

50376
1997
429

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Teresa NOVAIS DE OLIVEIRA

*Ensimage de fil à coudre :
étude physico-chimique d'émulsions
industrielles en relation avec
l'application*

Soutenue le 16 Décembre 1997 devant le Jury composé de :

M. J. KNOTT
M. P. VIALLIER RAYNARD
M. C. CAZE
M. R. DELOBEL
M. P. DANIEL
M. R. TAVERNIER
M^{me} E. LESTOQUOY

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examinateur
Examinateur
Invité
Invité

SCD LILLE 1



D 030 196913 9

Remerciements

Comment ne pas ressentir un soulagement au bout de trois années de recherches : le rapport est clos. Derniers préparatifs, dernières corrections et quelques minutes de réflexion sur ce parcours qui fut le mien et également le vôtre, vous qui d'une manière ou d'une autre m'avez apporté un jour écoute et soutien, le temps de quelques heures sinon même de quelques minutes de conversation lors d'une rencontre impromptue dans les jardins de l'école, sur le banc de ce jardin où je vous exposais mes doutes, mes interrogations quant au devenir des orientations expérimentales que j'avais pu choisir. Ces instants aussi naturels, spontanés voire anodins qu'ils puissent vous paraître ont souvent pris pour moi les dimensions d'un encouragement tacite à persévérer. Aussi détachés d'un contexte formellement scientifique qu'aient été nos échanges, j'y ai puisé les ressources d'une plus mûre réflexion.

Entre laboratoire et industrie, ainsi fut également jalonnée mon étude. J'ai attendu avec hâte ce moment où je pourrais adresser par écrit mes plus sincères remerciements à tous ces membres du personnel "ouvrier"—et j'emploie ce terme avec tout le respect que je leur dois—qui, là aussi, avec beaucoup de spontanéité, m'ont décrit leur travail et ont collaboré au bon déroulement de mes essais industriels. Je garde en moi cette façon simple mais ô combien enthousiaste que vous avez de parler de ce que vous faites, de ce que vous jugez bon de faire, de la part que vous apportez naturellement à la qualité des produits que nous fabriquons. Bien que votre tâche ne soit pas simple à accomplir, vous avez une façon charmante de décrire votre métier et de transmettre votre savoir-faire. Cette entreprise, où je vous ai côtoyés, D. M. C. Dollfus Mieg & Cie, je ne saurais assez la remercier d'avoir accepté ces trois années de collaboration et de contrat CIFRE. J'espère que M. Cellier, Mme Lestoquoy, M. Dumortier, M Tavernier et M. Danel entre autres, garderont un bon souvenir de cette compatibilité parfois difficile mais existante entre les visions plus fondamentales du chercheur et les besoins immédiats de l'industrie.

Je tiens également à remercier le laboratoire GE. M. TEX. de m'avoir si bien intégrée dans son équipe ainsi que mon directeur de thèse, M. Cazé, pour la confiance qu'il m'a déléguée.

Je remercie enfin M. Knott et M. Viallier Raynard de me faire l'honneur de juger ce travail.

Il se peut que j'aie manqué de mots pour manifester de vive voix à la plupart d'entre vous ma reconnaissance, que ce travail soit à l'image de vos encouragements.

SOMMAIRE

Introduction.....	4
Chapitre 1	
I. Position du problème : objectifs et cahier des charges	7
I.1. Objectif fixé.....	8
I.2. Axes de recherche	9
Chapitre 2	
II. Emulsions	10
II.1. Structure d'une émulsion.....	12
II.1.1. Tensioactifs	12
II.1.1.1. Nature des tensioactifs	13
II.1.1.2. Concentration Critique Micellaire	13
II.1.1.3. Notion de HLB "Hydrophilic Lipophilic Balance".....	14
II.1.2. Rôle et influence des cotensioactifs.....	17
II.2. Formulation	19
II.2.1. Notion de tension superficielle et interfaciale	19
II.2.2. Emulsification	19
II.2.2.1. Influence de la température.....	20
II.2.2.2. Stabilité - Environnement de la particule	21
II.2.3. Forces interparticulaires.....	22
II.2.3.1. Energie potentielle intermoléculaire.....	22
II.2.3.2. Théorie DLVO	23
II.2.3.3. Coalescence.....	24
II.3. Rhéologie des émulsions.....	26
II.3.1. Notion de viscosité.....	26
II.3.2. Liquides non newtoniens	28
II.3.3. Rhéologie des émulsions.....	30
II.4. Diagrammes de phase	36
II.4.1. Description des phases.....	36
II.4.2. Etablissement des diagrammes de phase	37
II.4.3. Concept de Winsor.....	38
II.4.4. Diagrammes de phase : émulsions et stabilité	40
Chapitre 3	
III. Application des émulsions sur un solide	43
III.1. Lubrification par les émulsions.....	44
III.1.1. Lubrification élastohydrodynamique.....	44
III.1.1.1. "Starvation" théorie.....	45
III.1.1.2. Les trois régimes dynamiques.....	46
III.1.1.3. Lubrification du textile par les émulsions	47
III.1.2. Lubrification et coefficient de friction	49
III.1.2.1. Lois de friction.....	50
III.1.2.2. Friction entre surfaces lubrifiées	51

III.2. Mouillage par les émulsions	53
III.2.1. Interface liquide - solide	53
III.2.1.1. Coefficient d'étalement	53
III.2.1.2. Angle de contact	54
III.2.1.3. Hystérésis de mouillage	55
III.2.1.4. Interface liquide1-solide-liquide2 dans le cadre des émulsions	56
III.2.2. Mouillage dynamique	57
III.2.2.1. Théorie de Landau-Levich-Derjaguin	57
III.2.2.2. Rhéologie et dynamique de mouillage	61

Chapitre 4

IV. Données du problème et techniques expérimentales	63
IV.1. Support matériel de l'étude	64
IV.1.1. Le fil à coudre	64
IV.1.2. L'émulsion, sa composition	65
IV.1.3. Le mode de dépose de l'émulsion sur le fil	66
IV.2. Techniques expérimentales	67
IV.2.1. Analyses du comportement rhéologique des produits testés	67
IV.2.2. Diagrammes de phases	70
IV.2.3. Analyses expérimentales de mouillage	71
IV.2.4. Tests sur fil	76

Chapitre 5

V. Diagrammes de phases	84
V.1. Systèmes unaires	84
V.2. Systèmes binaires	85
V.2.1. TA/paraffine - TA+Ac/paraffine	85
V.2.2. TA/silicone - TA+Ac/silicone	87
V.2.3. TA/eau	87
V.2.4. TA+Ac/eau	89
V.3. Diagrammes ternaires	90
V.3.1. Ternaires eau-TA-silicone 1000cst	90
V.3.2. Ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst	93
V.3.3. Ternaires eau-TA-mélange silicones 1000/60000cst	96
V.3.4. Ternaire eau-TA+Ac-silicones 1000/60000cst	97
V.3.5. Ternaires eau-TA-paraffine et eau-TA+Ac-paraffine	99
V.4. Observations microscopiques des ternaires	109
V.5. Quaternaire eau-TA+Ac-paraffine-silicone 1000/60000cst	114

Chapitre 6

VI. Diminution du pourcentage d'eau dans l'émulsion	123
VI.1. Comportement rhéologique des émulsions concentrées	124
VI.1.1. Viscosité et stabilité rhéologique en fonction du % d'eau contenu dans l'émulsion	124
VI.1.2. Effet de la température, de l'agitation et du cisaillement sur le comportement rhéologique des émulsions concentrées	129
VI.2. Comportement de ces émulsions à faible % d'eau sur fil	132
VI.2.1. Etude de l'emport	132

VI.2.2. Analyse des taux d'humidité sur fil	136
VI.2.3. Implication du galet	138
VI.3. Evaluation des pertes entre le galet et la récupération sur bobine.....	141
VI.3.1. Protocole expérimental	141
VI.3.2. Résultats obtenus avec deux émulsions, l'une à 60% d'eau, l'autre à 47% d'eau	146
VI.3.3. Origine des pertes de dépôt entre le galet et le cône de réception	148
VI.4. Emulsion industrielle à 47% d'eau	151
VI.4.1. Sa stabilité rhéologique	151
VI.4.2. Validité de l'émulsion sur matière	152
Chapitre 7	
VII. Etude de mouillabilité à l'interface huile-eau.....	160
VII.1. Variation du HLB du mélange de tensioactifs : influence sur le mouillage d'un film PET par l'huile silicone dans l'eau chargée de tensioactifs.....	160
VII.2. Expériences menées en tensiométrie.....	163
VII.2.1. Influence de la viscosité de l'huile	163
VII.2.2. Introduction des tensioactifs dans l'eau	165
VII.2.3. Introduction des tensioactifs dans l'huile	168
Conclusion générale.....	158
Références bibliographiques.....	160

INTRODUCTION

Ne soyons pas surpris de voir figurer les émulsions dans des applications textiles telles que l'ensimage de fibres : comme dans le domaine des cosmétiques, elles ont séduit par le caractère dispersé d'un agent actif en fines gouttelettes dans un liquide porteur. Nous nous sommes ici plus particulièrement intéressés à une application industrielle d'émulsions, celle qui consiste à enduire le fil à coudre, lui attribuant ainsi pouvoir lubrifiant et résistance thermique.

Nous avons été dès lors confrontés à un ensemble complexe incluant l'émulsion elle-même mais également le process d'application sur le fil. L'étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'entreprise DMC (Dollfus Mieg & Cie) et a été l'illustration d'une succession de répercussions positives du laboratoire sur l'industrie et vice versa. L'ensemble de cette étude s'est articulé sur la base d'un objectif de rentabilité et de qualité : supprimer l'opération de sèche d'un fil à coudre de polyester enduit d'une émulsion à 40 % de produits actifs. Le cahier des charges ne manquera pas d'être clairement exposé autour du support textile utilisé, de l'émulsion et du mécanisme de dépose; ceci fera l'objet d'une toute première partie. Ensuite, ce travail sera guidé dans sa présentation par le développement de notions importantes concernant les émulsions en liaison avec notre sujet d'étude. Depuis les paramètres liés à la formulation-même de ces émulsions, en passant par leur rhéologie complexe, nous considérerons en outre quelques notions sur la lubrification par les émulsions de manière à mieux appréhender l'organisation du dépôt de notre émulsion sur le fil.

Dans un premier temps, pour évaluer les possibilités d'évolution dans sa composition de l'émulsion de base, nous avons décrit des diagrammes de phase intégrant les différents composants de l'émulsion, ceci à deux températures critiques liées à la formulation de l'émulsion. Vis-à-vis de notre projet de recherche, nous avons également vu un intérêt dans une analyse du mouillage à l'interface eau-huile générée par l'émulsion. Cette analyse a été engagée sur des critères tels que HLB (Balance Hydrophile Lipophile), concentration des tensioactifs en faisant intervenir par ailleurs le facteur viscosité des huiles utilisées.

Bien sûr, les essais industriels viendront compléter largement ces études car ce travail s'inscrit de toute évidence dans une démarche de recherche appliquée pour laquelle le dispositif industriel d'application de l'émulsion sur le fil (technique par léchage) a orienté la plupart de nos axes d'investigation. La modification de l'émulsion a induit des changements de comportement rhéologique qui du reste étaient assujettis à des paramètres de dépose (vitesse du rouleau lécheur, emport sur fil). En termes de contrôle qualité, là aussi, nous nous sommes majoritairement référés aux exigences industrielles inhérentes au

taux d'ensimage, au coefficient de friction fil/métal, à la cousabilité et à la résistance thermique du fil sur machine à coudre...

I. Position du problème : objectifs et cahier des charges	7
I.1. Objectif fixé.....	8
I.2. Axes de recherche	9

I. Position du problème : objectifs et cahier des charges

I.1. Objectif fixé

La fabrication du fil à coudre inclut une opération indispensable qui consiste, soit en plein bain pendant la teinture-même du fil, soit après teinture sur fil sec, à déposer sur le fil des agents actifs à caractère lubrifiant et/ou de haute résistance thermique. Majoritairement constitués d'huiles, ces éléments apportent au fil à coudre le glissant et la protection thermique nécessaires à son passage à haute vitesse dans les différents guides du fil sur la machine à coudre. A titre d'indication, la température dans le chas de l'aiguille peut facilement atteindre 400°C, température largement supérieure à la température de fusion du polyester (200°C).

Deux types de produit se sont majoritairement développés. Après les produits 100% matière active, sont entrées en jeu les émulsions généralement huile dans l'eau pour lesquelles l'intérêt accru s'expliquait par le désir d'une meilleure homogénéité du dépôt.

Nous nous sommes intéressés à une émulsion de base à 40% de produit actif appliquée par léchage sur un fil à coudre core yarn constitué à 100% de polyester ou à 50% de polyester et 50% de coton.

Des chercheurs allemands I. Grosse et H.-J. Jacobasch [1] ont répertorié les différentes techniques de dépose d'émulsions sur fibres synthétiques, invoquant ainsi la liaison interdisciplinaire entre le textile et la science des colloïdes. Ils rapportent les fondements physicochimiques intervenant dans le procédé typiquement interfacial de lubrification d'un fil par des mélanges complexes sous de fortes contraintes dynamiques (application du lubrifiant sur le fil défilant à haute vitesse).

L'objectif de notre étude a consisté en la suppression d'une opération de séchage du fil conséquente à l'application de l'émulsion par léchage, sous réserve de satisfaire les critères qualité établis par l'entreprise. En quelques mots, le fil est en premier lieu essoré puis séché à la sortie de la teinture. Après traitement par l'émulsion, il est séché une nouvelle fois dans le séchoir haute fréquence. La nature du fil concerné ainsi que l'émulsion déposée et le mode d'application de celle-ci sur le fil seront détaillés plus tard. D'ores et déjà, toutefois, nous précisons en quelques mots les différents axes de recherche qui ont été suivis.

1.2. Axes de recherche

Nous distinguerons les études relatives à l'émulsion et à sa formulation, de celles mettant en jeu l'émulsion et le fil lors de la dépose et enfin de celles liées à l'évaluation des propriétés finales du fil conformément à son utilisation sur machine à coudre. L'émulsion sera considérée en tant que système ternaire eau-tensioactifs-huiles et des diagrammes de phase seront construits non pas dans l'idée d'une prospection de toutes les combinaisons possibles du système triphasique mais dans le but de discerner les marges possibles de diminution d'eau dans l'émulsion. Le comportement rhéologique de l'émulsion sera analysé en fonction de sa concentration en matières actives, et les modifications générées dans l'émulsion reliées aux résultats de dépose sur le fil. A ce titre, sera précisée également la teneur en eau résiduelle sur fil en fin de procédé de léchage. Une étude de mouillabilité d'un monofilament de polyéthylène téréphtalate à l'interface eau-huile complètera les résultats concrets en matière d'organisation du dépôt par une approche expérimentale purement scientifique. Enfin et à caractère référentiel, s'ajouteront les tests qualité réalisés sur les fils à coudre traités dans cette étude.

II. Emulsions	11
II.1. Structure d'une émulsion	12
II.1.1. Tensioactifs	12
II.1.1.1. Nature des tensioactifs	13
II.1.1.2. Concentration Critique Micellaire	13
II.1.1.3. Notion de HLB "Hydrophilic Lipophilic Balance"	14
II.1.2. Rôle et influence des cotensioactifs	17
II.2. Formulation	19
II.2.1. Notion de tension superficielle et interfaciale	19
II.2.2. Emulsification	19
II.2.2.1. Influence de la température	20
II.2.2.2. Stabilité - Environnement de la particule	21
II.2.3. Forces interparticulaires	22
II.2.3.1. Energie potentielle intermoléculaire	22
II.2.3.2. Théorie DLVO	23
II.2.3.3. Coalescence	24
II.3. Rhéologie des émulsions	26
II.3.1. Notion de viscosité	26
II.3.2. Liquides non newtoniens	28
II.3.3. Rhéologie des émulsions	30
II.4. Diagrammes de phase	36
II.4.1. Description des phases	36
II.4.2. Etablissement des diagrammes de phase	37
II.4.3. Concept de Winsor	38
II.4.4. Diagrammes de phase : émulsions et stabilité	40

II. Emulsions

Nous reporterons ici la définition à laquelle fait référence Jacob Israelachvili [2] dans l'article qu'il a publié suite à la conférence donnée au 1^{er} Congrès Mondial sur les Emulsions en 1993. Cette définition de l'IUPAC, vraisemblablement la moins sujette à controverse, considère une émulsion en tant que dispersion d'un liquide dans un autre, les deux n'étant pas miscibles l'un avec l'autre. Les dispersions de gouttes d'un composé organique (schématiquement l'huile) dans l'eau sont appelées émulsions huile dans l'eau H/E (O/W en anglais pour oil in water), celles de gouttes d'eau dans un liquide organique ont la dénomination eau dans l'huile et sont référencées par le symbole E/H (W/O water in oil en anglais). La phase dispersée est encore appelée phase discontinue; la phase dispersante la phase continue. L'émulsion peut également être multiple du type H/E/H (les gouttes dispersées dans l'huile sont des gouttes contenant de l'huile dispersée dans l'eau) ou du type E/H/E (les gouttes dispersées dans l'eau sont en réalité des gouttes renfermant une dispersion d'eau dans l'huile).

