

Émulsions : concepts de base et applications

Jérôme Bibette* professeur, Institut Universitaire de France

Emulsions : basic concepts and applications

Emulsions are widely used in various industrial domains such as cosmetics, paints, coating, food, road surfacing, lubricants, etc. We present the basic concepts that govern the phenomenology of these materials. We first introduce the possibility of producing controlled monodisperse emulsions that are suitable for further quantitative studies. We then introduce the basic criteria that control coalescence and the destruction of concentrated emulsions. The viscoelasticity of these materials is discussed and we particularly express how the elasticity is related to the droplet volume fraction. We finally present the possibility of making gels with adhesive droplets or the possibility of adhering droplets on substrate.

Émulsion, coalescence, tension superficielle, élasticité, adhésion.

Emulsion, coalescence, surface force, elasticity, adhesion.

Deux liquides non miscibles tels que l'huile et l'eau peuvent être néanmoins dispersés l'un dans l'autre en ajoutant un agent de surface (savon) et en cisailant le mélange. On obtient ainsi une émulsion qui est un système colloïdal métastable. Sous l'effet du cisaillement, l'un des deux fluides se disperse sous forme de gouttelettes, dont la taille varie selon les conditions entre 0,1 micron et quelques microns. Le système est qualifié de système colloïdal, en raison de l'existence d'une longueur caractéristique voisine du micron. Par ailleurs, le système ainsi créé est dit métastable, voire instable, car il ne correspond pas à un état thermodynamiquement stable. L'état le plus stable consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides non miscibles. L'existence du milieu dispersé résulte du cisaillement et donc de l'apport d'une énergie extérieure. La durée de vie d'un tel système

hors équilibre est très variable (de quelques secondes à plusieurs années).

Une émulsion est souvent caractérisée par un aspect laiteux ou crémeux en référence à son aspect turbide et à ses propriétés viscoélastiques très caractéristiques. En augmentant la fraction volumique de gouttelettes dispersées au dessus de 60 %, une émulsion ressemble plus à une crème ou un gel, voire à une gomme, bien que conçue à partir de deux fluides tels que de l'eau et de l'huile. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux dont le toucher, les propriétés d'étalement et la composition peuvent être extrêmement variables et appréciés dans de nombreuses applications industrielles.

Les émulsions sont largement produites et utilisées dans l'industrie soit comme matériau à consommer, soit à appliquer sur des surfaces en tant que vecteurs d'agents non miscibles à l'eau. En effet, lorsque l'émulsion se retrouve en atmosphère libre, l'évaporation concentre les gouttelettes et permet de produire un dépôt sans utilisation de solvants organiques. On retrouve les émulsions en cosmétique (laits, crèmes), en cuisine (sauces, crèmes glacées), en galénique (pommades, crèmes), en peinture (peinture sans odeur). On retrouve aussi les émulsions dans l'industrie

routière (bitume en émulsion), dans le traitement phytosanitaire (pesticides), dans la détergence (adoucisseurs textiles), dans la sidérurgie et le laminage (lubrification), dans le bâtiment (mastics silicones) et dans la formation de dépôts divers (imprimerie, adhésifs et glaçage du papier).

Les émulsions posent sur le plan fondamental des questions relatives à leur préparation, leur destruction, leur durée de vie, leur propriétés d'écoulement et leur propriétés viscoélastiques. Les émulsions constituent un des systèmes métastables liquides les plus simples. De fait, ces systèmes offrent la possibilité de répondre à des questions fondamentales concernant l'origine de la métastabilité dans la matière molle. La possibilité pour la matière de s'arranger en édifices supramoléculaires métastables est à l'origine d'une diversité immense de matériaux et de textures, qui sont aussi à la base des édifices biologiques. Nous présentons dans ce qui suit une description simplifiée des concepts de base établis à ce jour et qui gouvernent les propriétés des émulsions. Nous décrirons la possibilité d'obtenir des systèmes modèles (émulsions monodisperses). Nous présenterons la notion de force de surface et son implication dans l'origine de la métastabilité. Puis, nous évoquerons quelques aspects de la coalescence qui entraîne la destruction

* Centre de Recherche Paul Pascal, Université Bordeaux I, av. A. Schweitzer, 33600 Pessac.
Tél. : 56.84.56.82. Fax : 56.84.56.00.
E.mail: bibette@hprese.crrp.bordeaux.fr

de ces systèmes, généralement à l'état concentré. Ensuite, nous décrivons les propriétés viscoélastiques des systèmes concentrés et nous aborderons la possibilité, pour des gouttelettes, de coller soit sur elles mêmes soit sur un support macroscopique liquide ou solide.

Émulsions monodisperses

La physique des colloïdes a pu progresser grâce à la possibilité de préparer des systèmes colloïdaux modèles dit monodisperses, c'est-à-dire dont les particules dispersées ont une taille unique. Les plus connus sont certainement les dispersions de latex [1] qui sont constituées de particules sphériques de polymère (latex) dispersées dans l'eau ou encore les dispersions d'oxyde minéral telles que la silice [2]. Ces systèmes colloïdaux sont obtenus en général par un processus initial de nucléation (condensation chimique ou précipitation d'un sel saturé en solution) suivi d'une étape de croissance des nuclei limitée par la diffusion. Ainsi s'établit une longueur caractéristique unique qui génère un système colloïdal monodisperse.

