actifs et leur densité de réticulation selon la direction

radiale est plus homogène[33]. Il en résulte une déformabilité et donc une capacité d'étalement aux interfaces globalement plus faible qui finalement génère un arrangement plus compact aux interfaces. La probabilité de pontage entre les interfaces se trouve ainsi réduite et en conséquence les émulsions stabilisées par ces petits microgels sont faiblement floculées et s'écoulent facilement. L'énergie d'agitation mise en œuvre lors de l'émulsification est, encore une fois, un moyen de contrôler l'état de dispersion des gouttes. A faible énergie d'agitation, le taux de couverture estimé et l'état de dispersion des émulsions suggèrent que les microgels adoptent une structure très compacte aux interfaces diminuant ainsi les possibilités de pontage.

Les émulsions sont sensibles à la température et des cycles d'émulsification/déstabilisation peuvent être réalisés en conservant les propriétés des émulsions identiques à chaque nouveau cycle. Cela n'était pas le cas en présence de gros microgels. Les petits microgels, qui s'étalent moins aux interfaces ne subissent pas de « dénaturation » lorsqu'ils s'adsorbent aux interfaces.

La salinité de la phase continue peut être considérée comme un stimulus supplémentaire utilisable pour contrôler la stabilité des émulsions. A une température donnée la contraction des microgels se produit au-delà d'une salinité seuil, entraînant une déstabilisation des émulsions. La salinité pourrait aussi permettre de contrôler l'état de floculation des gouttes selon une stratégie similaire à celle développée au paragraphe 7.1. On pourrait ainsi imaginer de fabriquer les émulsions à forte salinité et, immédiatement après la fabrication, de soumettre l'émulsion à une forte dilution par l'eau pure. On espère ainsi obtenir une monocouche très compacte, capable de prévenir les phénomènes de pontage.

9. BILAN GENERAL SUR LES EMULSIONS DIRECTES STABILISEES PAR DES MICROGELS

Les scenarii d'évolution quand la température et la salinité augmentent sont similaires. Il existe donc une relation empirique entre la stabilité des émulsions et l'état de gonflement des microgels. La Figure 3.69 représente le comportement générique des émulsions dans l'espace salinité ou température/taux de réticulation. Ce diagramme de comportement présente deux domaines. La zone de stabilité cinétique se situe à faible salinité ou température et faible taux de réticulation. Ces trois variables contrôlent la déformabilité des microgels. Nous proposons donc de rationaliser le comportement des microgels en fonction d'une variable unique qui est leur déformabilité.

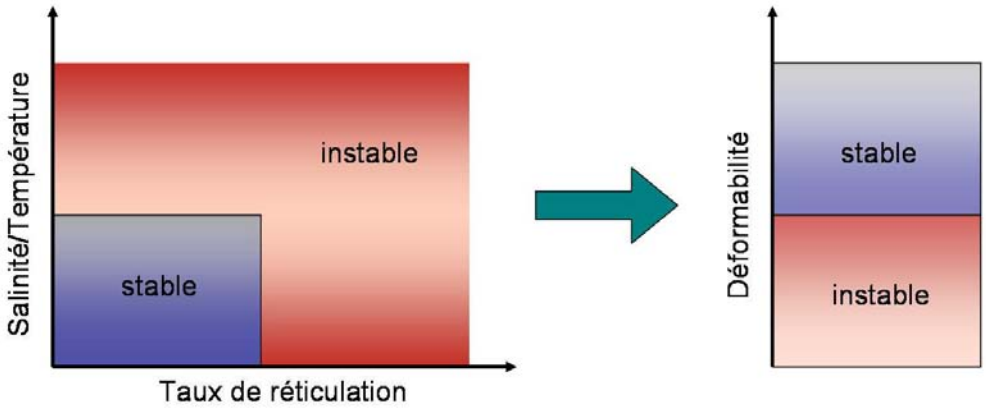


Figure 3.69. *Représentation schématique des zones de stabilité des émulsions directes en fonction du taux de réticulation des microgels, de la salinité de la phase aqueuse et de la température. Nous proposons de relier la stabilité des émulsions à une variable unique qui est la déformabilité des microgels.*

Les microgels dans leur état gonflé et faiblement réticulé sont très déformables. De ce fait, ils ont la capacité d'adapter leur conformation pour augmenter le nombre de contacts avec l'huile par l'intermédiaire des segments hydrophobes. Cela leur assure un ancrage fort, rapide et irréversible. Par ailleurs, dans leur conformation étalée, les écorces se recouvrent partiellement ce qui confère à l'interface une élasticité suffisante pour assurer la stabilisation des émulsions. Au contraire, les microgels fortement réticulés et/ou dans leur état contracté sont peu déformables. Dans ces conditions, le nombre de contacts hydrophobes à l'interface est limité et la désorption reste possible. La faible déformabilité limite également l'étalement

et donc la couverture et probablement les interactions latérales de sorte que l'élasticité des monocouches est insuffisante pour stabiliser les émulsions.

Dans tous les domaines d'applications des émulsions, il importe de contrôler l'état d'agrégation des gouttes. Nous avons montré que dans certaines conditions les émulsions de Pickering sont soumises à des interactions adhésives très fortes causées par des phénomènes de pontage (adsorption d'un même microgel sur deux interfaces voisines). Le pontage se produit préférentiellement en présence des microgels les moins déformables vraisemblablement en raison de leur plus faible niveau d'ancrage et de la plus faible élasticité bidimensionnelle des monocouches. Lors du drainage, les particules sont aisément évacuées du film en formation ce qui favorise les phénomènes de pontage. Nous avons montré qu'il est possible de modifier la compacité de la monocouche par l'intermédiaire de l'agitation ou de la température imposées lors de l'émulsification. Il est ainsi possible d'obtenir des monocouches extrêmement denses et rigides réduisant ainsi les possibilités de pontage. Les émulsions qui en résultent sont non floculées et fluides. Une telle versatilité dans le contrôle de l'état de floculation (à composition fixée) est très spécifique des microgels et n'existe pas, à notre connaissance, dans les émulsions stabilisées par les tensioactifs. La salinité de la phase aqueuse reste un levier potentiel supplémentaire non encore exploré pour élargir cette versatilité.

10. STABILISATION D'EMULSIONS INVERSES

Afin de compléter l'étude sur les comportements des microgels aux interfaces et d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu, nous avons fait varier la nature chimique des huiles utilisées ainsi que leur polarisabilité. Lors de cette étude, des émulsions inverses eau-dans-octanol ont pu être stabilisées par les microgels de grande taille (700nm). A notre connaissance, l'obtention d'émulsions inverses stabilisées par des microgels aqueux n'est mentionnée qu'une seule fois dans la littérature[53]. La production d'émulsions inverses avec ce type de microgels peut paraître surprenante si l'on considère la règle empirique énoncée par Finkle[91] qui relie le type d'émulsion à la mouillabilité préférentielle des particules et qui peut être énoncée de la façon suivante : « la phase qui mouille

préférentiellement les particules est la phase continue de l'émulsion ». Les microgels sont majoritairement composés d'eau dans leur état gonflé. Même une fois adsorbés et étalés à l'interface eau/huile, ils restent fortement hydratés. Rien ne semble donc les prédisposer à être des stabilisants efficaces d'émulsions inverses. Nous étudions ici les caractéristiques des émulsions eau-dans-huile obtenues et essayons de comprendre leur mode de stabilisation.

10.1. Caractérisation générale et coalescence limitée

Dans toutes les expériences qui vont suivre les microgels sont initialement dispersées dans l'eau (ils ne sont pas spontanément dispersibles dans l'octanol). Il convient de noter avant tout que le mélange binaire eau/octanol sans microgel démixe, la séparation de phase s'opérant à l'échelle de quelques minutes. Des exemples d'émulsions eau/octanol stabilisées par des microgels sont présentés sur la Figure 3.70. S'agissant d'émulsions inverses, les gouttes d'eau sédimentent. Contrairement aux émulsions directes, ces émulsions ne sont pas floculées et coulent facilement lorsque l'on agite ou renverse le récipient. Elles sont stables au repos pendant plusieurs mois, voire même plusieurs années, sans séparation macroscopique de phases mais, sur le long terme, elles subissent tout de même les phénomènes de vieillissement classiques des émulsions révélées par l'évolution de la distribution des tailles de gouttes (Figure 3.71b). Contrairement aux émulsions directes qui peuvent être concentrées à de hautes fractions volumiques par centrifugation, les émulsions inverses se déstabilisent avec une séparation complète des phases même lorsqu'elles sont soumises à de très faibles accélérations (400 g) pendant une courte durées (30 minutes).

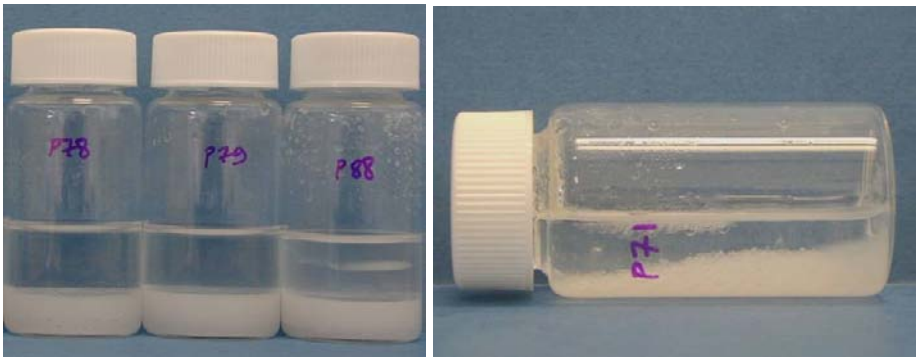


Figure 3.70. *Exemples d'émulsions inverses eau/octanol stabilisées par des microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS. Fraction volumique en eau = 30%. Les émulsions ne sont pas floculées et lorsque le récipient est renversé l'émulsion coule facilement et de manière homogène.*

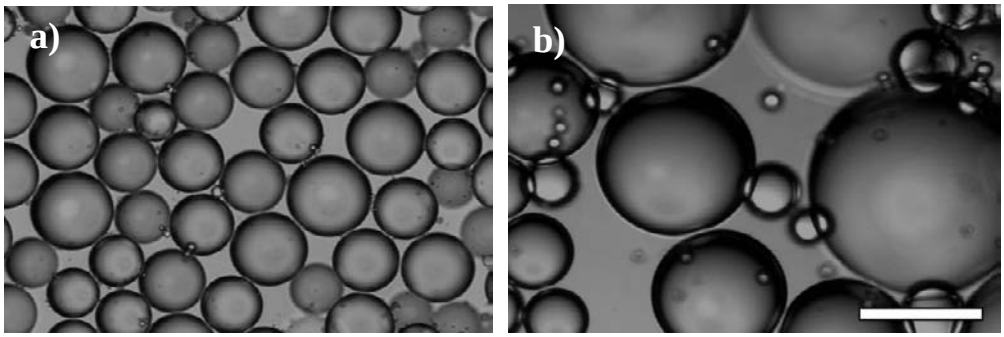


Figure 3.71. *Evolution de la granulométrie d'une émulsion inverse eau/octanol stabilisée par des microgels à 2,5% mol. en BIS : a) après émulsification, b) deux ans plus tard. Microscopie Optique. Barre d'échelle = 200 µm. La taille moyenne des gouttes augmente, la distribution des tailles s'élargit mais aucune séparation de phases de l'échantillon n'est encore visible macroscopiquement.*

Comme dans le cas d'émulsions de Pickering classiques, l'apport d'énergie lors de l'émulsification détermine l'efficacité de l'adsorption des microgels aux interfaces. L'agitation manuelle ne permet pas d'adsorber la totalité des microgels : les particules en excès sont visibles aux cœurs des gouttes et sont soumises au mouvement brownien. Les gouttes d'émulsion obtenues apparaissent opaques et sont généralement polydisperses. Un apport plus important d'énergie, en utilisant par exemple un Ultra-Turrax, permet d'adsorber apparemment la totalité des microgels : on ne visualise plus de microgels en excès dans la phase aqueuse, les gouttes sont transparentes et les émulsions obtenues sont monodisperses. Ces deux situations limites se trouvent illustrées sur la Figure 3.72. Par la suite et sauf indication contraire, les émulsions seront fabriquées à l'aide de l'UT GA à la vitesse de 9500 rpm.

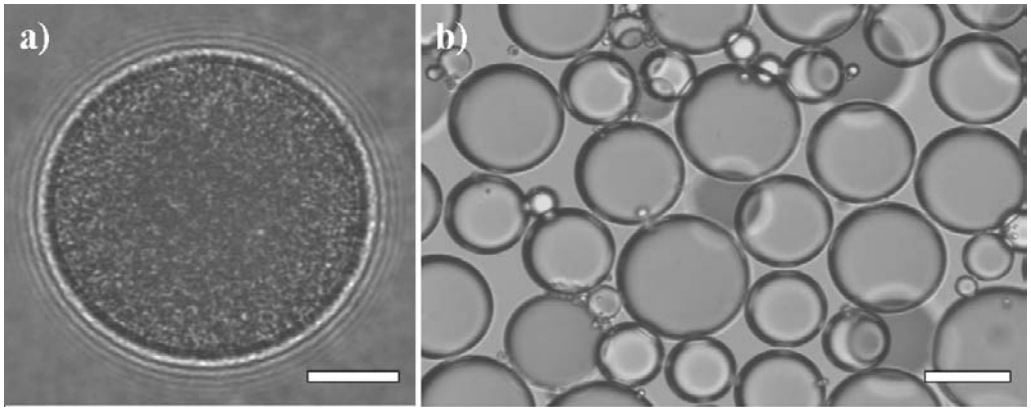


Figure 3.72. *Exemples d'émulsions inverses eau/octanol stabilisées par des microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS. : a) agitation manuelle, b) agitation à l'Ultra-Turrax. Microscopie optique. Barres d'échelles = 10µm à gauche et 60 µm à droite.*

La visualisation en microscopie optique des microgels aux interfaces est très délicate en raison du manque de contraste. Afin de mieux discerner leur organisation, une émulsion inverse est fabriquée avec l'UT à partir de microgels fluorescents pour être ensuite observée en microscopie confocale. A faible grossissement (objectif x10), la fluorescence est localisée exclusivement aux interfaces révélant ainsi leur localisation préférentielle. La microscopie confocale est une technique permettant l'obtention d'images « quasi-tridimensionnelles » par superposition d'images obtenues à différents niveaux de focalisation. Une reconstruction 3D d'une pile de coupes transversales issues d'une même goutte est présentée sur la Figure 3.73. Les microgels forment un réseau hexagonal extrêmement régulier. A partir de plusieurs clichés similaires, nous avons estimé la distance centre-à-centre des microgels adsorbés : contrairement aux émulsions directes où cette distance moyenne était bien supérieure au diamètre hydrodynamique à 25°C ($d_{25°C}$) des microgels fluorescents (environ 1200 nm pour $d_{25°C}$=833 nm), le paramètre de maille du réseau hexagonal est à présent du même ordre de grandeur que le $d_{25°C}$ (820 nm pour un $d_{25°C}$=833 nm). Ainsi l'étalement des microgels adsorbés dans les émulsions inverses est beaucoup moins prononcé que dans les émulsions directes.

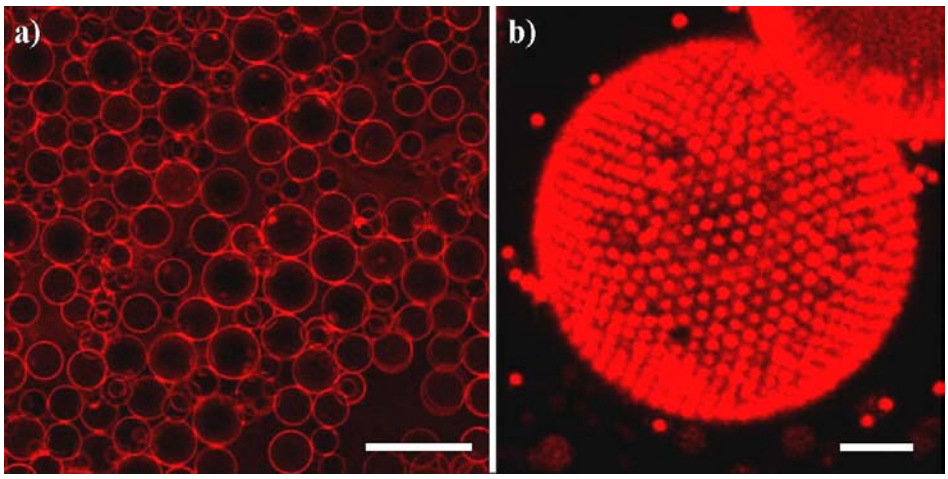


Figure 3.73. *a) Exemple d'une émulsion eau/octanol, b) Image d'une reconstruction 3D d'une goutte d'émulsion inverse eau/octanol, stabilisée par des microgels fluorescents (2,5% BIS). Microscopie confocale. Barres d'échelle = 150µm à gauche et 3 µm à droite.*

Afin d'obtenir une statistique plus représentative, nous avons mesuré l'évolution de l'inverse du diamètre moyen des gouttes en fonction de la quantité de microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS. Les résultats sont reportés sur la Figure 3.74. Cette expérience met en

évidence un domaine de linéarité dont la pente permet d'évaluer un taux de couverture à partir de l'équation 3.2. L'incertitude, dans ce cas, est particulièrement petite car les émulsions produites sont très monodisperses. La valeur obtenue, 248%, est étonnamment élevée. Un tel résultat peut avoir plusieurs explications :

- Une proportion importante de microgels demeure dispersée dans la phase aqueuse ou à été transférée dans l'octanol sous l'effet de l'agitation. Or, après sédimentation, le surnageant d'octanol est parfaitement limpide. De plus la microscopie confocale ne révèle pas la présence de particules fluorescentes non adsorbées dans la phase aqueuse dispersée.
- Les microgels forment une monocouche extrêmement compacte. Or, la microscopie confocale a révélé un paramètre de maille du réseau hexagonal de l'ordre du diamètre hydrodynamique des microgels.
- Les microgels s'adsorbent sous forme d'agrégats ou s'organisent en multicouches. Cette dernière hypothèse est la plus probable. En faisant l'hypothèse que les microgels s'empilent sous la forme de sphères de diamètre égal à $d_{25°C,}$ un simple calcul géométrique permet d'estimer que le nombre de couches moyen à l'interface est égal à 2,75.

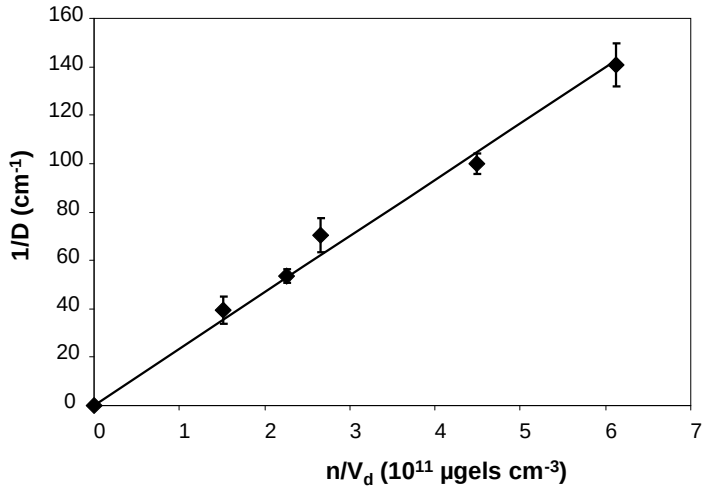


Figure 3.74. *Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions inverses eau/octanol en fonction du nombre de microgels présents initialement dans la phase continue normalisé par le volume de la phase dispersée, microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS. Le taux de couverture déduit de la pente est égal à 248%.*

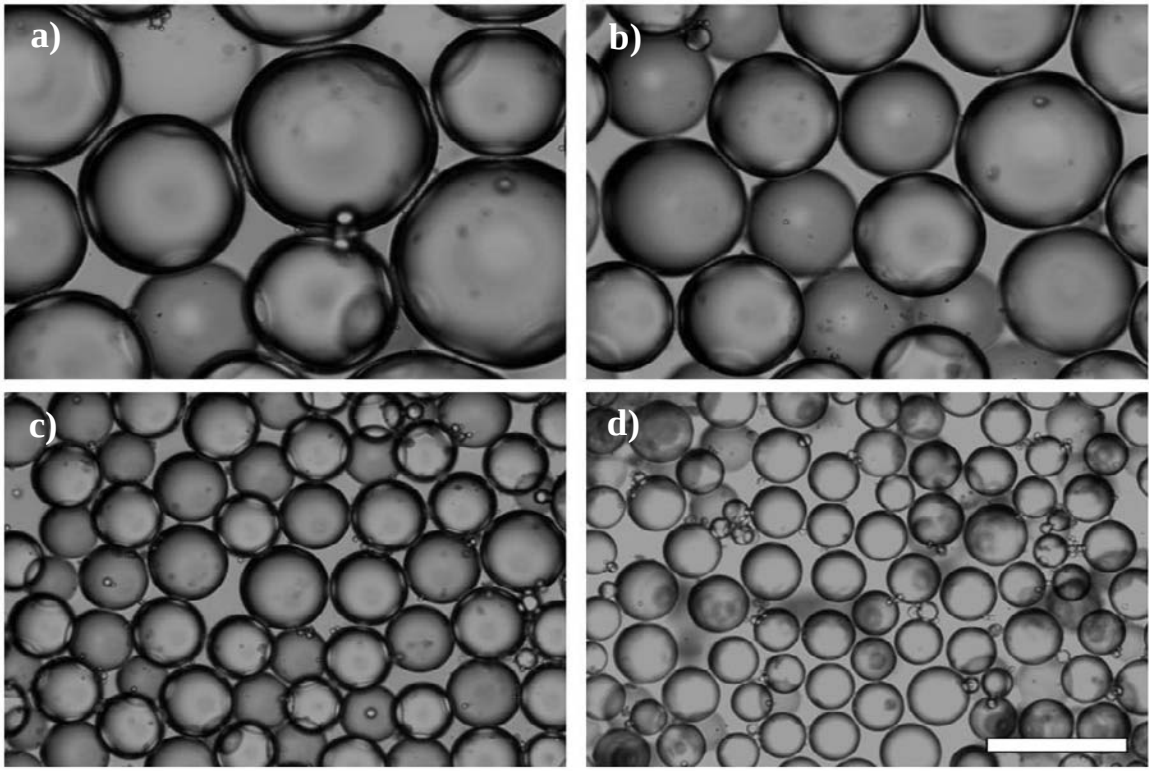


Figure 3.75. *Emulsions d'eau/octanol stabilisées par différentes quantités de microgels (2,5% BIS) : a) 1,51, b) 2,26, c) 4,48 et d) 6,12.10^{11} cm^{-3}. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm*

Notons qu'en microscopie optique, les interfaces paraissent épaisses et très contrastées. Cette observation pourrait être le résultat d'une adsorption en multicouches des microgels.

10.2. Influence du taux de réticulation

Selon la méthodologie déjà présentée (paragraphe 4.2.), nous comparons sur la Figure 3.76 les évolutions de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) en fonction de la surface équatoriale totale des microgels normalisée par le volume de la phase dispersée (S_{eq}/V_d), et cela pour des microgels à différents taux de réticulation : 1,5%, 2,5%, 5% et 10% mol. en BIS. L'ensemble des points expérimentaux suit la même loi de proportionnalité, dont la pente donne un taux de couverture global de 247%. Cette couverture est donc indépendante du taux de réticulation des microgels.

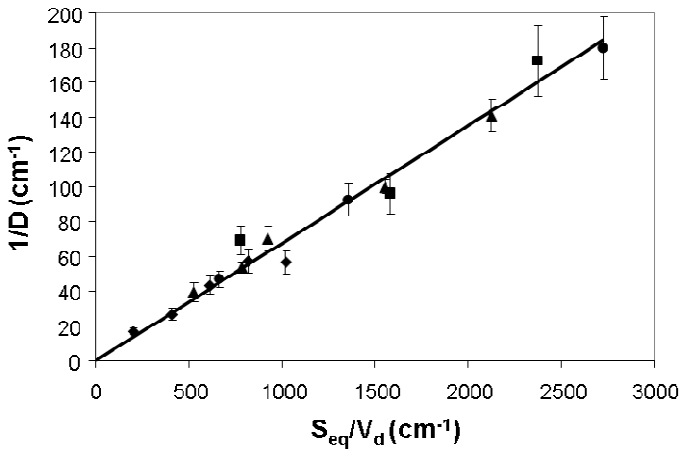


Figure 3.76. *Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes (1/D) d'émulsions d'eau/octanol en fonction de la surface équatoriale totale des microgels (S_{eq}) normalisée par le volume de phase disperse (V_d) pour quatre taux de réticulation : ■ =1,5%, ▲ = 2,5%, ● = 5% et ♦ = 10 % mol. en BIS. Le taux de couverture moyen déduit de ces points expérimentaux est égal à 247%.*

Les émulsions formulées avec les microgels fortement réticulés (5% et 10% mol de BIS) ne paraissent pas plus fragiles que celles stabilisées par des microgels faiblement réticulés. Cette observation semble indiquer que la déformabilité des microgels ne joue pas le même rôle que dans le cas des émulsions directes stabilisées avec les mêmes microgels.

10.3. Observation en cryo-MEB

La préparation des échantillons est identique à celle décrite pour les émulsions directes. Par chance, contrairement aux émulsions directes, la ligne de fracture ne suit plus l'interface des gouttes mais se propage de manière planaire permettant d'avoir accès à des coupes transversales de gouttes pleines et ainsi d'étudier l'interface dans son épaisseur. Des exemples représentatifs sont reportés sur la Figure 3.77.

Les microgels se positionnent préférentiellement dans la zone interfaciale où ils s'assemblent en multicouches. Seule la première couche de microgels semble en contact de l'interface, les autres couches se déployant du côté aqueux. Au sein d'une même goutte l'épaisseur locale varie de une à environ six couches avec une moyenne de 3 couches, valeur proche de celle estimée à partir de la Figure 3.76. Dans certains cas, moins fréquents, on observe la présence de cristaux colloïdaux au sein des gouttes (Figure 3.77.b).

Les microgels apparaissent sphériques et non déformés. Une estimation de la distance centre-à-centre des microgels de la première couche confirme que le paramètre de maille du réseau hexagonal est du même ordre de grandeur que $d_{25°C}$: par exemple sur la Figure 3.77,

les microgels utilisés sont caractérisés par $d_{25°C}$=670 nm et la distance centre-à-centre de la première couche est estimée à 685±20 nm.

Le comportement des microgels présents dans les gouttes est analogue à un équilibre de type solide-gaz. Sur les différents clichés de la Figure 3.77 nous distinguons clairement la coexistence de zones tridimensionnelles cristallisées préférentiellement en surface et quelques microgels à l'état libre (gaz de particules). Ce type de coexistence est largement documenté dans la littérature[83]. Il se produit lorsque les particules dispersées sont soumises à des interactions attractives à courte portée (par rapport au diamètre caractéristique des objets) de l'ordre de quelques unités k_BT. Cet équilibre reflète la compétition entre l'attraction qui tend à agréger les particules et l'agitation thermique qui tend à les disperser. Les microgels utilisés ici ne sont pas intrinsèquement attractifs puisque aucune transition de phases n'a été observée lorsqu'ils sont simplement dispersés en phase aqueuse. Se pose alors la question de l'origine de l'interaction attractive responsable de cet équilibre solide-gaz. A ce stade, force est d'admettre que la présence d'octanol est à l'origine de ce changement de comportement. La solubilité de l'octanol dans l'eau est faible (0,053% m/m) mais très largement supérieure à celle de la plupart des alcanes dans l'eau. Il est donc probable que les molécules d'octanol solubilisées dans la phase aqueuse interagissent avec les microgels et par la même occasion modifient la nature de leur interaction (de purement répulsive à légèrement attractive).