La science des émulsions est incluse dans une science plus globale appelée science des colloïdes qui rassemble par ailleurs les aérosols (dispersion de particules liquides ou solides dans un gaz), les suspensions (dispersion de particules solides dans un liquide), les mousses (dispersion d'un gaz dans un liquide ou un solide), les gels (dispersion de macromolécules dans un solvant).

Nous mentionnerons à titre indicatif l'ouvrage de Jean Poré [3] qui parcourt l'ensemble de toutes les notions ayant trait aux émulsions concernant les agents de surface, les énergies d'interaction, la nature des émulsions et leur rhéologie.

II.1. Structure d'une émulsion

II.1.1. Tensioactifs

Encore appelés agents de surface, émulseurs ou agents émulsifiants, les tensioactifs, de par leur rôle dans la stabilisation de la dispersion, sont la condition sine qua none de l'existence de l'émulsion. Ce sont eux qui, dans les dispersions aqueuses, assurent l'interpénétration entre les phases à l'origine non miscibles. Pour cela, nous le verrons, les tensioactifs tapissent l'interface et provoquent la diminution de l'énergie interfaciale.

II.1.1.1.Nature des tensioactifs

Sa molécule étant composée d'un enchaînement organique hydrophobe lié à un site hydrophile, un tensioactif présente cette particularité appelée amphipathie qui consiste à posséder en même temps deux propriétés antagonistes, l'une hydrophobe, l'autre hydrophile. Un tensioactif porte ainsi également le nom d'amphiphile. La partie hydrophobe est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée (de 6 à 18 atomes de carbone). Celle-ci peut être d'origine naturelle ou obtenue par synthèse. Saturée ou insaturée, elle peut en outre comporter des groupements hydrophobes particuliers, fluorés ou siliconés par exemple. Il existe diverses schématisations des tensioactifs, toutes visant à distinguer une "queue" hydrophobe d'une "tête" hydrophile.

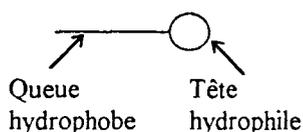


figure 1 Représentation schématique d'un tensioactif.

Les tensioactifs se classent en quatre groupes :

- les anioniques, dont la tête est chargée négativement
- les cationiques, dont la tête est chargée positivement
- les non ioniques, dont la tête n'est pas chargée mais qui peuvent se doter d'une charge légèrement positive selon la composition du milieu en sels ionisés et selon leur nature
- les amphotères, qui se chargent positivement ou négativement selon le pH du milieu.

II.1.1.2.Concentration Critique Micellaire

Le concept de concentration critique micellaire est né il y a plus d'une soixantaine d'années, lorsque l'on s'est aperçu que bon nombre de propriétés physico-chimiques de solutions aqueuses de tensioactifs subissaient l'influence de la concentration des tensioactifs. Aux faibles concentrations inférieures à la dite CMC, les propriétés telles que la conductivité, la tension superficielle ou la turbidité indiquent l'absence d'agrégation des tensioactifs. La détermination expérimentale consiste d'ailleurs à tirer parti de ce phénomène et donc à mesurer l'une ou l'autre des propriétés en fonction de la concentration. Parmi les plus courantes figure la détermination de la tension superficielle.

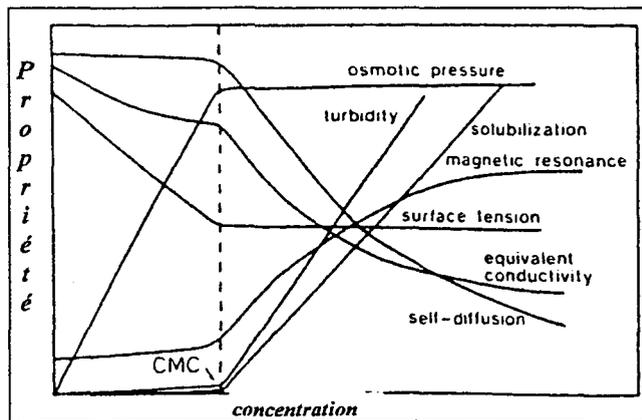


figure 2 Détermination de la CMC par diverses mesures physico-chimiques.

Les micelles sont soit sphériques soit cylindriques et sont schématisées de la façon suivante :

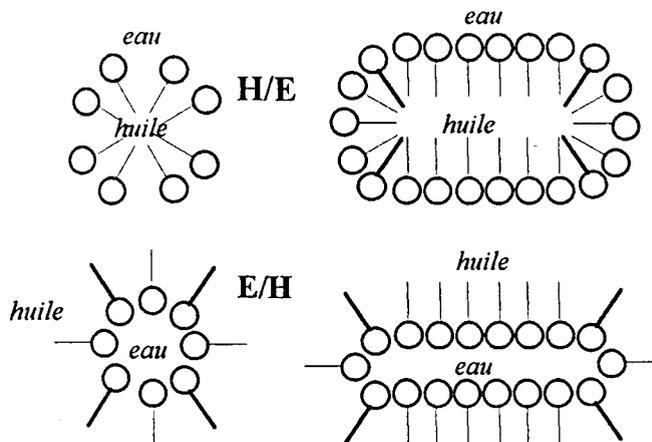


figure 3 Organisations micellaires sphériques et cylindriques dans le cas de figure d'une émulsion huile dans l'eau puis eau dans l'huile.

Les termes "micelle directe" et "micelle inverse" sont parfois rencontrés; ils traduisent en fait respectivement les agrégats de tensioactifs dans l'eau et ceux dans l'huile.

II.1.1.3. Notion de HLB "Hydrophilic Lipophilic Balance"

Le HLB désigne l'équilibre qui réside au sein de la molécule de tensioactif entre sa composante hydrophile et sa composante hydrophobe. Les valeurs de HLB s'échelonnent de 1 à 20 selon l'échelle de Davies. La valeur de 1 est attribuée à l'acide oléique et celle de 20 à l'oléate de potassium. Une frontière à 9 sépare les tensioactifs à tendance hydrophile des tensioactifs à tendance hydrophobe. Les premiers hydrophiles (HLB > 9) sont ainsi repérés pour leur nature d'émulsifiant huile dans l'eau (leur affinité pour l'eau permet d'assurer l'interface entre une goutte d'huile et la phase aqueuse environnante). Les seconds hydrophobes (HLB < 9) sont employés pour leur aptitude à former des émulsions eau dans l'huile (cf. figure 3). Le HLB apparaît donc comme un critère de sélection dans le choix des tensioactifs.

II.1.1.3.1.Détermination du HLB d'un tensioactif

Deux méthodes sont à distinguer, celles calculatoires nécessitant la connaissance de la formule du tensioactif et celles expérimentales basées sur l'utilisation du tensioactif en solution ou dans l'émulsification d'une huile connue.

A partir d'une formule connue de tensioactif, le HLB peut être déterminé à partir d'une méthode empirique développée par Griffin. Pour les tensioactifs non ioniques de la famille des polyoxyéthylènes, le HLB est donné par l'équation

$$\text{HLB} = \frac{\% \text{ mol. du groupement hydrophile}}{5} \quad (1)$$

Pour les mono-esters d'acides gras et du glycérol, la formule est la suivante :

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2)$$

où S représente l'indice de saponification de l'ester et A l'indice d'acide gras lié au glycérol. Pour les composés non ioniques tels que les esters ou les éthers de composés oxyéthylénés, le HLB est donné par le rapport $\frac{E+P}{5}$ où E désigne le pourcentage en poids d'oxyde d'éthylène et P le pourcentage en poids d'alcool polyhydrique.

Il existe également une méthode incrémentielle née des travaux de Davies et Rideal[4] qui consiste à séparer les groupements hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule et à leur attribuer une valeur (cf. tableau 1) entrant dans la formule finale

$$\text{HLB} = \Sigma(\text{valeurs des groupements hydrophiles}) - \Sigma(\text{valeurs des groupements hydrophobes}) + 7 \quad (3)$$

Groupements hydrophiles	Valeur associée	Groupements hydrophobes	Valeur associée	Groupements dérivés	Valeur associée
—SO ₄ —Na ⁺	+38,7	—CH— 	-0,475	—(OCH ₂ CH ₂)—	+0,33
—COO—K ⁺	+21,1	—CH ₂ —	-0,475	—(OCH ₂ CH ₂ CH ₂)—	-0,15
—COO—Na ⁺	+19,1	—CH ₃	-0,475		
—SO ₃ —Na ⁺	+11	=CH—	-0,475		
N(amine tertiaire)	+9,4	—CF ₂ —	-0,870		
Ester (libre)	+2,4	—CF ₃	-0,870		
—COOH	+2,1				
—OH	+1,9				
—O—	+1,3				

tableau 1 Valeurs incrémentielles de HLB de quelques groupements hydrophiles et hydrophobes d'après [4].

II.1.1.3.2. Méthodes expérimentales de détermination

✓ Une première méthode consiste à solubiliser le tensioactif dans l'eau et à repérer en fonction de la qualité de la dispersion la valeur approximative du HLB.

Aspect de la dispersion	Valeurs HLB
Aucune dispersion	1-4
grossière	3-6
laiteuse peu stable	6-8
laiteuse stable	9-10
opalescente	10-13
transparente	>13

tableau 2 Valeur approximative du HLB d'un tensioactif en fonction de sa dispersion dans l'eau.

✓ La deuxième méthode tire parti de la notion de RHLB d'une huile. Ce RHLB désigne en fait le HLB requis par l'huile lors de son émulsification, une émulsion stable répondant au critère $HLB=RHLB$. La démarche consiste à fabriquer une émulsion à partir d'une huile de RHLB connu et d'un mélange de deux tensioactifs, l'un de HLB déterminé et l'autre, celui dont on cherche à connaître le HLB. Le HLB d'un mélange de deux tensioactifs de HLBs respectifs HLB_1 et HLB_2 est donné par la formule

$$HLB_{\text{mélange}} = f_1 \times HLB_1 + f_2 \times HLB_2 \quad (4)$$

où f_1 et f_2 désignent les fractions pondérales en tensioactif 1 et 2 respectivement.

Différentes émulsions sont préparées à partir de mélanges des deux tensioactifs de proportion relative variable. L'émulsion la plus stable nous indique la valeur recherchée de HLB manquante par déduction dans l'équation (4). Inutile de préciser que cette méthode appliquée à l'émulsification d'une huile de RHLB inconnu à partir d'un mélange de deux tensioactifs de HLB connus permet d'accéder à la valeur de RHLB de l'huile en fonction de l'émulsion la plus stable.

II.1.2. Rôle et influence des cotensioactifs

Les émulsions obtenues grâce aux tensioactifs sont instables sur une échelle de temps plus ou moins longue et finissent par se séparer en deux ou trois phases. L'addition d'un cotensioactif approprié facilite leur transformation en un système homogène à l'œil, limpide, souvent isotrope, newtonien et thermodynamiquement stable appelé microémulsion.

Les cotensioactifs sont appréciés dans la formulation pour trois vertus essentielles :

- ✓ Ils complètent l'action des tensioactifs en termes de diminution de la tension interfaciale jusqu'à des valeurs très faibles voire nulles dans certains cas.
- ✓ Ils offrent plus de possibilités quant aux structures en jouant sur la courbure de l'interface.
- ✓ La fluidité du film interfacial est améliorée.

Alcools, acides, amines, ou encore amino-acides, les cotensioactifs sont ainsi composés d'une partie hydrophobe constituée par une chaîne carbonée plus ou moins ramifiée et d'un groupement polaire hydrophile.

D'un point de vue pratique, plus la partie polaire est volumineuse par rapport au groupement hydrophobe, plus l'interface eau-huile a tendance à diriger sa concavité vers la phase aqueuse et à faciliter l'obtention d'une émulsion huile dans l'eau (cf. figure 4).

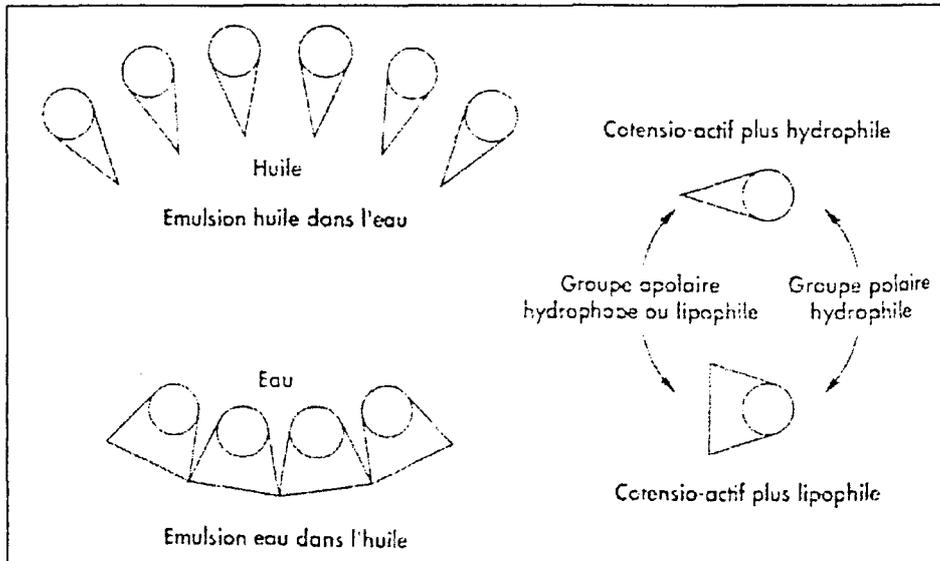


figure 4 Modèles géométriques représentant le cotensioactif plus ou moins hydrophile.

Des études [3] sur le partage du cotensioactif ont montré que 30 à 50% du cotensioactif se situe au niveau de la zone interfaciale. Un record de stabilité serait du reste obtenu sur la base de tensioactifs de longueur de chaîne supérieure à celle de l'huile à émulsifier, et de longueur égale à la somme des longueurs respectives des chaînes de l'huile et de la partie hydrophobe du cotensioactif (cf. figure 5).

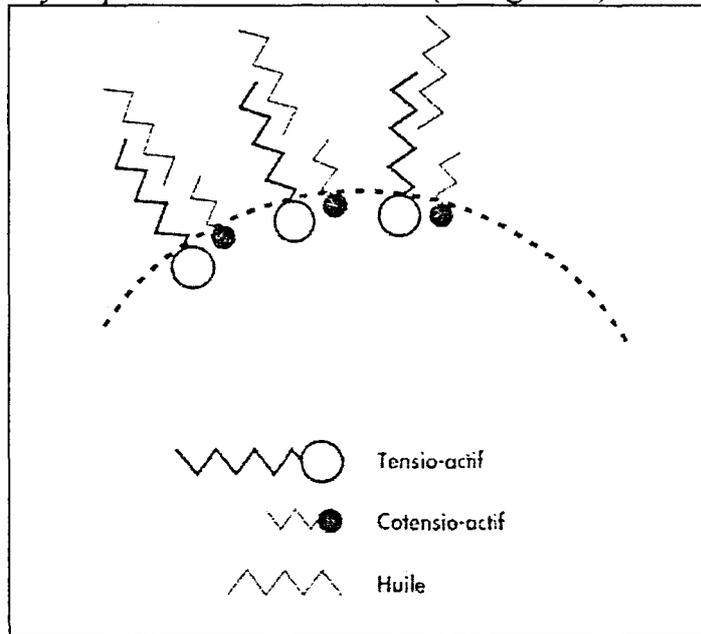


figure 5 Schématisation de la pénétration à l'interface et participation du cotensioactif dans le cas d'une émulsion eau dans l'huile.