La préparation des émulsions est conceptuellement très différente car elle requiert simplement la fragmentation ou la dispersion d'un fluide dans un autre. Cette fragmentation est produite par le cisaillement qui est imposé au mélange et conduit le plus souvent à des dispersions polydisperses. Typiquement, la taille des gouttelette d'huile dans l'eau (émulsion directe) ou d'eau dans l'huile (émulsion inverse) s'étend de quelques dixièmes de microns à quelques micron. Il est cependant possible de préparer des échantillons monodisperses à partir d'une émulsion mère polydispense.

Cette méthode ressemble dans son principe à la cristallisation fractionnée [3]. En effet, en répétant les étapes de cristallisation, on peut séparer les différents constituants formant un mélange susceptible de cristalliser. Il s'avère que des gouttelettes d'huile peuvent subir le même sort sachant que, cette fois, c'est la taille des gouttes qui est en cause, et non pas la nature chimique comme dans un mélange moléculaire classique. Le tensioactif en excès dans la phase continue se structure en micelles et induit une interaction attractive entre gouttelettes [4, 5]. Le mécanisme de cette interaction est

relativement intuitif [6]. Les micelles ont un diamètre environ 100 fois plus petit que les gouttelettes et sont aussi, par conséquent, beaucoup plus nombreuses que celles-ci. De fait, lorsque deux gouttelettes s'approchent, les micelles sont expulsées de la zone confinée qui se trouve déprimée en terme de pression osmotique micellaire. Ainsi, les deux gouttelettes tendent à être poussées l'une contre l'autre, et ceci d'autant plus que celles-ci sont grosses ou que les micelles sont nombreuses.

Lorsque l'interaction attractive devient approximativement plus grande que l'énergie thermique, le système donne l'équivalent d'une transition liquide solide, à savoir une coexistence entre des gouttelettes libres browniennes et des agrégats comparables à un solide amorphe. Dans le cas d'une émulsion directe, l'huile étant en général moins dense que l'eau, les agrégats auront tendance à crêmer et seront aisément collectés. Cette interaction étant sensible à la taille des gouttes, on comprend alors comment une méthode de cristallisation fractionnée peut conduire à des crèmes de plus en plus monodisperses. Un cliché d'une émulsion brute polydispense diluée à environ 10 % en gouttelettes, obtenu en microscopie optique, est présenté sur la *figure 1a* ; sur la *figure 1b* est présenté un cliché d'une émulsion monodisperse concentrée à environ 70 % où le diamètre des gouttelettes est égal à 0,6 μm . On reconnaît, sur la photo, des amas cristallisés donnant l'impression d'une poudre cristalline, mais la structure reste essentiellement vitreuse. La méthode dite de cristallisation fractionnée s'applique aussi bien en milieu direct qu'inverse, quels que soient les constituants mis en jeu et permet d'obtenir des échantillons calibrés de taille variable.

Force de surface

Bien que la fusion ou la coalescence de deux gouttes conduise à baisser l'énergie totale, ce processus est néanmoins très souvent frustré et le système demeure dans un état métastable ou parfois qualifié de cinétiquement stable. L'une des origines de la métastabilité est l'existence de forces de surface répulsives qui conduisent à la présence d'une barrière d'énergie dans le processus de recombinaison. Les agents de surface le plus souvent utilisés sont les

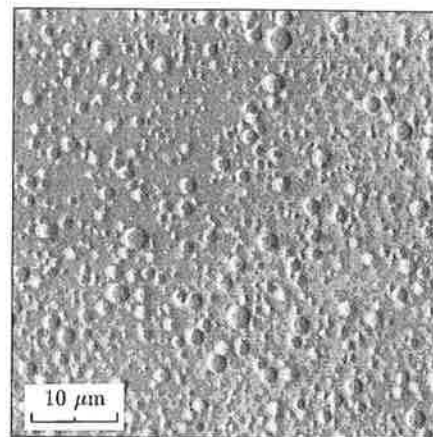


Figure 1a - Photo (microscopie optique) d'une émulsion brute polydispense diluée à 10 % en gouttelettes, on reconnaît des gouttelettes sphériques d'un diamètre compris entre 0,2 et quelques microns dispersées dans le milieu continu (émulsion huile dans l'eau stabilisée par du dodécyl sulfate de sodium).