La couche de microgels directement au contact de l'interface est vraisemblablement ancrée. Cette première couche constitue un substrat pour la croissance de zones cristallisées en multicouches sachant que l'interaction microgel-microgel n'est pas forcément de même nature que l'interaction microgel-interface.

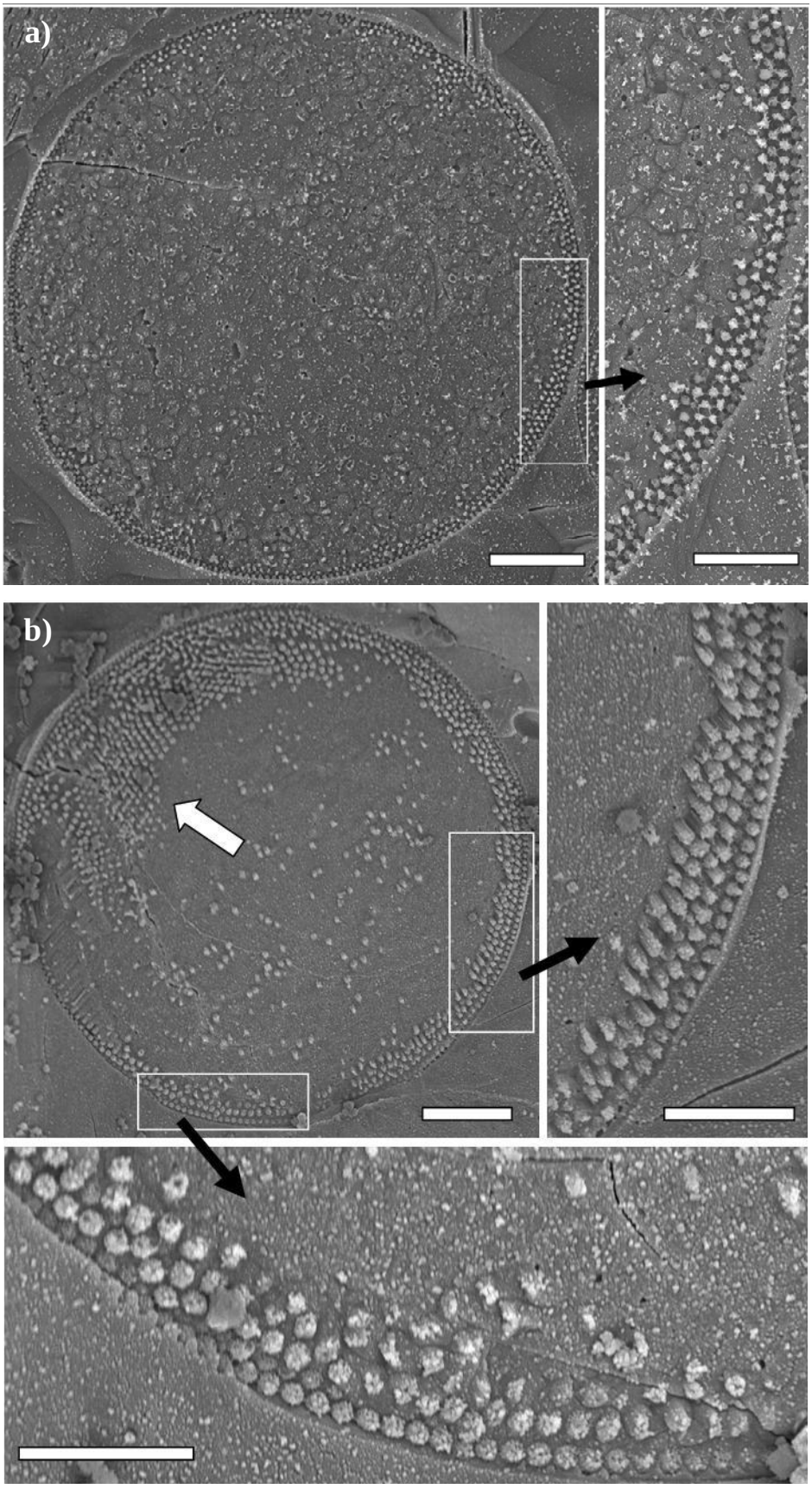


Figure 3.77. *Exemples de gouttes d'émulsions inverses eau/octanol stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS : a) goutte montrant l'organisation des multicouches b) goutte présentant des cristaux en volume (indiqué par une flèche) en coexistence avec des particules libres. Cryo-MEB. Barres d'échelle = 10 µm pour les gouttes et 5 µm pour les agrandissements.*

10.4. Recherche de l'origine de l'interaction entre microgels à proximité d'une interface eau-octanol

Nous avons cherché à vérifier de façon simple et visuelle l'impact de l'octanol sur le comportement des microgels initialement dispersés en phase aqueuse. La dispersion aqueuse est introduite dans une cellule Hellma et l'octanol est déposé délicatement à sa surface de façon à ne pas provoquer l'émulsification. Des photos sont prises à des intervalles réguliers et la Figure 3.78 représente l'évolution du système au cours du temps. On remarque très clairement la formation d'un front laiteux dans la phase aqueuse qui partant de l'interface se propage progressivement vers le bas (Figure 3.78.b, c et d). Nous avons vérifié par ailleurs que la diffusion de l'octanol dans une phase aqueuse pure (dépourvue de particules) ne présente pas de turbidité à aucun moment. Nous attribuons donc l'apparition de cette couche laiteuse à une modification des propriétés optiques des microgels au contact de l'octanol solubilisé dans l'eau. Il est donc vraisemblable que dans ces conditions les microgels restent solvatés majoritairement par l'eau (ils demeurent dans la phase aqueuse) mais qu'une fraction non négligeable d'octanol se soit insérée dans le réseau polymère. La progression du front crémeux serait alors limitée par la diffusion de l'octanol dans l'eau. Après plusieurs jours le front a envahi la totalité du volume aqueux.

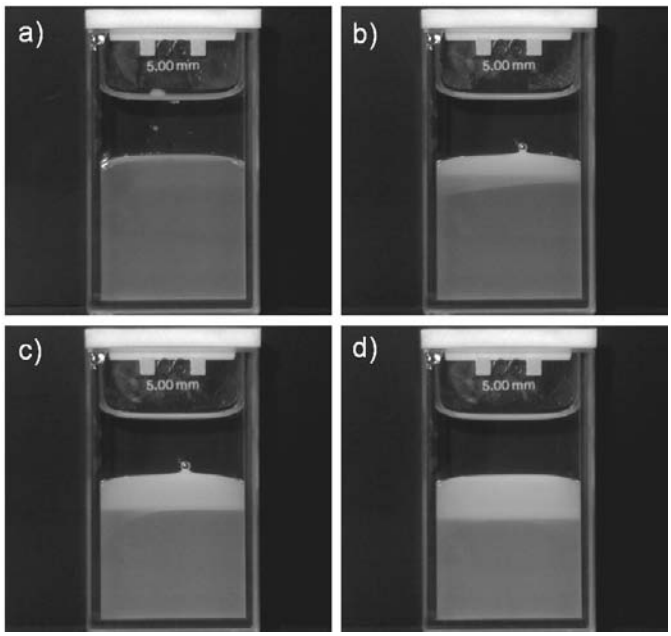


Figure 3.78. *Observation de l'avancée du front de turbidité de la phase aqueuse en fonction du temps. Phase supérieure = octanol. Phase inférieure = dispersion aqueuse à 0,35% m/m de microgels à 2,5% mol. en BIS. a) état initial, b) après 16h, c) après 32h, d) après 48h. Largeur de la cuve = 2,3 cm.*

Dans un deuxième temps les microgels contenant de l'octanol crèment car leur densité moyenne devient inférieure à celle de la phase aqueuse (la densité de l'octanol est de 0,827 $g.cm^{-3}$). *In fine* le système présente trois phases bien distinctes : l'octanol, l'eau (ces deux phases étant parfaitement limpides) et entre les deux une crème concentrée de microgels. La séquence d'événements est montrée sur la Figure 3.79.

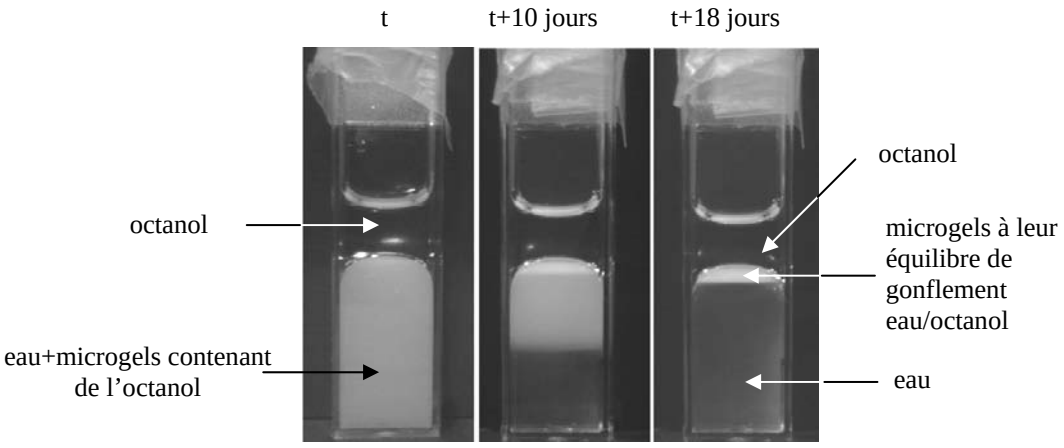


Figure 3.79. *Observation de l'avancée du front de crémage de la dispersion laiteuse au cours du temps. A l'issue du crémage le système présente trois phases bien distinctes : l'octanol et l'eau (limpides) et, entre les deux, la crème concentrée de microgels. Largeur de la cuve = 1,2 cm.*

La preuve formelle de l'incorporation d'octanol dans les microgels est apportée par l'expérience suivante. Deux suspensions aqueuses à la même concentration sont préparées en parallèle (Figure 3.80.a). L'une d'entre elles a été en contact pendant 7 jours avec l'octanol (et de ce fait est devenue laiteuse, échantillon de droite) avant d'être séparée de l'huile. La deuxième suspension (à gauche) est un échantillon de contrôle qui n'a pas été en contact avec l'octanol. Les deux échantillons sont alors soumis à une centrifugation (28 000 g pendant 10 minutes). Le résultat démontre sans ambiguïté que les microgels de l'échantillon de droite ont incorporé de l'octanol puisqu'ils se concentrent au sommet du tube de centrifugation contrairement au système témoin qui sédimente (Figure 3.80.b).

Les suspensions de la Figure 3.80.a ont été observées au microscope optique et des images caractéristiques sont reportées sur la Figure 3.81. Dans l'échantillon témoin, les particules gorgées d'eau sont à peine perceptibles alors que dans l'échantillon exposé à l'octanol les microgels sont résolus, ce qui prouve que leur contraste d'indice optique a augmenté. Cela n'est possible que *via* deux mécanismes : l'incorporation d'octanol dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'eau (indice de l'octanol = 1,429) ou la

contraction des microgels concentrant les chaînes polymériques. Nous avons vérifié par diffusion dynamique de la lumière que le diamètre des microgels à 25°C reste pratiquement égal dans les deux cas. La seule explication plausible pour expliquer le gain de contraste est donc l'incorporation d'octanol.

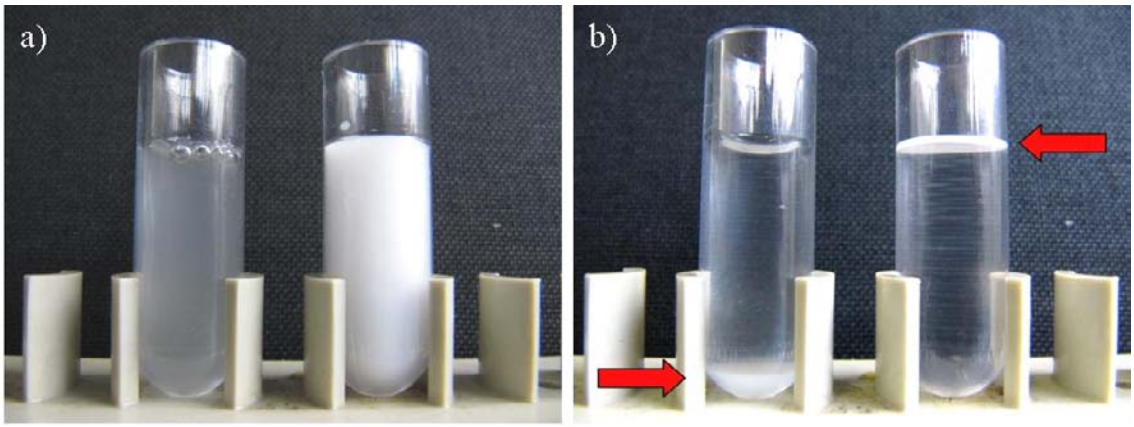


Figure 3.80. *Centrifugation de deux suspensions de microgels. La suspension de droite a été préalablement mise en présence d'octanol contrairement à la suspension témoin de gauche. a) avant centrifugation, b) après centrifugation. Les microgels témoins sédimentent alors que les microgels mis en présence d'octanol crèment. Les deux solutions ont la même concentration initiale en microgels (0,37% m/m).*

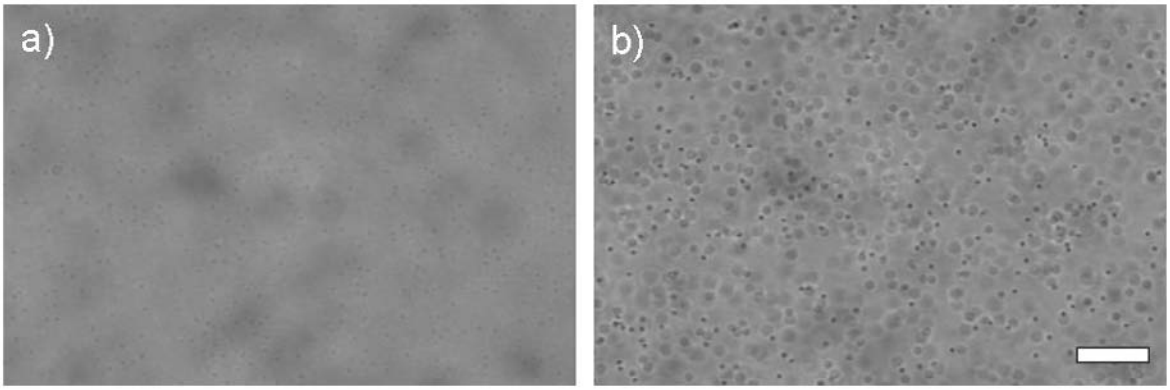


Figure 3.81. *Comparaison de l'aspect, en microscopie optique, de microgels : a) « purs » et b) précédemment mis en présence d'octanol. Barre d'échelle = 10 µm.*

A partir des expériences précédentes, on peut conclure que les propriétés des microgels évoluent sensiblement au contact de l'octanol. Dans les expériences menées jusqu'ici, l'émulsification était effectuée immédiatement après la mise en contact des deux phases. Dans ces conditions, l'équilibre de solvatation par l'octanol n'est pas atteint (même si à l'évidence les propriétés des microgels ont évoluées à l'issue de l'émulsification comme cela a été révélé par l'équilibre solide-gaz précédemment évoqué). On pourrait alors s'attendre à ce que les propriétés interfaciales des microgels soient différentes lorsque ceux-ci

ont été préalablement « saturés » en octanol. Des émulsions ont été fabriquées à partir de suspensions sans et avec prééquilibrage (24h sous très faible agitation magnétique). On n'observe pas de différence flagrante entre ces deux situations. Les taux de couverture sont sensiblement identiques : 230% et 220% soit 2,5 couches en moyenne.

10.5. Influence de la température

Nous avons mené une étude comparative de la susceptibilité thermique des émulsions directes obtenues à partir d'alcane et des émulsions inverses à base d'octanol. Les émulsions sont formulées à température ambiante avec la même quantité de microgels à 2 ,5% mol. de BIS. Nous avons également respecté les proportions de phases dispersantes et dispersées (hexadécane/eau et eau/octanol dans le ratio 30/70). Quelques heures après leur fabrication les émulsions sont chauffées à 50°C pendant 3 jours. L'émulsion directe est totalement déstabilisée comme cela a déjà été montré précédemment (au paragraphe 6 de ce chapitre) en revanche l'émulsion inverse demeure stable. Cela est confirmé par l'absence de séparation macroscopique (Figure 3.82.b) ainsi que par les observations au microscope optique qui ne révèlent aucune évolution sensible de la taille des gouttes (Figure 3.83). Nous pouvons donc conclure qu'en présence d'octanol les microgels perdent leur sensibilité à la température.

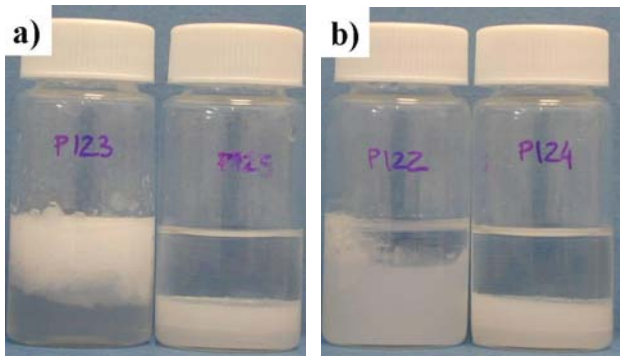


Figure 3.82. *Stabilité des émulsions directes (à base d'hexadécane) et inverses (à base d'octanol): a) émulsions témoins stockée à température ambiante pendant 3 jours, b) émulsions stockées à 50°C pendant 3 jours. Après le passage à l'étuve l'émulsion directe a totalement déphasée, alors que l'émulsion inverse n'a pas évolué. Les émulsions sont stabilisées par une quantité égale de microgels (2,5% mol. BIS) et sont concentrées à 30% vol. en phase dispersée (hexadécane ou eau).*

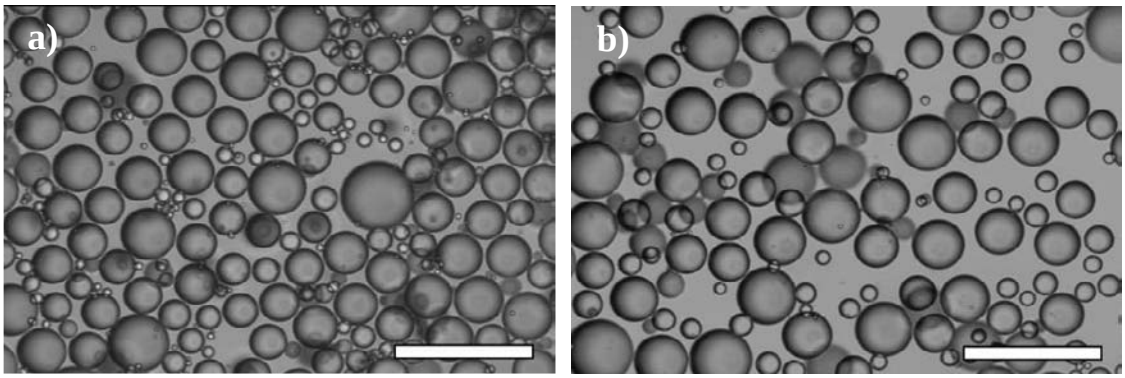


Figure 3.83. *Exemple d'une émulsion inverse eau/octanol, stabilisée par des microgels réticulés à 2,5% mol. en BIS, formulée et stockée à 50°C : a) après émulsification, b) après 4 jours de stockage à chaud. Microscopie Optique. Barre d'échelle = 200 µm.*

Une étude par diffusion dynamique de la lumière du comportement des microgels a été réalisée en fonction de la température pour une suspension aqueuse prééquilibrée avec l'octanol (Figure 3.84). Même si le diamètre hydrodynamique évolue très légèrement avec la température, les microgels restent dans leur état gonflé sur toute la gamme de température. A titre de comparaison le comportement du système témoin (sans contact préalable avec l'octanol) a été reporté sur la même figure. Il présente la transition caractéristique à la VPTT (33°C). Cette expérience confirme que la présence d'octanol fait perdre aux microgels leur susceptibilité thermique. De ce fait, les émulsions fabriquées à température ambiante demeurent stables à haute température. Nous avons aussi montré qu'elles peuvent être à la fois fabriquées et stockées à chaud pendant plusieurs semaines.

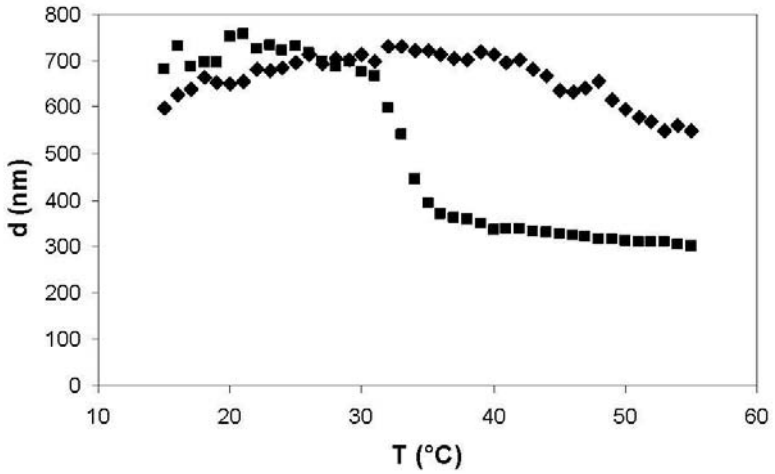


Figure 3.84. *Evolution du diamètre hydrodynamique de microgels de grande taille réticulés à 2,5% en BIS en fonction de la température et de l'histoire des microgels : (■)=microgels « purs», (♦)=microgels précédemment mis en contact avec de l'octanol. Ces derniers ont perdu leur sensibilité à la température et demeurent gonflés sur toute la plage de température étudiée.*

10.6. Influence de la longueur de l'alcool

Une série d'expériences a été menée en faisant varier la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool de C6 à C11. Les microgels employés sont réticulés à 2,5% mol en BIS. Les émulsions obtenues sans prééquilibrage des phases sont reportées sur la Figure 3.85. Elles sont de type eau/huile à l'exception de l'undécanol (C11) pour lequel la structure globale semble être de type bicontinu. Dans ce dernier cas, l'interface séparant les deux phases est initialement très rigide (Figure 3.85.f) mais le système se déstabilise très rapidement. Seulement 24h après l'émulsification, les deux phases ont démixé et les microgels se retrouvent dans l'undécanol.

Les diamètres moyens des gouttes et les taux de couverture ont été mesurés et sont reportés dans le Tableau 3.5. De façon surprenante, l'évolution de ces paramètres en fonction de la longueur de chaîne n'est pas continue. En revanche, les différences entre les alcools sont beaucoup moins prononcées dès lors que les microgels sont prééquilibrés. En effet, comme cela apparaît sur la Figure 3.86, les émulsions présentent sensiblement le même diamètre moyen et les taux de couverture sont du même ordre de grandeur (Tableau 3.5). On remarque par ailleurs que pour un alcool donné, les taux de couverture avant et après prééquilibrage n'est pas le même, révélant une fois de plus l'évolution des propriétés des microgels.

En termes de stabilité, les émulsions contenant des alcools avec des longueurs de 6 à 10 carbones (notés C6 à C10) n'évoluent que très peu et peuvent être stockées à température ambiante pendant plusieurs mois (avec ou sans prééquilibrage). Nous avons remarqué, cependant, que l'évolution est d'autant plus rapide que la longueur de l'alcool est petite. A titre d'illustration, nous montrons sur la Figure 3.87 l'évolution des émulsions de C6 et C9. Il est impossible à ce stade de préciser si cette instabilité est due à la coalescence ou au mûrissement d'Ostwald.