II.2. Formulation

II.2.1. Notion de tension superficielle et interfaciale

Pour qu'une interface existe entre un liquide et un gaz ou entre deux phases non miscibles [5], l'énergie libre de la formation d'interface doit être positive ($\Delta G > 0$). Si l'énergie libre de formation de l'interface est nulle ou négative ($\Delta G \leq 0$), la surface aura tendance à s'étendre jusqu'à ce qu'une phase soit complètement dispersée dans l'autre, c'est-à-dire jusqu'à miscibilité totale. Concrètement, une énergie positive signifie qu'une molécule placée à l'interface est soumise à une force qui l'attire vers l'intérieur de la phase dont elle est issue. Le travail W alors nécessaire pour augmenter l'interface d'une unité élémentaire dA s'exprime comme suit :

$$W = \sigma \times dA \quad (5)$$

où σ désigne la tension superficielle ou encore ici interfaciale.

En tapissant l'interface, les tensioactifs contribuent à la diminution de l'énergie interfaciale. Le phénomène essentiel qui entre alors en jeu est l'adsorption des tensioactifs (autrement appelés d'ailleurs agents de surface) générant ainsi des profils de concentration à l'interface liés à l'adsorption relative du tensioactif. L'équation la plus communément appliquée est celle de Gibbs. A température constante, l'isotherme d'adsorption de Gibbs pour un mélange binaire au niveau d'une interface est décrit sous la forme suivante :

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (6)$$

où μ_2 désigne le potentiel chimique du composant 2, $\Gamma_2^{(1)}$ l'adsorption relative du composant 2 par rapport au composant 1 et σ la tension de surface.

En supposant l'état d'équilibre atteint, le potentiel chimique μ_2 peut être considéré uniforme et $d\mu_2$ égal à $RT \ln x_2 \gamma_2$ où x_2 désigne sa fraction molaire et γ_2 son coefficient d'activité. Une adsorption accrue du tensioactif à l'interface (x_2 croissant) augmente le potentiel chimique impliquant ainsi la diminution de la tension interfaciale.

II.2.2. Emulsification

Les différents procédés de base entrant dans l'émulsification incluent :

- ✦ la cassure de la phase interne par apport d'énergie chimique ou mécanique
- ✦ l'augmentation de l'interface suite à la formation des gouttes; les tensioactifs à l'interface jouent un rôle décisif
- ✦ le travail de division des gouttes.

Si l'abaissement de la tension interfaciale est primordial pendant la phase d'émulsification, il est nécessaire que celui-ci s'accompagne d'autres procédés tels que :

- étalement des molécules de tensioactif sur l'interface fraîchement formé (effet Marangoni)

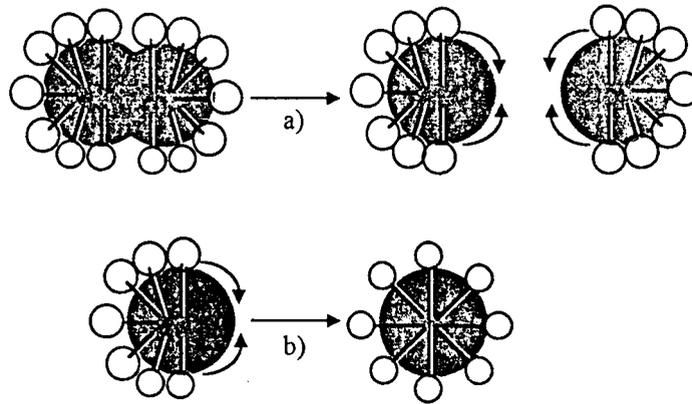


figure 6 Illustration de l'effet Marangoni : a) division d'une goutte - b) étalement des tensioactifs à la surface de chaque goutte.

- confrontation avec les effets d'écoulement et de turbulence nés de la rupture d'une goutte
- assurer la pérennité de la goutte formée.

II.2.2.1. Influence de la température

L'influence de la température quant à elle est loin d'être négligeable. Elle l'est d'autant plus en cas d'utilisation de tensioactifs nonioniques qui présentent la particularité d'avoir une solubilité dépendante de la température. Les tensioactifs nonioniques sont en effet caractérisés par un point de trouble encore appelé température critique de dissolution (TCD) en dessous duquel le tensioactif est soluble dans l'eau et au dessus duquel il devient soluble dans l'huile.

M. Shinoda et ses collaborateurs ([6]–[7]–[8]) se sont particulièrement employés à définir la Température d'Inversion de Phase (TIP ou "PIT" en anglais). Celle-ci correspond à la température à laquelle les propriétés hydrophile-lipophile s'équilibrent pour un système donné huile-eau. Les émulsions stabilisées avec un tensioactif nonionique ont tendance à former des mélanges du type E/H (eau dans l'huile) à haute température et des mélanges du type H/E à plus faible température. Il s'ensuit une liaison entre la Température d'Inversion de Phase et la notion de HLB. Leurs recherches les ont amenés à faire le constat que la sélection d'un tensioactif d'après la TIP est sans doute plus fiable que celle par le HLB, car si la stabilité d'une émulsion est très sensible aux abords de la TIP, il faut souvent se contenter d'une gamme de HLB établie en fonction de la stabilité à la coalescence.

La TIP apparaît également comme un critère de stabilité en matière de formulation. Les mêmes auteurs [9] ont obtenu des systèmes émulsionnés relativement stables lorsque les TIP des émulsions O/W sont entre 20 et 65°C plus élevées que la température de stockage. En outre, un procédé d'émulsification "*émulsification par la méthode de température d'inversion de phase*" a été mis au point garantissant l'obtention d'une émulsion fine et stable par refroidissement rapide d'une émulsion préparée au voisinage de

la TIP à partir du mélange de tous ses ingrédients huile, eau et tensioactifs (2 à 4°C en dessous de la TIP). Cette méthode se distingue d'une méthodologie plus usuelle qui consiste en une émulsification par la méthode d'inversion : l'émulsifiant est dissous dans la phase huileuse. L'émulsion est formée par addition d'eau dans ce mélange initial. L'émulsion obtenue est d'abord du type E/H ; le passage à une émulsion H/E se fait par addition supplémentaire d'eau.

En matière de choix de tensioactifs, d'autres études [10] ont montré que, dans le cadre de tensioactifs non ioniques, la température d'inversion de phase et la stabilité de l'émulsion dépendent surtout de la distribution des groupements d'oxyde d'éthylène ou des chaînes alkyles plus que de la valeur moyenne de ces derniers. Plus les distributions sont larges, plus les émulsions sont stables.

II.2.2.2. Stabilité - Environnement de la particule

Nous commencerons par donner ici quelques définitions propres à des cas de figure d'instabilité. La déstabilisation d'une émulsion est dans un premier temps engendrée par la floculation : cette étape consiste en la formation d'agrégats appelés floccs, dans lesquels les particules conservent leur individualité. Ces agrégats peuvent évoluer en densité et passer ainsi au stade de la coagulation. La séparation de ces agrégats prendra les traits d'une sédimentation (si l'agrégat est plus dense que le milieu) ou d'un crémage (si à l'inverse l'agrégat est moins dense que le milieu).

Nous pourrions aisément concevoir que la stabilité d'une émulsion dépend essentiellement de l'état de rapprochement des particules dispersées. En effet, plus la distance qui les sépare augmente, plus leur énergie libre est élevée. A l'origine de l'éloignement interparticulaire se trouvent plusieurs forces à tendance répulsive dont voici brièvement le détail :

• *Forces électrostatiques*

Les surfaces des particules colloïdales se chargent électriquement selon divers mécanismes.

- ✗ l'ionisation de groupes de surface qui génèrent selon leur caractère acide ou basique des charges positives ou négatives.
- ✗ la substitution isomorphe par un ion de valence plus faible générant une surface négative.
- ✗ des surfaces cristallines chargées nées de la rupture d'un cristal
- ✗ l'adsorption spécifique d'ions, plus précisément de tensioactifs cationiques ou anioniques.

Charge des particules dispersées

Les particules chargées électriquement présentent à leur surface une "double couche" et génèrent ainsi des potentiels électriques. Cette double couche est constituée d'une première couche dite fixe composant la charge électrique propre à la particule et d'une deuxième couche appelée couche diffuse provenant quant à elle de la présence d'ions de charge opposée (contre-ions) dans la solution.

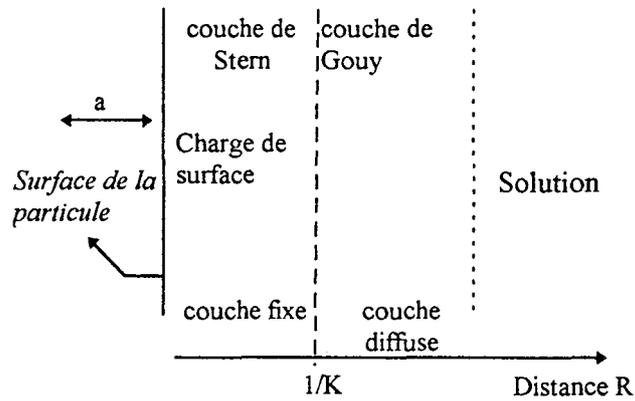


figure 7 Double couche d'une particule dispersée.

La différence de potentiel entre la particule et la partie diffuse s'appelle le potentiel Zeta noté ζ . Le rayon de la couche diffuse ($1/K$) porte le nom de longueur de Debye Huckel. Le potentiel Zeta est souvent le paramètre utilisé pour caractériser la double couche.

• Répulsion stérique

Les polymères sont utilisés depuis longtemps dans l'objectif de générer une stabilisation stérique. Les couches adsorbées influencent les forces d'attraction de Van der Waals et peuvent favoriser la répulsion entre particules.

II.2.3. Forces interparticulaires

II.2.3.1. Energie potentielle intermoléculaire

Les forces interparticulaires se traduisent couramment par l'expression d'une "énergie potentielle particulaire". Typiquement, en fonction de la distance entre molécules, l'énergie potentielle fait apparaître deux zones, l'une due à la répulsion et l'autre aux forces d'attraction.

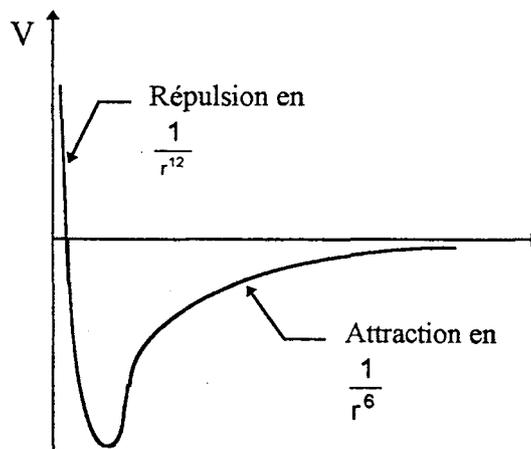


figure 8 Energie potentielle intermoléculaire.

Lorsque deux particules se rencontrent, les doubles couches électriques interagissent. Il peut apparaître alors un potentiel de répulsion, garantissant au système une certaine stabilité. Le potentiel peut alors prendre la forme de la figure 9 :

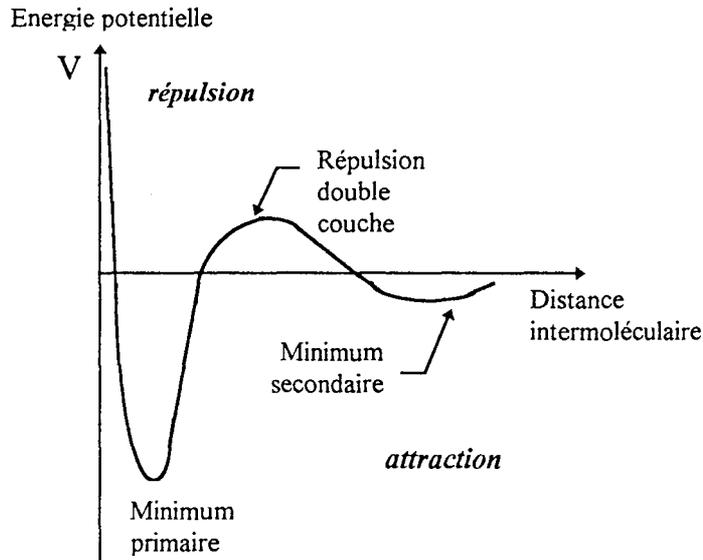


figure 9 Energie potentielle lors d'une stabilisation électrique.

Au minimum primaire et donc à de petites séparations s'opère la coagulation. A ce stade, les particules peuvent s'agréger en des amas très résistants.

Dans le cas d'une séparation plus importante, peut exister un minimum secondaire, pour lequel les particules flocculent. Les floccs sont alors de faible résistance mais plus le minimum est profond, plus ils sont résistants et plus la défloculation par cisaillement est difficile.

La répulsion double couche correspond à une valeur maximale et positive de l'énergie potentielle. Cette dernière constitue une barrière à la floculation et par voie de conséquence un gage de stabilité.

II.2.3.2. Théorie DLVO

La théorie de stabilité des colloïdes lyophobes développée par Derjaguin et Landau (1941) puis par Verwey et Overbeek (1948), la théorie DLVO, reste une référence [11] dans le traitement de la stabilité. Développée à l'origine dans le cadre de la stabilité de sols (dispersion de solides inorganiques) possédant intrinsèquement des charges électrostatiques, elle fut ensuite moyennant quelques modifications appliquées aux suspensions d'argile ainsi qu'aux émulsions.

La théorie prédit les conditions énergétiques requises par le système pour générer une stabilité contre la floculation et la coagulation des particules. La théorie DLVO prend en compte les interactions de deux types qui déterminent la proximité de contact de deux particules soumises au mouvement Brownien :

- London - Van der Waals

- répulsion électrostatique entre doubles couches électriques
- Peut s'additionner à ces deux forces une troisième d'origine stérique impliquant l'énergie libre du mélange des couches adsorbées.

La théorie consiste dans l'explication de la stabilité colloïdale par l'expression de l'énergie libre d'interaction en fonction de la distance de séparation des particules. Dans sa forme originelle, la théorie DLVO n'englobe que deux types de contribution à l'énergie libre : le potentiel dit attractif généré par les forces de Van der Waals et le potentiel répulsif provenant du chevauchement des doubles couches. Le potentiel d'interaction global noté $\Delta G(\text{int})$ par unité de surface et en faisant l'hypothèse de deux surfaces planes parallèles est alors équivalent à :

$$\Delta G(\text{int}) = \Delta G(\text{électrostatique}) + \Delta G(\text{VanderWaals}) \quad (7)$$

$$\Delta G(\text{int}) = \left(64c^0 kT / K \right) \exp(-KH) - A_H / (12\pi H^2)$$

où c^0 désigne la concentration en masse de l'électrolyte

k la constante de Boltzmann

$1/K$ l'épaisseur de la double couche

H la distance de séparation entre les deux surfaces chargées

A_H la constante dite de Hamaker et s'exprime par le produit $(4\epsilon_{\text{min}} \epsilon_0^6) \pi^2 q^2$, les trois premiers termes dans la parenthèse reprenant la constante A que l'on retrouve dans l'expression du potentiel des forces de Van der Waals ($-A/d^6$) et q désignant le nombre de molécules par unité de volume de particules.

La concentration critique de coagulation est donnée par $\Delta G(\text{int})=0$ et $d\Delta G(\text{int})/dH=0$ (point d'inflexion figure 9) et s'avère inversement proportionnelle au produit $(A_H^2 \times z^6)$. De cette équation découlent ainsi deux remarques :

→ plus la concentration en électrolyte augmente, plus la concentration critique de coagulation est faible.