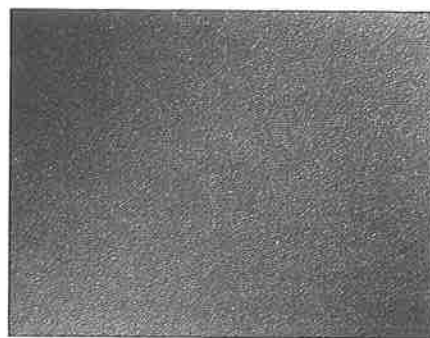


Figure 1b - Photo (microscopie optique) d'une émulsion monodisperse concentrée à 70 %. Les gouttelettes ont un diamètre égal à 1 μm et s'arrangent en petites cristallites dès que la crème est placée entre deux lames de microscope.

tensioactifs ioniques, non ioniques ou les polymères qui par nature s'adsorbent aux interfaces eau/huile ou air/eau. Au moins pour les petits tensioactifs, l'adsorption est réversible et conduit quasi instantanément à un équilibre avec le tensioactif dissous dans la phase continue. Les gouttelettes sont donc tapissées de molécules tensioactives qui exposent leur tête polaire soit vers l'extérieur dans le cas d'une émulsion directe, soit vers l'intérieur dans le cas d'une émulsion inverse. Ainsi adsorbés, les agents de surface sont à l'origine de forces de surface dont la portée peut être très variable.

Il existe des techniques pour mesurer le profil de force entre interfaces liquides. Une méthode développée en Bulgarie [7] consiste à utiliser un film aqueux de savon suspendu dans un capillaire et à mettre en communication le film d'eau avec un réservoir osmotique tout en mesurant l'épaisseur à partir de la figure d'interférences (anneaux de

Newton). Il est aussi possible de mesurer directement la relation force-distance entre deux gouttelettes en utilisant des ferrofluides [8]. Un ferrofluide est une dispersion de particules d'oxyde de fer ferromagnétique dont la taille est proche d'une centaine d'angströms. En remplaçant l'huile par une huile magnétique (ferrofluide), on obtient une émulsion monodisperse magnétique. En présence d'un champ magnétique extérieur, chaque gouttelette acquiert un moment magnétique. En résulte une interaction attractive entre gouttelettes qui est modulable selon l'intensité du champ extérieur appliqué. Les gouttelettes forment alors des chaînes dès les champs de basse intensité (50 G) et la diffraction de Bragg de la lumière visible de ces chaînes conduit à mesurer la distance entre les films. La force magnétique attractive s'oppose exactement à la force répulsive, qui elle est due à la présence des agents de surface. Ainsi il est possible, en variant le champ, de reconstruire le profil de la force répulsive en fonction de la séparation.

La figure 2 obtenue par cette méthode montre un profil force distance, entre deux gouttes de diamètre $0,2 \mu\text{m}$, en présence de tensioactif ionique (dodécyl sulfate de sodium) et non ionique (nonyl phénol étoxylé-6) ou de leur mélange [9]. Varier les proportions des deux types de tensioactifs permet d'explorer les formulations classiques des émulsions. En présence de tensioactif non ionique seulement, on observe un profil de type sphère dure, comme attendu. Dans ce cas, les interfaces s'ignorent jusqu'au contact moléculaire des têtes hydroxylées. L'ajout d'un peu de tensioactif ionique dans la solution permet l'adsorption de quelques molécules ionisées à l'interface et provoque l'apparition d'une répulsion exponentielle de type électrostatique dont la pente est exactement égale à l'inverse de la longueur de Debye (fixée par la quantité totale d'ions en solution). L'ajout supplémentaire de tensioactif ionique conduit rapidement à la fois à une saturation du potentiel de surface en raison de l'équilibre de condensation des contre-ions et à une réduction de la portée de l'interaction, car le milieu continu devient de plus en plus salé.

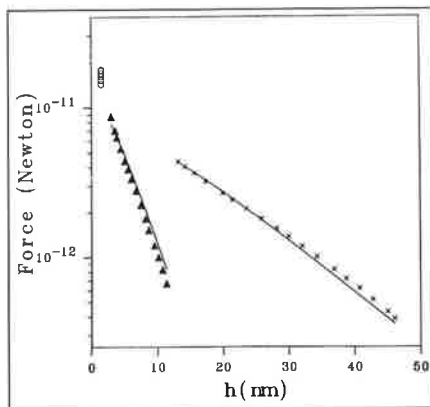


Figure 2 - Relation force-distance entre deux gouttelettes en présence de tensioactifs ioniques et non ioniques. La force répulsive est portée en ordonnée, la distance entre les interfaces est portée en abscisse. On observe un profil de type sphère dure si la surface n'est couverte que de tensioactifs non ioniques (concentration en NP10 de l'ordre de 10 fois sa CMC ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), (cercles). La position de cette abrupte répulsion donne une mesure indépendante de la taille des gouttes et peut être considérée comme l'origine ($h = 0$) des distances entre interfaces. L'ajout de traces de tensioactifs ioniques (de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) provoque l'apparition de forces électrostatiques répulsives à longue portée (de l'ordre du rayon des gouttelettes), (croix). L'ajout supplémentaire de tensioactif ionique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) diminue la portée de la répulsion sans changer de manière significative le potentiel de surface (la recondensation des contre-ions sur les têtes polaires conduit à une saturation du potentiel de surface. Dans chacun des cas les traits continus correspondent à la courbe théorique attendue, la pente est donnée par l'inverse de la longueur de Debye.