Tableau 3.5. *Evolution du taux de couverture des interfaces en fonction de la longueur de l'alcool et du prééquilibrage des microgels.*

Phase continue	Taux de couverture (%)	
	Sans prééquilibrage	Avec prééquilibrage
1-Hexanol	164	instable
1-Heptanol	110	163
1-Octanol	230	220
1-Nonanol	111	152
1-Decanol	153	181

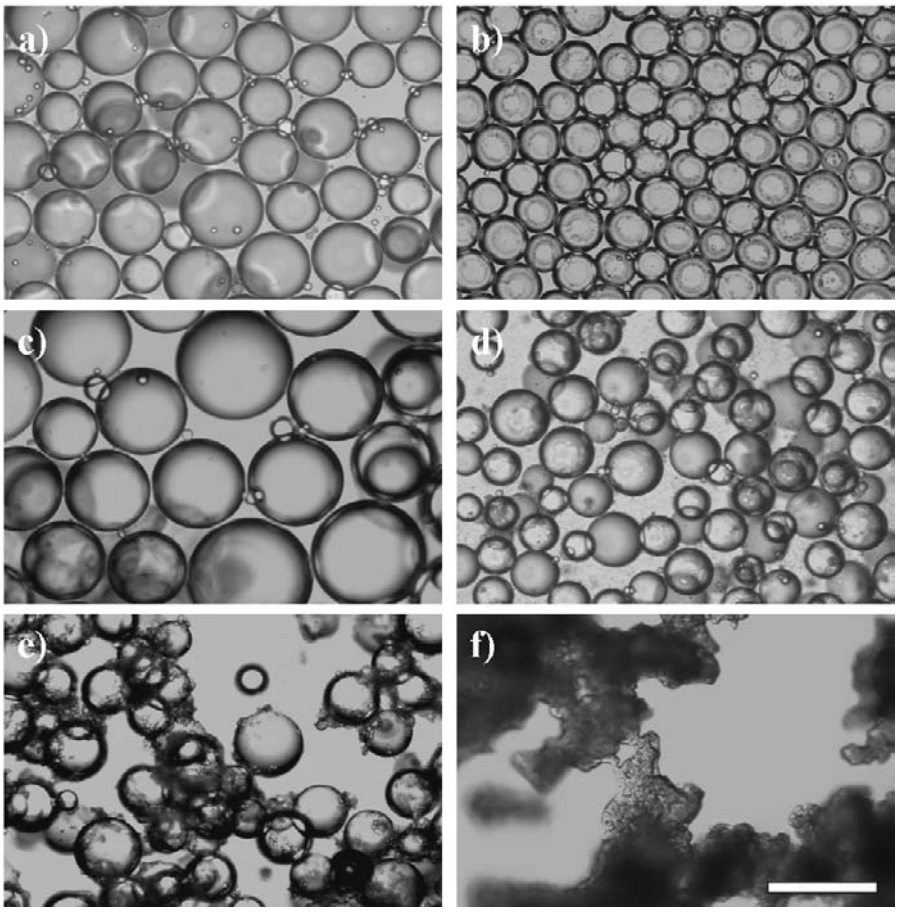


Figure 3.85. *Evolution de l'aspect des émulsions inverses stabilisées par des microgels non prééquilibrés à 2,5% mol. en BIS en fonction de la nature de la phase continue et à une concentration en microgels constante: a) 1-hexanol, b) 1-heptanol, c) 1-octanol, d) 1-nonanol, e) 1-décanol, f) 1-undécanol. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

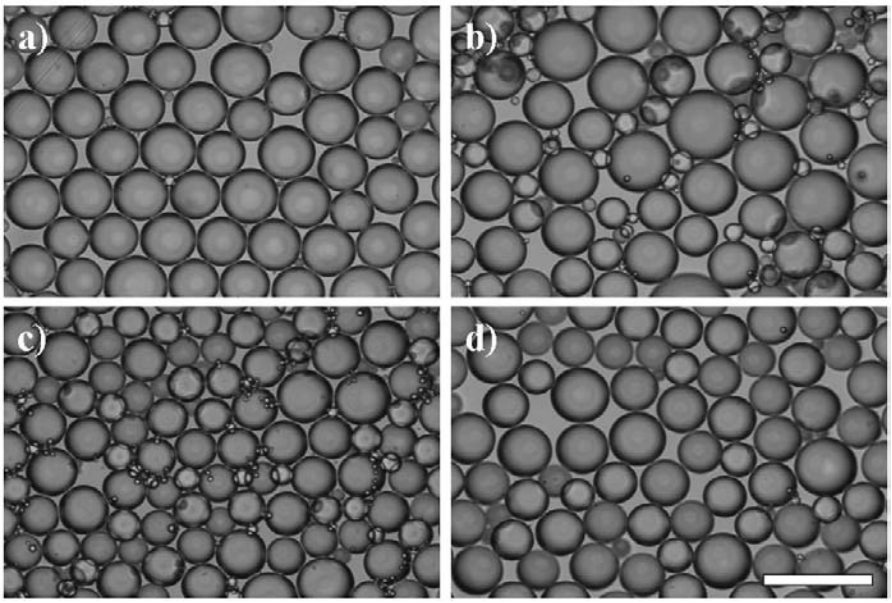


Figure 3.86. *Evolution de l'aspect des émulsions inverses stabilisées par des microgels préalablement prééquilibrés à 2,5% mol. en BIS en fonction de la nature de la phase continue et à une concentration en microgels constante : a) 1-heptanol, b) 1-octanol, c) 1-nonanol, d) 1-décanol. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

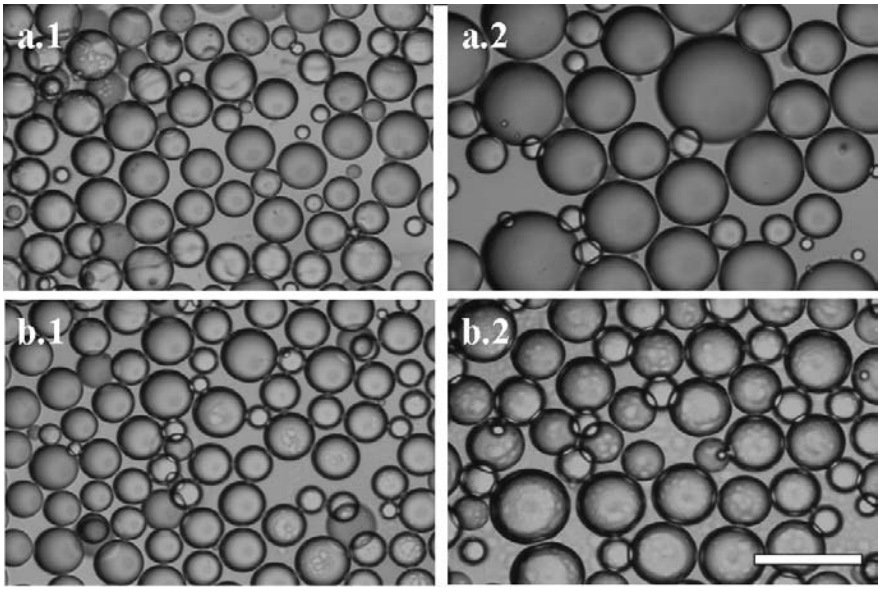


Figure 3.87. *Evolution des émulsions inverses stabilisées par des microgels à 2,5% mol. en BIS : a) eau/heptanol, b) eau/nonanol, 1) peu de temps après émulsification, 2) quatre mois plus tard. Microscopie Optique. Barre d'échelle = 200 µm.*

10.7. Influence de la nature chimique de l'huile

Jusqu'ici nous avons exploré deux situations limites en termes de polarité : les alcanes qui sont des huiles apolaires et les alcools longs qui sont polaires. Les émulsions obtenues sont de type huile-dans-eau dans le premier cas et de type eau-dans-huile dans le second. Il est

donc intéressant de vérifier s'il existe une relation empirique entre le type d'émulsion et la polarité de l'huile reflétée par sa constante diélectrique ε. Nous avons donc exploré une large gamme d'huiles et observé systématiquement le type d'émulsion obtenue. Les Tableaux 3.6 et 3.7 recensent l'ensemble des systèmes étudiés. Il est clair que la polarité de l'huile n'est pas le facteur déterminant le type d'émulsion. A titre d'exemple, le 2-octanone et le 1-octanol sont deux huiles de polarités comparables (ε~10) et qui pourtant produisent des émulsions directes et inverses respectivement. En revanche, il existe une corrélation évidente entre le type d'émulsions et le caractère protique des huiles (aptitude à libérer un proton, par exemple toute molécule comportant une fonction OH). En effet, les émulsions inverses n'ont été obtenues qu'en présence d'alcools quelle que soit la position d'ancrage de la fonction OH (C terminal ou intermédiaire). Les acides gras sont également des huiles protiques mais elles n'ont pas été considérées dans cette étude en raison de leur caractère tensioactif intrinsèque permettant de stabiliser les émulsions en l'absence de microgels. La corrélation précédente suggère que l'aptitude des microgels à former des émulsions inverses est en relation avec la propension des huiles à engager un proton dans la formation de liaisons hydrogènes avec les segments polymériques. C'est probablement par le biais de cette interaction que les microgels incorporent les alcools (solubilisés dans l'eau), comme cela a été démontré précédemment. Les huiles aprotiques, même polaires, et dotées d'une solubilité équivalente dans l'eau, n'ont pas la même affinité pour le polymère et ne sont donc pas incorporées au même niveau dans le réseau des microgels. Cela est illustré sur la Figure 3.88 à travers l'étude comparative du comportement d'une solution de microgels au contact de l'octanone et de l'octanol. Les deux huiles ont une constante diélectrique comparable, de l'ordre de 10. La solubilité de l'octanone (0,113% m/m) dans l'eau est supérieure à celle de l'octanol (0,053% m/m). Il est clair à partir de la Figure 3.88 que le gonflement des microgels ne se produit pas de façon perceptible en présence d'octanone puisque la turbidité de la suspension n'évolue pas au cours du temps.

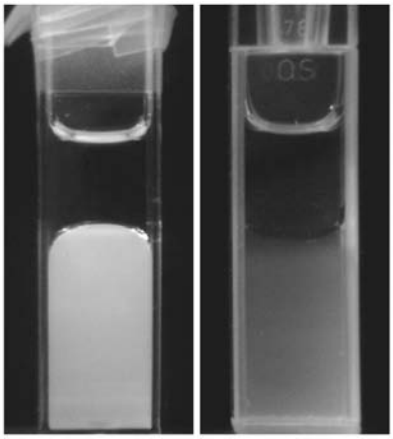


Figure 3.88. *Evolution de la turbidité d'une dispersion de microgels (à 0,1% m/m) en présence d'octanol, à gauche, et d'octanone, à droite, après 1 semaine. La turbidité augmente en présence d'octanol alors qu'elle demeure inchangée en présence d'octanone.*

Si le lien entre le caractère protique des huiles et leur aptitude à former préférentiellement des émulsions inverses a pu être établi, le mécanisme à l'origine de cette relation empirique demeure inexpliqué. En particulier, la nature de l'interaction répulsive qui empêche la coalescence des films huileux n'a pas été identifiée. Nous avons pu en revanche établir que les microgels, même saturés d'octanol, restent préférentiellement dispersés dans la phase aqueuse. A l'interface huile-eau ils semblent également être mouillés majoritairement par la phase aqueuse d'après les clichés de cryo-MEB. Cela n'exclut pas la possibilité d'une immersion partielle dans l'huile à l'origine d'une répulsion d'ordre stérique.

Quelques images de cryo-MEB ont pu être obtenues en retirant l'huile lors de la fracture révélant la structure des microgels côté huile. Sans aucune ambiguïté, les images de la Figure 3.89 montrent que les microgels protubèrent du côté de l'huile.

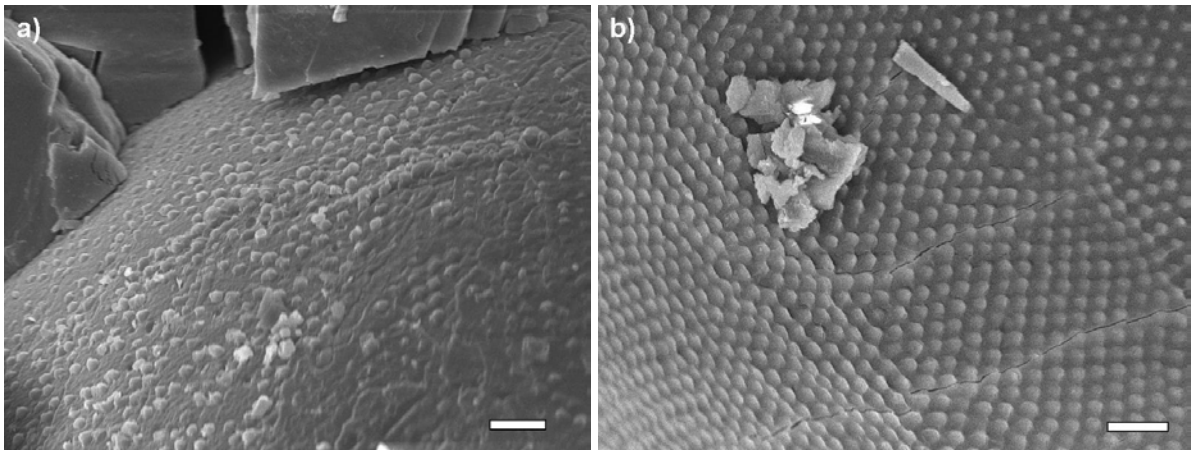


Figure 3.89. *Interface d'émulsion inverse eau-dans-heptanol stabilisée par des microgels à 2,5% en BIS. Les images révèlent la protubérance des microgels du côté de l'huile. Interfaces observées depuis a) la phase huileuse et b) la phase aqueuse. Cryo-MEB. Barre d'échelle = 2 µm.*

Tableau 3.6. *Type d'émulsions obtenues en fonction des huiles utilisées pour même longueur de chaîne carbonée mais des groupements fonctionnels variés.*

Type d'huile	Type d'émulsion	ε
Octane	Directes	2
Octanal	Directes	
2-Octanone	Directes	10,4
1-Octanol	Inverses	10,3
3-Octanol	Inverses	

Tableau 3.7. *Type d'émulsions obtenues en fonction des huiles utilisées.*

Type d'huile	Type d'émulsion	ε
Alcanes (heptane à hexadécane)	Directes	2
Cétones (2-octanone et 5-nonanone)	Directes	10,3
Toluène	Directes	2,4
Huile halogénée : bromocyclohexane	Directes	7,9
Huile halogénée : dichlorobenzène	Séparation de phase	9,9
PDMS	Directes	
Alcools longs (1-hexanol à 1-dodécanol)	Inverses	8-13

10.8. Mélanges d'huiles

Les deux cas limites abordés dans le paragraphe précédent (huiles protiques et aprotiques) permettent d'envisager un contrôle du type d'émulsion en réalisant des mélanges. Pour tester ce concept, nous avons donc formulé des systèmes à 50% volumique en phase dispersée stabilisés par des microgels réticulés à 2,5 % mol. en BIS et dont la phase huileuse est un mélange octanol/octanone en proportions variables. Nous désignerons par X la fraction massique d'octanol dans le mélange huileux. La phénoménologie est la suivante :

- Pour 0% <X< 11 %, les émulsions sont de type huile-dans-eau
- Pour 11% <X< 100%, les émulsions sont de type eau-dans-huile

- Dans la zone de transition autour d'une valeur critique X*=11% les émulsions sont très instables et démixent après seulement quelques dizaines de minutes.

Des clichés macroscopiques et microscopiques de ces différentes zones sont présentés sur les Figures 3.90 et 3.91. La valeur de la composition critique X* a été déterminée dans le cas particulier du mélange binaire octanol/octanone et il est vraisemblable que X* dépende de la nature chimique du mélange. Il n'est pas non plus exclu que X* dépende, pour un mélange binaire donné, de la concentration en microgels.

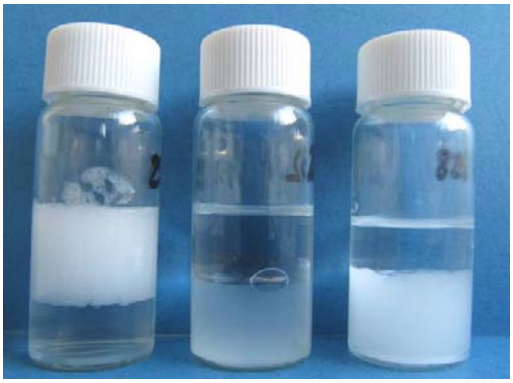


Figure 3.90. *Types d'émulsions en fonction de la composition de la phase huileuse. De gauche à droite : X=2,6%, émulsion directe stable, X=10,1%, séparation de phases rapide et X=25,5%, émulsion inverse stable.*

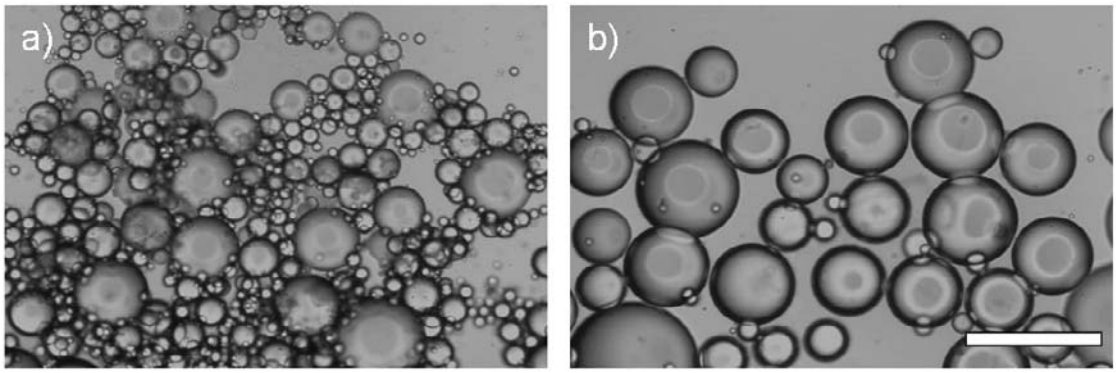


Figure 3.91. *Exemples d'émulsions : a) directe (X=2,6%) et b) inverse (X=25,5%) observées 3 mois après émulsification. Microscopie optique. Barre d'échelle = 200µm.*

11. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence toute la versatilité des émulsions stabilisées par des microgels et la grande variété des comportements possibles.

D'un point de vue pratique, le type d'émulsion peut être contrôlé : pour un même type de microgels, il est possible de stabiliser des émulsions directes ou inverses selon le choix et la nature de l'huile. Le type d'émulsions, directe ou inverse, semble être déterminé par la possibilité de solvater les microgels. L'état de floculation (gouttes agrégées ou dispersées) des émulsions peut également être contrôlé à l'aide de différents paramètres de formulation ou de procédé : des microgels de petites tailles favorisent l'état dispersé tandis que des microgels de grandes tailles, en s'adsorbant, favorisent des pontages entre gouttes. En utilisant la contraction à chaud des microgels, cette probabilité de pontage peut être diminuée, cependant les émulsions étant instables à ces températures, il est nécessaire d'effectuer une trempe. De même une agitation avec un apport moindre en énergie permet de réduire les pontages et donc d'améliorer la dispersion des gouttes. En ajustant de façon astucieuse les protocoles, il est donc envisageable de formuler des émulsions non agrégées et très stables. Ces émulsions sont également très intéressantes car il est possible de provoquer la déstabilisation à l'aide de leviers faciles à mettre en œuvre : la température et la concentration saline.

D'un point de vue plus fondamental, nous avons montré que les microgels de grandes tailles (700nm) se comportaient de façon similaire à des protéines. Leur adsorption entraîne un changement de conformation puisqu'ils sont sphériques en suspension et s'étalent aux interfaces. Leur structure de type cœur-écorce leur confère une morphologie interfaciale originale de type « œuf au plat ». Le blanc de l'œuf correspond à une écorce qui peut s'étendre de façon considérable et interpénétrer les écorces voisines. La stabilité des émulsions peut alors résulter d'une répulsion stérique efficace grâce à cette écorce ou d'une élasticité de l'interface qui provient de l'interpénétration des écorces. Afin d'élucider le mécanisme de stabilisation et de déterminer les interactions latérales entre microgels adsorbés, une étude du comportement rhéologique des interfaces est nécessaire.

Références :

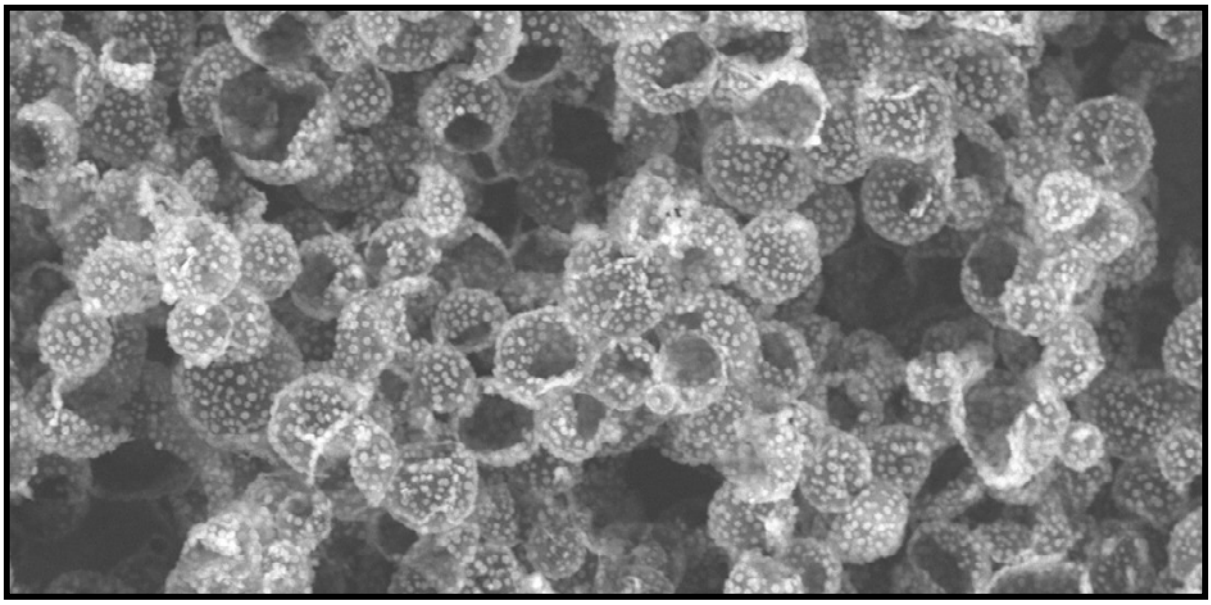
1. Staudinger, H.; Husemann, E., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1935,** 68, (8), 1618-1634.
2. Baker, W. O., *Industrial & Engineering Chemistry* **1949,** 41, (3), 511-520.
3. Pelton, R. H.; Chibante, P., *Colloids and Surfaces* **1986,** 20, (3), 247.
4. Saunders, B. R.; Laajam, N.; Daly, E.; Teow, S.; Hu, X.; Stepto, R., *Advances in Colloid and Interface Science* **2009,** 147-148, (C), 251-262.
5. Nayak, S.; Andrew Lyon, L., *Angewandte Chemie - International Edition* **2005,** 44, (47), 7686-7708.
6. Garcia, A.; Marquez, M.; Cai, T.; Rosario, R.; Hu, Z.; Gust, D.; Hayes, M.; Vail, S. A.; Park, C. D., *Langmuir* **2007,** 23, (1), 224-229.
7. Brugger, B.; Richtering, W., *Advanced Materials* **2007,** 19, (19), 2973-2978.
8. Wong, J. E.; Gaharwar, A. K.; Müller-Schulte, D.; Bahadur, D.; Richtering, W., *Journal of Colloid and Interface Science* **2008,** 324, (1-2), 47-54.
9. Saunders, B. R.; Vincent, B., *Advances in Colloid and Interface Science* **1999,** 80, (1), 1-25.
10. Pelton, R., *Advances in Colloid and Interface Science* **2000,** 85, (1), 1-33.
11. Karg, M.; Hellweg, T., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2009,** 14, (6), 438-450.
12. Fernandez-Barbero, A.; Suarez, I. J.; Sierra-Martin, B.; Fernandez-Nieves, A.; de las Nieves, F. J.; Marquez, M.; Rubio-Retama, J.; LÃ³pez-Cabarcos, E., *Advances in Colloid and Interface Science* **2009,** 147-148, (C), 88-108.
13. Saunders, B.; Vincent, B., *Colloid and Polymer Science* **1997,** 275, (1), 9-17.
14. Wu, X.; Pelton, R. H.; Hamielec, A. E.; Woods, D. R.; McPhee, W., *Colloid and Polymer Science* **1994,** 272, (4), 467.
15. McPhee, W.; Tam, K. C.; Pelton, R., *Journal of Colloid and Interface Science* **1993,** 156, (1), 24-30.
16. Duracher, D.; Elaïssari, A.; Pichot, C., *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999,** 37, (12), 1823-1837.
17. Lowe, J. S.; Chowdhry, B. Z.; Parsonage, J. R.; Snowden, M. J., *Polymer* **1998,** 39, (5), 1207-1212.
18. Daly, E.; Saunders, B. R., *Langmuir* **2000,** 16, (13), 5546-5552.
19. Das, M.; Sanson, N.; Fava, D.; Kumacheva, E., *Langmuir* **2007,** 23, (1), 196-201.
20. Debord, J. D.; Lyon, L. A., *Langmuir* **2003,** 19, (18), 7662-7664.
21. Höfl, S.; Zitzler, L.; Hellweg, T.; Herminghaus, S.; Mugele, F., *Polymer* **2007,** 48, (1), 245-254.
22. Hoare, T.; Pelton, R., *Macromolecules* **2004,** 37, (7), 2544-2550.
23. Karg, M.; Pastoriza-Santos, I.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Von Klitzing, R.; Wellert, S.; Hellweg, T., *Langmuir* **2008,** 24, (12), 6300-6306.
24. Kratz, K.; Hellweg, T.; Eimer, W., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000,** 170, (2-3), 137-149.
25. Zhou, S.; Chu, B., *Journal of Physical Chemistry B* **1998,** 102, (8), 1364-1371.
26. Varga, I.; Gilanyi, T.; Meszaros, R.; Filipcsei, G.; Zrinyi, M., *Journal of Physical Chemistry B* **2001,** 105, (38), 9071.
27. Meyer, S.; Richtering, W., *Macromolecules* **2005,** 38, (4), 1517-1519.
28. Mason, T. G.; Lin, M. Y., *Physical Review E* **2005,** 71, (4), 040801.
29. Saunders, B. R., *Langmuir* **2004,** 20, (10), 3925-3932.

30. Stieger, M.; Pedersen, J. S.; Lindner, P.; Richtering, W., *Langmuir* **2004,** 20, (17), 7283-7292.
31. Stieger, M.; Richtering, W.; Pedersen, J. S.; Lindner, P., *The Journal of Chemical Physics* **2004,** 120, (13), 6197-6206.
32. Guillermo, A.; Cohen Addad, J. P.; Bazile, J. P.; Duracher, D.; Elaissari, A.; Pichot, C., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000,** 38, (6), 889-898.
33. Andersson, M.; Maunu, S. L., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006,** 44, (23), 3305-3314.
34. Arleth, L.; Xia, X.; Hjelm, R. P.; Wu, J.; Hu, Z., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005,** 43, (7), 849-860.
35. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: 1953.
36. Schild, H. G., *Progress in Polymer Science (Oxford)* **1992,** 17, (2), 163.
37. Heskins, M.; Guillet, J. E., *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1968,** 2, (8), 1441-1455.
38. Wu, C., *Polymer* **1998,** 39, (19), 4609-4619.
39. Wu, C.; Zhou, S., *Macromolecules* **1997,** 30, (3), 574-576.
40. Nur, H.; Pinkrah, V. T.; Mitchell, J. C.; Benée, L. S.; Snowden, M. J., *Advances in Colloid and Interface Science* 158, (1-2), 15-20.
41. Senff, H.; Richtering, W., *Colloid and Polymer Science* **2000,** 278, (9), 830-840.
42. Park, T. G.; Hoffman, A. S., *Macromolecules* **1993,** 26, (19), 5045-5048.
43. Bradley, M.; Ramos, J.; Vincent, B., *Langmuir* **2005,** 21, (4), 1209-1215.
44. Tam, K. C.; Ragaram, S.; Pelton, R. H., *Langmuir* **1994,** 10, (2), 418-422.
45. Gao, Y.; Au-Yeung, S. C. F.; Zhou, S.; Wu, C., *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1997,** 36, (3), 417 - 422.
46. Mears, S. J.; Deng, Y.; Cosgrove, T.; Pelton, R., *Langmuir* **1997,** 13, (7), 1901-1906.
47. Daly, E.; Saunders, B. R., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000,** 2, (14), 3187-3193.
48. Pelton, R. H.; Pelton, H. M.; Morphesis, A.; Rowell, R. L., *Langmuir* **1989,** 5, (3), 816-818.
49. Snowden, M. J.; Vincent, B., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (16), 1103-1105.
50. Binks, B. P.; Murakami, R.; Armes, S. P.; Fujii, S., *Langmuir* **2006,** 22, (5), 2050-2057.
51. Brugger, B.; Rütten, S.; Phan, K. H.; Moller, M.; Richtering, W., *Angewandte Chemie - International Edition* **2009,** 48, (22), 3978-3981.
52. Brugger, B.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** 24, (15), 7769-7777.
53. Brugger, B.; Rosen, B. A.; Richtering, W., *Langmuir* **2008,** 24, (21), 12202.
54. Dupin, D.; Armes, S. P.; Connan, C.; Reeve, P.; Baxter, S. M., *Langmuir* **2007,** 23, (13), 6903-6910.
55. Dupin, D.; Howse, J. R.; Armes, S. P.; Randall, D. P., *Journal of Materials Chemistry* **2008,** 18, (5), 545-552.
56. Fujii, S.; Armes, S. P.; Binks, B. P.; Murakami, R., *Langmuir* **2006,** 22, (16), 6818-6825.
57. Fujii, S.; Read, E. S.; Binks, B. P.; Armes, S. P., *Advanced Materials* **2005,** 17, (8), 1014.
58. Koh, A. Y. C.; Saunders, B. R., *Langmuir* **2005,** 21, (15), 6734.
59. Li, Z.; Ming, T.; Wang, J.; Ngai, T., *Angewandte Chemie - International Edition* **2009,** 48, (45), 8490-8493.
60. Monteux, C.; Marliére, C.; Paris, P.; Pantoustier, N.; Sanson, N.; Perrin, P., *Langmuir* **2010,** 26, (17), 13839-13846.