→ plus la constante de Hamaker est élevée, plus la dispersion coagule vite.

II.2.3.3. Coalescence

En termes d'instabilité, la coalescence se distingue de la floculation précédemment abordée par la diminution de l'énergie libre du système cette fois due à une réduction de l'aire interfaciale, la tension interfaciale demeurant quant à elle inchangée.

La coalescence fait se succéder les différentes étapes suivantes : après le rapprochement des gouttes, la couche de liquide dispersant qui les sépare s'amincit jusqu'à éclatement après lequel les deux gouttes sont rendues capables de se réunir pour former une goutte plus large de plus faible surface. A titre indicatif, la coalescence de deux gouttes de taille identique conduit à une réduction de surface de près de 41%. Schématiquement nous avons la représentation suivante.

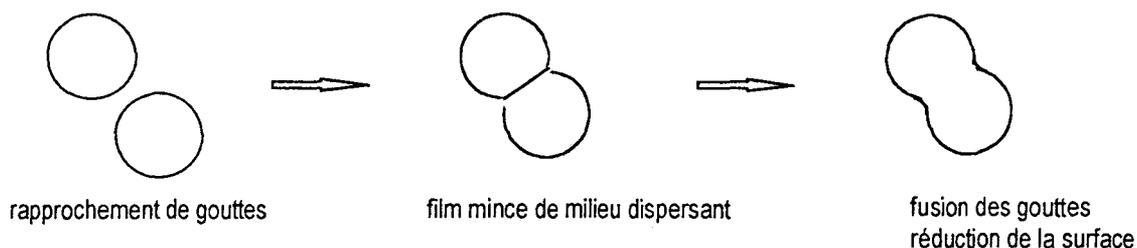


figure 10 *Coalescence de deux gouttes d'émulsion.*

La coalescence souligne ainsi l'importance des propriétés du film entre gouttes. Le liquide doit en effet pouvoir s'écouler en dehors de l'espace interparticulaire. Si le milieu est de haute viscosité, le liquide peut venir à être emprisonné entre les deux gouttes et son élimination devenir très lente.

En termes de formulation, nombreuses mises au point d'émulsions ont porté sur le choix des tensioactifs, de leur proportion relative dans le cas de mélanges, de leur concentration, ceci à partir du critère de la meilleure stabilité à la floculation et à la coalescence.

M. Pilpel et ses collaborateurs [12] se sont intéressés à des émulsions huile dans l'eau comprenant entre 60 et 80% d'huile. Deux types d'investigation ont été menés. L'un a consisté en la variation des concentrations de tensioactifs et de leur proportion relative. Par ailleurs, des émulsions plus ou moins concentrées en huile ont été préparées. La résistance à la floculation a été mesurée par le biais de la densité de l'échantillon à 5 cm de profondeur. Pour ce qui est de la coalescence, les stabilités sont évaluées en termes de changements dans la distribution de la taille des gouttes. Les potentiels Zeta sont également mesurés. Tous les systèmes stables montrent une biréfringence lorsqu'ils sont observés sous lumière polarisée, indiquant la présence d'une phase liquide cristalline. Les systèmes à concentration de tensioactif inférieure ou égale à 1% sont instables : les forces d'attraction de Van der Waals prédominent sur les forces de répulsion électrostatique et stérique. Au delà de 3% de tensioactif, certains systèmes deviennent stables, aucun changement n'étant détecté dans le potentiel Zeta imputant le terme $\Delta G_{\text{électrostatique}}$, la contribution à la stabilité provient vraisemblablement d'un terme supplémentaire par rapport à la théorie DLVO, le terme $\Delta G_{\text{stérique}}$.

M. Magdassi [13] a, quant à lui, cherché à évaluer l'effet de l'introduction de polyéthylèneglycol (PEG) dans l'eau lors de la préparation d'émulsions huile dans l'eau stabilisées par des tensioactifs nonioniques. Là encore, le paramètre taille des gouttes est de rigueur. Le constat est que l'augmentation de la masse moléculaire du PEG provoque la diminution significative de la taille des gouttes ainsi qu'à un rétrécissement de la distribution de cette dernière.

L'effet de l'ajout du PEG a été analysé par ailleurs sur des microémulsions eau dans l'huile par une technique mettant en œuvre la diffusion de la lumière.[14]. Les microémulsions sont à la base des systèmes quaternaires composés d'eau, d'huile, d'un

tensioactif cationique, d'un cotensioactif. L'augmentation dans la concentration en polymère ou dans la masse moléculaire des polymères accroît les tailles de goutte mais rend la répulsion entre gouttes plus effective. Il est envisagé que des interactions entre des groupements cationiques et les liaisons ether du PEG favorisent la rigidité des interfaces et par conséquent la stabilité des microémulsions.

M. Djakovic[15] et ses collaborateurs se sont intéressés à la phase d'homogénéisation et aux changements de taille des gouttes pendant cette période. Ils tirent les conclusions suivantes : une augmentation de la concentration en tensioactif change la taille des gouttes beaucoup plus rapidement que la prolongation de la durée d'homogénéisation. L'homogénéisation est réalisée dans les premières 10-15 minutes, la poursuite de l'homogénéisation ayant un effet négligeable.

Enfin, et concernant une autre cause potentielle de coalescence d'émulsions huile dans l'eau, Ms. Boode et Walstra [16] ont fait l'hypothèse qu'une coalescence partielle peut être induite par des cristaux situés à la surface du globule huileux, ceci à une certaine température propice au phénomène. La coalescence complète peut être évitée si le réseau solide ainsi formé résiste suffisamment aux forces capillaires impliquées dans les globules partiellement coalescés.

II.3. Rhéologie des émulsions

II.3.1. Notion de viscosité

La rhéologie concerne l'écoulement et/ou la déformation de matière sous l'effet de forces mécaniques extérieures appliquées. Le mouvement de cisaillement peut s'assimiler à la déformation du matériau résultant du glissement relatif les unes par rapport aux autres de couches imaginaires minces. Il s'ensuit des forces de frottement appelées *forces de cisaillement*. Les contraintes et mouvements de cisaillement sont engendrés et mesurés à l'aide d'appareils de mesure appelés rhéomètres.

Considérons à présent une matière interposée entre deux plans parallèles, l'un d'eux étant en mouvement et l'autre fixe. Les particules sont alors animées de différentes vitesses qui dépendent également de la vitesse imprimée à la surface mobile, et ont parcouru au bout d'un temps t une distance u fonction de la position x par rapport à la surface immobile.

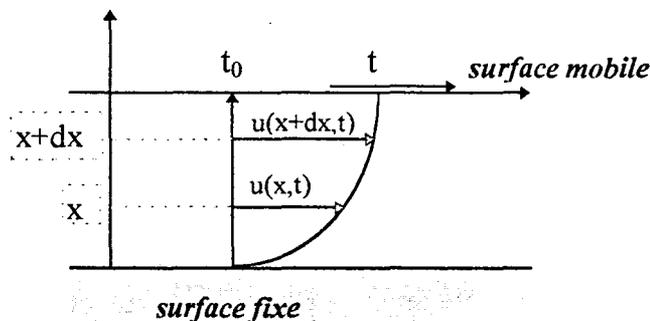


figure 11 Déformation de cisaillement.

La déformation de cisaillement est définie par le rapport suivant :

$$\varepsilon = \frac{du(x,t)}{dx} \quad (8)$$

La dérivée de ε par rapport au temps donne la vitesse de cisaillement. La rhéologie est définie par la relation entre la déformation de cisaillement ε et la contrainte de cisaillement τ , relation qui dépend de la nature de la matière. La viscosité est par définition la propriété d'un matériau à résister à un mouvement interne. Elle apparaît dès qu'il y a frottement d'une lamelle du composé sur sa voisine, celle de plus faible vitesse V freinant celle de plus grande vitesse $V+\Delta V$, les deux étant distantes de Δz . La viscosité dynamique est alors donnée par la loi de Newton :

$$\frac{F}{S} = \mu \frac{\Delta V}{\Delta z} \quad (9)$$

où $\frac{F}{S}$ désigne la tension de cisaillement, $\frac{\Delta V}{\Delta z}$ le gradient de cisaillement et μ le coefficient de viscosité absolue.

Unités

L'ancienne unité dans le système CGS était la poise. Dans le nouveau système de mesure MKSA, l'unité est le Pascal.seconde (Pa.s) mais la notation en cP (centipoises) reste courante.

$$1 \text{ Pa.s} = 1 \text{ Poiseuille} = 10 \text{ Poises}$$

$$1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$$

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité absolue sur la densité. Notée ν , elle est exprimée en m^2/s ou en stockes sachant que $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4$ stockes.

On distingue les corps newtoniens des non newtoniens. La viscosité des premiers ne dépend pas de la contrainte de cisaillement. Leur viscosité dynamique μ est alors appelée viscosité absolue et se note η .

D'autres formes d'expression de la viscosité sont employées dans le cas de solutions. On

rencontre ainsi également la viscosité relative μ_r définie par le rapport suivant $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_s}$ où

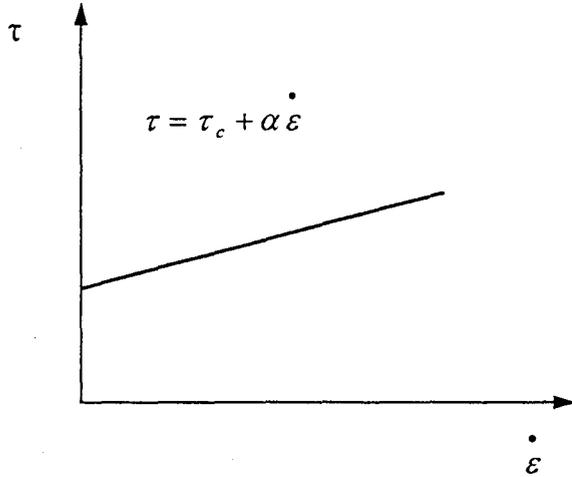
μ_s représente la viscosité du solvant. Reste enfin la viscosité spécifique égale à $\frac{\mu - \mu_s}{\mu_s}$.

II.3.2. Liquides non newtoniens

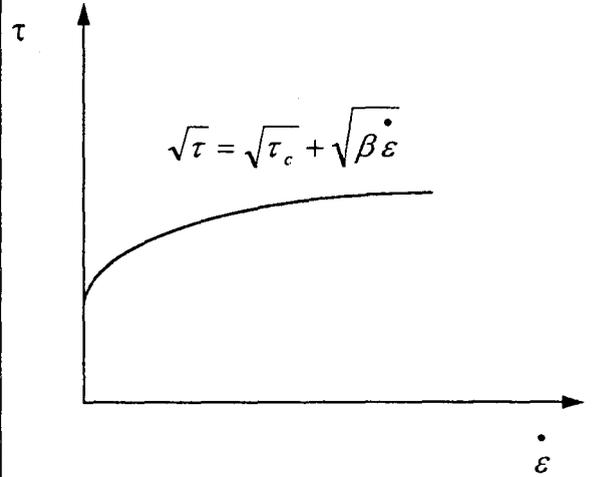
Le rhéogramme traduit sous forme d'une courbe l'expression de la contrainte τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$. Le rhéogramme d'un liquide newtonien est ainsi caractérisé par une droite passant par l'origine de pente égale à la viscosité. Pour les liquides non newtoniens, en revanche, le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement varie avec la contrainte, la vitesse de cisaillement ainsi qu'avec le temps. Il s'agit alors de définir une viscosité apparente pour une contrainte et une vitesse de déformation données. Un liquide non newtonien est ainsi caractérisé par l'ensemble de son rhéogramme. Parmi les liquides non newtoniens, on repère quatre catégories de liquide différentes.

liquides de Bingham

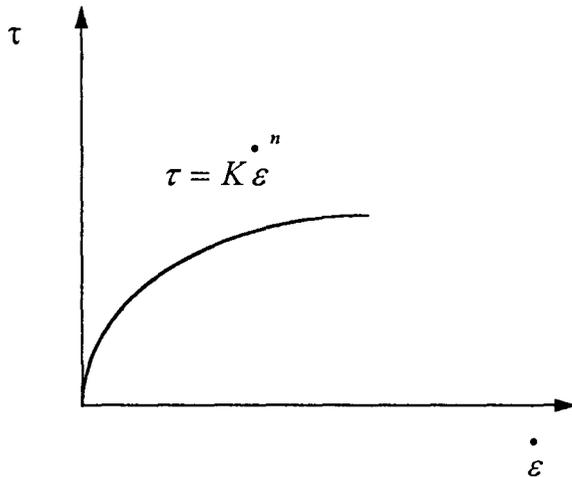
Le rhéogramme est une droite ne passant pas par l'origine et dont l'ordonnée à l'origine est appelée seuil d'écoulement et la pente viscosité plastique. Le liquide de Bingham est un liquide newtonien à partir d'un seuil d'écoulement.

**liquides de Casson**

Egalement caractérisés par un seuil d'écoulement, ils sont néanmoins non newtoniens au delà de celui-ci.

**corps fluidifiants**

N'ayant pas de seuil d'écoulement, leur viscosité apparente dépend néanmoins de la contrainte de cisaillement et de la vitesse de déformation : celle-ci diminue avec le cisaillement.

**corps épaississants**

La viscosité de ces liquides augmente avec la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation. De viscosité faible au repos, ils peuvent se solidifier par agitation.

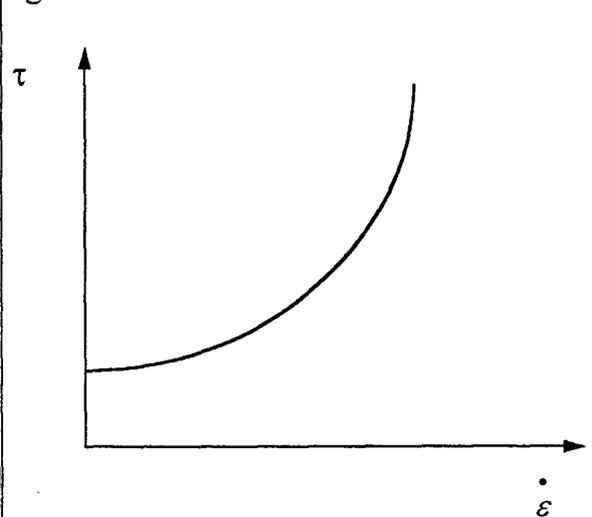


tableau 3 Modèles de comportements rhéologiques.

Reste à mentionner enfin le cas de la thixotropie. Elle caractérise les corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître avec le temps d'application d'une contrainte constante et à reprendre sa valeur originelle après un repos conséquent. A l'inverse, on parle de thixotropie négative pour les corps dont la viscosité augmente avec la durée d'agitation. Le comportement thixotrope est souvent expliqué par la rupture ou la cassure des liaisons entre molécules (viscosités faibles) qui se rétablissent après repos (viscosités plus élevées).

II.3.3. Rhéologie des émulsions

Dans le cadre des émulsions, la dispersion des particules ainsi que les interactions entre elles, sous forme de forces attractives ou répulsives, expliquent leur caractère non newtonien. La théorie d'Einstein (1906) relie la viscosité relative d'une dispersion de particules sphériques faiblement concentrée à la fraction volumique du milieu dispersé dans une équation simple qui suit :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2,5\phi \quad (10)$$

où η/η_s désigne la viscosité relative, η_s étant la viscosité du milieu dispersant et ϕ la fraction volumique de la phase dispersée. Cette équation est valable pour les émulsions infiniment diluées dans lesquelles les interactions particule-milieu sont simples. Lorsque la concentration augmente, les effets de paires de particules en forte proximité sont à considérer et des termes en ϕ^2 et en ϕ^3 sont à ajouter à l'équation d'Einstein. Les limites du modèle sont d'une part la non influence de la taille des particules et d'autre part l'hypothèse de leur rigidité.