Systèmes concentrés et coalescence

Les forces de surface ne sont pas les seules propriétés qui limitent les phénomènes de coalescence. La monocouche de tensioactif est aussi un film liquide bidimensionnel. La coalescence impose d'ouvrir un trou dans ce film et donc met aussi en jeu les propriétés thermodynamiques de ce milieu bidimensionnel : compressibilité, élasticité de Gibbs et courbure spontanée. Lorsque les interfaces sont forcées à s'approcher très près, il se produit alors un couplage entre les répulsions des films et leur thermodynamique à l'interface. La formation d'un trou capable de se prolonger par une fusion complète des gouttes est régie par ce couplage. Ce problème n'est que très partiellement compris et nous nous contenterons seulement de résumer quelques aspects de la coalescence des émulsions concentrées.

Les émulsions concentrées sont parfois appelées mousses bilyquides. En effet, de part leur structure, elles ressem-

blent à des mousses [10] : à l'état concentré, c'est-à-dire pour une fraction volumique ϕ en gouttelettes supérieure à 70 %, elles se déforment jusqu'à devenir des polyèdres parfaits comme dans le cas des mousses, lorsque ϕ approche 100 %. La distance entre les interfaces est fixée par l'équilibre entre la pression interne et la répulsion entre les interfaces [11]. Ceci est illustré sur la figure 3 où une goutte isolée du milieu concentré est représentée. La pression interne est reliée à la courbure $1/r$ des zones qui joignent les facettes (voir légende de la figure 3) par l'équation de Laplace : $\Pi = 2\gamma/r$, où γ est la tension interfaciale. Ainsi, dans ces zones facettées, la force répulsive entre interfaces par unité de surface, à la distance d'équilibre (voir paragraphe précédent), est égale à la pression de Laplace. Il semble bien admis désormais que la rupture des films est régie par un critère de pression maximale [12], au moins pour les interfaces répulsives. Lorsque la pression interne des gouttes ou, de manière équivalente, la répulsion entre les films excède un certain seuil, la rupture met en jeu une énergie d'activation de l'ordre de kT , l'énergie thermique, et donc la coalescence devient observable sur des échelles de temps accessibles à l'expérimentateur. La pression seuil est une propriété de l'interface qui dépend de la nature des agents de surface et de l'huile utilisés. Sur la figure 4, nous montrons une émulsion d'huile de silicone dans l'eau telle que $\sigma = 1 \mu\text{m}$ et $\phi = 85 \%$ portée à une pression osmotique de 0,6 atm. La pression osmotique est la pression équivalente qu'il faudrait appli-

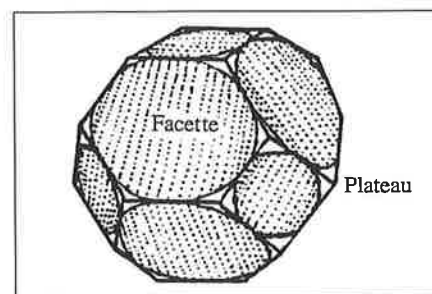


Figure 3 - Schéma d'une gouttelette déformée, isolée d'une émulsion concentrée. On reconnaît les facettes, les zones courbes (zones de plateau ou plateau borders en anglais). La courbure de ces zones ($1/r$) conditionne la pression interne des gouttelettes et donc la force de répulsion par unité de surface entre les facettes de deux gouttelettes voisines. Lorsque la déformation devient suffisante les facettes ne sont plus exactement circulaires mais s'inscrivent dans un polygone, de même que la gouttelette déformée peut s'inscrire toute entière dans un polyèdre.

quer à un piston perméable au solvant, pour maintenir les gouttelettes déformées et, donc, pousser les interfaces les unes contre les autres. On peut aisément obtenir le même résultat en mettant l'émulsion, contenue dans un sac à dialyse, au contact d'une solution de polymères qui fixe la pression osmotique. L'émulsion de la *figure 4* a été portée à une pression osmotique telle que la croissance de grosses gouttes soit notable après une dizaine de jours.

Un résultat essentiel fut obtenu en variant la taille initiale des gouttes et en repérant la pression osmotique à partir de laquelle le même type d'instabilité devenait observable [12]. Il s'avère que plus les gouttelettes sont grandes, plus la pression requise est élevée. De cette observation, on a pu conclure qu'un tel phénomène se déclenche pour une pression de film seuil, indépendante de la taille des gouttelettes. En effet, cette pression de film est, comme indiqué précédemment, égale à la pression interne, elle-même égale à $2\gamma/r$. Ainsi s'explique pourquoi des gouttes petites ne peuvent pas être concentrées autant que des gouttes plus grosses : les grosses gouttes peuvent se déformer largement avant d'atteindre cette pression critique ou courbure critique des zones courbes (bords de plateau), les plus petites atteindront cette même pression pour des fractions volumiques beaucoup plus faibles. Cette loi générale a de profondes conséquences et permet de comprendre une foule de phénomènes. On constate, par exemple, que, sur la photo de la *figure 4*, lorsque les gouttes croissent en taille en coalesçant avec les petites autour, elles parviennent finalement à se toucher et elle ne fusionnent pas. On peut comprendre ceci sur la base de ce que nous avons exprimé auparavant : leur taille ayant augmenté, la pression interne a relaxé ainsi que la répulsion entre films adjacents, donc la coalescence est fortement ralentie comme en témoigne la persistance des grosses gouttes au contact.