61. Ngai, T.; Auweter, H.; Behrens, S. H., *Macromolecules* **2006,** 39, (23), 8171-8177.
62. Ngai, T.; Behrens, S. H.; Auweter, H., *Chemical Communications* **2005**, (3), 331-333.
63. Tsuji, S.; Kawaguchi, H., *Langmuir* **2008,** 24, (7), 3300.
64. Zhang, J.; Pelton, R., *Langmuir* **1999,** 15, (23), 8032-8036.
65. Lele, A. K.; Hirve, M. M.; Badiger, M. V.; Mashelkar, R. A., *Macromolecules* **1997,** 30, (1), 157-159.
66. Arditty, S.; Schmitt, V.; Giermanska-Kahn, J.; Leal-Calderon, F., *Journal of Colloid and Interface Science* **2004,** 275, (2), 659.
67. Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *European Physical Journal E* **2003,** 11, (3), 273.
68. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechézelles, J. F.; Giermanska, J.; Héroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** 9, (48), 6455.
69. Horozov, T. S.; Binks, B. P., *Angewandte Chemie - International Edition* **2006,** 45, (5), 773.
70. Kawaguchi, M.; Hirose, Y.-i.; Kato, T., *Langmuir* **1996,** 12, (14), 3523-3526.
71. Lee, L. T.; Jean, B.; Menelle, A., *Langmuir* **1999,** 15, (9), 3267-3272.
72. Monteux, C.; Mangeret, R.; Laibe, G.; Freyssingeas, E.; Bergeron, V.; Fuller, G., *Macromolecules* **2006,** 39, (9), 3408-3414.
73. Zhang, J.; Pelton, R., *Langmuir* **1996,** 12, (10), 2611-2612.
74. Ozawa, K.; Nomura, S.; Kawaguchi, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007,** 311, (1-3), 154-160.
75. Hashmi, S. M.; Dufresne, E. R., *Soft Matter* **2009,** 5, (19), 3682-3688.
76. Kim, J.; Serpe, M. J.; Lyon, L. A., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** 126, (31), 9512-9513.
77. Saunders, B. R.; Vincent, B., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996,** 92, (18), 3385-3389.
78. Serpe, M.; Kim, J.; Lyon, L., *Advanced Materials* **2004,** 16, (2), 184-187.
79. Tagit, O.; Tomczak, N.; Vancso, G. J., *Small* **2008,** 4, (1), 119-126.
80. Hendrickson, G.; Lyon, L., *Angewandte Chemie International Edition* **2010,** 49, (12), 2193-2197.
81. Wiedemair, J.; Serpe, M. J.; Kim, J.; Masson, J.-F.; Lyon, L. A.; Mizaikoff, B.; Kranz, C., *Langmuir* **2006,** 23, (1), 130-137.
82. Leal-Calderon, F.; Poulin, P., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **1999,** 4, (3), 223-230.
83. Leal-Calderon Fernando; Schmitt Véronique; Jérôme, B., *Emulsion Science. Basic Principles*. 2nd ed.; Springer: 2007; p 228p.
84. Aronson, M. P.; Princen, H. M., *Nature* **1980,** 286, (5771), 370-372.
85. Aronson, M. P.; Princen, H. M., *Colloids and Surfaces* **1982,** 4, (2), 173-184.
86. Poulin, P. Adhésion d'interfaces fluides et agrégation colloïdale dans les émulsions. Thése de l'Université Bordeaux 1, 1995.
87. Poulin, P.; Bibette, J., *Physical Review Letters* **1997,** 79, (17), 3290-3293.
88. Poulin, P.; Bibette, J., *Langmuir* **1998,** 14, (22), 6341-6343.
89. Poulin, P.; Bibette, J., *Langmuir* **1999,** 15, (14), 4731-4739.
90. Leunissen, M. E.; Van Blaaderen, A.; Hollingsworth, A. D.; Sullivan, M. T.; Chaikin, P. M., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007,** 104, (8), 2585-2590.
91. Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H., *The Journal of the American Chemical Society* **1923,** 45, (12), 2780-2788.

Chapitre IV

Capsules à libération thermo-stimulée



1. INTRODUCTION

Les émulsions sont couramment impliquées dans la synthèse de matériaux. Les chimistes peuvent utiliser les gouttes dispersées comme réacteurs confinés soit pour la synthèse de particules colloïdales soit comme moules imprégnant leur forme dans le matériau final (pour l'élaboration de matériaux poreux par exemple). De plus en plus fréquemment de nouvelles voies d'élaboration de matériaux originaux prenant pour briques ou empreintes élémentaires des émulsions stabilisées par des particules colloïdales sont proposées dans la littérature. La suite de ce mémoire proposera quelques exemples des possibilités données par les émulsions de Pickering pour l'élaboration de matériaux originaux.

Dans ce quatrième chapitre nous proposons une nouvelle voie de synthèse permettant de concevoir des capsules capables de délivrer leur contenu sous l'influence d'un stimulus extérieur. Ces capsules à libération thermo-stimulée ne nécessitent pas d'avoir recours à l'utilisation d'un cœur sacrificiel lors de la synthèse comme cela est souvent le cas. Ce cœur sacrificiel est généralement une particule dure autour de laquelle une couronne est synthétisée. La particule est ensuite dissoute pour former une sphère creuse. Notre stratégie est différente puisque les capsules que nous proposons sont constituées d'un cœur d'huile cristallisable entouré d'une écorce de silice. Le procédé de synthèse est fondé sur l'élaboration à chaud d'émulsions de Pickering monodisperses en exploitant le processus de coalescence limitée. Les émulsions sont ensuite refroidies et les capsules sont obtenues après la synthèse d'une écorce à l'interface des gouttes par hydrolyse puis condensation d'un précurseur de silice. Lorsque les capsules sont chauffées au-dessus de la température de fusion de l'huile, T_f, le cœur d'huile cristallisable change d'état et l'écorce de silice enrobant les gouttes se rompt sous l'effet de l'expansion volumique de l'huile. L'huile liquide est alors libérée dans le milieu extérieur.

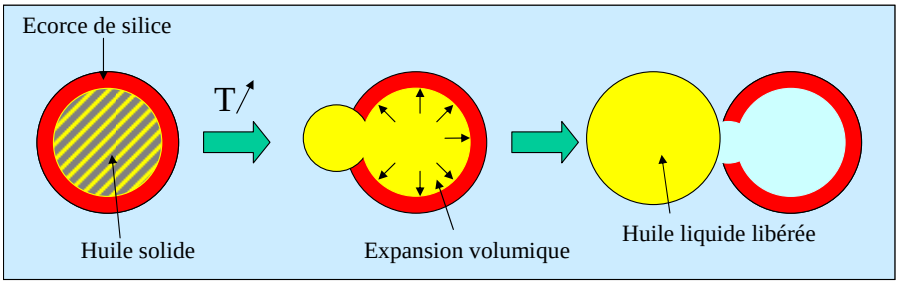


Figure 4.1.*Schéma de principe de la libération du contenu des capsules par élévation de la température.*

2. ETAT DE L'ART

Le papier autocopiant sans carbone ou papier NCR (no carbon required), développé par la National Cash Registered Company et commercialisé en 1954 par la société Appleton Coated Paper Company, a été l'une des premières applications de la microencapsulation[1,2]. Le principe de ce papier autocopiant repose sur l'encapsulation d'une huile comprenant une encre incolore dans des capsules de gélatine de l'ordre de 1 à 10µm de diamètre. Le verso des feuilles de papier est recouvert des microcapsules (plusieurs millions de capsules par centimètre cube[3]) alors que le recto des feuilles suivantes est recouvert d'un agent chimique révélateur. Sous une pression mécanique, comme celle exercée par la pointe d'un stylo (Figure 4.1), l'écorce des capsules se rompt et libère l'encre qui se colore au contact du réactif recouvrant le recto de la feuille suivante. Ce principe permet de répliquer de manière précise, en une seule fois, le document original (la première feuille du formulaire) tout en évitant d'avoir à placer puis enlever le papier carbone. De plus, ce système évite de salir le papier et les mains de l'utilisateur comme avec du papier carbone. Le succès commercial de ce procédé s'est traduit par la quantité des ventes totales dépassant 7 millions de tonnes, quarante ans après l'introduction du papier sans carbone de cette marque[4] mais s'est aussi accompagné de débats et d'études sur la possible toxicité de ces produits lors d'expositions prolongées de l'utilisateur [5].

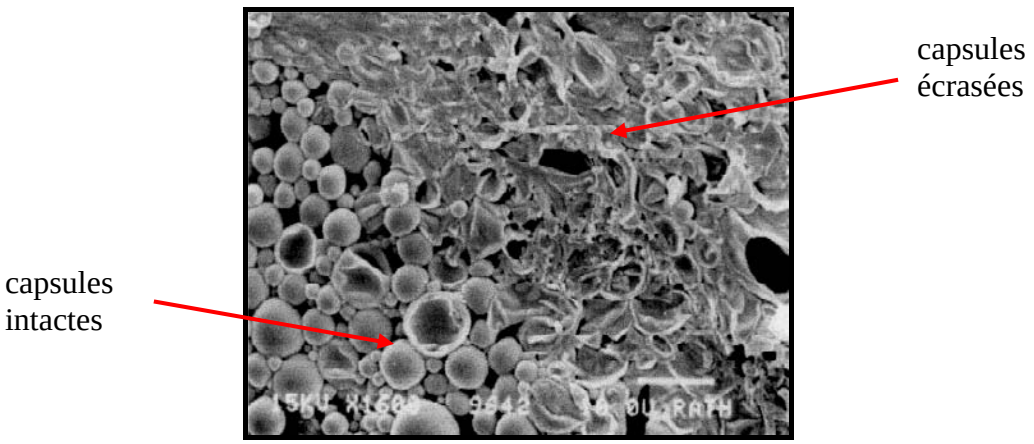


Figure 4.2. *Cliché de microscopie électronique à balayage du verso d'une feuille de papier autocopiant sans carbone. On distingue la délimitation entre une zone de capsules écrasées par le passage de la pointe du stylo et une zone où les capsules demeurent intactes (adaptée de [6]).*

L'industrie textile fournit des exemples d'application plus récents de la microencapsulation et aujourd'hui de nombreux produits sont proposés dans le commerce. Les capsules sont liées aux fibres (Figure 4.3) et renferment, selon les applications visées, des colorants, des substances répulsives contre les insectes, des parfums, des agents hydratants ou énergisants pour la peau, des antimicrobiens, des molécules thermo- ou photochromiques, des matériaux à transition de phases, des retardateurs de flammes, etc.[7,8]

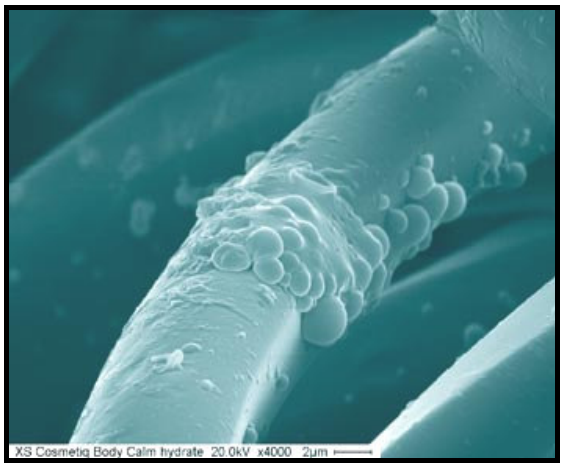


Figure 4.3. *Cliché de microscopie électronique à balayage de microcapsules fixées sur une fibre textile (adaptée de[7]).*

Ces exemples, issus des industries papetière et textile, illustrent la grande importance des capsules en permettant de résoudre des problèmes techniques ou de développer des produits innovants aux fonctions variées. A l'heure actuelle, elles sont utilisées dans des secteurs d'activité très variés comme dans les industries pharmaceutique, chimique, cosmétique, agro-alimentaire, phytosanitaire, électronique, agricole, de détergence, de traitement des déchets[9] … La diversité des domaines d'application et la variété des produits à encapsuler offrent de larges perspectives industrielles et font de l'encapsulation un domaine de recherche extrêmement dynamique, multidisciplinaire et caractérisé par une grande compétition. Le nombre de publications scientifiques sur le sujet est en constante augmentation et pour la seule année 2004 on pouvait recenser la parution de plus de 600 articles scientifiques et le dépôt de plus de 1600 brevets[9]. Du fait des diverses applications et des hautes technicités associées, les capsules deviennent plus spécifiques, plus sophistiquées et un plus grand contrôle à la fois de leurs tailles et de leurs propriétés est requis.

L'univers de l'encapsulation est extrêmement vaste et une description exhaustive de ce domaine ne rentre pas dans le cadre de ce chapitre. Cependant, les prochaines pages de cette introduction s'efforceront de donner un aperçu des objectifs poursuivis lors de l'encapsulation, des différents types de capsules et des modes de libération de leur contenu

ainsi que de certaines méthodes de synthèse couramment utilisées dans l'industrie ou proposées dans la littérature. Le lecteur désireux d'obtenir plus d'informations sur ce large domaine sera invité à consulter les ouvrages suivants[1,9-11].

2.1. **Pourquoi encapsuler** ?

Les capsules servent de petits réservoirs pour des matières actives (principe actif ou thérapeutique, parfums, arômes, colorants, pesticides, catalyseurs de réaction chimique, micro-organismes, cellules..). Elles permettent d'assurer la protection, l'isolation, l'immobilisation, la compatibilité et la stabilité d'une matière active dans une formulation ou dans un environnement d'utilisation. Elles peuvent, par exemple, être utilisées :

- pour masquer une odeur ou un goût désagréable ou au contraire préserver les arômes d'un aliment de la dégradation lors de son transport, de son stockage et de sa cuisson ;
- pour protéger des médicaments, des enzymes, des vitamines ou des cellules d'un milieu extérieur dénaturant (lors de la cuisson, lors du passage dans le système digestif, lors du stockage pour éviter la dégradation due à l'oxydation, l'humidité, la lumière);
- pour séparer deux réactifs qui ne réagiront qu'une fois libérés après rupture de la capsule dans les conditions de réaction désirées;
- pour immobiliser des bactéries au sein de réacteurs en continu et ainsi éviter leur perte dans l'effluent ;
- pour permettre une croissance cellulaire en empêchant des réactions immunitaires tout en conservant la libre diffusion de nutriments ou de gaz au travers de la capsule, etc.

Les capsules permettent également de réaliser une mise en forme adaptée, d'améliorer la présentation d'un produit, de modifier ses propriétés physiques (d'écoulement, de dispersion, d'état), de réduire sa toxicité et d'améliorer ses conditions d'utilisation. Par exemple :

- en facilitant la dispersion des molécules ayant peu d'affinité pour le solvant (principes hydrophobes à disperser dans une phase aqueuse comme le cacao en poudre),
- en présentant sous forme solide et facile à conserver un liquide encapsulé (dans les boissons instantanées notamment),
- en réduisant la volatilité de certains produits ou la présence de particules fines allergisantes ou en évitant la mise en contact directe de l'utilisateur avec des produits toxiques (pesticides, herbicides, enzymes industrielles), etc.

Le recours à l'encapsulation permet d'améliorer la vectorisation du produit encapsulé notamment dans des applications biomédicales. La vectorisation consiste à moduler et contrôler la biodistribution du principe actif associé à son vecteur et à transporter les molécules biologiquement actives jusqu'à leur cible.[9] Afin d'empêcher l'interaction du principe actif avec les protéines du sérum ou d'inhiber la destruction par les phagocytes, la surface des capsules peut être modifiée par l'adsorption d'agents de furtivité (de type polyéthylèneglycol) leur conférant, en surface, une barrière stérique mobile et flexible et augmentant ainsi la durée de vie des capsules dans le système sanguin. De plus, la fonctionnalisation de surface des vecteurs employés par des ligands de couplage (des anticorps monoclonaux par exemple) ouvre la possibilité d'un ciblage actif d'une zone spécifique (un organe, une tumeur).[1]

Enfin l'encapsulation permet un contrôle de la libération des substances encapsulées lorsque celle-ci est désirée. Les cinétiques de libération des principes sont conditionnées par la formulation des capsules et la nature du produit encapsulé. Selon le type de capsules, deux mécanismes de libération peuvent être obtenus, une libération lente et progressive dite libération prolongée ou une libération provoquée par l'effet d'un champ extérieur dite libération déclenchée.

2.2. Les mécanismes de libération

La libération prolongée est généralement fondée sur des phénomènes diffusifs (diffusion, dissolution, évaporation) caractérisés par des cinétiques lentes du produit encapsulé à travers la membrane perméable de la capsule, la principale difficulté étant alors de maintenir l'étanchéité des capsules lors d'un stockage. Ce type de libération est recherché pour des produits tels que certains médicaments, cosmétiques, parfums, engrais, insecticides.

La libération déclenchée ou programmée est généralement fondée sur une destruction voulue de la capsule qui délivre son contenu de façon rapide. La rupture des capsules peut être provoquée par de nombreuses méthodes : par une pression externe (comme dans le cas du papier autocopiant sans carbone) ou interne (encapsulation d'agents soufflant), par l'abrasion de la capsule, par une élévation thermique provoquant sa fonte, par la combustion ou la décomposition des membranes capsulaires (pour les retardateurs de flammes), par dissolution dans un solvant spécifique ou à un pH fixé, par dégradation enzymatique, par dégradation par une radiation lumineuse…[9]

Une autre voie de libération déclenchée n'induisant pas la destruction des capsules est proposée dans la littérature et repose sur le gonflement réversible des capsules par un solvant. Elle suppose l'incorporation, au sein des capsules, de polymères sensibles à un stimulus externe capable d'induire des transitions structurelles réversibles. Le gonflement du réseau polymère induit par la composition du milieu extérieur (pH[12], force ionique[13], température[14], lumière[15], glycémie[16]) permet la diffusion du produit encapsulé à travers la capsule et sa libération. Ainsi, les cinétiques de libération sont ajustées en fonction des conditions du milieu extérieur.

2.3. L'encapsulation, la microencapsulation

Selon la référence[9] l'encapsulation est le « *piégeage d'un composé ou d'un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structuration et sa fonctionnalisation.* » Cette définition très générale axée sur les fonctions de l'encapsulation plutôt que sur les méthodes de production permet d'englober la très large variété de systèmes existants ou proposés dans la littérature[1,17,18], comprenant entre autres, les complexes moléculaires (de type cyclodextrines, agrégats de protéines), les micelles, les microémulsions, les systèmes nanoparticulaires lipidiques (ou SLN pour solid lipid nanoparticles), les liposomes ou vésicules, les polymersomes, les émulsions (simples, doubles), les colloïdosomes, les microcapsules, les microsphères solides, les microgels … Dans la suite de ce texte nous nous intéresserons plus particulièrement à la microencapsulation, c'est-à-dire aux moyens de production de microparticules de taille caractéristique de 1 µm à 1 mm. En dessous du micromètre, il s'agit de la nanoencapsulation, au dessus du millimètre on parle de la macroencapsulation ou du domaine des minigranules.

2.4. Les types de microparticules

Les microparticules sont constituées d'un matériau enrobant contenant le produit encapsulé. Elles peuvent présenter deux morphologies simples (Figure 4.4). Dans le cas des microcapsules, la particule présente une structure cœur-écorce nette. Le produit encapsulé à l'état solide, liquide ou gazeux est emprisonné dans le réservoir et est entouré d'une membrane solide ou molle, organique ou inorganique. Cette morphologie est appelée microcapsule réservoir. Dans le cas des microsphères, le produit encapsulé est dispersé au sein d'une matrice généralement polymérique ou lipidique constituant la particule. Ce type de

capsule est appelé microsphère matricielle. Ces deux types d'architecture sont des cas limites et ne correspondent généralement pas à la morphologie des particules qui balayent en réalité tous les types de structures intermédiaires.

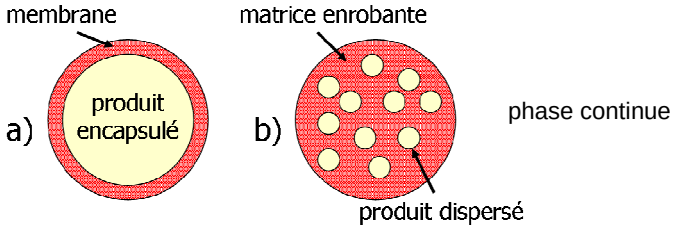


Figure 4.4. *Morphologies des microparticules : a) microcapsule réservoir, b) microsphère matricielle.*

2.5. Les procédés de fabrication de microparticules

La production de microparticules comprend généralement trois grandes étapes :

La première étape consiste en l'incorporation de la substance d'intérêt dans la future matrice ou dans ce qui constituera le cœur de la capsule : par solubilisation ou dispersion si le cœur est liquide, par absorption ou agglomération lorsque la matrice est solide. Dans certains cas, le principe actif à l'état solide peut lui-même constituer le cœur des microcapsules. La deuxième étape consiste à réaliser une dispersion liquide/liquide, liquide/air ou solide/air, en fonction de la nature des particules et du procédé d'encapsulation choisi, par émulsification, outil microfluidique, nébulisation/atomisation, agitation pneumatique … Enfin la dernière étape consiste en l'obtention de microparticules stables par un processus chimique (polymérisation interfaciale, en milieu dispersé…), physico-chimique (gélification, coacervation…) ou physique (évaporation, solidification…).

De très nombreuses méthodes sont utilisées dans l'industrie ou proposées dans la littérature, parmi lesquelles on trouve :

- L'**enrobage sur lit fluidisé** aussi appelée *spray-coating*, permet d'enrober de manière continue des particules solides afin d'obtenir des microcapsules. Les particules sont fluidisées par agitation pneumatique dans une chambre cylindrique et le matériau enrobant liquide est pulvérisé sur la suspension. Une fois le film d'enrobage complet, les capsules sont soit séchées, soit refroidies en fonction de la nature de l'enrobant à solidifier. L'enrobage sur lit fluidisé est couramment utilisé industriellement, notamment pour des applications pharmaceutiques telles que le masquage de goût de principes actifs ou la modification de libération de matières actives [11].

- Le **procédé de nébulisation/séchage** ou *spray-drying* permet de transformer en flux continu une solution liquide, contenant la substance d'intérêt (sous forme dissoute, de dispersion ou d'émulsion) et le matériau enrobant, en microparticules sèches le plus souvent de type microsphère. Le passage de la formulation à travers la buse de nébulisation permet d'obtenir un aérosol qui sera ensuite séché par évaporation du solvant, qui peut être aqueux ou organique, par un flux d'air à température contrôlée.

- La **congélation** ou **solidification de gouttes** encore appelée *hot melt*, repose sur le changement d'état de la matrice passant de liquide à solide par cristallisation. Les émulsions ou les gouttes préalablement obtenues par prilling (ce terme qui ne possède pas de définition précise regroupe différents procédés industriels de production d'émulsions : fragmentation par un générateur électrostatique, émulsification par la technique de résonance ou par la rupture d'un jet, formation de gouttelettes par un disque rotatif…) sont préparées à chaud au-dessus de la température de fusion de la matrice puis trempées ou refroidies rapidement par des gaz froids (*spray-congealing*). Les matériaux choisis généralement pour servir de matrice sont des matières grasses ayant des points de fusion bas.

- La **gélification** repose sur l'utilisation comme matrice de solutions aqueuses contenant des polymères hydrosolubles capables de gélifier sous l'effet d'un refroidissement de la solution (comme l'agarose ou la gélatine), d'ions chélateurs (comme l'alginate de sodium en présence de chlorure de calcium) ou de variations de pH (comme le chitosane insolubilisé par une solution alcaline). Cette méthode permet d'obtenir des microsphères d'hydrogels.

- Le **procédé d'évaporation** ou d'**extraction de solvant.** De la même manière que le procédé de nébulisation/séchage, ce procédé est fondé sur l'évaporation du solvant de la phase interne d'une émulsion. Généralement une phase organique (contenant le solvant volatil, un polymère, le plus souvent hydrophobe, ainsi que la substance à encapsuler) est émulsionnée dans une phase continue (qui n'est pas un solvant du polymère) contenant un agent stabilisant. Une fois l'émulsion obtenue et maintenue sous agitation, le solvant de la phase dispersée diffuse dans la phase continue et s'évapore provoquant la précipitation du polymère et la formation de microsphères ou de microcapsules [19-21]. Ce procédé est facilement applicable à l'encapsulation de principes hydrophobes. Il peut être adapté dans le cas de substances hydrophiles en ayant recours à des émulsions doubles de type eau-dans-huile-dans-eau[22,23],

des émulsions non aqueuses[24] (un solvant volatil polaire dispersé dans une huile minérale par exemple) ou en accélérant la précipitation du polymère, afin de limiter le transfert du principe à encapsuler vers la phase continue (précipitation provoquée par une forte dilution responsable d'une extraction immédiate du solvant).

- La **séparation de phases** ou **coacervation** est fondée sur la séparation de phase au sein d'une solution due à la désolvatation d'un (coacervation simple) ou plusieurs polymères (coacervation complexe) donnant naissance à deux phases, l'une riche en polymère et pauvre en solvant (le coacervat) et l'autre pauvre en polymère et riche en solvant (le surnageant). Comme dans le cas de la gélification, plusieurs facteurs peuvent être utilisés pour provoquer la précipitation des polymères solvatés : la température, l'addition d'un non-solvant, l'addition d'électrolytes, le pH, l'addition d'un polymère incompatible… Dans le cas où la substance d'intérêt se trouve à l'état dispersé dans la solution (sous forme d'émulsion par exemple), le coacervat peut l'encapsuler complètement en se plaçant à l'interface des gouttes si les conditions de mouillage sont favorables. Enfin, l'enrobage formé par le coacervat peut être éventuellement renforcé par réticulation. La coacervation permet ainsi de produire des particules de type microcapsules ayant un cœur liquide (le plus souvent lipophile) ou solide. Cette méthode fût l'une des premières à être transposée à l'échelle industrielle pour l'encapsulation de liquide dans la production de papier autocopiant sans carbone et est particulièrement bien indiquée dans le cas de l'encapsulation de paraffines liquides, d'huiles essentielles, de parfums ou de certains médicaments[11,25].

- La **polymérisation** radicalaire en émulsion, suspension ou dispersion est généralement utilisée pour emprisonner le produit à encapsuler dans des microsphères. Afin d'obtenir des microcapsules, on peut avoir recours à une polymérisation anionique interfaciale en suspension, induire une séparation de phase par polymérisation (par exemple Berg *et al.* [26] et Tiarks *et al.* [27]) ou utiliser la **polycondensation interfaciale** (Figure 4.5). Ce dernier procédé permet de former une membrane polymère à l'interface des gouttes d'une émulsion. Cette méthode implique deux monomères (par exemple, des chlorures d'acide et des diamines), chacun dissous respectivement dans l'une des deux phases de l'émulsion, qui mis en contact au niveau de l'interface réagissent pour former une membrane (polyamide). Ce procédé permet la production de microcapsules à partir d'émulsions directes ou inverses [28,29] et donc permet l'encapsulation de substances hydrophiles ou lipophiles.

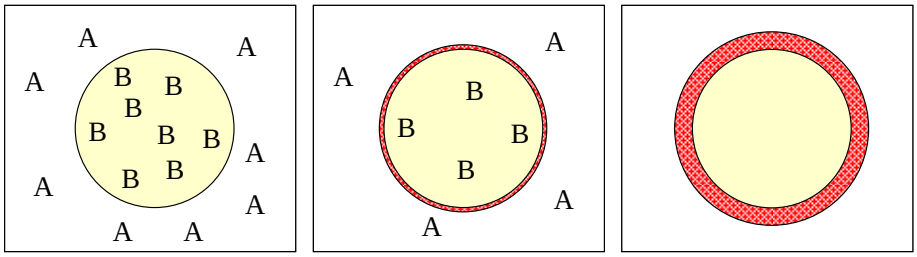


Figure 4.5. *Représentation schématique de la formation au cours du temps d'une membrane autour d'une goutte d'émulsion par polycondensation interfaciale de deux monomères (A et B). Les monomères sont dissous préalablement dans les phases aqueuse et organique, ils se condensent à l'interface pour former une membrane primaire qui continue de croître tant que les monomères peuvent diffuser.*

De la même manière, des précurseurs de silice peuvent être utilisés comme monomères qui après hydrolyse viennent se condenser à l'interface des émulsions et forment ainsi une écorce de silice. La synthèse de capsules peut se faire à partir d'émulsions directes (Forniaseri *et al.*[30]) ou inverses (Zoldesi *et al.*[31,32], O'Sullivan *et al.*[33]) et faire intervenir un ou plusieurs types de précurseurs (Figure 4.6).