Taylor a pour sa part considéré des particules sphériques à l'état liquide. Selon lui, la viscosité des sphères dispersées leur permet de subir une circulation interne et de transmettre ainsi des contraintes lors de l'écoulement de l'émulsion. La diminution de l'énergie totale dissipée se traduit par une viscosité plus faible que celle d'Einstein, ceci à une vitesse d'écoulement suffisamment faible pour ne pas déformer les particules sphériques. La viscosité résultante de l'émulsion s'exprime ainsi en fonction toujours de η_s et ϕ :

$$\eta = \eta_s \left[1 + 2,5\phi \times \frac{(\eta_i + 0,4\eta_s)}{(\eta_i + \eta_s)} \right] \quad (11)$$

où η_i désigne la viscosité du liquide dans les sphères dispersées.

Oldroyd modifie la loi de Taylor en en tenant compte de la présence d'une "couche d'adsorption" à la surface des sphères. Lorsque celle-ci a un comportement purement élastique ou viscoélastique, la circulation du liquide à l'intérieur des sphères n'a pas lieu et la formule d'Einstein reste valable. Si, en revanche, la couche se comporte comme un liquide visqueux, la transmission à l'interface est modifiée et la taille des sphères joue un rôle. La relation d'Einstein est ainsi valable pour des tailles de sphère infiniment petites tandis que celle de Taylor convient au cas de figure où les sphères sont infiniment grandes.

Par ailleurs, la présence d'une couche d'adsorption peut augmenter le volume total de la phase dispersée. En effet, la couche s'étend jusqu'à une certaine distance de la phase dispersée, entraînant ainsi une augmentation du diamètre effectif du globule dispersé. En outre, du fait de l'interaction entre les groupements fonctionnels de l'émulsifiant et les molécules du liquide constituant la phase continue, une partie de la phase dispersante peut être immobilisée par rapport au globule dispersé. Ce phénomène dit de solvatation provoque alors une augmentation de la viscosité.

La théorie de Von Smoluchowski fait quant à elle intervenir l'effet électrovisqueux se manifestant lorsque la couche d'adsorption enrobant la particule dispersée est constituée d'un émulsifiant ionisé. La surface de la particule porte alors une charge électrique et l'épaisseur de l'atmosphère ionique appelée "couche double diffuse" peut atteindre des valeurs allant jusqu'à dépasser le propre diamètre de la particule dispersée. Ainsi, lorsqu'une contrainte est exercée, le mouvement des particules dans le champ hydrodynamique entraîne une distorsion de l'atmosphère ionique. La dissipation d'énergie nécessaire pour le rétablissement de la configuration originelle de la couche double diffuse se traduit par une augmentation de la viscosité de l'émulsion. L'effet électrovisqueux est d'autant plus important que l'épaisseur de la couche double diffuse est grande par rapport au diamètre du globule. De ces considérations ressort l'expression de la viscosité suivante :

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = 2,5\phi \times \beta \times (1 + f) \times \left[1 - 0,6\eta_s \times \frac{\alpha}{\eta_i + \eta_o} \right] \quad (12)$$

où α est un facteur proportionnel à l'importance de la circulation du liquide à l'intérieur des sphères non déformées, β un facteur proportionnel à l'immobilisation d'une couche liquide très mince autour des particules dispersées et f un facteur proportionnel à l'effet électrovisqueux. Ce modèle cependant élimine toute trace d'interactions entre particules dispersées.

D'autres modèles tels que ceux de Sisko et Carreau ont été développés intégrant la notion de cisaillement et utilisés pour l'analyse du comportement visqueux d'émulsions huile dans l'eau. Le modèle de Sisko s'exprime de la façon suivante :

$$\eta = \eta_\infty + K\gamma^{n-1} \quad (13)$$

où η_∞ désigne la viscosité à une valeur de cisaillement limite élevée, K une constante et n un indice en exposant du taux de cisaillement γ . Le modèle de Carreau, quant à lui, fait intervenir en plus de η_∞ une viscosité limite à taux de cisaillement nul η_0 et une valeur critique de taux de cisaillement γ_c (s étant un paramètre en exposant à déterminer).

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c} \right)^2 \right)^s} \quad (14)$$

M. Gallegos [17] avait exposé lors du Congrès Mondial de l'émulsion de 1993 ses travaux reliant l'analyse rhéologique d'émulsions en fonction de la concentration en huile et en tensioactif et de la température de stockage à ces modèles.

D'autres études ont eu pour objectif la corrélation des propriétés rhéologiques d'émulsions avec la concentration de ces dernières ainsi que leur structure. Ms. Princen et Kiss [18] se sont ainsi attachés à mesurer contrainte et viscosité de cisaillement d'émulsions hautement concentrées huile dans l'eau ($\phi > 0,74$) à des cisaillements n'excédant pas 40s^{-1} . De nombreuses précautions sont prises pour définir la qualité des émulsions testées : stabilité à la coalescence (aussi bien au repos qu'à de forts taux de cisaillement, stabilité au *mûrissement d'Ostwald* (transfert de petites gouttes vers de plus larges, à différencier de la coalescence qui, elle, représente le regroupement de plusieurs gouttes pour n'en former qu'une seule) plus facilement obtenu avec des huiles de très faible solubilité dans l'eau, absence de coagulation dans le système, taille des gouttes en dispersion suffisamment faible pour éviter des variations de fraction volumique sur la hauteur de l'échantillon, épaisseur de film négligeable devant la taille de la goutte, caractérisation de l'émulsion en termes de fraction volumique, tension interfaciale, diamètre moyen de la goutte et distribution de taille. La viscosité suit assez précisément une loi [cf. équation (15)] faisant intervenir la contrainte de cisaillement τ_0 , le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, la fraction volumique ϕ de la phase dispersée, la tension interfaciale σ , R_{32} le rayon moyen des gouttes, μ la viscosité de la phase continue et Ca le nombre capillaire.

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} + 32(\phi - 0,73)\mu Ca^{-1/2} \quad (15)$$

$$\tau_0 = \sigma \phi^{1/3} \Upsilon(\phi) / R_{32}$$

Plus récemment mais dans le même esprit, Ms. Ashok et Mukesh [19] se sont intéressés à des émulsions concentrées eau dans huile, les fractions volumiques de la phase dispersée variant de 0,74 à 0,92 et à la mesure de leur viscosité aux faibles taux de cisaillement. Les viscosités ont été mesurées à 80°C ; elles augmentent excessivement lorsque la phase interne augmente en volume et varient inversement avec le rayon moyen de la goutte. L'effet de la taille des gouttes accroît son importance pour des valeurs de fraction volumique élevée.

Ces deux recherches ont intégré la notion de taux de cisaillement corrigés des effets de glissement liés aux effets de paroi. Cette dernière a également été une donnée intégrante des travaux de Ouchène et Quemada ([20]–[21]) sur la rhéologie des émulsions concentrées d'huile de silicone dans l'eau. Pour plusieurs couples (concentration, viscosité de l'huile), les rhéogrammes obtenus sur viscosimètre capillaire et de Couette ont été modélisés par un modèle structural dont les paramètres sont fonction de ces deux variables. Il a été constaté que les vitesses de glissement diminuent avec l'augmentation de

la concentration et la viscosité de l'huile. Le modèle structural semble en bon accord avec les rhéogrammes expérimentaux obtenus. Il s'exprime sous la forme de l'équation (16)

$$\eta = \left[\eta_{\infty}^{-1/2} + \frac{\eta_0^{-1/2} - \eta_{\infty}^{-1/2}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^p} \right]^{-2} \quad (16)$$

où τ_c et p sont des paramètres phénoménologiques déterminés par ajustement du modèle sur les données expérimentales, η_0 et η_{∞} respectivement les contraintes à $\tau=0$ et $\tau=\infty$.

Dans un autre cadre, celui des émulsions de bitume, Ms. Chaverot et Cheneviere [22] ont fait apparaître trois paramètres clés dans la définition de la viscosité des émulsions très concentrées en liant : la viscosité du liant, la teneur en liant et la granulométrie. Le comportement rhéologique a pu être modélisé par la relation

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^p} \quad (17)$$

où τ_c représente la contrainte à laquelle la viscosité est égale à $(\eta_0 + \eta_{\infty})/2$ et p un exposant fonction de la nature de l'émulsion.

Nous dégagerons toutefois ici sommairement quelques grandes lignes sur les paramètres d'influence sur la viscosité résultante des émulsions. Considérons l'interaction entre les particules dispersées. Plus la fraction volumique ϕ augmente, plus l'interaction entre les particules dispersées augmente. Celle-ci augmentant, qu'elle soit du type hydrodynamique (interférence des perturbations de l'écoulement du liquide autour des particules) ou mécanique (interactions dues à la rencontre de particules dispersées ou à l'existence d'agglomérats), la viscosité également devient plus élevée.

Les systèmes hétérogènes, et à fortiori les émulsions, sont en général doués d'une viscosité caractéristique d'une évolution non newtonienne (viscosité décroissante en fonction de la vitesse de déformation). Selon Lawrence et Rothwell, ce comportement des émulsions concentrées ($\phi > 0,5$) contenant plus de 0,5% d'émulsifiant est principalement dû à la déformation des globules dispersés lors de l'écoulement. La densité de la couche d'adsorption à la surface des globules augmente avec la teneur en émulsifiant de la phase aqueuse et influe sur les propriétés interfaciales telles que la tension et la viscosité. Selon Harmsen, Van Schooten et Overbeek, le rapprochement de deux globules dispersés, sous l'influence des forces de cisaillement, peut entraîner une interpénétration des doubles couches diffuses génératrice d'une répulsion mutuelle des particules induisant elle-même un déplacement perpendiculaire au sens d'écoulement. Le déplacement des particules par répulsion mutuelle est d'autant plus important que la vitesse de cisaillement dans le liquide

est faible, ce qui explique que la viscosité diminue quand la vitesse de déformation augmente.

Le degré d'agglomération a également une influence sur la viscosité de l'émulsion. Celle-ci augmente quand la teneur en émulsifiant passe en dessous d'une valeur limite. Cette augmentation est due à la formation d'agglomérats composés de plusieurs globules. Les émulsions instables favorisent de tels phénomènes, les mouvements thermiques y sont en effet suffisants pour rapprocher les globules jusqu'à une distance où les forces d'attraction l'emportent sur les forces de répulsion. Les agglomérats ainsi formés immobilisent une fraction de la phase continue présente entre les globules agglomérés et le volume "rhéologique" de la phase dispersée augmente par rapport au volume total de l'émulsion. L'effet de l'agitation appliquée à l'émulsion peut alors engendrer les effets suivants : énergique, l'agitation dispersera les globules agglomérés et fera chuter la viscosité. Dans le cas d'une émulsion instable, l'agglomération reprend ses positions après l'agitation ; la viscosité augmente à nouveau. La viscosité est d'autant plus élevée que la contrainte appliquée est faible. La taille des particules dispersées quant à elle n'influe que dans les émulsions concentrées. La viscosité diminue avec l'augmentation de la taille des globules, vraisemblablement du fait d'une interférence entre couches doubles diffuses réduite.

Enfin, les propriétés rhéologiques peuvent également être associées à la mise au point de procédés de formulation. Ms. Lashmar et Beesley [23] ont fait varier plusieurs paramètres de fabrication d'une émulsion paraffine liquide dans l'eau préparée avec deux tensioactifs nonioniques et de l'alcool cetostéarylique. Ils ont ainsi conclu qu'il est possible de faire varier la consistance d'une émulsion en modifiant les procédures de fabrication d'une émulsion. Une crème de viscosité élevée a ainsi pu être obtenue en ajoutant la phase aqueuse à la phase huile dans l'homogénéiseur et en homogénéisant à haute vitesse ou en agitant à faible vitesse pendant le refroidissement. Les plus faibles consistances ont été mesurées lorsque, dans le procédé de préparation de l'émulsion, le mélange a été agité à température ambiante, ou encore lorsque l'émulsion a été refroidie très rapidement ou enfin pour une émulsification conduite à la température la plus basse possible.

II.4. Diagrammes de phase

L'un des aspects importants de la physicochimie concerne l'équilibre entre les différentes phases d'un système. Il faut remonter au 19^{ème} siècle pour retrouver l'origine de ces études avec l'analyse thermodynamique de J. Willard Gibbs. La reconnaissance de ces travaux dans l'application aux systèmes tensioactif - eau et en particulier aux équilibres complexes de phases des systèmes savon - eau doit davantage à M. Mc Bain [24]. Plus récemment, la synthèse de nouveaux tensioactifs et leur rôle important dans la vie moderne, tant domestique que technologique, ont augmenté la nécessité de comprendre la base du comportement de ces molécules fascinantes. Le défi du scientifique consiste à développer une compréhension des états dans lesquels existent ces molécules, ainsi que les changements thermodynamiques qui les rendent interdépendants. Rigoureusement, la "science des phases" englobe :

- ✓ l'influence de la température, de la pression et de la nature des phases en présence
- ✓ la composition et la structure de chaque phase
- ✓ les mécanismes des procédés par lesquels l'équilibre des phases est atteint.

M. Laughlin [24] donne une revue exhaustive de l'ensemble des méthodes physiques et des règles d'établissement des diagrammes de phase binaires et ternaires et l'agrément d'une riche illustration des travaux scientifiques conduits dans le domaine.

II.4.1. Description des phases

Suivant les proportions des différents éléments en présence, émulsifiants, phases émulsifiées et eau, l'aspect des dispersions est très variable, tantôt laiteux, tantôt limpide, tantôt gélifié. L'analyse des phases est pratiquée à l'aide de méthodes aussi diverses que l'étude de la tension de vapeur, de la dilatation, de la conductibilité, l'examen aux rayons X, l'étude des textures au microscope polarisant.

Les phases observables se répartissent en deux catégories, d'une part en phases isotropes et d'autre part en phases anisotropes (cf. figure 12). Parmi les phases isotropes figurent le cristal, le gel qui n'est autre qu'une solution étendue en équilibre avec le cristal, la phase isotrope huileuse, la phase isotrope aqueuse et la phase cubique, épaisse, dure et conductrice. Les phases anisotropes sont des phases liquides cristallines de type soit lamellaire soit hexagonale (encore appelée médiane). La phase lamellaire correspond à un empilement de feuillet plans de tensioactifs équidistants séparés par de l'eau. La phase hexagonale est quant à elle constituée de cylindres de tensioactifs disposés dans l'eau en symétrie hexagonale. M. Rosevear [25] a réalisé un travail conséquent de recherche de critères d'identification microscopique des phases mésomorphes et complète les acquis par de nouvelles textures différenciatrices de ces deux phases lamellaire et hexagonale.

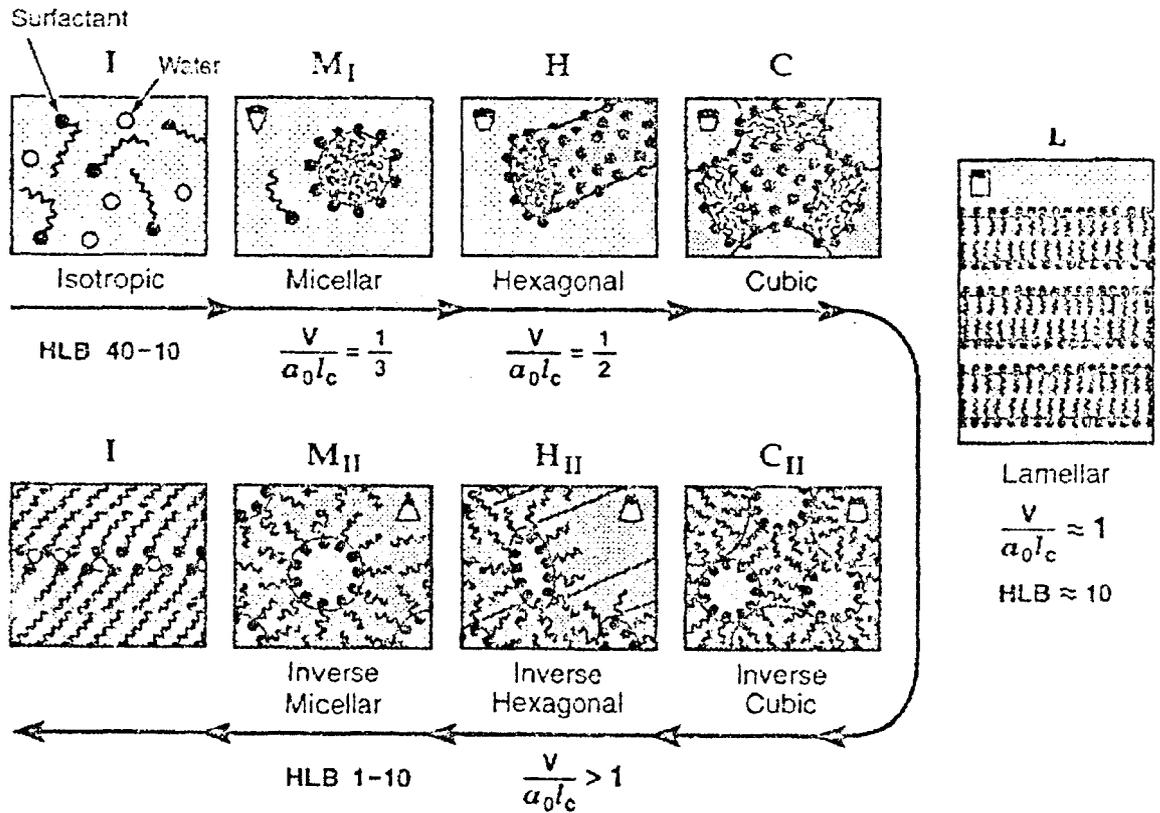


figure 12 Schématisation des différentes structures de solutions aqueuses de tensioactifs d'après [2] ($V/a_0 l_c$ paramètre critique d'empaquetage).