On peut donc caractériser les agents de surface par une pression de rupture de film seuil. Cette pression peut atteindre des valeurs très élevées, largement supérieures à une atmosphère. Un tensioactif associé à une huile qui a une pression élevée pourra donner lieu à des émulsions de petite taille et concentrées. Un tensioactif qui a une pression de rupture

faible conduira, lors de l'émulsification, à de grosses gouttes et d'autant plus grosses que l'on cherchera à concentrer plus le système. Finalement, nous pouvons illustrer une dernière fois, par un exemple emprunté à la vie courante, les conséquences de la loi exprimée précédemment. Dans la fabrication de la mayonnaise (émulsion concentrée d'huile dans le jaune d'œuf qui constitue la phase continue aqueuse où sont dissous de nombreux tensioactif non ioniques type lécithine), on a tous remarqué que d'abord la mayonnaise prend, puis si on persiste à rajouter de l'huile la mayonnaise semble devenir moins belle, plus flasque et, finalement, cette mayonnaise relargue de l'huile. Cette succession de phénomènes est une conséquence directe de la loi précédente. En ajoutant de l'huile et en cisailant, on augmente la fraction volumique de gouttelettes tout en réduisant leur taille. Ainsi on augmente la pression locale entre les films jusqu'à ce qu'elle soit supérieure à la pression de rupture. La coalescence augmente alors la taille des gouttelettes et la mayonnaise perd de sa tenue jusqu'à ce que l'huile soit macroscopiquement observable.

Propriétés viscoélastiques des émulsions concentrées

Les crèmes, les pommades, les gels, les laits sont des appellations courantes et différentes pour désigner souvent, dans le fond, des émulsions. C'est aussi parce que les émulsions peuvent avoir des propriétés viscoélastiques très diverses que les émulsions sont commercialement intéressantes. On peut comprendre simplement



Figure 4 - Photo (microscopie optique) d'une émulsion monodisperse concentrée à environ 80 % (diamètre 1,6 µm) portée à une pression osmotique de 0,6 atm. Dans ces conditions, on observe la croissance de grosses gouttes qui consomment les petites autour et qui cessent de coalescer lorsqu'elles se rencontrent (voir texte).

comment une émulsion, d'un point de vue mécanique, peut ressembler soit à un fluide, soit à une gomme très élastique. Nous considérons pour simplifier une émulsion monodisperse dont le diamètre est σ . Lorsque la fraction volumique en gouttelettes ϕ est inférieure à environ 63 %, le système a un caractère essentiellement fluide car les gouttes peuvent encore diffuser, il s'agit d'un liquide concentré de gouttes. Le système peut alors couler et a une viscosité qui augmente avec ϕ . A $\phi = 63$ %, les gouttelettes, encore sphériques, car non déformées, ne peuvent plus diffuser et forment l'équivalent d'un verre. Ce seuil est connu sous le nom de fraction volumique d'empilement compact aléatoire (random close packing volume fraction). Au-delà de cette valeur seuil, les gouttelettes se déforment et développent des facettes circulaires au niveau de leurs contacts [13]. Ainsi, le système devient soudainement élastique car, si l'on applique un cisaillement, les facettes s'étirent pour suivre la déformation et l'excès de surface à créer donne lieu à une force de rappel. Il convient de comprendre que le système est essentiellement élastique tant que les gouttelettes ne réarrangent pas leur position car, alors, la seule façon pour le système de suivre la déformation est d'étirer les films, ce qui est une transformation principalement élastique comme l'étirement d'un ressort dont la raideur serait égale à la tension de surface γ .

Il s'agit maintenant d'établir comment l'élasticité varie en fonction des paramètres : σ , ϕ , γ et les forces de surfaces. Intuitivement, on attend que l'élasticité ou le module élastique G augmente si la pression de Laplace γ/σ augmente. En effet, il sera d'autant plus difficile de déformer une gouttelette par le champ de cisaillement que sa pression interne (pression de Laplace) sera élevée. Ainsi, on s'attend à ce que des gouttelettes plus petites aient une élasticité plus grande (à ϕ constant). Diminuer la taille des gouttes revient à augmenter la raideur d'un ressort équivalent. Les forces de surfaces répulsives auront pour effet d'éloigner les interfaces d'une certaine distance, les facettes se feront face avec, au milieu, une certaine épaisseur d'eau, fixée par l'équilibre entre la pression interne et l'intensité de la force répulsive (à cette distance d'équilibre). L'effet de cette répulsion pourra alors être décrit en considérant une