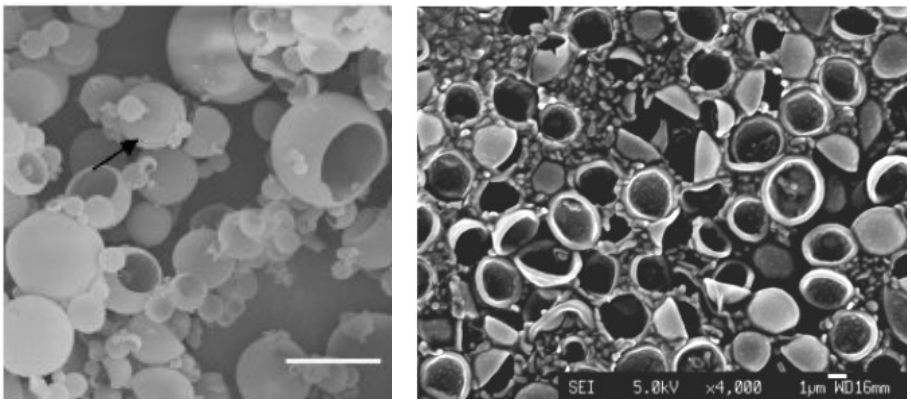


Figure 4.6. *Exemples de microcapsules de silice. Clichés MEB extraits respectivement de [30] et [33]. Barres d'échelles = 40µm à gauche et 1 µm à droite.*

- Les **colloïdosomes**[34-38] sont des microcapsules dont la membrane est constituée de particules colloïdales. Ces capsules s'obtiennent à partir d'émulsions de Pickering et une fois les particules à l'interface, les colloïdosomes peuvent être éventuellement renforcés mécaniquement par traitement thermique pour provoquer la fusion partielle des particules (à une température supérieure à la transition vitreuse des particules polymériques utilisées), par addition de coagulants ou par adsorption de polymères/polyélectrolytes. Ces traitements permettent également d'ajuster la perméabilité de la membrane. Les capsules ainsi formées peuvent ensuite être séchées ou transférées dans une phase continue de même nature que la phase interne par simple centrifugation.

- La technique **layer-by-layer** permet la formation d'une capsule polymère par dépôts successifs de polyélectrolytes de charges alternées autour d'une particule colloïdale[39]. Une fois la capsule formée, si la particule colloïdale servant de moule à la capsule n'est pas la substance à encapsuler, elle est « sacrifiée » pour obtenir une coque polymérique creuse qui pourra être chargée des molécules d'intérêt.

Nous proposons ici de décrire une voie de synthèse originale de capsules à libération déclenchée par l'élévation de température. Ce nouveau procédé est fondé sur le concept de chimie intégrative c'est-à-dire qu'il combine la physico-chimie des émulsions et la chimie douce. Le procédé facilement transposable industriellement permet un contrôle de la taille des capsules et les distributions de tailles résultantes sont étroites. L'écorce de silice ouvre la possibilité de fonctionnaliser la surface pour une reconnaissance spécifique.

3. PRINCIPE DE SYNTHESE DE CAPSULES

Dans cette partie nous allons détailler les grandes étapes de la synthèse (regroupées sur le schéma de principe Figure 4.7) nécessaires à l'obtention de capsules. Le principe repose sur la fabrication à chaud d'une émulsion formée de gouttes d'huile liquide dans une phase aqueuse puis sur la synthèse d'une écorce rigide et cassante enrobant les gouttes solidifiées. La première étape de la synthèse consiste à rendre aptes à la stabilisation d'une émulsion les particules de silice utilisées en modifiant leurs propriétés physico-chimiques par adsorption de tensioactifs. Dans un deuxième temps, l'émulsification de l'huile à encapsuler est réalisée à chaud à une température supérieure à sa température de fusion. L'émulsion est ensuite refroidie à la température ambiante : une suspension de gouttes d'huile cristallisée est alors obtenue. Enfin les capsules sont obtenues après la synthèse, par procédé sol-gel, de l'écorce à l'interface des gouttes par hydrolyse puis condensation d'un précurseur de silice.

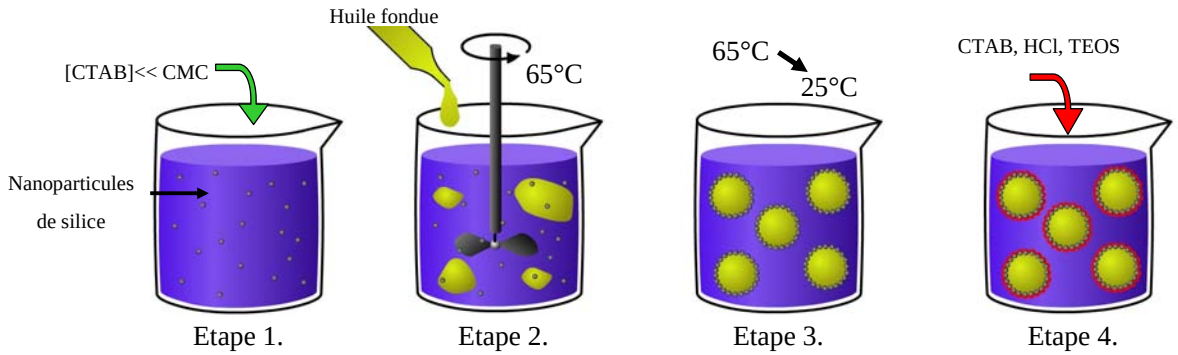


Figure 4.7. *Schéma de principe du procédé de fabrication des capsules. Etape 1 : dispersion des particules de silice dans l'eau et fonctionnalisation de leur surface par adsorption électrostatique de la tête polaire de tensioactifs cationiques (CTAB); étape 2 : incorporation progressive d'huile fondue et émulsification à 65°C ; étape 3 : étape de coalescence limitée à chaud pour l'obtention d'émulsions monodisperse puis refroidissement de l'émulsion jusqu'à température ambiante ; étape 4 : synthèse de l'écorce de silice autour des gouttes d'huile cristallisée.*

3.1. Fonctionnalisation des particules

Les particules de silice commerciales utilisées sont des nanoparticules de 7 nm de diamètre (commercialisées sous le nom d'Aerosil A380 par Degussa Evonik) qui n'ont pas le caractère amphiphile nécessaire leur permettant de s'adsorber aux interfaces eau-huile. Afin qu'elles soient mouillées à la fois par l'eau et par l'huile, la surface hydrophile des particules est rendue partiellement hydrophobe par l'adsorption d'une faible quantité de tensioactifs (Figure 4.8).

Suivant un protocole de fonctionnalisation déjà établi lors de précédents travaux[40-42], les particules sont d'abord dispersées dans de l'eau distillée, puis une faible quantité de tensioactifs cationiques (bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB) est ajoutée en concentration bien inférieure à la concentration micellaire critique (~CMC/5 avec CMC=0,92mM). La tête polaire cationique des molécules de CTAB s'adsorbe par la voie électrostatique à la surface de la silice négativement chargée. Les chaînes alkyles hydrophobes confèrent ainsi aux particules le caractère amphiphile nécessaire pour s'ancrer à l'interface et stabiliser des émulsions. La quantité de tensioactifs est adaptée à la quantité de particules dispersées afin de maintenir un taux de fonctionnalisation constant, fixé à 1 molécule de CTAB pour 13 nm² de surface de silice, en considérant que la totalité des molécules de tensioactifs initialement ajoutées sont consommées lors de la fonctionnalisation. Afin de vérifier que le tensioactif seul n'est pas responsable de la stabilisation des émulsions, des expériences témoins ont été réalisées sans particule à la même concentration en CTAB

(CMC/5) ; après émulsification, la solution démixe rapidement démontrant qu'on ne peut pas attribuer la stabilité des émulsions aux seuls tensioactifs.

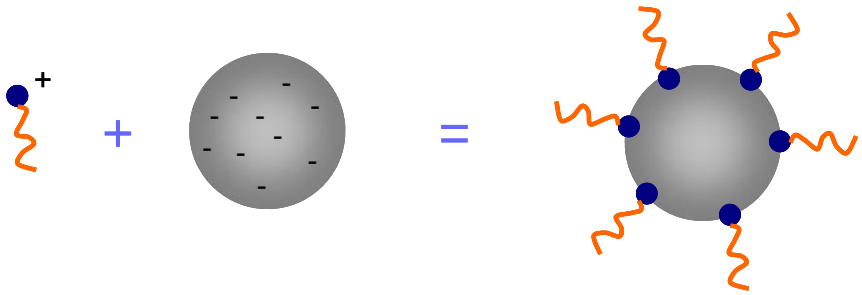


Figure 4.8. *Fonctionnalisation des particules de silice par adsorption d'un tensioactif de charge opposée.*

3.2. Procédé d'émulsification

Les particules fonctionnalisées sont dispersées dans de l'eau distillée. La solution est chauffée à 65°C dans un bain-marie et de l'huile cristallisable fondue est ajoutée. Les deux phases sont alors émulsionnées à chaud à l'aide d'une forte agitation fournie par un homogénéiseur Ultra-Turrax (T25 JANKE & KUNKEL) équipé d'une tête rotor/stator S25 KV-25F tournant à 9000 rpm pendant une minute. Afin d'affiner l'aspect général de l'émulsion, celle-ci est ensuite agitée à l'aide d'un appareil Rayneri (Turbotest 33/300P) opérant à 3000 rpm pendant 10 min permettant de fournir un écoulement moins turbulent que l'Ultra-Turrax. Enfin, l'émulsion est laissée à refroidir lentement à température ambiante. Une fois l'émulsion refroidie en dessous de la température de fusion de l'huile, du CTAB peut être ajouté jusqu'à la CMC afin d'éviter l'agrégation des gouttes d'huile solide et faciliter le stockage de la suspension.

3.3. Minéralisation de la coque de silice

Les suspensions d'huile cristallisée sont diluées à 7% massiques à l'aide d'une solution de CTAB à 1% massique et d'une solution de HCl à 37% volumiques. Un pH inférieur à 0,2 permet de catalyser l'hydrolyse et la condensation du monomère précurseur de silice, le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ (noté TEOS), tout en optimisant la condensation hétérogène de la silice à l'interface des gouttes. De même le CTAB sert de catalyseur et en

accélérant la condensation favorise la minéralisation de l'interface. L'émulsion diluée, prête à être minéralisée, est placée dans des tubes à essais de 10 mL et le TEOS peut alors être ajouté à différentes concentrations. Afin d'éviter tout phénomène de crémage et de garder une dispersion homogène des gouttes, les tubes sont placés sur un agitateur rotatif et les émulsions sont minéralisées sous une agitation continue à 25 rpm dans une armoire thermostatée à 25°C. Une fois la synthèse terminée, les échantillons sont lavés plusieurs fois par cycles de centrifugation/redispersion à l'eau distillée afin d'éliminer les résidus de synthèse et la silice qui aurait condensé dans le volume.

L'utilisation d'émulsions de Pickering comme précurseurs dans l'élaboration de capsules offre un double avantage : premièrement, cela permet d'obtenir de manière simple, une émulsion initiale monodisperse dont le diamètre moyen des gouttes est contrôlable ; ensuite les particules de silice adsorbées irréversiblement à l'interface huile/eau servent, lors de l'étape de minéralisation, de sites préférentiels de nucléation. Dans les processus de croissance cristalline, on distingue généralement deux types de nucléation :

- la nucléation homogène qui intervient dans le volume de la solution par la formation de nouveaux nuclei. On parle de nucléation homogène lorsque la structuration du cristal repose sur la nucléation spontanée et aléatoire de germes de taille critique. Ce mode de germination nécessite la création d'une nouvelle interface entre le nucleus formé et la solution, ce qui est à l'origine d'une barrière énergétique qu'il faut alors franchir pour activer la cristallisation.
- la nucléation hétérogène qui intervient à une interface déjà présente dans le milieu réactionnel. La nucléation hétérogène implique la présence d' « impuretés » qui vont promouvoir la formation des nuclei. L'énergie d'activation associée à la création d'une nouvelle interface solide/liquide est alors diminuée d'autant plus que l'affinité entre l'impureté et le dépôt cristallin en croissance est grande.

Dans notre processus de fabrication, l'interface des gouttes catalyse la minéralisation des coques. Le mode de nucléation prépondérant est de type hétérogène.

Comme nous le verrons par la suite, cette voie de synthèse permet un contrôle précis des caractéristiques des objets obtenus en faisant varier indépendamment différents paramètres :

- la quantité de particules qui stabilisent les émulsions fixe la distribution finale des tailles de gouttes par le processus de coalescence limitée
- la nature de l'huile cristallisable utilisée et sa température de fusion permettent de fixer la température de rupture des capsules sous l'effet du traitement thermique
- la quantité de TEOS introduite gouverne la morphologie des objets synthétisés (pour de faibles concentrations en monomère, la minéralisation s'effectue essentiellement à la surface des gouttes aboutissant à la synthèse d'objets de type cœur-écorce discrets alors que des concentrations plus importantes provoquent une minéralisation de tout le volume aqueux conduisant à la synthèse de matériaux monolithiques).

4. SYNTHESE DES MATERIAUX ET CARACTERISATION

4.1. Synthèse de capsules eicosane@SiO_2

Nous présentons ici les résultats obtenus en appliquant le protocole décrit précédemment à l'encapsulation d'un alcane long servant d'huile modèle, l'eicosane ($C_{20}H_{22}$, température de fusion T_f=37°C). La première étape de la synthèse de capsules est la préparation d'une émulsion directe monodisperse (étapes 1 à 3, Figure 4.7).

Trois émulsions d'éicosane-dans-eau sont préparées à chaud et stabilisées par les particules à différentes concentrations : 0,17%, 0,67% et 1,4% (% massiques par rapport à la quantité d'huile dispersée). Afin de tirer partie du processus de coalescence limitée et ainsi obtenir une distribution granulométrique resserrée, les gouttes doivent rester à l'état liquide, à chaud dans le bain-marie. Une fois le processus de coalescence limitée achevé, les systèmes sont refroidis à température ambiante. Les émulsions ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 4.9. Elles ont un diamètre moyen en surface de 121µm, 39µm, et 17,4 µm. A partir des distributions obtenues par granulométrie laser (Figure 4.9.d), l'indice de polydispersité U peut être estimé, il est égal respectivement à 0,19, 0,26 et 0,26.

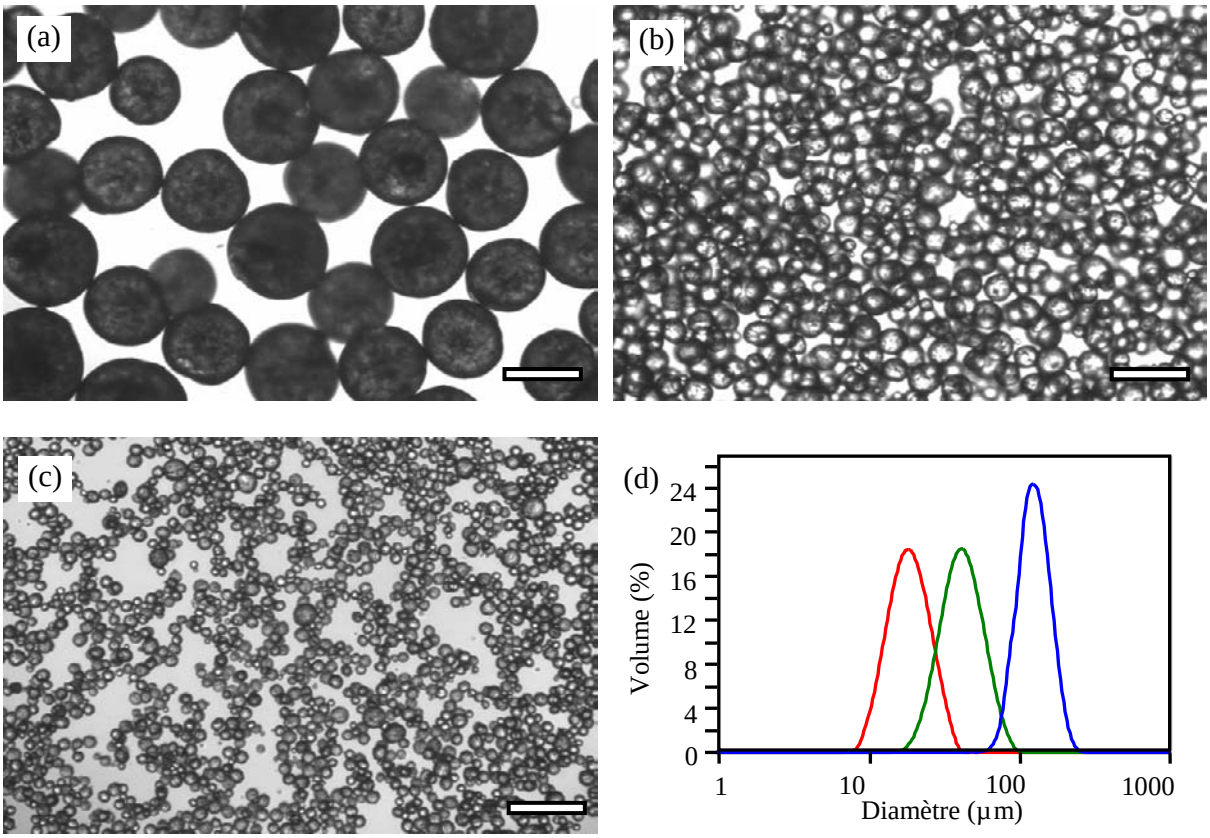


Figure 4.9. *Clichés de microscopie optique d'émulsions directes d'eicosane cristallisé stabilisées par différentes concentrations en particules (en % massique par rapport à la quantité d'huile dispersée) : a) 0,17%, b) 0,67 %, et c) 1,4%. Barres d'échelle = 100 µm. d) distributions granulométriques des trois émulsions de diamètre moyen : 17,4 (en rouge), 39 (en vert) et 121 µm (en bleu) et d'indice de polydispersité : 0,26, 0,26 et 0,19.*

Comme on peut le constater sur la Figure 4.10 l'inverse du diamètre moyen des gouttes (1/D) évolue de façon linéaire en fonction de la masse de particules normalisée par la masse d'huile dispersée. Cette dépendance est l'une des signatures de la coalescence limitée. Des émulsions monodisperses peuvent être obtenues de manière précise et contrôlée sur une large gamme de taille (de la dizaine à plusieurs centaines de microns de diamètre).

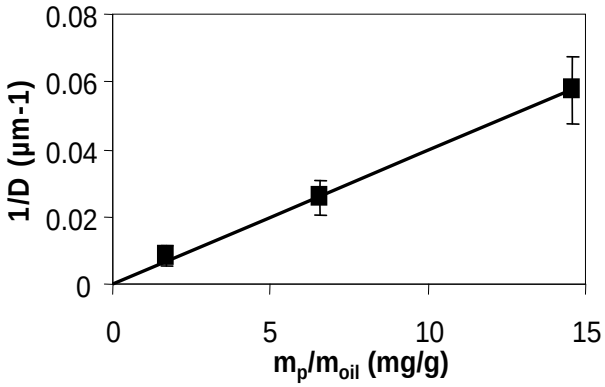


Figure 4.10. *Evolution de l'inverse du diamètre moyen des gouttes (1/D) en fonction de la masse de particules normalisée par la masse d'huile dispersée dans les émulsions directes d'eicosane dans eau.*

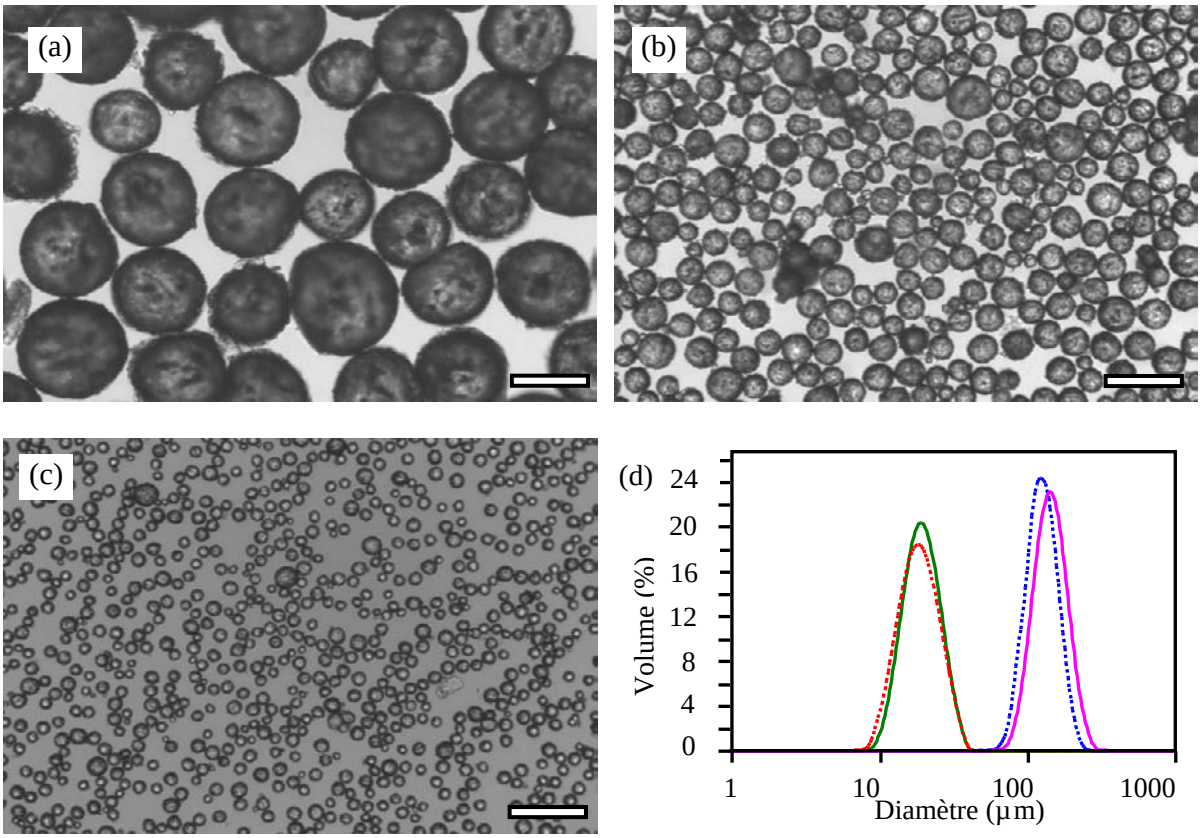


Figure 4.11. *a) b) et c) Capsules synthétisées à partir des émulsions directes d'éicosane montrées précédemment Figure 4.9. Microscopie optique, barres d'échelle = 100 µm. d) Comparaison des distributions de taille avant (en pointillé) et après (en lignes pleines) minéralisation.*

Une fois refroidies, les émulsions eicosane/eau de la Figure 4.9, sont minéralisées (étape 4, Figure 4.7) en gardant le rapport de la concentration en monomère à la surface

développée par l'émulsion constant et égal à 1M/m². Les capsules obtenues après lavage sont présentées sur la Figure 4.11. La minéralisation de l'écorce de silice autour des gouttes d'huile leur confère un aspect plus rugueux visible en microscopie optique. L'invariance des distributions granulométriques avant et après minéralisation démontre l'absence de phénomène d'agrégation. Les étapes de lavages par centrifugation et renouvellement de la phase aqueuse par de l'eau distillée sont nécessaires pour enlever les éventuelles particules formées par nucléation homogène dans le volume ainsi que les traces de tensioactifs.

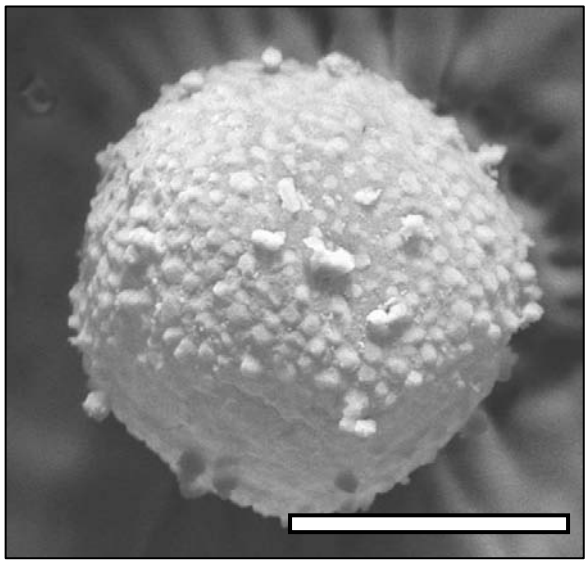


Figure 4.12. *Photographie en microscopie électronique à balayage d'une capsule d'éicosane après séchage par lyophilisation, barre d'échelle = 20 µm*

Les capsules peuvent être séchées par lyophilisation sans que ce procédé n'altère leur intégrité : l'écorce de silice autour de l'huile cristallisée reste entière et uniforme. Au contraire, les capsules se détruisent si le séchage s'effectue de manière non contrôlée par simple évaporation de l'eau à température ambiante. Une fois sous forme de poudre, les capsules sont facilement observables en microscopie électronique à balayage (Figure 4.12) et leur visualisation confirme que la coque de silice est complète et recouvre totalement le cœur d'huile. Les capsules peuvent donc être stockées soit à l'état dispersé dans une phase aqueuse soit sous forme sèche à l'état de poudre. Dans les deux cas, les objets sont stables au stockage pendant plusieurs mois.

Comme attendu, lorsque la température du milieu s'élève au-dessus de la température de fusion de l'huile, le coeur cristallisé fond ce qui s'accompagne d'une expansion volumique

de l'huile. L'écorce de silice subit alors une augmentation de la pression interne conduisant à sa rupture et permettant la libération de l'huile fondue dans la phase extérieure. La Figure 4.13 présente le comportement des capsules d'eicosane reportées sur la Figure 4.11.b exposées à une température supérieure à 37°C. Les écorces (d'aspect rugueux sur le cliché) ont rompu permettant à l'huile fondue (d'aspect lisse, indiquée par des flèches blanches) de s'échapper. L'étude de la rupture des capsules et des mécanismes de libération de l'huile sera approfondie dans le paragraphe 5.

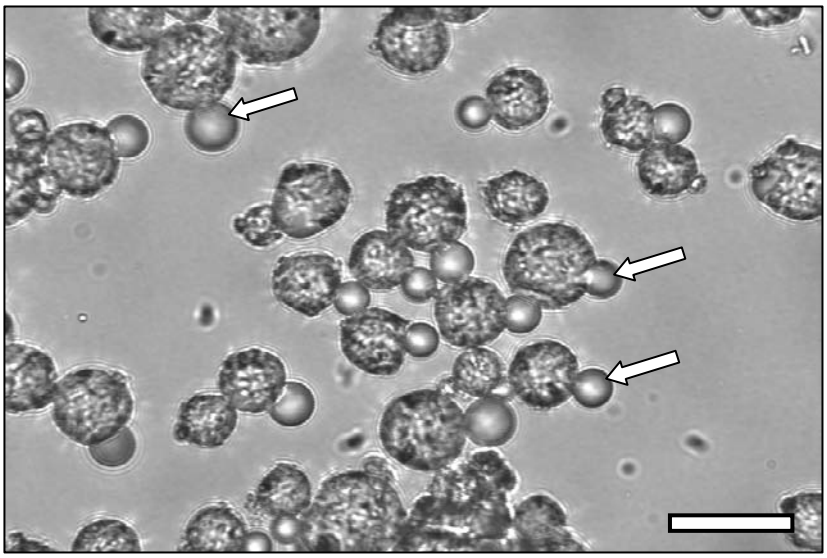


Figure 4.13. *Effet d'un traitement thermique sur des capsules dispersées dans l'eau (montrées précédemment figure 4.11.b) à $T>T_f$ (éicosane, T_f = 37°C). Microscopie optique, barre d'échelle = 60 µm. Les flèches blanches indiquent la libération d'huile fondue dans la phase extérieure.*

4.2. Influence de la nature de l'huile cristallisable

Le protocole précédent a été appliqué avec diverses huiles ayant des points de fusion de 29 à 48°C. Nous avons utilisé des huiles pures comme l'octadécane (T_f=30°C), l'eicosane (T_f=37°C) et deux composés paraffiniques dont les domaines de fusion sont étroits : 42-44°C et 46-48°C. Les expansions volumiques de ces quatre huiles ont été estimées entre 25°C et 55°C et sont respectivement égales à 11%, 7%, 13% et 9%. Toutes ces huiles sont compatibles avec le procédé de fabrication des capsules et leurs expansions volumiques lors de leurs changements d'état sont suffisantes pour entraîner la rupture de l'écorce de silice.