II.4.2. Etablissement des diagrammes de phase

Il existe deux méthodes générales d'étude de comportement de phases, les unes isothermales et les autres isoplethales.

◆ Méthodes analytiques isothermales

Probablement les plus anciennes utilisées, elles sont généralement réservées aux équilibres entre phases fluides de faible viscosité qui se séparent et coalescent rapidement. Elles consistent en la préparation de différentes compositions de mélanges et en l'analyse des phases qu'ils renferment à température fixe, ceci pendant de longs intervalles de temps. La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) a pu au cours des années venir apporter une contribution complémentaire non négligeable aux analyses rayon X. Ces méthodes sont souvent utilisées dans l'étude de formation de microémulsions.

◆ Méthodes isoplethales

Une composition est sélectionnée; un mélange est préparé à partir de cette composition puis la température est variée et les températures auxquelles se produisent les discontinuités sont déterminées (appendice 4 [24]). La méthode de dilution pas à pas ("step-wise dilution method" en anglais) constitue une série d'études isoplethales,

recouvrant toute la gamme de compositions et réalisées à partir du même échantillon. La composition est variée par dilution du composé pur par ajouts quantifiés d'eau successifs et par détermination à chaque étape du comportement en phase du mélange. Lorsque la quantité d'échantillon devient assez importante pour perturber l'homogénéisation du mélange, une certaine quantité d'échantillon peut être transférée à un nouveau tube test et le process peut continuer.

II.4.3. Concept de Winsor

Winsor a décrit plusieurs systèmes sur la base d'énergies d'interaction hydrophile/lipophile. Le passage d'un système à l'autre s'effectue selon une modification du rapport de ces énergies d'interaction entre tensioactif, phase organique et milieu aqueux. Winsor a également examiné l'effet de l'introduction de composés dissous dans l'une et l'autre des phases, pouvant réagir ainsi tantôt avec les enchaînements carbonés et les sites hydrophiles.

Le concept de Winsor introduit donc le rapport R des énergies lipophiles hydrophiles ainsi formulé :

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (18)$$

où A désigne l'énergie d'interaction, C la zone interfaciale, O la phase organique et W la phase aqueuse,

A_{CO} = énergie d'interaction entre l'interface C et la phase huileuse regroupant les interactions de l'huile avec les parties lipophiles (AL_{CO}) et hydrophiles (AH_{CO}) des tensioactifs

A_{CW} = énergie d'interaction entre l'interface C et la phase aqueuse, regroupant les interactions de l'eau avec les parties hydrophiles (AL_{CW}) et hydrophiles (AH_{CW}) des tensioactifs

A_{OO} = énergie d'interaction entre les molécules de la phase huileuse

A_{WW} = énergie d'interaction entre les molécules de la phase aqueuse

A_{LL} = énergie d'interaction entre les chaînes hydrophobes des molécules de tensioactif entre elles

A_{HH} = énergie d'interaction entre les chaînes hydrophiles des tensioactifs

Les structures possibles de Winsor sont fonction de la valeur de ce rapport R.

si $R < 1$ formation de micelles S_1 huile dans l'eau

si $R > 1$ formation de micelles S_2 eau dans l'huile

Ces deux modèles peuvent se rencontrer dans les phases microémulsion (Winsor IV) et dans les types Winsor I et II. Le rapport R n'a pas une valeur constante mais fluctue d'un point à l'autre. Peut ainsi s'ensuivre une structure fluctuante constituée de microémulsions bicontinues dépendantes seulement des concentrations des phases organiques et aqueuses présentes.

Si $R = 1$ Winsor III, trois phases en présence, une microémulsion en équilibre avec une phase organique et une phase aqueuse

Schématiquement, nous avons les différents cas de figure possibles suivants :

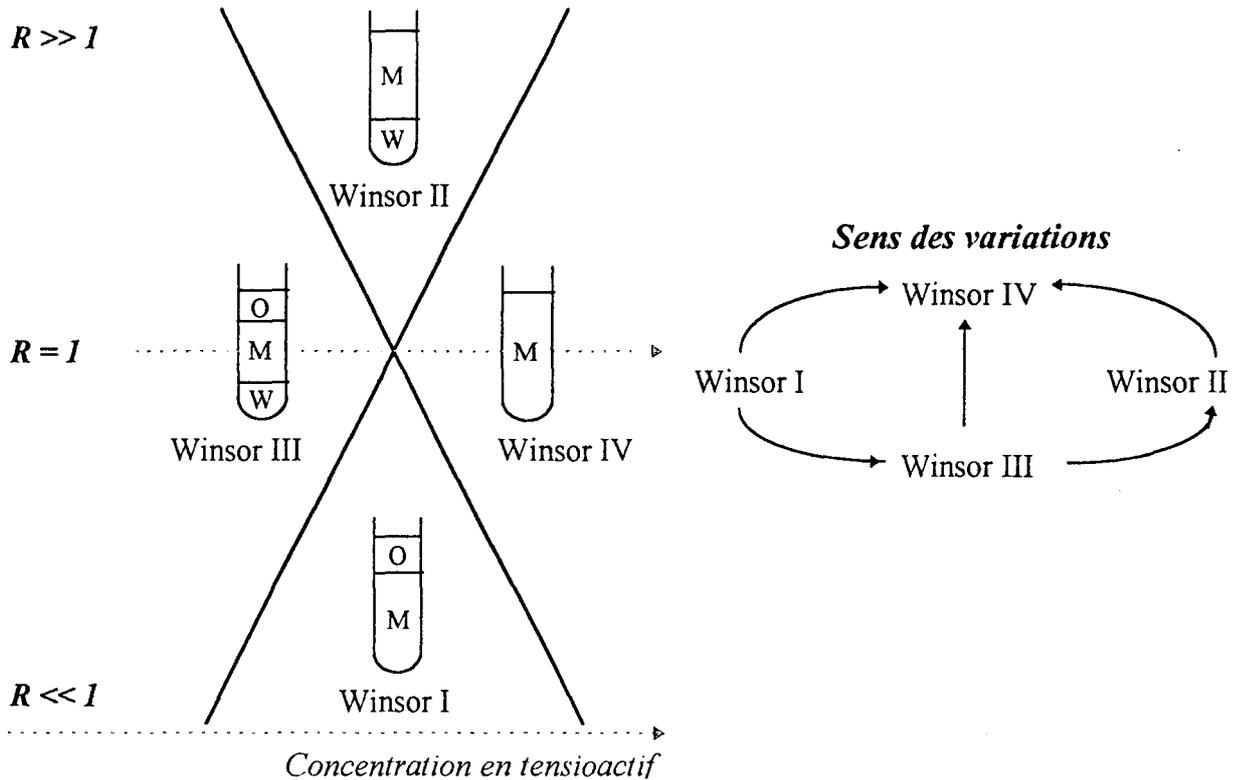


figure 13 Aspect des émulsions en fonction du sens de variation des énergies d'interaction

II.4.4. Diagrammes de phase : émulsions et stabilité

Le diagramme de phases s'avère une bonne méthode de prospection des différentes structures possibles d'un mélange ternaire eau - huile - tensioactif en fonction de divers paramètres tels que la température ou le HLB des tensioactifs. Ms. Shinoda et Saito déjà mentionnés ont également complété leur travail sur la température d'inversion de phases par l'établissement de diagrammes de phases eau/cyclohexane/polyoxyéthylène nonylphényléther [26]. Il est fait l'hypothèse que l'augmentation de solubilité de l'eau avec l'huile résulte d'une structure en sandwich constituée de couches de tensioactif, d'eau et d'huile. Les types de dispersion ont été passés en revue sur une large gamme de température et une phase composée exclusivement de tensioactif généralement appelée "D" a été parfois retrouvée en équilibre avec l'eau ou l'huile. Cette influence de la température a été confirmée ultérieurement par Friberg et Lapczynska [27] qui considéreraient plus volontiers cette phase de tensioactif comme une phase microémulsion. Issa Lo et ses collègues [28] ont quant à eux construit des diagrammes ternaires tensioactifs non ioniques / huile / eau pour permettre une meilleure compréhension de l'influence du HLB et de la phase huile sur la stabilité de l'émulsion. Les diagrammes de phase sont ainsi établis mettant en jeu deux tensioactifs polyoxyéthylénés dérivés de l'acide oléique, le premier à tendance hydrophobe (HLB=4,9), le deuxième à tendance hydrophile (HLB=12,4). Les résultats obtenus mettent l'accent sur la contribution stérique de ces tensioactifs sur la solubilisation de l'eau dans les solvants non aqueux. Stériquement parlant l'association des deux tensioactifs est préférable à l'assurance d'une propriété hydrophile ou hydrophobe par un unique tensioactif. Enfin, la solubilisation de l'eau dans les différentes huiles employées semble croître avec la constante diélectrique de l'huile.

Les diagrammes de phase ont en outre servi de support à la compréhension de certains phénomènes relatifs à la catégorie particulière des tensioactifs nonioniques. De manière générale, nous l'avons bien compris, la description des phases est l'image d'une solubilisation variable d'une phase dans l'autre, moyennant l'adéquation ou non de tensioactifs pour cela adaptés. C'est ainsi que des diagrammes binaires eau - tensioactif construits sur une gamme de température de 0 à 100°C pour une série de tensioactifs purs du type C_nEO_m (pas d'influence d'une quelconque distribution) ont conduit Mitchell et ses collaborateurs [29] à donner une interprétation du phénomène de trouble des tensioactifs nonioniques. Le point de trouble est une notion liée à la turbidité naissante d'une solution micellaire du fait de l'accroissement de la température en son sein. Cette turbidité croît jusqu'à une séparation complète des phases. Le phénomène traduit un équilibre entre les forces d'attraction intermicellaires de Van der Waals et les forces de répulsion du fait de l'hydratation des micelles. Les tensioactifs à plus longue chaîne de groupements EO demandent une température plus élevée pour équilibrer des forces de répulsion plus importantes à la base. A l'inverse, une chaîne alkyle au sein du tensioactif plus importante augmente les forces d'attraction entre micelles diminuant ainsi la température du point de trouble. Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer le phénomène de double

point de trouble rencontré pour les tensioactifs à courte chaîne EO : à des températures faibles, le premier impliquerait les attractions de Van der Waals entre les coeurs des micelles; le deuxième, à des températures plus élevées, ferait intervenir les attractions intermicellaires entre groupements EO.

Au sein des diagrammes ternaires, les phases émulsionnées n'ont pas été les seules à susciter le plus vif intérêt. Des travaux, concernant les émulsions à base d'huiles silicones menés par M. Razakarison [30] et M. Rouvière [31], ont notamment consisté en la recherche, dans les systèmes binaires eau - tensioactifs nonioniques, des phases de cristal liquide lamellaires dont la dilution par l'huile conduirait à des émulsions stables selon les hypothèses formulées par Friberg. Les émulsions sont efficacement préservées de la coalescence par la présence de ces cristaux liquides. Le dosage des tensioactifs dans la phase continue révèle les multiples couches de tensioactif à la surface des gouttes; une illustration visuelle au travers de clichés obtenus par cryofracture vient confirmer cette hypothèse. La technique de diffraction rayons X aux petits angles a contribué à la caractérisation des phases mésomorphes de cristaux liquides. Ms. Rouvière et Razakarison [32] ont ainsi constaté que l'introduction du silicone dans le système binaire eau - tensioactif polyoxyéthylène alkyl phénol (OP10 et/ou OP3) ne fait pas disparaître ni la structure lamellaire ni la phase hexagonale rencontrée selon que les deux tensioactifs soient associés ou que seul le premier soit présent.



III. Application des émulsions sur un solide	43
III.1. Lubrification par les émulsions.....	44
III.1.1. Lubrification élastohydrodynamique.....	44
III.1.1.1. "Starvation" théorie	45
III.1.1.2. Les trois régimes dynamiques	46
III.1.1.3. Lubrification du textile par les émulsions	47
III.1.2. Lubrification et coefficient de friction	49
III.1.2.1. Lois de friction.....	50
III.1.2.2. Friction entre surfaces lubrifiées	51
III.2. Mouillage par les émulsions	53
III.2.1. Interface liquide - solide	53
III.2.1.1. Coefficient d'étalement	53
III.2.1.2. Angle de contact	54
III.2.1.3. Hystérésis de mouillage.....	55
III.2.1.4. Interface liquide1-solide-liquide2 dans le cadre des émulsions	56
III.2.2. Mouillage dynamique	57
III.2.2.1. Théorie de Landau-Levich-Derjaguin.....	57
III.2.2.2. Rhéologie et dynamique de mouillage	61

III. Application des émulsions sur un solide

Ainsi que le signalaient récemment Ms Grosse et Jacobasch [33], la lubrification des fibres par les tensioactifs (à fortiori par les émulsions) est un procédé chimique de surface au cours duquel interviennent simultanément plusieurs phénomènes comme le mouillage, l'étalement et l'adsorption et ceci pendant un laps de temps très court de l'ordre de quelques millisecondes. Avant d'aborder le mouillage par les émulsions d'un solide, nous considérerons les travaux qui ont pu être menés dans un domaine plus large ayant trait à la lubrification par les émulsions de solides aussi divers que les métaux. L'idée est de cerner les modes de répartition d'une émulsion généralement huile dans l'eau en régime dynamique sur une surface, de manière à mieux appréhender ultérieurement les possibilités d'arrangement de "notre" émulsion sur le fil lors de l'application.

III.1. Lubrification par les émulsions

Les investigations menées dans le domaine ont eu pour la plupart attiré à l'emploi des émulsions en tant que lubrifiant dans les procédés de laminage, l'émulsion se retrouvant ainsi insérée entre deux surfaces, l'une d'elles ou les deux étant mobiles l'une par rapport à l'autre. Nous tâcherons ici de fournir une vue d'ensemble des différentes conclusions qui ont pu ressortir de ces travaux.

III.1.1. Lubrification élastohydrodynamique

Du point de vue de l'approche expérimentale, diverses techniques ont été utilisées. Depuis l'interférométrie [34] ou la visualisation microscopique [35] éventuellement couplée à une caméra ultrarapide [36] jusqu'à l'analyse de la rugosité de la surface lubrifiée générée par l'épaisseur du film [37], d'aucunes ont mis à profit l'oxydation de l'aluminium par l'eau contenue dans l'émulsion huile dans l'eau [38].

L'influence de la vitesse s'est avérée un critère rédhibitoire dans l'organisation de l'émulsion sur le support. Trois régimes dynamiques ont été décryptés mettant en exergue deux vitesses critiques.