fraction volumique effective ϕ_{eff} plus grande que la fraction volumique réelle ϕ . En effet, on intégrera, du point de vue de leur volume, une écorce supplémentaire autour de chaque goutte. La justification principale de cette simplification vient de ce que leur structure d'empilement ne serait pas affectée si les gouttelettes avaient une taille légèrement plus grande et perdaient le caractère répulsif de leurs interfaces. L'épaisseur à considérer sera déduite des mesures de forces entre surfaces telles qu'elles ont été décrites précédemment. Nous en venons maintenant au rôle de la fraction volumique qui est certainement le plus délicat à cerner. Nous présentons d'abord les résultats expérimentaux obtenus à partir de trois émulsions monodisperses de tailles différentes stabilisées par du SDS [14]. Nous portons en ordonnée le logarithme du module élastique mesuré à basse fréquence dans le régime linéaire, divisé par la pression de Laplace, en fonction de la fraction volumique effective. Il apparaît sur le graphe de la *figure 5* que tous les points expérimentaux se placent sur une même courbe quelle que soit la taille, et ceci, seulement si on a pris soin de considérer les deux variables $G\sigma/\gamma$ et ϕ_{eff} . L'évolution très continue de l'élasticité au-delà de son seuil d'apparition (évolution en $\phi - \phi_c$) est néanmoins très surprenante car on s'attendrait, comme ce fut initialement prévu [13], à une vive augmentation au voisinage de ϕ_c et à une saturation ensuite (du type $(\phi - \phi_c)^{1/3}$). La loi en $(\phi - \phi_c)^{1/3}$ découle d'un modèle de gouttes ordonnées en cristal où les propriétés élastiques sont déductibles à partir de la réponse d'une seule goutte. On peut voir les propriétés élastiques d'une goutte comme celle d'un ressort ; de manière analogue, un ressort garde la même raideur quel que soit son degré de déformation (loi de Hooke) dans son régime linéaire. La loi en racine cubique traduit simplement comment la densité de films (ou le nombre de ressorts) évolue avec ϕ . Un réseau de ressort tel que chaque point du réseau, par exemple hexagonal, est relié par un ressort de raideur constante, constitue la première vision théorique de l'origine élastique des émulsions concentrées. Cette vision s'avère en fait fautive car l'état désordonné des gouttes (système amorphe et non pas cristallin) offre au

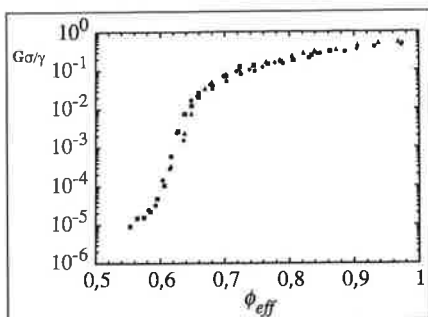


Figure 5 - Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la fraction volumique pour 4 diamètres σ de gouttelettes différentes (en microns) : 0,5 (cercles) ; 0,74 (triangles) ; 1,1 (carrés) ; 1,48 (losanges). On a reporté $G\sigma/\gamma$ en fonction de ϕ_{eff} où G est le module élastique de cisaillement (voir texte). Ainsi représentées, toutes les valeurs expérimentales se placent sur une même et unique courbe. L'évolution en fonction de ϕ n'est donc qu'une conséquence de l'empilement des gouttelettes, indépendamment de leur taille, de leur tension de surface et des forces entre surfaces.

système une possibilité pour relaxer sa raideur. En effet, une déformation même très faible conduira à des situations locales telles que certaines gouttelettes ne seront plus en équilibre mécanique car certaines facettes auront disparu et d'autres se seront développées. Ainsi, à certains endroits, se produiront des réarrangements ou des glissements pour rétablir l'équilibre mécanique local, ce qui conduira aussi à relaxer la contrainte, de fait le matériau apparaîtra comme plus souple ou moins élastique. Le nombre de réarrangements possibles sous l'action d'une contrainte diminue lorsque ϕ augmente. La loi linéaire $(\phi - \phi_c)$ s'avère être très générale pour tout système déformable et désorganisé, quelles que soient la nature et la taille, même macroscopique, des particules.

Collage de gouttelettes et gels d'émulsions

Nous avons décrit des situations telles que les gouttelettes sont soit répulsives, soit faiblement attractives, comme en présence d'un excès de tensioactif ; nous allons maintenant aborder des situations telles que les gouttelettes se collent fortement. La possibilité pour les gouttelettes de se coller fortement les amène aussi à se déformer, ce qui indique que l'énergie d'adhésion ϵ est comparable à γ . Sachant que γ est de l'ordre de kT par molécule adsorbée en général (énergie thermique), on peut déduire l'ordre de grandeur de ϵ . Cependant, sachant qu'il y a environ 10^6 molécules par μm^2 , on attend alors des