Afin de généraliser le concept à des huiles de nature plus complexe, des tests ont été menés avec des huiles biocompatibles composées de mélanges de triglycérides. Les triglycérides, aussi appelés triacylglycérols ou triacylglycérides, sont des esters de glycérol formés par condensation de trois molécules d'acides gras sur une molécule de glycérol. Les triglycérides sont les composants principaux des huiles végétales et des graisses animales. L'huile utilisée ici, fournie par la société Gattefossé et nommée Suppocire DM, est un mélange de triglycérides communément utilisé dans la formulation de suppositoires. Elle présente une large plage de fusion déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), s'étalant de 27°C à 48°C. Dans ce dernier cas la production de capsules est également réalisable : la distribution granulométrique de l'émulsion initiale est étroite, la minéralisation se déroule à l'interface des gouttes et donne lieu à la synthèse d'une écorce de silice, enfin les capsules se rompent et libèrent l'huile sous l'effet d'un traitement thermique (Figures 4.14).

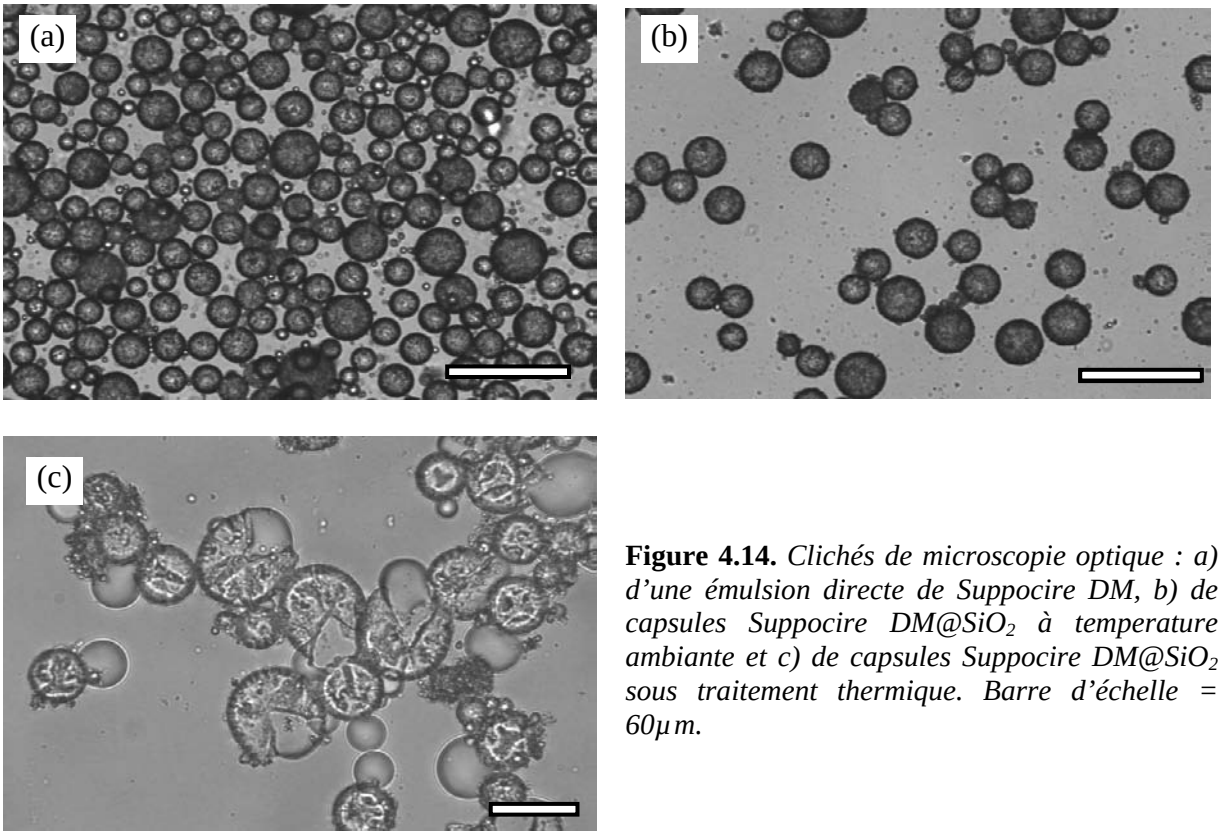


Figure 4.14. *Clichés de microscopie optique : a) d'une émulsion directe de Suppocire DM, b) de capsules Suppocire DM@SiO_2 à temperature ambiante et c) de capsules Suppocire DM@SiO_2 sous traitement thermique. Barre d'échelle = 60µm.*

Le choix de la nature de l'huile permet donc de fixer les températures de libération, entre 28 et 48°C dans le travail présenté ici, mais nous pouvons supposer que cette plage de contrôle peut être facilement étendue à de plus hautes températures. De plus, nous avons

montré que des huiles complexes comme des triglycérides peuvent être aussi utilisées mettant en évidence la versatilité du procédé de synthèse.

4.3.Influence de la concentration en catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la concentration en catalyseur sur la morphologie des capsules synthétisées, le protocole de synthèse a été répété en conservant tous les paramètres constants et en ne faisant varier que la concentration en acide chlorhydrique. Les différentes synthèses se sont déroulées en présence de 6M, 3M, 1M, 10^{-1}M et 10^{-2}M de HCl. A haute concentration, la minéralisation de la coque de silice s'effectue bien et on constate une évolution de leur morphologie (Figure 4.15.). A 6M de HCl, on obtient des coques denses d'aspect homogène. A 3M, une rugosité de surface importante apparaît. Les coques présentent des hétérogénéités formées d'agrégats de silice très nettement visible en MEB. Comme cela a été discuté précédemment, la présence de particules à l'interface huile/eau permet de promouvoir la nucléation hétérogène de la silice. A partir de ces sites de nucléation la silice peut former des agrégats suffisamment importants pour être clairement visibles (Figure 4.15) Lorsque la concentration en HCl diminue, la vitesse de nucléation diminue au profit de la croissance. Il en résulte une apparence plus rugueuse. A 1M, la minéralisation de l'interface se déroule beaucoup plus lentement et la synthèse des capsules n'est achevée qu'après quelques jours de minéralisation. Dans ce cas aussi, l'hétérogénéité de surface des capsules est clairement visible. Enfin pour des concentrations inférieures ou égales à 10^{-1}M en HCl aucune coque complète ne peut être obtenue même après plusieurs jours de réaction. La minéralisation de la silice ne se produit plus de manière efficace à l'interface et des amas de gel de silice se forment majoritairement dans le volume ou adhèrent aux parois des tubes.

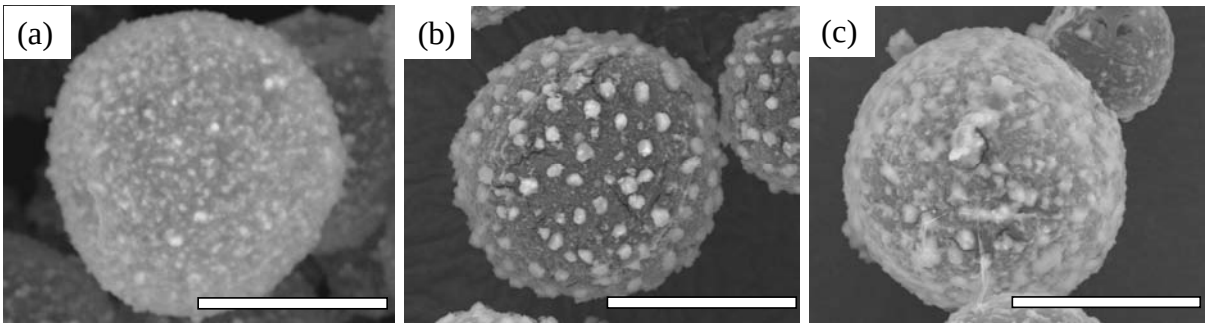


Figure 4.15. *Influence de la concentration en HCl sur la morphologie de capsules d'eicosane : a) [HCl]=6M b) [HCl]=3M et c) [HCl]=1M. Microscopie électronique à balayage, barres d'échelle = 30µm.*

4.4. Influence de la concentration en monomère sur la morphologie des matériaux

Nous avons examiné, à une formulation fixée (émulsion de paraffine T_f=42-44°C dans eau) et à une surface développée par l'émulsion constante (gouttes de 15 µm de diamètre), l'influence de la concentration en précurseurs de silice. En augmentant la quantité de monomère introduite dans le système réactionnel, on peut s'attendre à observer des capsules présentant une épaisseur de coque plus importante. Des exemples sont présentés sur la Figure 4.16. En variant la concentration en TEOS de 0,46M/m² jusqu'à 3,70 M/m², deux domaines peuvent être distingués de part et d'autre d'une concentration critique. En dessous de 2,2M/m², les capsules restent dispersées dans le milieu réactionnel sous forme d'objets discrets (Figure 4.16.a). Pour des concentrations supérieures en TEOS, les gouttes d'huile cristallisée sont emprisonnées dans une matrice de silice continue résultant d'un processus de condensation dans le volume de la phase aqueuse (Figure 4.16.b).

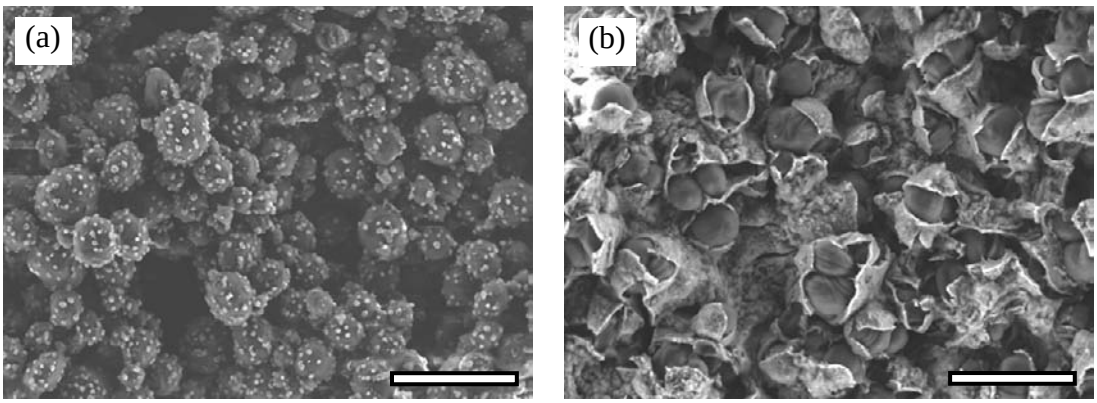


Figure 4.16. *Clichés de microscopie électronique à balayage de capsules de paraffine 42-44°C. A partir d'une émulsion directe de 15µm, les écorces ont été synthétisées à deux concentrations en TEOS : a) 0,46 M/m² ; les objets conservent un caractère discret et b) 3,7 M/m² ; les gouttes sont alors piégées dans un gel continu de silice. Barre d'échelle = 50 µm.*

Cette observation suggère qu'en dessous de la concentration critique, la condensation de la silice est essentiellement hétérogène et se déroule à l'interface des gouttes alors qu'au dessus de cette concentration, la condensation devient duale et se déroule aussi bien à l'interface (une nucléation hétérogène) que dans le volume (nucléation homogène). La nucléation homogène ainsi que la croissance des nuclei de silice dans le volume aqueux sont

alors responsables de la formation d'un gel de silice se propageant dans l'ensemble de la phase continue.

Les conditions de pH utilisées pour catalyser la minéralisation de l'écorce (pH≤0,2) ne sont pas trop éloignées du point isoélectrique de la silice (pH≈2,1). A cette acidité, la minéralisation de la silice donne des polymères inorganiques suffisamment denses pour procurer aux coquilles les propriétés mécaniques adéquates (la résistance mécanique permettant le stockage des capsules et la fragilité adaptée pour permettre la rupture de l'écorce sous la pression de l'huile devenue liquide) et suffisamment fractals pour épouser la courbure des gouttes lors de la croissance du réseau. Cependant, si le monomère est en excès, un réseau continu de silice dans le volume aqueux se forme.

Afin de déterminer l'influence de la concentration en monomère sur la morphologie des capsules, les capsules synthétisées ont été observées en MEB. Les coques apparaissent homogènes comme on peut le constater sur la Figure 4.12 ; cette homogénéité est encore plus facilement appréciable en microscopie optique sur des capsules vides dont le cœur a été préalablement dissous par des lavages au tétrahydrofurane (THF) (Figure 4.17). Cependant, lorsqu'on observe à plus fort grossissement en microscopie électronique, une rugosité de surface est visible. Elle a pour conséquence de faire fluctuer localement l'épaisseur et de rendre difficile son estimation. Malgré cette difficulté, l'épaisseur des écorces peut être grossièrement estimée à partir de capsules préalablement cassées soit en plaçant la dispersion de capsules dans un four, à une température supérieure à la température de fusion du cœur, avant lyophilisation soit en utilisant le faisceau du microscope *in situ* pour chauffer localement des capsules (Figures 4.18 et 4.19 respectivement). En augmentant la quantité de TEOS de 0,46 M/m² à 2 M/m² lors de la minéralisation, il a été noté une augmentation de près d'un facteur 2 de l'épaisseur des écorces, passant d'environ 200 nm à 400 nm (Figure 4.20). Au-delà de 2,2 M/m² les capsules perdent leur individualité, sont prisonnières d'un gel de silice les maintenant en agrégats ou occupant tout le volume de la phase dispersée et les écorces ne sont plus distinguables.

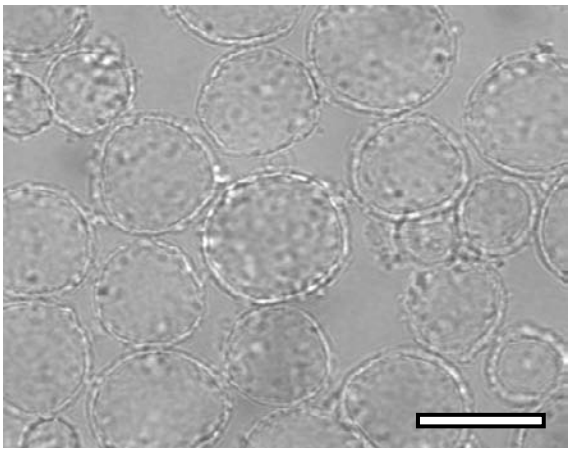


Figure 4.17. *Cliché de microscopie optique montrant l'homogénéité des écorces de silice. Le cœur des capsules a été dissout par des lavages au THF. Barre d'échelle = 30 µm.*

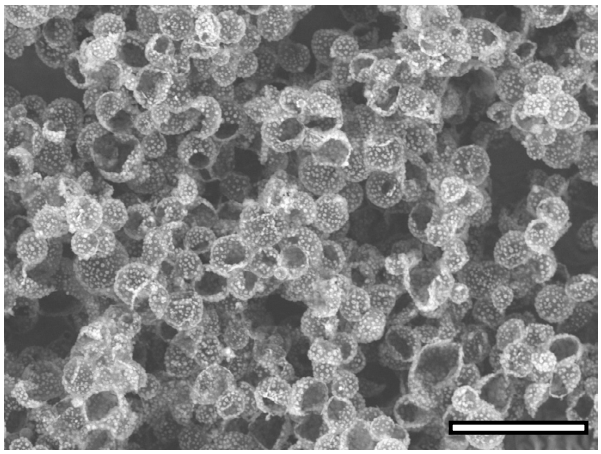


Figure 4.18. *Capsules octadecane@SiO_2 vides après la libération de leur phase interne, MEB, barre d'échelle = 50 µm.*

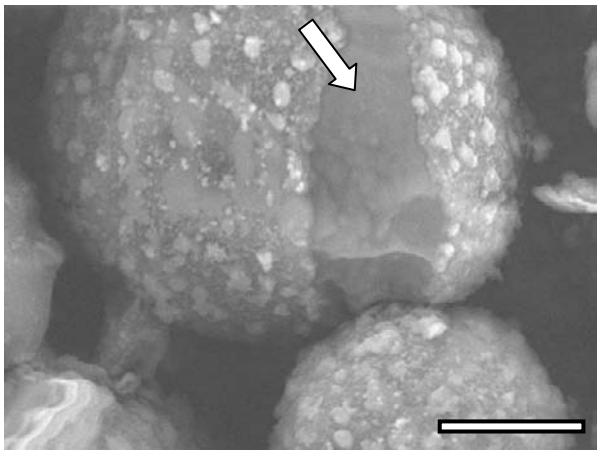


Figure 4.19. *Exemple de la propagation d'une fracture dans l'écorce de silice lors de l'expansion volumique du coeur d'huile (indiquée par une flèche blanche) sous chauffage, capsule paraffine 46-48@SiO_2, MEB, barre d'échelle = 10 µm*

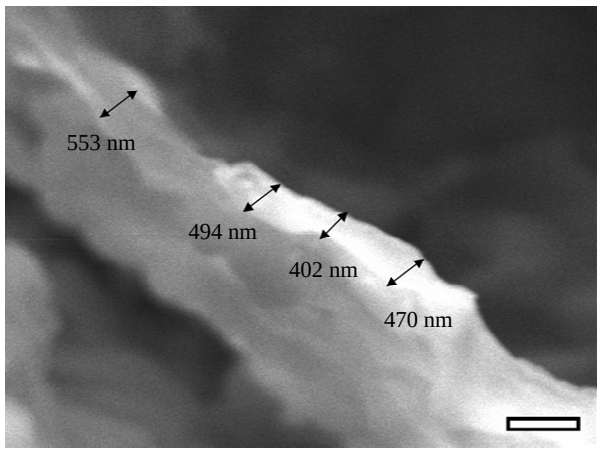


Figure 4.20. *Cliché MEB d'une capsule eicosane@SiO_2 vide. L'écorce a été synthétisée à une concentration en TEOS de 1,79 M/m². Barre d'échelle =1 µm*

5. RUPTURE THERMO-STIMULEE ET MECANISMES DE LIBERATION

Nous avons vérifié dans le paragraphe précédent que les capsules, en fin de synthèse et dispersées en phase aqueuse, étaient bien sensibles à une élévation de température provoquant une rupture de la coque et la sortie de l'huile (Figures 4.13 et 4.14.c), quelle que soit la nature de l'huile encapsulée. Il est, de plus, possible de sécher les capsules par lyophilisation et obtenir une poudre. Les capsules sèches sont également sensibles à la température comme on

peut le voir sur la Figure 4.21 qui présente des clichés de microscopie électronique à balayage de capsules sèches d'eicosane avant et après traitement thermique dans un four à 60°C. On observe un changement d'aspect après traitement thermique : elles se sont vidées et en partie effondrées, l'huile a été libérée et entoure les capsules.

Après avoir détaillé l'influence des différents paramètres de synthèse et caractérisé les capsules ainsi obtenues, nous nous intéressons dans cette partie au caractère thermo-stimulé de la rupture des capsules en milieu aqueux ainsi qu'aux mécanismes mis en jeu dans la libération de l'huile liquide.

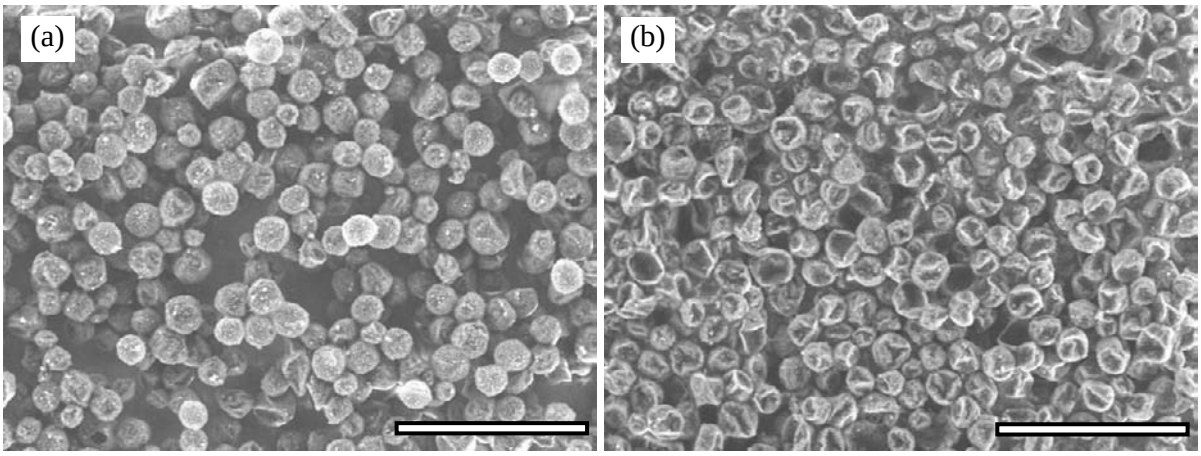


Figure 4.21. *Exemples de capsules d'éicosane (montrées précédemment figure 4.11.c) séchées par lyophilisation a) avant et b) après traitement thermique dans un four à 60°C. MEB, barre d'échelle = 100 µm. Les capsules vides se sont en partie effondrées après libération de l'huile.*

Afin de déterminer les températures de rupture, un traitement thermique doux est appliqué aux capsules à l'aide d'une platine chauffante (Mettler Toledo) permettant la visualisation directe des échantillons par microscopie optique. L'élévation de la température appliquée est constante et lente (0,5°C/min) pour se rapprocher de conditions quasi-statiques. Pour les trois systèmes testés (capsules d'éicosane T_f=37°C, de paraffines T_f=42-44°C et T_f=46-48°C), la température de rupture des capsules (définie comme la température à laquelle l'écorce rompt et l'huile liquide commence à s'échapper de la coque) est identique à la température de fusion des huiles considérées (37°C, 42-44°C et 46-48°C respectivement). La température de rupture des capsules ne dépend ni de la taille des capsules ni de l'épaisseur des écorces (dans le domaine d'épaisseurs accessibles).

Dans le cas où la rampe en température est suffisamment lente pour être proche des conditions quasi-statiques, il n'est pas étonnant de n'observer aucune dépendance en taille des capsules ou en épaisseur des coques. En effet, dans ce cas, c'est la fusion de l'huile, bien

définie en température, qui gouverne l'expansion volumique et donc la rupture. De même, l'épaisseur doit jouer comme un interrupteur à deux états, si l'écorce est suffisamment fragile les capsules cassent tandis qu'une grande épaisseur de coque pourrait empêcher la rupture. Cependant, même avec des coques épaisses, la présence de défauts internes à l'écorce favorise la rupture. Quelle que soit l'épaisseur, dans la gamme restreinte explorée, les coques ont toujours cassé.

Quelles que soient l'huile cristallisable et la taille de capsules considérées, le même scénario de rupture des capsules est observé : une fracture se produit localement et se propage s'accompagnant d'une libération de l'huile. Ce mode de libération, clairement visible sur la Figure 4.22, est davantage détaillé sur la Figure 4.23 qui présente une série de clichés successifs de microscopie optique d'une capsule de paraffine (T_f=42-44°C) libérant son contenu huileux dans l'eau lors d'un traitement thermique :

1. la température du milieu est inférieure à la température de fusion de l'huile, la capsule est intacte,
2. la température de l'échantillon est supérieure à la température de fusion de l'huile, l'expansion volumique du cœur provoque la rupture de l'écorce de silice et la libération de l'huile dans le milieu extérieur débute,
3. le volume d'huile s'échappant de la capsule augmente et la fracture de l'écorce se propage et s'élargit,
4. la capsule se vide entièrement et libère de manière totale l'huile dans le milieu extérieur sous forme d'une grosse goutte.

Ainsi les capsules ne semblent pas se rompre de façon isotrope. Ces observations suggèrent que lors du changement d'état du cœur une fracture de l'écorce apparaît en un point de la coque fragilisé par la présence d'un défaut interne et se propage sous l'expansion volumique de l'huile. Ce mécanisme est étayé par des observations réalisées en MEB (Figures 4.18 et 4.19) après rupture des capsules.

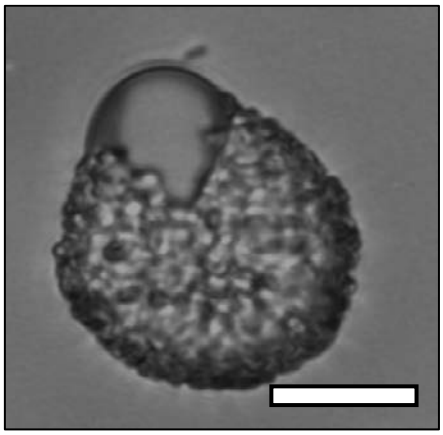


Figure 4.22. *Cliché de microscopie optique d'une capsule libérant son contenu d'huile (eicosane, T_f = 37°C) dans l'eau lors d'un traitement thermique, barre d'échelle = 25 µm. L'huile est libérée à travers une fracture unique au sein de l'écorce de silice.*

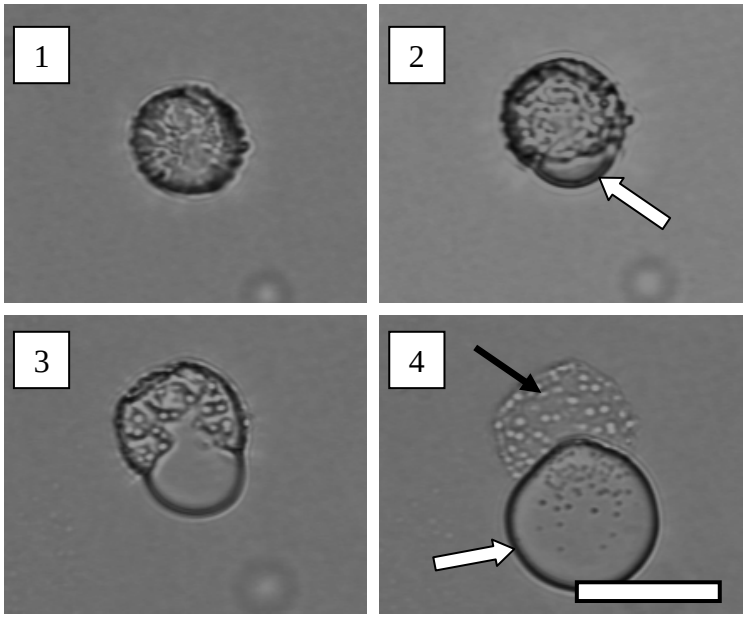


Figure 4.23. *Clichés successifs de microscopie optique d'une capsule libérant son contenu d'huile (paraffine, T_f = 42-44°C) dans l'eau lors d'un traitement thermique, barre d'échelle = 20 µm. Les flèches blanches indiquent la libération d'huile fondue dans la phase extérieure et la flèche noire indique la coque de silice vide après libération.*

Cependant lorsqu'on s'éloigne des conditions quasi-statiques en appliquant une rampe thermique plus rapide (>5°C.min^{-1}), un effet de retard est observé. De plus, la taille des capsules et l'épaisseur des coques semblent devenir des paramètres déterminants : pour une taille donnée de capsules, les coques les moins épaisses se rompent en premier ; pour une épaisseur de coque constante (un rapport constant de TEOS/m²) les plus petites capsules rompent d'abord. Les capsules présentant une plus grande inertie thermique (masse en huile

solide plus élevée et/ou coque épaisse) rompent avec le plus de retard. Ces effets cinétiques sont d'autant plus marqués que la rampe en température est rapide.