Ms Nakahara et ses collaborateurs [35] se sont intéressés au comportement des gouttes d'huile s'écoulant entre une plaque de verre et un rouleau métallique. Trois modèles d'écoulement ont ainsi pu être distingués : certaines pénètrent dans la zone élastohydrodynamique ("gouttes pénétrantes"), d'autres flottent et stagnent dans la même position ("gouttes rémanentes"), enfin les dernières repartent là d'où elles sont venues ("gouttes réversibles"). Lorsque la vitesse augmente, les gouttes rémanentes se situent plus en retrait de la ligne de contact et les gouttes pénétrantes diminuent en nombre. La course des gouttes joue un rôle important dans la formation du film; les gouttes d'huile pénétrant dans la zone d'alimentation forment en effet une flaque d'huile responsable de la lubrification à faible vitesse. Aux vitesses élevées, la lubrification est assurée par une émulsion eau dans l'huile née d'une inversion de phase. Précisons toutefois que la gamme de vitesse de déplacement de la lame sur le rouleau n'excède pas 20 mm/s.

III.1.1.1. "Starvation" théorie

Barker et Johnston [36] ont quant à eux axé leurs recherches sur l'aptitude des émulsions à former des films elastohydrodynamiques dans le cadre de contacts ponctuels avec des rouleaux lubrifiants. Aux faibles vitesses, il y a formation de films elastohydrodynamiques (EHD) comparables à ceux formés par les mêmes produits sans eau. Au delà d'une vitesse critique de rouleau, liée à la constitution de l'émulsion, l'épaisseur du film commence à décroître. Cet amincissement s'expliquerait par la théorie appelée en Anglais "starvation theory" (il y aurait comme un déficit en huile dans la zone de contact). Pour de très hautes vitesses, l'épaisseur du film EHD ne chute pas vers zéro mais semble stagner à de faibles valeurs typiquement de l'ordre de 10 à 30 nm. Le régime de lubrification connu sous le nom de EHD se produit au sein de points de contact concentrés en élément lubrifiant pour lesquels se développe entre les deux surfaces mises en jeu une zone localisée de haute pression. Cette dernière provoque l'aplanissement élastique de l'intervalle de contact qui a pour effet d'augmenter la viscosité du lubrifiant à son approche de la zone de contact. Il en résulte un film hydrodynamique d'une hauteur, typiquement située entre 0,05 et 2 μm . Dans le cas d'émulsions, la réponse elastohydrodynamique ne dépend pas des propriétés de masse du fluide, et il est naturel de se demander lequel des composants de l'émulsion pénètre dans la zone d'approvisionnement du contact et quelle est l'épaisseur résultante. De précédents travaux basés sur l'emploi de techniques interférométriques ont indiqué que les émulsions huile dans l'eau forment des films beaucoup plus fins que les émulsions eau dans l'huile ou les produits sans eau. Toutefois des films d'une épaisseur de 40 à 150 nm se forment dans certains cas (nous sommes loin des 0,1 à 2 nm qui seraient obtenus si l'eau, du fait de sa faible viscosité et de son faible coefficient pression-viscosité, était la responsable majeure de l'épaisseur du film obtenu). L'épaisseur du film apparaît comme dépendante de la concentration en huile et en TA. Plus l'émulsion est instable (moins de TA), plus le film EHD formé est épais. Kimura et Okada [39] ont suggéré que les émulsions huile dans l'eau génèrent des films plus fins que les huiles seules du fait d'une lacune en approvisionnement en huile ("starvation"). Leur modèle relie la taille des particules de l'émulsion à l'épaisseur du film et considère ainsi le volume d'huile théorique disponible dans la zone d'alimentation comme étant celui contenu dans une bande d'émulsion approchant la zone de contact et d'épaisseur équivalente à la taille moyenne des gouttes d'huile dispersées. Cependant, n'ont pas encore été démontrés de façon quantitative ni le phénomène de "starvation" ni l'absence réelle d'un rôle joué par la phase continue aqueuse.

Les expériences montrent qu'il y a une concentration optimale de TA qui produit des films stables en vitesse. Concernant la baisse de l'épaisseur du film avec la vitesse et le phénomène de "starvation", le phénomène majeur semble être dû à l'aptitude de l'émulsion à former et à approvisionner un réservoir d'huile conséquent dans la zone de contact. Selon Barker et Johnston toujours, des compléments d'information sont cela dit nécessaires pour déterminer l'origine de la formation de ce réservoir : alimentation directe de particules d'huile dans la zone d'alimentation, écoulement de l'huile depuis les abords

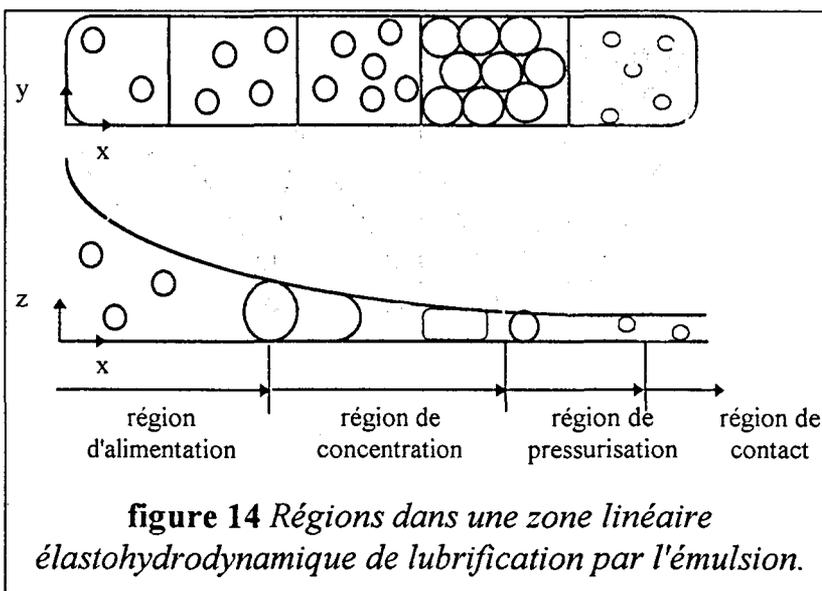
de la zone de contact du fait de tensions de surface ou encore combinaison des deux phénomènes ?

III.1.1.2. Les trois régimes dynamiques

Les recherches, dans l'ensemble, convergent assez unanimement vers l'établissement de trois régimes dynamiques. Schmid et Wilson [40] en donnent récemment un bilan explicite. Les approches théoriques incluent des théories de "plate-out", de concentration dynamique et de mélange.

• Théorie du "plate - out"

Une explication commune de la lubrification par émulsion est la théorie du plate-out. Un film essentiellement constitué d'huile viendrait se plaquer sur les surfaces métalliques, ce phénomène étant réglé préférentiellement par le mouillage préférentiel par la phase huile. Bien évidemment, les écarts les plus révélateurs entre les approches qui ont été faites et les procédés industriels sont les échelles de temps impliquées. Lors de la plupart des applications industrielles, une fraction de seconde à peine est laissée à l'huile pour s'étaler sur les surfaces métalliques. Une autre contrainte réside dans le procédé d'application qui peut enlever les films préformés par plate - out. Lorsque la vitesse augmente, le film d'huile plaqué est déplacé et devient incapable de réapprovisionner la zone centrale d'alimentation. Aux faibles vitesses, en résumé, les émulsions lubrifient comme une huile pure si bien que les propriétés tribologiques de l'huile pure prédominent dans le système. Lorsque la vitesse devient un peu plus élevée, le renouvellement de l'huile ("starvation") devient un facteur limitant dans l'épaisseur du film. Le film d'huile plaqué sur les surfaces de contact est poussé sur les bords et doit revenir dans la zone d'écoulement du rouleau. Cet écoulement est limité par le temps et les tensions de surface.



• Concentration dynamique d'huile

La théorie de la concentration dynamique s'applique seulement aux contacts linéaires par opposition aux contacts ponctuels. Elle nécessite également des conditions relatives au rapport taille des gouttes d'huile sur épaisseur du film, ce dernier devant être largement supérieur à 1. Ms Schmid et Wilson [37] se sont attachés à

définir un modèle de concentration dynamique pour rouleau métallique faisant intervenir

un coefficient de capture des gouttes à l'entrée de la zone de concentration. Ms Sakaguchi et Wilson [41] se sont également employés à l'étude de ce régime en considérant une zone concentrée en huile modélisée par des particules d'huile aux allures de cylindres étirés entourés d'eau (cf. figure 14). Il se formerait donc une région dans laquelle les gouttes seraient entraînées et s'écouleraient préférentiellement vers la zone de contact du fait de la viscosité supérieure de l'huile comparée à celle de l'eau.

- ***Théorie du mélange***

La théorie de la concentration dynamique est réservée aux cas où la taille de la goutte est supérieure à l'épaisseur du film. Quand cette condition n'est pas vérifiée (épaisseur du film de l'ordre de 100 fois le diamètre de la goutte), l'émulsion se comporte comme un vrai mélange, la théorie des mélanges développée par Truesdell est alors applicable. La théorie des mélanges est prometteuse dans l'analyse de cas de figure hydrodynamiques à haute vitesse et/ou de faibles charges où l'émulsion peut d'une manière justifiée être considérée comme un mélange homogène.

Pour donner un ordre de grandeur des vitesses critiques servant de transition aux différents régimes qui gouvernent l'épaisseur du film lubrifiant, nous nous référerons aux travaux de Ms Zhu et Biresaw [34]. Ces vitesses critiques sont bien sûr propres à chaque émulsion. La première, pour laquelle la flaque d'huile disparaît, est généralement très faible, inférieure à 0,5m/s pour les émulsions testées. Au delà de cette vitesse, l'épaisseur du film décroît avec la vitesse. La deuxième vitesse critique, à partir de laquelle l'épaisseur du film s'arrête de décroître pour augmenter à nouveau avec la vitesse se situe entre 0,15 et 5 m/s pour les cas testés. Cela implique que la plupart des émulsions huile dans l'eau utilisées dans des applications industrielles sont employées dans leur zone de hautes vitesses où l'entraînement en deux phases est le facteur dominant dans la formation du film.

III.1.1.3.Lubrification du textile par les émulsions

- ***Techniques d'application***

Quittons le domaine du métal, aussi intéressant soit-il de connaître l'organisation d'une émulsion prise entre un rouleau et une surface, et revenons au textile. La lubrification du textile par les émulsions met en jeu divers procédés industriels d'application. Ms Grosse et Jacobasch [42] répertorient les différentes techniques d'application en insistant sur leur différenciation en terme de temps de contact du fil avec l'émulsion. Si par la technique du foulard, le temps de contact est compris entre 1 et 10s, il est largement inférieur à la seconde dans les autres procédés.

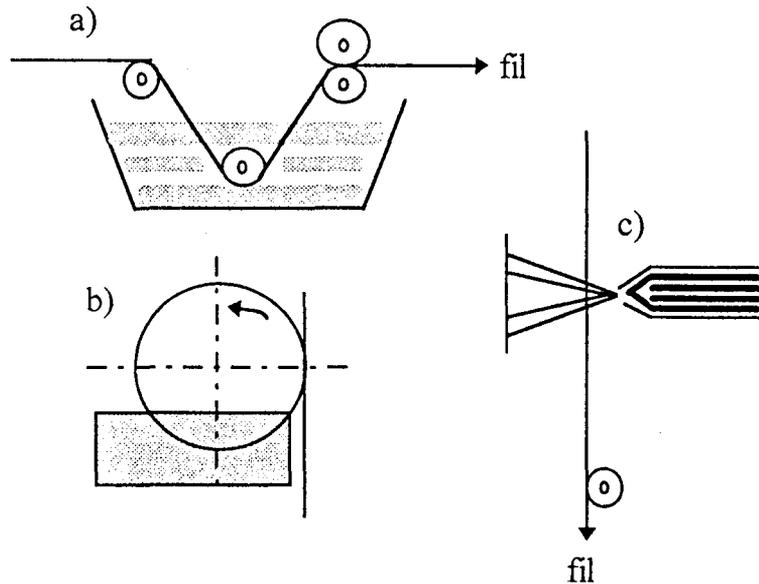


figure 15 Techniques industrielles d'application de l'émulsion sur fil : a) au foulard, b) par léchage, c) pulvérisation.

- **Approche expérimentale de l'organisation du dépôt**

L'approche expérimentale du dépôt est plus difficile sur fibre puisque l'application induit des phénomènes tels que l'adsorption et la diffusion de la solution appliquée. Les auteurs précédemment mentionnés ont largement utilisé la mesure du potentiel Zeta. D'autres méthodes sont envisageables : la titration des tensioactifs de la solution avant et après application ou encore l'extraction sur le textile traité et son analyse par titration ou analyse gravimétrique élémentaire. Il peut également être envisagé de procéder à un marquage qui permet de visualiser directement la répartition de l'émulsion en associant des molécules fluorescentes à l'une ou l'autre des phases. A ce titre, nous citerons l'application faite sur tôle d'acier par Prunet - Foch [43] et celle conduite sur la fibre de polyester par Muller [44] dans son analyse de la répartition de l'ensimage.

Si la littérature scientifique récente abonde peu en études de répartition d'une émulsion sur fibre, il n'en est que plus gratifiant de souligner la volonté perçue chez certains chercheurs de dépasser le stade organisation de l'émulsion pour aborder l'influence des posttraitements du type sèche sur le dépôt. L'évaporation de l'eau et d'autres composants à faible point d'ébullition peut induire des changements dans le dépôt des surfaces traitées. Certains procédés tels que le réarrangement des molécules dans la couche d'adsorption, la diffusion ou la migration, et la déshydratation peuvent se produire et conduire à un étalement total sur la surface ou à la formation d'îlots. Ms Grosse et Jacobasch [42] se sont ainsi également intéressés aux phénomènes physico - chimiques intervenant lors de la sèche de fils prétraités par des solutions de tensioactifs. Les changements mis en jeu lors de la sèche sont dépendants de la structure de la couche superficielle et des conditions de la sèche. Les auteurs ont distingué deux cas de figure. Considérant le cas où une couche monomoléculaire est adsorbée, l'orientation de la tête

des tensioactifs (emplacement partie hydrophile) peut être modifiée du fait de l'élévation de la température et de la déshydratation de la couche adsorbée. La chaleur peut en outre favoriser la diffusion dans la fibre des composantes de la couche adsorbée. Dans le cas de plusieurs couches adsorbées, le comportement d'une telle structure peut être assimilé à celui du mélange dans sa globalité. Dès lors, la sèche s'opérant, la concentration au sein de la solution ou de l'émulsion augmente et les différentes phases du diagramme du système sont parcourues en fonction de la température. Des éléments non adsorbés de la préparation, comme des gouttes d'huile peuvent se rassembler sous forme de dépôts en îlots ou former des structures cristallines, de sorte que le dépôt sur la fibre n'est plus régulier.

Ms Taylor et ses collaborateurs [45] ont pu conclure sur l'applicabilité de la chromatographie en phase liquide à l'analyse d'émulsions aqueuses entrant dans la formulation de lubrifiants destinés au textile. La méthode peut être utilisée avant ou après application sur la fibre de polyester. L'effet de la chaleur sur l'émulsion est étudié à la fois en absence et en présence de fibre, et on détermine par cette méthode les pertes sélectives dans les composants de la formulation et les interactions pouvant exister entre eux. L'émulsion utilisée, qui simule le lubrifiant textile, contient 10% de composés organiques. Quand l'émulsion est chauffée seule, elle réagit différemment que lorsqu'elle est chauffée "oil-on-fibre" c'est-à-dire sur la fibre. Dans le premier cas, l'huile minérale s'évapore assez lentement comparativement aux changements rapides qui prennent place dans les autres composants. Sur la fibre, la teneur en huile minérale décroît rapidement tandis que la lente disparition des tensioactifs et de l'agent antistatique suggèrent qu'ils sont adsorbés à la surface de la fibre (par des liaisons hydrogène ou/et des forces de Van der Waals [46]). La technique a permis l'étude de réactions chimiques pouvant avoir lieu dans l'émulsion pendant les procédés mis en œuvre sur la fibre. Le fractionnement de la formulation du lubrifiant peut se produire pendant l'application sur fibre et pendant les opérations industrielles impliquant l'élévation en température de la formulation. Les réactions entre composants de l'émulsion peuvent générer de nouveaux composés absents de la formulation originelle.