énergies d'adhésion entre deux gouttelettes de $1 \mu\text{m}$ de diamètre, de l'ordre de 10^6 kT. Ce type d'interaction peut alors permettre à des gouttelettes soit de s'agréger en formant un gel, soit de tapisser des surfaces. Une série de gels obtenus à partir de fractions volumiques en gouttelettes croissantes est présentée sur la *figure 6*. Il s'agit, dans ce cas, d'une émulsion directe stabilisée par du SDS. On constate que, sous l'effet de l'adhésion, dont nous exprimerons les origines ultérieurement, les gouttelettes, initialement browniennes, s'agrégent et forment des agrégats de tailles moyennes semblables, qui se connectent ensuite pour former un gel colloïdal [15]. La taille de ces agrégats décroît lorsque ϕ augmente, comme on le voit clairement sur la figure précédente. On notera que du lait dit « caillé » résulte de phénomènes d'adhésion, puis d'aggrégation qui induisent un gel plus ou moins compact sous l'effet des forces de gravité. Ce gel surnage finalement au dessus de la phase continue et donne une crème viscoélastique qui peut ensuite être transformée en beurre en inversant l'émulsion (eau dans huile) sous l'action d'un cisaillement. Ces phénomènes d'adhésion entre interfaces liquides sont très généraux et peuvent aussi se produire entre une interface huile/eau et verre/eau [16], ou tout autre substrat. Ainsi, il est possible de coller des gouttelettes sur une surface de verre par exemple. Sur la *figure 7*, nous montrons une grosse goutte de dodécane ($50 \mu\text{m}$) collée sur une telle interface. Le disque plus clair qui est visible au milieu de la goutte consiste en une bicouche de tensioactifs qui résulte de l'adhésion des deux monocouches, l'une adsorbée sur la goutte, l'autre adsorbée sur le verre, préalablement traité pour être hydrophobe.

Il est aisé de trouver les conditions expérimentales qui conduisent à l'adhésion des monocouches et donc à l'aggrégation ou le collage des gouttelettes. Il suffit pour cela de s'approcher de conditions telles que le tensioactif a tendance à ne plus être soluble dans la phase continue [16]. On sait, par exemple, que les tensioactifs ioniques précipitent sous forme de cristaux lorsqu'on ajoute certains sels ou que l'on baisse la température. On observera, de même, l'adhésion d'interfaces couvertes par ces mêmes tensioactifs ioniques, en approchant le point de précipitation. En milieu inverse, l'ajout d'une huile dans laquelle l'agent de surface n'est pas

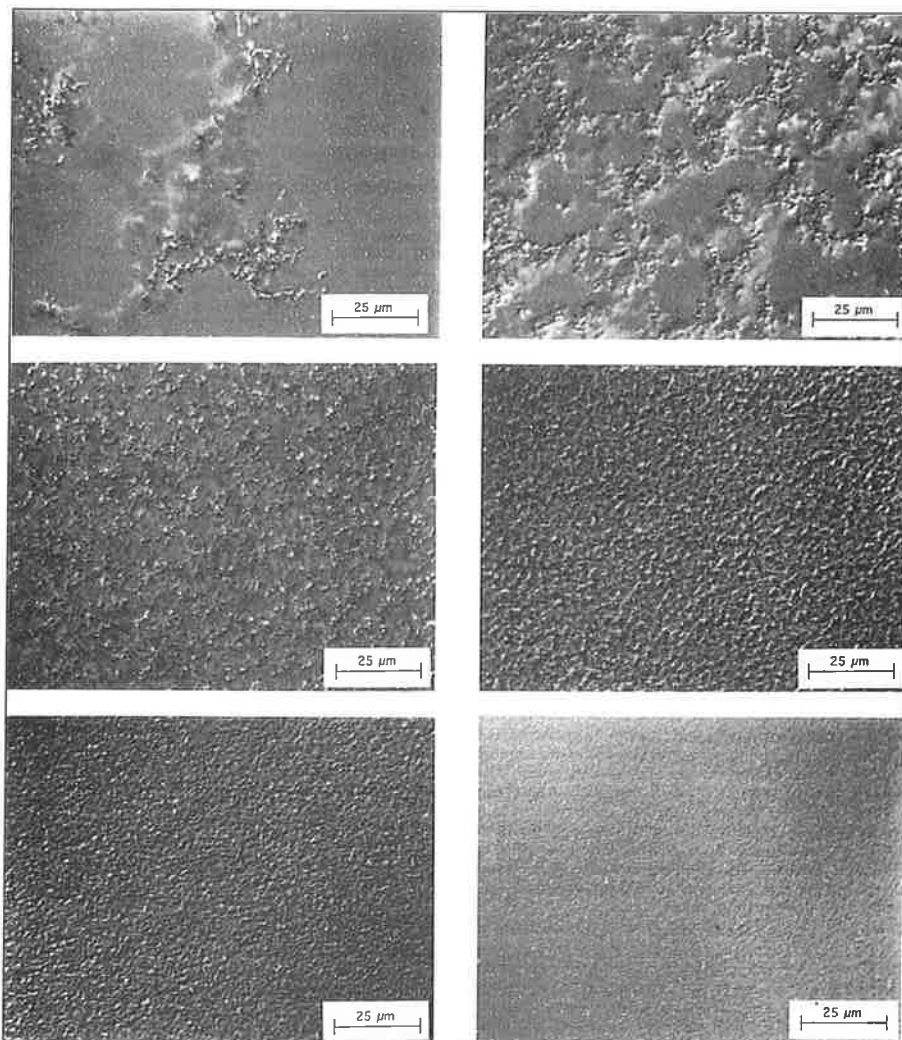


Figure 6 - Photos (microscopie optique) d'une série de gels d'émulsions obtenus à partir de fractions volumiques égales à 0,5 % (haut gauche) ; 1 % (haut droite) ; 5 % (milieu gauche) ; 30 % (milieu droit) ; 40 % (bas gauche) et pour comparaison, une émulsion liquide brownienne à 40 % (bas droite). L'agrégation rapide des gouttelettes conduit à la formation d'agrégats fractals de tailles voisines qui se connectent pour former un gel.