Un aspect crucial des systèmes étudiés ici est la manière dont le contenu des capsules est libéré dans la phase extérieure. En l'absence de tensioactifs, il est rare d'observer un relargage total de l'huile comme présenté en Figure 4.23. Dans la majorité des cas, seulement une partie de l'huile devenue liquide s'échappe des capsules formant des gouttes sphériques en surface des coques mais ne se détachant pas spontanément des capsules (ce phénomène peut être clairement observé sur les Figures 4.13 et 4.24). Elles demeurent liées au cœur liquide resté dans la capsule par un pont huileux à travers la fissure.

Ce scenario très général se produit lorsque la fissure reste très localisée (pas de propagation). Le volume de la goutte protubérante correspond alors à l'expansion de volume suite à la transition solide-liquide de l'huile. Par exemple sur la Figure 4.24, le rayon de la goutte protubérante est environ égal à la moitié du rayon de la capsule. La fraction d'huile contenue dans la protubérance est donc approximativement égale à $1/2^3 \approx 12{,}5\%$, valeur très proche du taux de dilatation des gouttes associé au changement d'état.

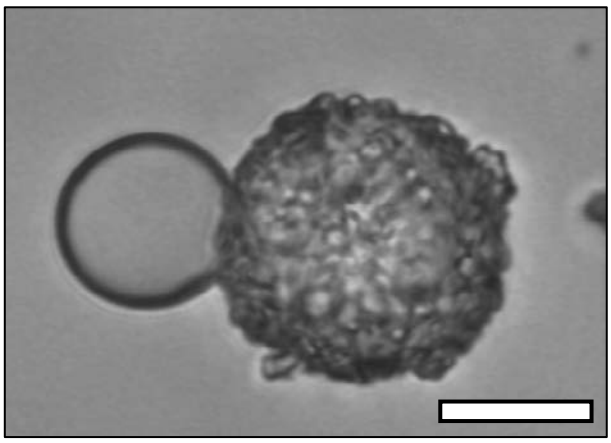


Figure 4.24. *Cliché de microscopie optique d'une capsule libérant son contenu d'huile (eicosane, T_f = 37°C) dans l'eau lors d'un traitement thermique, barre d'échelle = 25 µm. L'huile s'échappant de la capsule forme une goutte en surface de la capsule et ne se détache pas spontanément du cœur liquide resté emprisonné.*

Le départ de l'huile des capsules est certainement gouverné par l'expansion thermique et par la mouillabilité préférentielle de l'huile et de l'écorce solide. Afin de modifier les propriétés de mouillage des capsules et d'augmenter l'affinité de l'huile vis-à-vis de la phase aqueuse continue, différentes expériences de libération ont été réalisées sur des capsules eicosane@SiO_2 en présence de tensioactifs. Un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), un tensioactif cationique, le CTAB et un tensioactif non ionique, l'Ifralan

D205 (mélange d'alcools gras polyéthoxylés $C_{12}E_5$ et $C_{10}E_5$) ont été ajoutés aux dispersions à une concentration fixée à 60 fois la concentration micellaire critique. Les CMC du SDS, du CTAB et de l'Ifralan D205 dans l'eau pure et à température ambiante sont respectivement égales à 0,82 mM, 0,92 mM et 0,07 mM (estimée à partir de valeurs données dans la littérature pour des $C_{12}E_5$ et $C_{10}E_5$[43-45]). Les tensioactifs étant de petites molécules diffusent très vite et diminuent la tension interfaciale eau/huile : ils doivent donc favoriser le détachement des gouttes et accélérer leur libération dans la phase aqueuse. Les différents scenarii de libération, en absence ou en présence de tensioactifs, sont illustrés sur la Figure 4.25. La présence de SDS ne modifie quasiment pas les mécanismes de libération par rapport à la libération de l'huile sans tensioactif, même si on peut remarquer la fréquence plus importante des gouttes se détachant des capsules (Figures 4.25.a et b). A l'inverse, l'expulsion des gouttes semble grandement accélérée en présence de CTAB ou d'Ifralan D205. Lors du processus d'expulsion, l'huile est fragmentée en de nombreuses petites gouttes. On peut remarquer que la taille des gouttes évolue en fonction du tensioactif utilisé : le diamètre des gouttes obtenues avec de l'Ifralan D205 est inférieur à celui obtenu avec du CTAB, lui-même inférieur au diamètre des grosses gouttes formées en présence de SDS. Nous pouvons corréler cette tendance aux valeurs de tensions interfaciales dodécane/eau en présence de ces tensioactifs en concentration supérieures à leurs CMC, à température ambiante. Les valeurs trouvées dans la littérature sont respectivement, pour le SDS, le CTAB et l'Ifralan D205, égales à 7,5mN/m, 5,3mN/m et 0,75 mN/m[44-46]. Ainsi les différences de tensions interfaciales entre l'huile devenue liquide et la phase aqueuse peuvent expliquer les variations observées lors de l'expulsion de l'huile : la libération et l'émulsification associée à la fragmentation des gouttes à travers les fractures sont d'autant plus aisées que les tensioactifs présents dans le système baissent la tension de l'interface nouvellement créée. Cette tendance n'est pas sans rappeler la phénoménologie des procédés d'émulsification à travers des membranes ou des milieux poreux : la taille des gouttes est d'autant plus petite que la tension interfaciale huile-eau est abaissée.

Dans les expériences effectuées en présence de CTAB et d'Ifralan D205, la libération de l'huile se produit à travers de petites fractures créées lors de l'expansion volumique du cœur et aucune propagation à grande échelle des fissures n'est nécessaire pour que le relargage soit effectif. La fissure ne se propage pas vraisemblablement car la pression due à l'expansion volumique est relaxée par la libération des petites gouttes. En conséquence de ces phénomènes, les nombreuses petites gouttes se distribuent autour des capsules dont elles sont issues (figure 4.25.c et d) et les capsules se vident rapidement comme on peut l'observer sur

la Figure 4.26 qui présente des capsules ayant un très faible contraste dû au relargage quasi-total du cœur huileux dans la phase extérieure en présence d'Ifralan D205.

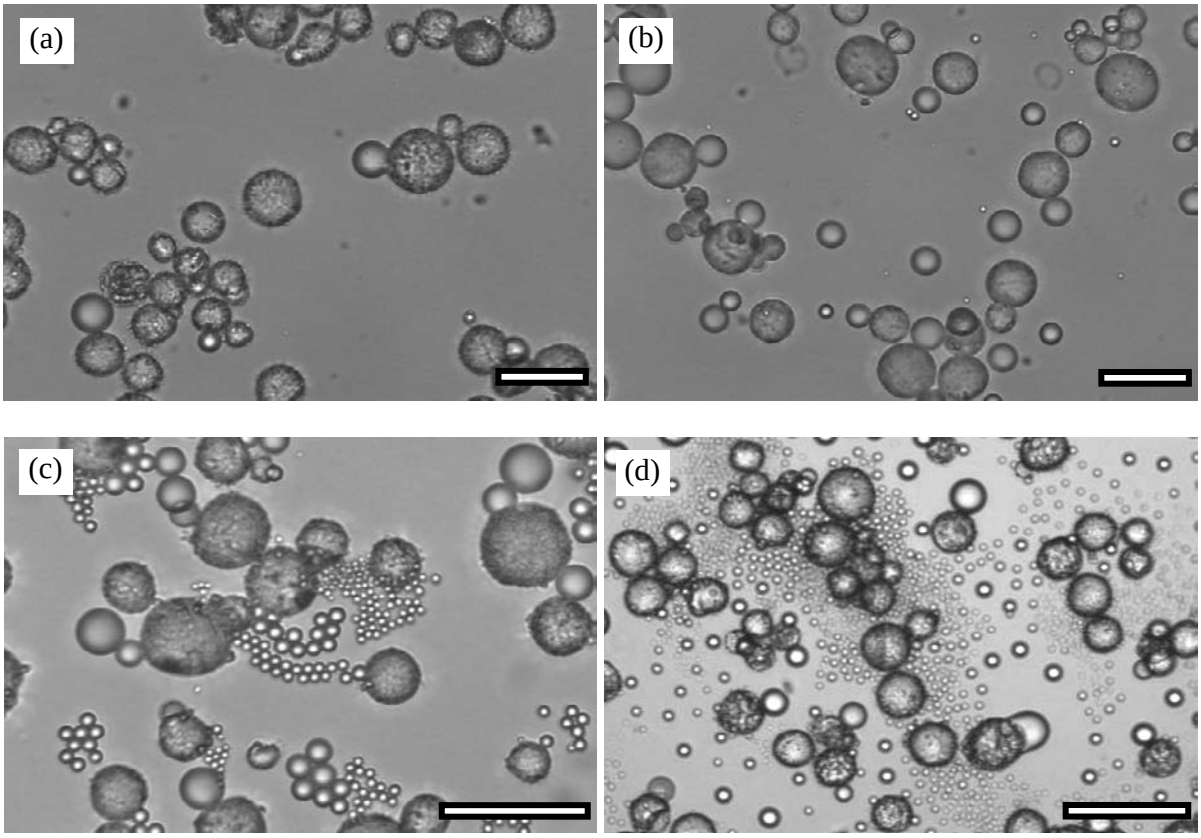


Figure 4.25. *Mécanismes de libération de l'huile issue de capsules eicosane@SiO_2 lors d'un traitement thermique lent (0,5°C/min) : a) en absence de tensioactifs, b) en présence de SDS (60 CMC), c) en présence de CTAB (60 CMC) et d) en présence d'Ifralan D205 (60 CMC). Microscopie optique, barre d'échelle = 60 µm*

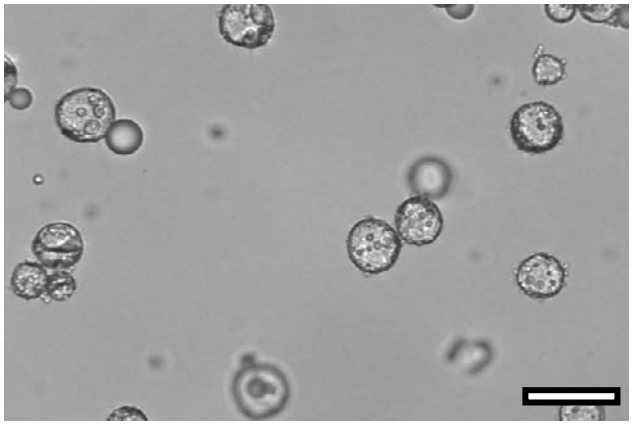


Figure 4.26. *Cliché de microscopie optique de capsules après libération de l'huile en présence d'Ifralan D205, barre d'échelle =60 µm.*

La distribution granulométrique des gouttes nouvellement créées dépend de la distribution de tailles des fissures créées lors de l'expansion volumique du cœur et des

tensions interfaciales entre l'huile et la phase aqueuse et entre l'huile et l'écorce de silice. Quel que soit l'échantillon, l'expansion volumique de l'huile doit conduire à la formation de nombreuses fractures de tailles variées au sein de la structure de l'écorce. Lorsque la fragmentation des gouttes est plus difficile (en absence de tensioactifs ou en présence de SDS par exemple), l'expulsion de l'huile se produit par des fissures suffisamment larges, l'huile est expulsée en une seule étape et la taille résultante est bien définie (émulsions finale monodisperse). A l'inverse, dans le cas où la fragmentation des gouttes intervient facilement (la phase aqueuse contenant par exemple du CTAB ou de l'Ifralan D205), la sortie des gouttes se produit de manière efficace même au travers de très petites fissures (émulsion finale polydisperse).

En présence de CTAB ou d'Ifralan D205, même lorsque la distribution granulométrique des gouttes est assez large (à l'image de la distribution des fissures) il est particulièrement frappant de constater que toutes les gouttes issues d'une même fracture possèdent exactement le même diamètre comme en sortie d'un appareil de microfluidique. Ce phénomène peut être observé sur la Figure 4.27. Une fois dispersées dans la phase extérieure les gouttes peuvent s'agréger à cause des interactions de déplétion provoquées par la présence de micelles de tensioactifs à forte concentration (60 CMC).

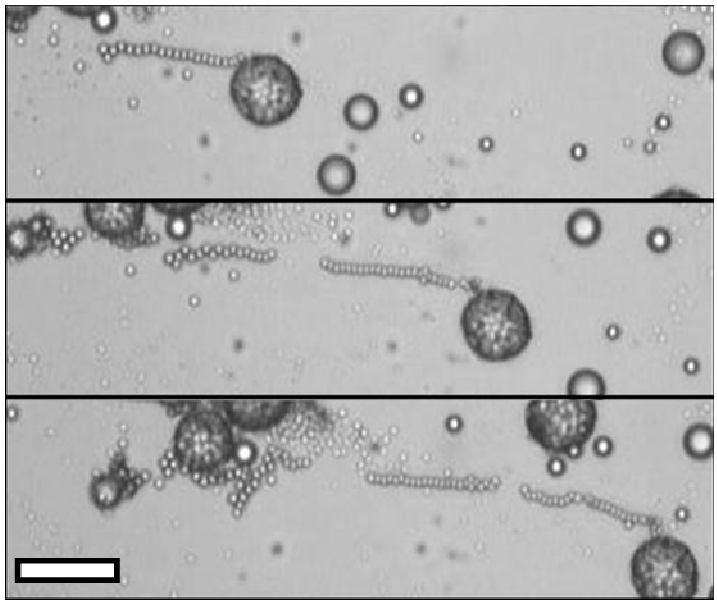


Figure 4.27. *Exemples d'un train de gouttes issues d'une même fracture dans l'écorce de silice, capsules eicosane@SiO_2 en présence d'Ifralan D205, microscopie optique, barre d'échelle = 30 µm.*

L'ensemble de ces phénomènes est déterminé par la nature du tensioactif employé et pour un tensioactif donné est indépendant de la nature de l'huile choisie : les mêmes scenarii de libération ont été observés sur des capsules eicosane@SiO_2 et octadécane@SiO_2.

6. SIMULATION DE L'ENCAPSULATION D'UN PRINCIPE ACTIF

Afin d'illustrer la possibilité d'encapsuler et de déclencher la libération d'une substance d'intérêt, nous avons choisi d'incorporer dans les capsules un colorant fluorescent (encore appelé fluorochrome). Ce fluorochrome, le Fluorescent Yellow 131SC, est un marqueur liposoluble rouge utilisé généralement dans l'industrie pour la détection de fuite d'huile ou de pétrole. Dans ce cas, le fluorochrome est incorporé préalablement à chaud dans l'huile à une concentration massique de 0,1 à 1% avant de procéder aux étapes suivantes de la synthèse qui restent, elles, inchangées. La présence du fluorochrome ne perturbe pas la synthèse des capsules ni la libération de l'huile lors du traitement thermique. La libération déclenchée du fluorochrome peut être observée en microscopie de fluorescence (Figure 4.28).

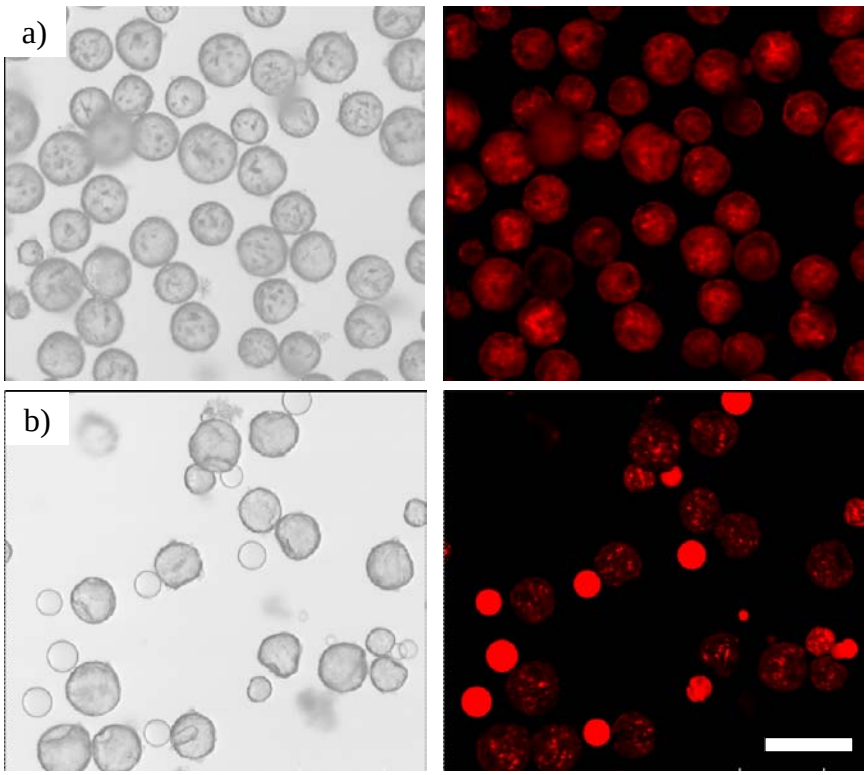


Figure 4.28. *Exemple de capsules d'eicosane renfermant un fluorochrome à 0,1% en masse par rapport à la masse d'huile : a) à température ambiante b) sous traitement thermique. Le fluorochrome encapsulé accompagne l'huile libérée lors du traitement thermique. Microscopie optique à gauche et de fluorescence à droite, barre d'échelle = 75 µm.*

A température ambiante, les cœurs cristallisés des capsules apparaissent fluorescents de façon homogène (Figure 4.28.a). Lors du traitement thermique, une partie de l'huile fondue est libérée dans la phase extérieure sous forme de gouttes fluorescentes (Figure 4.28.b). Cette expérience simple permet de valider, de manière simple, le procédé d'encapsulation et le phénomène de libération déclenchée provoquant la dispersion dans le milieu extérieur de la substance encapsulée.

7. GENERALISATION DU PROCEDE

Le protocole de synthèse utilisé pour produire les capsules à libération thermo stimulée peut être décliné, après quelques adaptations, à la production de capsules renfermant un cœur aqueux ou huileux liquide à température ambiante. Dans ces conditions, les capsules ne libèrent plus leur contenu par voie thermique mais par voie mécanique par exemple en appliquant une pression sur la coque de silice. Nous présentons dans cette partie quelques exemples de capsules de ce type.

7.1 Capsules de cœur huileux liquides

Pour stabiliser les émulsions, nous utilisons ici des particules de silice de 12 nm de diamètre rendues partiellement hydrophobes par des groupements hexadecylsilane (commercialisées sous le nom d'Aerosil R816 par Degussa Evonik). Ces particules sont dispersées dans de l'eau salée (0,5M NaCl), en effet nous avons constaté que l'adsorption de ces particules étaient meilleure en présence de sel. La phase dispersée est l'hexadécane dont la température de fusion est égale à 18°C. L'étape d'émulsification se déroule alors à température ambiante et les conditions de minéralisation des coques demeurent identiques à celles présentées précédemment. Les capsules ainsi synthétisées sont présentées sur la Figure 4.28. où elles sont observées en microscopie optique entre lame et lamelle. Lorsqu'une pression est appliquée sur la lamelle, les capsules sont comprimées et leur coque rompt. L'hexadécane encapsulé est alors évacué vers le milieu extérieur (Figure 4.29b et c).

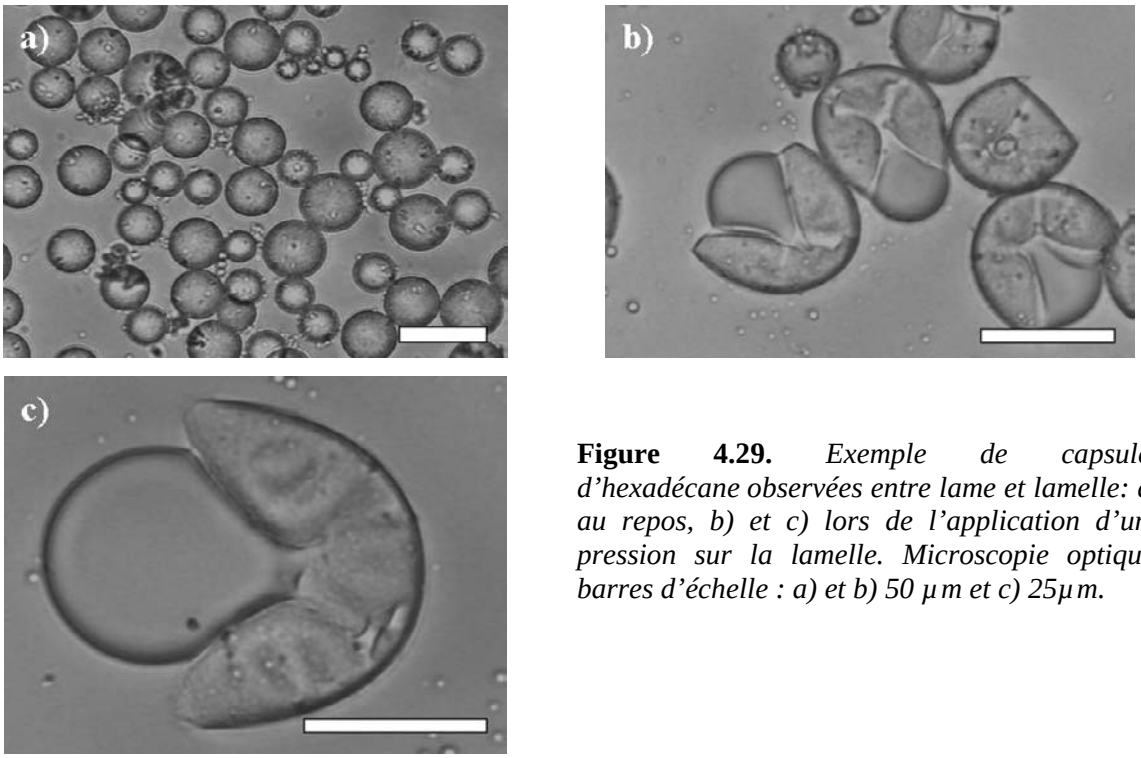


Figure 4.29. *Exemple de capsules d'hexadécane observées entre lame et lamelle: a) au repos, b) et c) lors de l'application d'une pression sur la lamelle. Microscopie optique, barres d'échelle : a) et b) 50 µm et c) 25µm.*

7.2. Capsules de cœur aqueux

Pour produire des capsules renfermant un cœur aqueux, il est nécessaire de formuler des émulsions inverses. Pour cela nous utilisons des particules de silice de 314 nm de diamètre synthétisées en suivant la méthode Stöber[47] et rendues partiellement hydrophobes en surface par un greffage d'octyltriéthoxysilane à raison de 15 fonctions/nm². L'hexadécane constitue la phase continue. La phase dispersée est composée d'une solution aqueuse à 0,16% massiques en CTAB acidifiée à 2M de HCl. Le précurseur de silice (TEOS) est ajouté en quantité variable (de 0,9 g/m² à 3,1 g/m²) et peut être soit préalablement hydrolysé dans la phase aqueuse avant émulsification, soit ajouté dans la phase continue (hexadécane) une fois l'émulsion produite. Les échantillons sont ensuite laissés à minéraliser sur roue pendant quelques heures.

En fonction de la quantité de précurseur de silice utilisée deux types de capsules peuvent être obtenus. Pour de faibles quantités de précurseur (940mg/m^2), les capsules sont de type *microcapsules réservoirs* (paragraphe 2.4) et possèdent une fine coque de silice qui rompt facilement sous la pression (Figure 4.30 a et b).

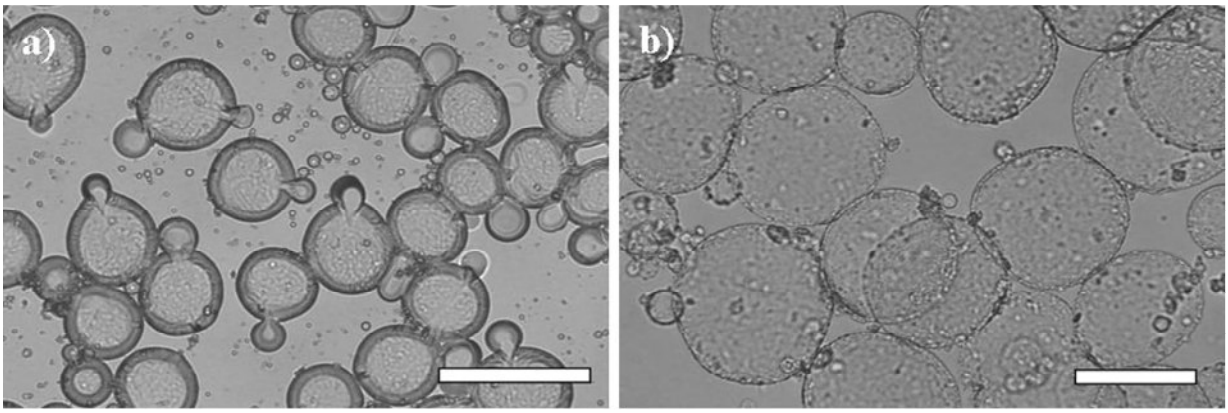


Figure 4.30. *Exemple de capsules de cœur aqueux, de type microcapsules réservoirs, obtenues à partir d'une faible quantité en monomères (940mg/m²). a) Les capsules rompent sous la pression et libèrent leur cœur aqueux, barre d'échelle = 200µm, b) Observation de l'homogénéité des coques vides après lavage des capsules au THF, barre d'échelle = 90µm. Microscopie optique.*

Pour des quantités élevées de précurseurs, les capsules résistent mieux à la pression et semblent dotées d'une élasticité plus importante. Lorsqu'elles sont comprimées, elles se déforment et éjectent une partie de leur contenu dans la phase continue sous forme de gouttes satellites qui entourent la capsule de laquelle elles sont issues (Figure 4.31). Lorsque la pression diminue, les capsules relaxent et semblent retrouver leur forme sphérique initiale laissant autour d'elles le « collier » de gouttes satellites (Figure 4.31). Enfin une pression trop élevée conduit à leur fracture. Ces capsules sont vraisemblablement de type *microsphère matricielle* (paragraphe 2.4), le précurseur de silice en excès se condense à l'interface pour former la coque mais aussi dans le volume pour former un gel renforçant les propriétés mécaniques des objets.