soluble induira, de même, l'adhésion des monocouches et la formation d'une bicouche inverse entre les gouttelettes. Une émulsion inverse très fine, ($\sigma < 1 \mu\text{m}$), fortement adhésive, qui est de plus concentrée, constitue un matériau étrangement dur, élastique comme une gomme, bien que composé d'huile et d'eau à 90 % ou plus. Certains beurres dit allégés sont conçus selon cette formule car ils offrent la plasticité du beurre mais ne contiennent que de l'eau, tout en ayant un toucher huileux, puisque la phase continue d'une émulsion inverse est huileuse.

Conclusion

Nous avons décrit certains concepts relatifs aux propriétés des émulsions. D'autres aspects ou propriétés sont tout aussi intrigants et riches d'applications :

la stabilité et la formulation des émulsions multiples, les principes de l'émulsification, les propriétés d'écoulement des émulsions concentrées, au-delà de leur simple viscoélasticité, etc.

Les émulsions peuvent, de plus en plus, être formulées en suivant des lois et principes qui dépassent le cadre empirique. Leur utilisation et leur devenir peuvent aussi être de plus en plus rationalisés, et donc optimisés. En raison du caractère « propre » des émulsions (remplacement des solvants organiques par l'eau), leur utilisation gagne de nombreux domaines de l'industrie. C'est le cas des peintures sans odeur, des pesticides en émulsion, des bitumes routiers (qui sont conditionnés en émulsion pour conserver leur plasticité sans avoir besoin d'être chauffés), de produits alimentaires et cosmétiques sans cesse renouvelés. Finalement la possibilité

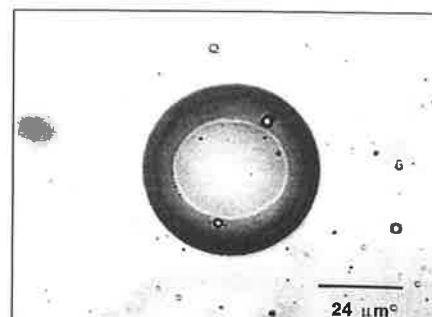


Figure 7 - Goutte d'huile en suspension dans l'eau, collée sur une lamelle de verre hydrophobée. L'adhésion se traduit par la formation d'une bicouche de tensioactifs entre le verre et l'huile (disque plus clair visible au milieu de la gouttelette). C'est la formation de cette bicouche, lorsque le tensioactif approche des conditions d'insolubilité dans le milieu continu, qui entraîne le collage des gouttes à l'interface.

qu'elle offre la nature de créer des dispersions métastables dans l'eau permet de repenser le conditionnement et l'utilisation des matériaux hydrophobes, généralement destinés à être consommés ou à traiter des surfaces. La mise en émulsion permet, d'une part, de véhiculer ces matériaux dans l'eau et, d'autre part, de programmer la rhéologie des formulations en fonction du traitement qu'elle va subir (évaporation, cisaillement, contact avec d'autres agents).

Références

- [1] Storber W., Fink A., Bohm E., *J. Coll. Int. Sci.*, **1968**, 29, p. 62.
- [2] Van Helden A. K., Janssen J. W., Vrij A., *J. Coll. Int. Sci.*, **1981**, 81, p. 354.
- [3] Bibette J., *J. Coll. Int. Sci.*, **1991**, 147, p. 477.
- [4] Aronson M. P., *Langmuir*, **1989**, 5, p. 494.
- [5] Bibette J., Roux D., Nallet F., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, p. 2470.
- [6] Asakura S., Oosawa F., *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, p. 1255.
- [7] Kruglyakov P. M., Exerowa D., Khris-tov, *Adv. colloid interface Sci.*, **1992**, 40, p. 257.
- [8] Leal Calderon F., Stora T., Mondain monval O., Poulin P., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, p. 2959.
- [9] Mondain Monval O., Leal Calderon F., Philip J., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, p. 3364.
- [10] Princen H. M., *J. Coll. Int. Sci.*, **1979**, 75, p. 55.
- [11] Princen J., *J. Coll. Int. Sci.*, **1983**, 91, p. 160.
- [12] Bibette J., Morse D. C., Witten T. A., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 2439.
- [13] Princen H. M., Kiss A. D., *J. Coll. Int. Sci.*, **1986**, 112, p. 427.
- [14] Mason T. G., Bibette J., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, p. 2051.
- [15] Bibette J., Mason T. G., Gang H., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 981.
- [16] Poulin P., Bibette J., soumis à *Science*, 1996.