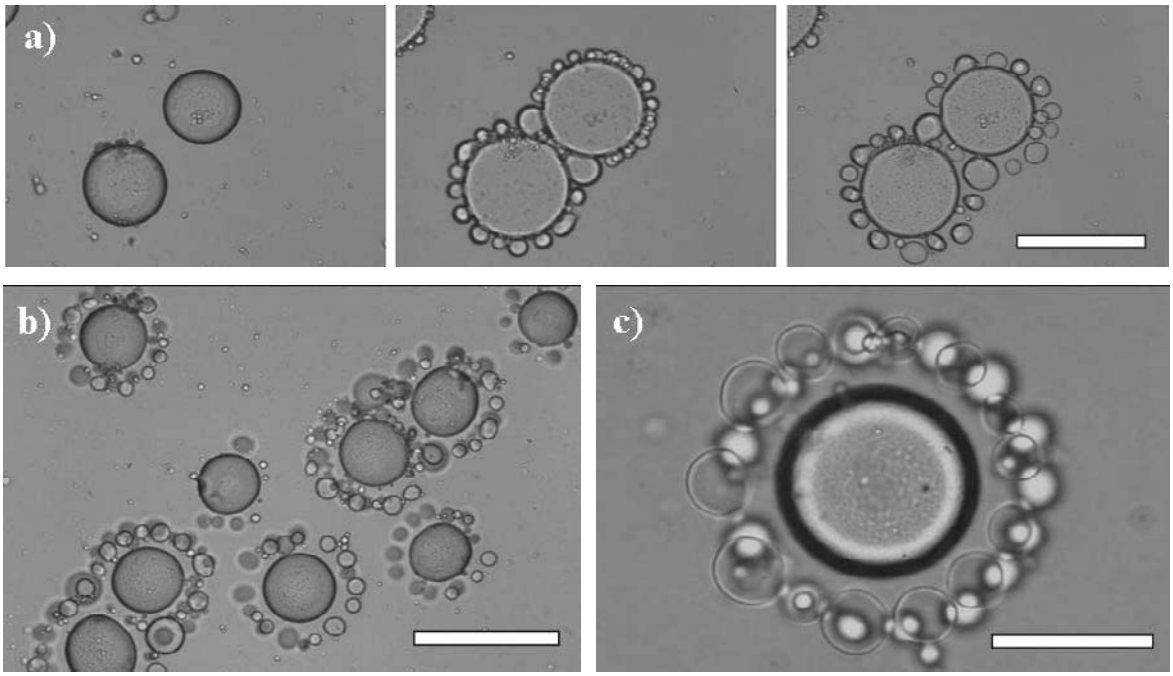


Figure 4.31. *Exemple de capsules de type microsphères matricielles obtenues à partir d'une quantité plus élevée en monomères (3 g/m²). a) déformation des capsules et libération d'une partie de leur contenu aqueux provoquée par une compression croissante (de gauche à droite), barre d'échelle = 200µm. b) et c) lorsque la pression diminue les capsules retrouvent leur forme et leur taille d'origine laissant autour d'elles un « collier » de gouttes d'eau libérées, barres d'échelle = 200µm à gauche et 90 µm à droite.*

8. CONCLUSION/PERSPECTIVES

Le procédé développé dans ce chapitre combine la technologie des émulsions de Pickering et la chimie sol-gel. Nous avons pu élaborer des capsules de type cœur-écorce (wax@SiO_2) capables de libérer leur contenu huileux par traitement thermique. Les capsules peuvent être conservées en dispersion liquide ou à l'état sec (sous forme de poudre). Le procédé de préparation est simple et versatile et s'applique à des huiles de tous types : alcanes, paraffines, triglycérides. La température de libération est parfaitement maîtrisable puisqu'elle ne dépend que des caractéristiques des huiles encapsulées (en termes de domaines de fusion). De ce fait, la technologie est potentiellement applicable dans des secteurs variés tels que :

- la cosmétique : protection et libération contrôlée d'un parfum,
- la pharmacie : encapsulation et libération contrôlée d'un principe actif à la température du corps humain

- le génie chimique : libération de gouttes fines contenant un monomère ou un amorceur insoluble dans l'eau pour déclencher une polymérisation

Des capsules plus complexes sont en cours d'élaboration. Parmi celles-ci, on citera les émulsions doubles de type eau-dans-huile cristallisable-dans-eau dont la phase aqueuse interne solubilise un actif hydrosoluble. La technologie wax@SiO_2 ne requiert aucun équipement spécifique pour la fabrication des capsules. Il est cependant certain que l'utilisation d'outils micro ou milli fluidiques serait avantageuse pour un meilleur contrôle de la structure compartimentée (cas des émulsions doubles : contrôle du nombre de gouttes aqueuses internes et possibilité d'incorporer des gouttes de nature différente).

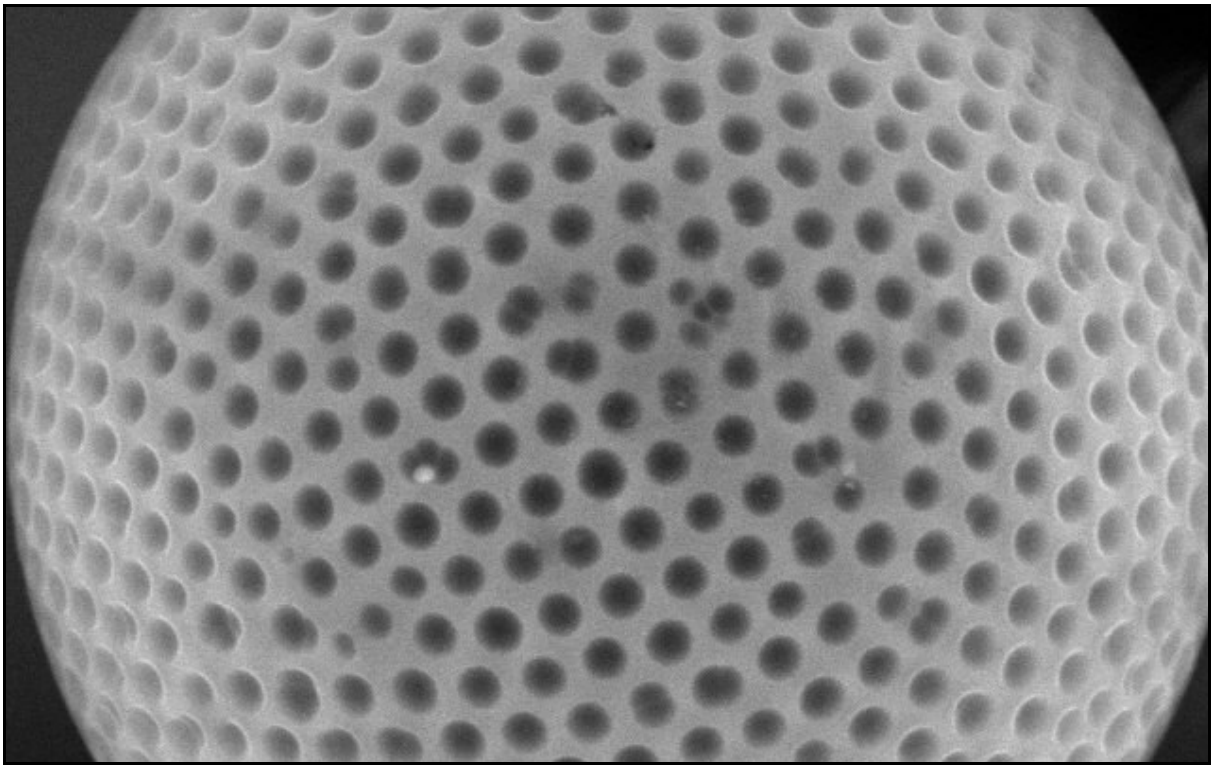
La libération par voie thermique a été largement explorée dans ce chapitre mais nous avons montré qu'elle peut également résulter d'une action mécanique. Il serait par exemple intéressant de mesurer les propriétés mécaniques des écorces de silice et de déterminer leur seuil de rupture sous différents types de contrainte (cisaillement, compression).

Références :

1. *Microencapsulation, Methods and Industrial Applications*. 2nd ed.; Taylor and Francis: 2006; Vol. 158.
2. Green Barrett, K. Pressure sensitive record material. US2712507, 1955.
3. Certin, J. F.; Zissu, D., *Experimental and analytical approach of the problems set by carbonless copy papers* **1983,** 44, (4), 263-268.
4. Appleton History. http://www.appletonideas.com/
5. Schmidt, C. J.; Tebbett, I. R.; Couch, M. W., *American Industrial Hygiene Association Journal* **2000,** 61, (2), 214-222.
6. Schmidt, C.; Opalko, F. J. Carbonless Copy Paper Injury and Information Network. http://www.carbonless.org/
7. Impériali, F., *Journal du CNRS* n°180, (Janvier 2005).
8. Microencapsulation technology opens up new marketing opportunities for textiles and apparel http://www.textilesintelligence.com/
9. Vandamme, T.; Poncelet, D.; Subra-Paternault, P., *Microencapsulation, Methods des Sciences aux Technologies*. Lavoisier: Paris, 2007.
10. Yow, H. N.; Routh, A. F., *Soft Matter* **2006,** 2, (11), 940-949.
11. Richard, J.; Benoît, J.-P., Microencapsulation. In *Techniques de l'Ingénieur*.
12. Sauer, M.; Streich, D.; Meier, W., *Advanced Materials* **2001,** 13, (21), 1649-1651.
13. Ibarz, G.; Dähne, L.; Donath, E.; Möhwald, H., *Advanced Materials* **2001,** 13, (17), 1324-1327.
14. Zha, L. S.; Zhang, Y.; Yang, W. L.; Fu, S. K., *Advanced Materials* **2002,** 14, (15), 1090-1092.
15. Shulkin, A.; Stöver, H. D. H., *Macromolecules* **2003,** 36, (26), 9836-9839.
16. Lapeyre, V.; Gosse, I.; Chevreux, S.; Ravaine, V., *Biomacromolecules* **2006,** 7, (12), 3356-3363.
17. Soussan, E.; Cassel, S.; Blanzat, M.; Rico-Lattes, I., *Angewandte Chemie - International Edition* **2009,** 48, (2), 274-288.
18. Sagalowicz, L.; Leser, M. E., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 15, (1-2), 61-72.
19. Loxley, A.; Vincent, B., *Journal of Colloid and Interface Science* **1998,** 208, (1), 49-62.
20. Dowding, P. J.; Atkin, R.; Vincent, B.; Bouillot, P., *Langmuir* **2004,** 20, (26), 11374-11379.
21. Arshady, R., *Polymer Engineering and Science* **1990,** 30, (15), 915-924.
22. Lorenceau, E.; Utada, A. S.; Link, D. R.; Cristobal, G.; Joanicot, M.; Weitz, D. A., *Langmuir* **2005,** 21, (20), 9183-9186.
23. Zydowicz, N.; Chaumont, P.; Soto-Portas, M. L., *Journal of Membrane Science* **2001,** 189, (1), 41-58.
24. Atkin, R.; Davies, P.; Hardy, J.; Vincent, B., *Macromolecules* **2004,** 37, (21), 7979-7985.
25. Arshady, R., *Polymer Engineering and Science* **1990,** 30, (15), 905-914.
26. Berg, J.; Sundberg, D.; Kronberg, B., *Journal of Microencapsulation* **1989,** 6, (3), 327-337.
27. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Langmuir* **2001,** 17, (3), 908-918.

28. Dobashi, T.; Furukawa, T.; Narita, T.; Shimofure, S.; Ichikawa, K.; Chu, B., *Langmuir* **2001,** 17, (15), 4525-4528.
29. Frere, Y.; Danicher, L.; Gramain, P., *European Polymer Journal* **1998,** 34, (2), 193-199.
30. Fornasieri, G.; Badaire, S.; Backov, R.; Mondain-Monval, O.; Zakri, C.; Paulin, P., *Advanced Materials* **2004,** 16, (13), 1094-1097.
31. Zoldesi, C. I.; Imhof, A., *Advanced Materials* **2005,** 17, (7), 924-928.
32. Zoldesi, C. I.; Van Walree, C. A.; Imhof, A., *Langmuir* **2006,** 22, (9), 4343-4352.
33. O'Sullivan, M.; Zhang, Z.; Vincent, B., *Langmuir* **2009,** 25, (14), 7962-7966.
34. Velev, O. D.; Furusawa, K.; Nagayama, K., *Langmuir* **1996,** 12, (10), 2374-2384.
35. Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A., *Science* **2002,** 298, (5595), 1006-1009.
36. Cayre, O. J.; Noble, P. F.; Paunov, V. N., *Journal of Materials Chemistry* **2004,** 14, (22), 3351-3355.
37. Noble, P. F.; Cayre, O. J.; Alargova, R. G.; Velev, O. D.; Paunov, V. N., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** 126, (26), 8092-8093.
38. Akartuna, I.; Tervoort, E.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J., *Langmuir* **2009,** 25, (21), 12419-12424.
39. Johnston, A. P. R.; Cortez, C.; Angelatos, A. S.; Caruso, F., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006,** 11, (4), 203-209.
40. Giermanska-Kahn, J.; Laine, V.; Arditty, S.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F., *Langmuir* **2005,** 21, (10), 4316-4323.
41. Perro, A.; Meunier, F.; Schmitt, V.; Ravaine, S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009,** 332, (1), 57-62.
42. Schmitt, V., Kahn, J., Reculusa, S., Ravaine, S., Leal-Calderon, F., Arditty, S. Crystallizable oil compositions stabilized by colloidal particles 2005.
43. Gao, H.; Zhu, R.; Yang, X.; Mao, S.; Zhao, S.; Yu, J.; Du, Y., *Journal of Colloid and Interface Science* **2004,** 273, (2), 626-631.
44. Schmitt, V.; Cattelet, C.; Leal-Calderon, F., *Langmuir* **2004,** 20, (1), 46-52.
45. Weiss, J.; Herrmann, N.; McClements, D. J., *Langmuir* **1999,** 15, (20), 6652-6657.
46. Medrzycka, K.; Zwierzykowski, W., *Journal of Colloid and Interface Science* **2000,** 230, (1), 67-72.
47. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1968,** 26, 62.

Conclusion



Dans ce mémoire, nous avons rapporté des résultats expérimentaux obtenus avec une grande diversité de particules. La variation continue de la chimie des systèmes (la fonctionnalisation de la surface ou le taux de réticulation) nous permet de distinguer deux grandes classes de comportements :

1) Dans le cas des particules indéformables[1,2], l'angle de contact et les interactions aux interfaces sont les paramètres déterminants. L'angle de contact peut être modulé par la chimie des surfaces et/ou par les conditions physico-chimiques de la phase aqueuse. Lorsque les particules sont chargées, l'ancrage aux interfaces engendre des interactions dipolaires à cause de la différence de polarisabilité des deux milieux. Parallèlement, l'interface huile-eau peut être chargée ce qui engendre une répulsion électrostatique des interfaces. La présence d'une quantité suffisante de sel ou bien la variation du pH sont des moyens d'atténuer ces deux types d'interactions simultanément. Selon les conditions opératoires nous avons mis en évidence deux états métastables où :

- les interactions sont inexistantes ou totalement écrantées ; dans cette limite, les particules s'arrangent de façon dense à l'interface produisant une barrière efficace à la déstabilisation des émulsions.

- les interactions dipolaires et électrostatiques sont prépondérantes ; les interfaces sont alors très faiblement couvertes.

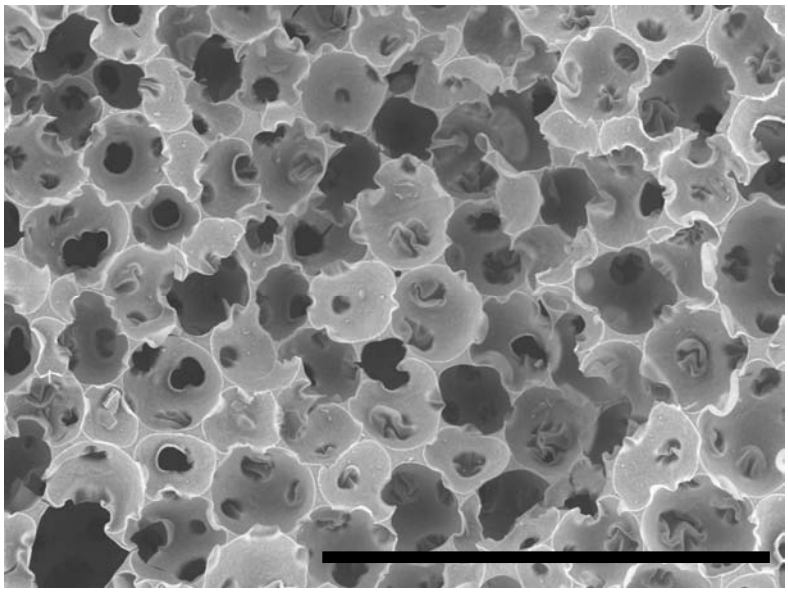
Les propriétés macroscopiques des émulsions reflètent ces deux états de couverture. Dans le cas d'une couverture dense, les émulsions sont peu ou pas floculées et très résistantes à une compression isotrope. Au contraire, lorsque les gouttes sont peu couvertes, elles sont adhésives, probablement en raison des interactions dipolaires attractives entre particules adsorbées sur des interfaces opposées. Les émulsions sont alors fortement floculées, stables au stockage, mais très fragiles vis-à-vis d'un étirement de la surface par compression ou par cisaillement. La transition entre ces deux états ou vers une séparation macroscopique de phases peut être provoquée en jouant sur la portée des interactions dipolaires et électrostatiques *via* les propriétés physico-chimiques de la phase aqueuse.

2) Dans le cas de particules très déformables, la notion d'angle de contact n'est plus pertinente car les particules s'étalent aux interfaces. Elles interagissent avec leurs voisines (sur la même interface) par l'intermédiaire d'enchevêtrements de leurs chaînes périphériques. Ces derniers sont d'autant plus probables que les particules sont déformables. La déformabilité (modulable *via* la température) est donc le paramètre déterminant pour le

contrôle de la stabilité des émulsions. Des pontages entre particules adsorbées sur des gouttes voisines peuvent aussi se produire et provoquer une forte interaction adhésive. L'état de floculation de l'émulsion peut être modulé par le choix des particules (selon leur taille) et par le procédé (énergie d'agitation et température d'émulsification).

Pour approfondir la compréhension du lien qui existe entre les mécanismes d'adsorption, les interactions entre particules aux interfaces et les propriétés des émulsions, il sera nécessaire de caractériser le comportement rhéologique des interfaces. Ces données expérimentales, couplées aux diagrammes de comportement établis lors de cette étude devraient susciter un travail de modélisation afin de valider la pertinence des paramètres clefs que nous avons identifiés.

Nous avons également montré que les émulsions de Pickering peuvent être des précurseurs de matériaux plus complexes. Les capsules thermo-sensibles présentées dans le chapitre 4 illustrent cette démarche qui consiste à coupler la chimie douce et la science des émulsions.[3-5] Un autre système a été élaboré au cours de cette thèse et a fait l'objet d'un dépôt de brevet.[6] Il s'agit d'un matériau macroporeux à porosité ouverte et contrôlée, issu de la minéralisation de la phase continue d'une émulsion de Pickering monodisperse. Ce matériau a des applications potentielles dans les domaines de la catalyse hétérogène, de la filtration, de l'isolation thermique…



Exemple de matériau poreux inorganique obtenu à partir d'une émulsion concentrée de Pickering par minéralisation de la phase continue. MEB. Barre d'échelle = 500µm.

Références

1. Destribats, M.; Ravaine, S.; Heroguez, V.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Progress in Colloid and Polymer Science XXII* **2010,** 137, 13-18.
2. Gautier, F.; Destribats, M.; Perrier-Cornet, R.; Dechezelles, J.-F.; Giermanska, J.; Heroguez, V.; Ravaine, S.; Leal-Calderon, F.; Schmitt, V., *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2007,** 9, 6455–6462.
3. Destribats, M.; Schmitt, V.; Backov, R., *Langmuir* **2010,** 26, (3), 1734-1742.
4. Schmitt, V.; Destribats, M.; Backov, R., *Techniques l'Ingénieur* à paraitre en février 2011.
5. Schmitt, V.; Destribats, M.; Backov, R. Matériau coeur-écorce, son procédé de préparation et utilisation pour la délivrance thermostimulées de substances d'intérêt. FR0955417 2009.
6. Destribats, M. Procédé de préparation de matériaux monolithiques inorganiques alvéolaires et utilisations de ces matériaux
   FR 10 58247., 2010.

Remerciements

Ce mémoire décrit les résultats obtenus dans le cadre d'un travail de thèse effectué au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) sous la direction de Véronique Schmitt et la co-direction de Fernando Leal-Calderon.

Je remercie en premier lieu les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de constituer la commission d'examen chargée de juger ce travail : Mme Dominique Langevin et M. Bernard Cabane en tant que rapporteurs, M. Pascal Panizza en tant qu'examinateur et M. Philippe Richetti en tant que président de jury auxquels ont aussi été associées Mmes Valérie Ravaine et Valérie Héroguez en tant que membres invités.

Je souhaite remercier très chaleureusement Véronique Schmitt de m'avoir accueilli au sein de son équipe lors du stage de master clôturant ma formation d'ingénieur et de m'avoir ouvert et offert de nouvelles perspectives qui m'ont conduit à continuer cette aventure avec elle. Les années passées à ses côtés ont été fondées sur la confiance mutuelle, l'enthousiasme partagé et la liberté de travail. Les qualités scientifiques et humaines de Véronique m'ont permis de vivre au quotidien ma thèse comme un véritable accomplissement professionnel et personnel. Je souhaite lui exprimer toute ma gratitude pour le soutien et l'amitié qu'elle m'a témoignés, pour la formation scientifique qu'elle m'a prodiguée ainsi que pour son implication sans faille tout au long de cette étude. Je désire aussi remercier vivement Fernando Leal-Calderon qui a suivi ce travail avec grand intérêt. Les encouragements, les analyses critiques et l'investissement dont il a fait preuve à chaque étape clef ont contribué à enrichir la qualité de cette étude et de ce mémoire. Il me faudrait bien plus que ces quelques lignes pour leur exprimer toute ma gratitude, je conclurai donc en les remerciant tous les deux pour leur passion communicative qui a été pour moi un élément moteur tout au long de cette expérience, en espérant pouvoir la nourrir et la transposer à d'autres projets à venir.

Je désire remercier Valérie Héroguez (LCPO), Serge Ravaine (CRPP), Valérie Ravaine (ISM) et Rénal Backov (CRPP) qui, au travers de collaborations étroites, m'ont permis d'associer à la science des émulsions leurs compétences en ingénierie colloïdale et en chimie sol-gel et qui ont grandement participé à l'originalité de ce travail. Je les remercie de leur investissement et de leur disponibilité tout au long des différents projets ainsi que de leur soutien et de leur confiance. Je remercie également Romain Perrier-Cornet qui a mis au point la synthèse des latex sensibles au pH (Chapitre 2) et qui m'a transmis une partie de son savoir faire, Stéphane Gineste qui a pris en charge la synthèse de la majorité des lots de ces mêmes particules, avec une rigueur et une ténacité que je me dois de saluer, ainsi que Véronique Lapeyre pour la synthèse et la caractérisation des microgels (Chapitre 3).

Une grande partie de ce travail est fondée sur l'imagerie et la visualisation des interfaces. J'aimerais remercier, ici, Elisabeth Sellier et Michel Martineau (CREMEM) qui ont été mes « yeux électroniques » lors de séances MEB de haut vol. Merci à Elisabeth pour les heures passées avec elle, autour d'un microscope fumant d'azote, à mettre au point la préparation et l'observation d'échantillons souvent récalcitrants et à relever des défis techniques de plus en plus ardus. Merci à Hugo Tanner et Eric Laurichesse (CRPP) qui ont travaillé à la détermination des angles de contact

(Chapitre 2). Merci aussi à Renaud Vallée (CRPP) et Sébastien Chevalier pour leur aide en microscopie confocale à fluorescence.

J'aimerais également remercier l'ensemble des membres du groupe NICE auprès desquels j'ai pu trouver une liberté d'interaction, un dynamisme, un enthousiasme et une créativité qui ont rendu les années passées avec eux aussi agréables qu'enrichissantes. Merci aussi aux membres passés et présents de l'équipe Emulsion : Stéphane, Florence, Fabrice, Eric, Gaé, Samy, Maxime, Léa et Hugo pour tous les bons moments passés au sein ou en dehors du labo.

Merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer ou de côtoyer et qui ont travaillé sur des thématiques plus ou moins proches des problématiques développées dans cette thèse : Vanessa Martin, Hugo Tanner, Benjamin Faure, Mélanie Wolfs, Thiebault Ferrier, Marion Intsaby, Matthieu Arquey, Gaëlle Cornuault, Mélanie Alvarez, Emanuelle Sescousse, Anastasya Sytnik, Clémentine Guilbeau, Laurent Maurin, Mélanie Leseigneur, Mourad Azdani, Clémence Frugier, Fabien Georget, Marie Plantié, Fréderic Douence, Jean-Fabien Petit, Isabelle Trenque.

Je tiens à profiter de l'occasion pour adresser mes sincères remerciements au personnel scientifique, technique et administratif du laboratoire grâce à qui ce travail a été rendu plus facile et s'est déroulé dans un environnement convivial au quotidien.

Je désire enfin associer à mes remerciements toutes celles et ceux qui ont fait de ces années passées au *CRPP* un moment chaleureux, en particulier Nadine (sans son grand cœur, son tiramisu et ses boulettes au piment mes années au labo n'auraient pas eu la même saveur), Renaud, M. Courjean, Simona, Celia, Luis, Sabine, Serge, Rénal, les Stéphanes, Doudou, Dada, Damien, Fabien, Manu, Tatiana, les boxeurs du dimanche, les rédacteurs du mois d'août et boulistes du midi... Je ne peux conclure ce paragraphe sans remercier mes complices et compagnons de route, Séb et Jeff, avec lesquels j'ai partagé tant de bons moments et de fou-rires inoubliables et auprès desquels j'ai pu constater que les blagues les plus courtes n'étaient pas forcément les meilleures, les plus longues non plus d'ailleurs…

Enfin je remercie du fond du cœur Julie, mes parents et mes proches qui ont compris tout ce que ce travail et cette aventure représentaient pour moi.

Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux

Des émulsions particulièrement stables peuvent être formulées à l'aide de particules colloïdales (émulsions dites de Pickering). L'objectif de cette étude est d'accéder à la compréhension des mécanismes de stabilisation des interfaces, ainsi que du lien entre propriétés interfaciales et propriétés macroscopiques des émulsions. Dans ce cadre, la stratégie adoptée repose sur l'utilisation de particules colloïdales dont les caractéristiques peuvent être variées continûment à la fois en amont par la chimie de synthèse (variation de la mouillabilité, de la déformabilité) et *in situ* par un stimulus (pH, sel, température...). De plus, les émulsions stabilisées par de telles particules deviennent, elles aussi, sensibles aux stimuli et la déstabilisation des émulsions peut être déclenchée à la demande. Les mécanismes d'adsorption, les interactions entre particules aux interfaces et les propriétés résultantes des émulsions sont étudiés. L'établissement de concepts généraux régissant la stabilisation/déstabilisation des émulsions permet d'en contrôler, *via* la formulation ou le procédé (température, cisaillement), les propriétés d'usage. Enfin les émulsions stabilisées par des particules colloïdales peuvent être utilisées en tant que précurseurs dans la formulation de matériaux plus complexes : ceci est illustré par l'élaboration de capsules à libération thermo-stimulée.

Mots-Clés : émulsions, émulsions de Pickering, interfaces, floculation, stabilisation/déstabilisation, colloïdes, stimulus, microgels, capsules, coalescence limitée, angle de contact

Emulsions stabilized by stimuli responsive colloidal particles: fundamental properties and materials

Highly stable emulsions can be formulated using colloidal particles as stabilizers (so-called Pickering emulsions). This study aims at understanding the interfacial stabilization mechanisms as well as the links between the interfacial properties and the macroscopic properties of emulsions. In this context, our strategy consists in using colloidal particles for which characteristics can be continuously tuned either during the synthesis (variation of the particles' wettability or deformability) or *in situ* by using a stimulus (pH, salt, temperature…). Emulsions stabilized by such particles are stimuli responsive and their destabilization can be triggered on demand. We study and report the mechanisms of particle adsorption, the interactions between particles anchored at interfaces and the resulting properties of emulsions. Such study allows us to draw general concepts governing the emulsions stabilization/destabilization and to control their end-use properties *via* formulation or emulsification process (temperature, shear). Colloidal particle stabilized-emulsions can be used as templates to synthesize more complex materials as illustrated by the elaboration of capsules allowing a thermally controlled delivery of their content.

Keywords: emulsions, Pickering emulsions, interfaces, flocculation, stabilization/destabilization, colloids, stimulus, microgels, capsules, limited coalescence, contact angle