III.1.2. Lubrification et coefficient de friction

L'objectif du lubrifiant, qu'il soit formé à 100% d'un produit organique ou qu'il soit à base d'émulsion, est faut-il le rappeler, d'assurer la lubrification fibre - métal pour empêcher l'abrasion et les dommages sur fibre (se reporter à l'étude de Munshi [47] concernant la visualisation par microscopie à balayage électronique de l'abrasion sur fil à coudre) mais aussi de permettre une cohésion fibre - fibre au sein des fibres discontinues et des multifilaments en formant un ruban intègre et enfin de s'astreindre de la nuisance causée par l'électricité statique.

Durant les quatre dernières décennies, les travaux portant sur la friction fibre sur fibre ou fibre / surface ont été menés selon deux axes :

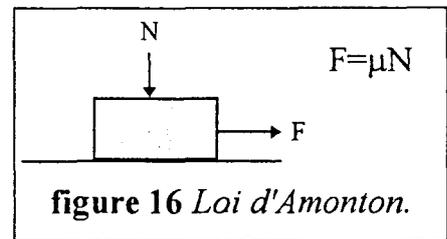
- ✓ de combien dévie le comportement frictionnel d'une matière fibreuse par rapport aux lois classiques
- ✓ développer des tests cohérents pour la mesure de la friction

Si l'on passe en revue la littérature existant sur le sujet, on remarque que si un concept de friction existe pour les matériaux à déformation plastique, aucun concept n'a encore été établi pour les matériaux qui se déforment de manière élastique ou viscoélastique.

III.1.2.1. Lois de friction

- *Coefficient de friction*

En 1650, Amonton propose de relier la force de friction F entre deux solides à la force normale N imposée aux surfaces, le facteur de proportionnalité μ constant entre les deux forces définissant le dit coefficient de friction. Aussi contradictoire qu'il y paraisse, le coefficient de friction est défini indépendamment de la surface apparente de contact ainsi que de la charge.



L'équation empirique la plus simple et la plus largement acceptée vis-à-vis des données expérimentales est la suivante:

$$F = a N^n \text{ où } \mu = F/N = a N^{n-1} \quad (19)$$

a et n sont des constantes fonction du système étudié. Un raisonnement mathématique [48] conduit à l'expression finale qui suit :

$$\mu = S C K^{-n} m^{1-n} N^{n-1} \quad (20)$$

où m représente le nombre d'aspérités ou points de contact par lesquels la charge est distribuée, S la force spécifique de cisaillement des points de jonction, N la charge totale distribuée sur tous les points de contact; C , K , n sont des constantes du système.

- *Friction statique et stick-slip*

En général, il est nécessaire de distinguer les coefficients de friction statique μ_s et cinétique μ_k . Le premier est représentatif de la force nécessaire à imprimer un mouvement au solide, le deuxième suggère la force nécessaire à maintenir le solide à une certaine vitesse. Le coefficient statique tend à augmenter avec le temps de contact; le coefficient cinétique quant à lui est fonction de la vitesse de glissement et passe par un maximum lorsque la vitesse augmente. Le phénomène de stick-slip se traduit par un déplacement saccadé du solide en mouvement, les à coups se produisant à une fréquence plus ou moins élevée. Plus l'écart entre coefficient statique et coefficient cinétique est important, plus le système est susceptible de subir les effets du stick-slip.

III.1.2.2. Friction entre surfaces lubrifiées

• Les trois régimes

Lubrifier revient à interposer entre deux surfaces de corps antagonistes un troisième corps, le lubrifiant, qui sert à supporter les discontinuités physiques et cinématiques. Cependant selon l'épaisseur du film, trois régimes sont à distinguer.

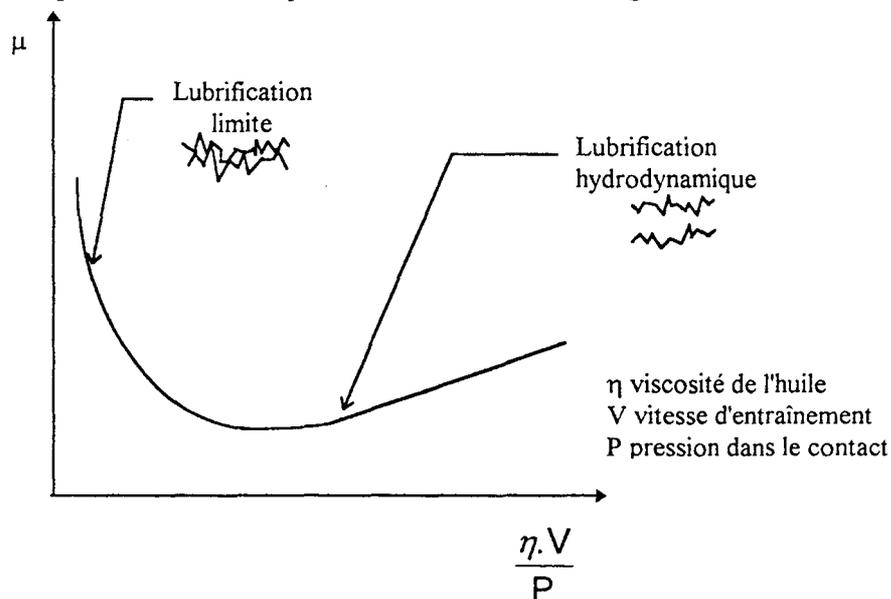


figure 17 Régimes de lubrification limite et hydrodynamique entre deux surfaces rugueuses en mouvement.

Lubrification hydrodynamique

Si le film d'huile est suffisamment épais de manière à rendre les régions de surface indépendantes entre elles, le coefficient de friction dépend essentiellement des propriétés hydrodynamiques et spécialement de la viscosité de l'huile. La loi d'Amonton n'est alors plus du tout de rigueur encore moins la nature spécifique des solides impliqués. Les coefficients de frottement sont faibles et le glissement se traduit par le cisaillement du film. Les paramètres importants sont ceux relatifs à la rhéologie du lubrifiant.

Lubrification limite

Lorsque la charge est accrue et la vitesse décroissante, le film lubrifiant entre les deux surfaces s'amincit (entre 10 et 100 nm) et le contact entre les surfaces prend de l'importance. Les molécules deviennent très ordonnées du fait du confinement engendré par les surfaces des solides qui les entourent. Dans le cadre de ce régime, un liquide peut cesser de présenter les caractéristiques d'un liquide. Il peut se gélifier et devenir solide ou prendre la consistance d'un cristal liquide.

Dans le **régime intermédiaire**, le liquide tout en demeurant identifiable à un liquide peut voir sa viscosité augmenter sensiblement (facteur sept parfois) ou prendre la configuration d'un liquide non newtonien.

M. Israelachvili et Mme Giasson [49] considérant la tribologie de films ultrafins ont constaté que la friction diminue généralement avec l'augmentation du poids moléculaire, la ramification des chaînes et la viscosité du liquide. Cela semble aller à l'encontre de l'analyse qui serait faite à partir des forces visqueuses sous l'effet du cisaillement. L'explication du phénomène est liée à la capacité des molécules à chaîne courte à s'organiser et à se solidifier en un film mince tandis que les longues chaînes restent plus facilement dans un état désordonné plus proche d'un état liquide. Les données de la friction obtenues pour des films minces ont l'allure typique de la figure 18 révélatrice de la présence de stick-slip.

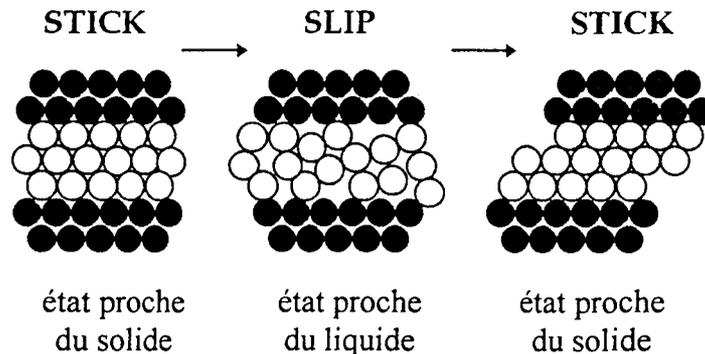


figure 18 Illustration du stick-slip et des transitions état "solide" état "liquide" d'après [49].

Les phases stick indiquent que le film est proche d'un état solide, les phases slip signalent le retour à l'état liquide sous l'effet du cisaillement. A des températures suffisamment élevées propre au système étudié, le stick-slip disparaît, les films liquides conservant leur aspect liquide.

• *Friction de fibres lubrifiées*

Ms Kyu Sung Kim et Hyun Hok Cho [50] se sont pour leur part penchés sur le coefficient de friction et la lubrification limite de fibres synthétiques. Selon eux, l'action lubrifiante est bien sûr conditionnée non seulement par les propriétés du lubrifiant mais également par son interaction avec les surfaces du solide en contact. Les auteurs ont testé différents acides et alcools gras de longueur de chaîne variable. Le coefficient de friction des fibres de polyester ainsi traitées est mesuré sur F-Meter Rothschild à des vitesses allant de 0,5 à 100m/min. Il en ressort les conclusions suivantes :

- ✓ quelle que soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée, les acides gras sont plus efficaces que les alcools gras.
- ✓ pour chaque série homologue, le coefficient de friction diminue avec une chaîne croissante allant jusqu'à 14 atomes de carbone au delà de laquelle le coefficient de friction reste constant.
- ✓ le coefficient de friction augmente dans le même sens que la vitesse de glissement.

III.2. Mouillage par les émulsions

III.2.1. Interface liquide - solide

Considérons à présent le concept du mouillage. Une émulsion renferme au moins deux phases liquides mais avec elles peuvent coexister une ou plusieurs phases solides. L'analyse du résultat de la mise en contact de plusieurs de ces phases non miscibles nécessite de définir le sens de l'expression qui porte à dire qu'un liquide "mouille" une autre phase. Plus révélatrices sont des observations pratiques sur l'étalement d'un liquide sur une surface. De fait, si une goutte de liquide roule librement sur une surface, le liquide ne mouille pas la surface. Si en revanche; il s'étale en formant un film, il mouille le solide. Pour clarifier ces situations ainsi que les nombreuses situations intermédiaires entre ces cas de figure extrêmes, deux concepts ont été développés, celui du coefficient d'étalement et de l'angle de contact.

III.2.1.1.Coefficient d'étalement

Le coefficient d'étalement traduit l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide. Son expression est la suivante :

$$S_{L/S} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (21)$$

où γ_{SL} désigne la tension interfaciale solide - liquide, γ_{LV} la tension superficielle du liquide, γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide.

De la même manière, le coefficient d'étalement peut refléter l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur un autre, il s'exprime alors comme suit :

$$S_{L_2/L_1} = \gamma_{L_1} - \gamma_{L_2} - \gamma_{L_1L_2} \quad (22)$$

où γ_{L_1} et γ_{L_2} représentent respectivement les tensions superficielles des liquides 1 et 2, et $\gamma_{L_1L_2}$ la tension interfaciale entre le liquide 1 et le liquide 2.

Qu'un liquide soit en contact avec un solide ou un liquide, cette notion de coefficient d'étalement est en fait relié aux énergies de cohésion et d'adhésion qui existent entre les deux corps en présence. Si l'on reprend le cas d'un liquide avec un solide, le coefficient d'étalement est égal à la différence entre l'énergie d'adhésion du liquide sur le solide et l'énergie de cohésion du liquide.

$$S_{L/S} = W_{SL} - W_{LL} \text{ où } W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \text{ et } W_{LL} = 2\gamma_L \quad (23)$$

Un coefficient S positif correspond en fait à une énergie d'adhésion du liquide sur le solide supérieure à son énergie de cohésion ce qui contribue à l'étalement du liquide sur le solide.

A l'inverse, un coefficient S négatif traduit un non mouillage.

L'expression de S en fonction des énergies de surface nous permet de prédire le comportement d'un liquide sur un solide. Le mouillage est d'autant plus aisé que :

- ◆ l'énergie de surface du solide est élevée
- ◆ la tension superficielle du liquide est faible
- ◆ la tension interfaciale solide-liquide faible

III.2.1.2. Angle de contact

Reprenons le cas de figure d'un liquide en contact avec un solide sans pour autant perdre de vue que cette situation est tout à fait transposable à un contact liquide-liquide. Nous l'avons vu, deux configurations se présentent, mouillage ou non. Physiquement cela se traduit, lors de la dépose d'une goutte de liquide sur un solide, par l'apparition d'un angle de contact liquide solide défini à l'équilibre selon l'équation de Young.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos \theta \quad (24)$$

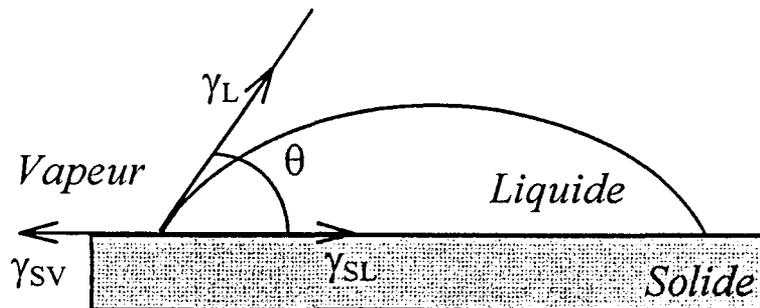


figure 19 Modèle de Young.

La vapeur désigne ici la vapeur de liquide adsorbée à la surface du solide. Si l'on reprend l'expression de l'énergie libre d'adhésion W_{SL} , celle-ci devient en reprenant l'équation de Young :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \gamma_s - \gamma_{sv} \quad (25)$$

La différence $\gamma_s - \gamma_{sv}$ représente la diminution de l'énergie libre d'adhésion consécutive à l'adsorption de vapeur du liquide à la surface du solide. Ce terme généralement appelé pression d'étalement et désigné par π_e devient négligeable lorsque le liquide présente une énergie libre de surface du même ordre de grandeur que celle du solide, ce qui devient facilement le cas pour des solides dits de « faible énergie de surface » tels que les polymères. L'énergie libre d'adhésion se réduit alors à sa plus simple expression :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (26)$$

Liquide mouillant, liquide non mouillant?, au delà de cette alternative, l'intérêt majeur de l'étude de la mouillabilité d'un solide consiste en la recherche de son énergie de surface et en la détermination sous-jacente de sa capacité à échanger des liaisons

physiques avec des gaz, des liquides ou d'autres solides. M. Shultz et ses collègues [51] ont passé en revue les différentes techniques de mesure de cette énergie de surface par mouillabilité. Deux groupes de techniques sont à distinguer, celles mettant un liquide en contact avec le solide et celles mettant en jeu un système liquide1/solide/liquide2. Les premières nécessitent l'intervention de différents liquides polaires et apolaires: les liquides polaires participent à la connaissance de la composante polaire de l'énergie de surface du solide, les liquides apolaires en revanche contribuent au calcul de la composante dispersive. Les deux liquides mis en oeuvre par les deuxièmes sont non miscibles et généralement, on retrouve un alcane associé à l'eau.

III.2.1.3. Hystérésis de mouillage

Revenons à la figure 19. Imaginons une surface de solide parfaitement lisse et homogène. Une augmentation du volume de la goutte posée et de la même manière une réduction aura pour effet de déplacer la ligne de contact des trois phases pour générer le même angle de contact. Considérons maintenant une surface plus proche de la réalité, c'est-à-dire présentant des défauts de régularité et d'homogénéité. Cette fois-ci, l'augmentation du volume de la goutte provoque l'augmentation de l'angle de contact jusqu'à un angle limite θ_m , appelé angle au mouillage ou encore angle à l'avancée noté θ_a , obtenu avant le déplacement de la ligne de contact. A l'opposé, une réduction du volume de la goutte fait chuter l'angle jusqu'à une valeur limite précédant le déplacement de la ligne de contact et appelée θ_d angle au démouillage ou encore angle à la reculée θ_r . L'angle à l'avancée est toujours supérieur à l'angle à la reculée, la différence $\theta_a - \theta_r$ représente l'hystérésis de mouillage. On reconnaît à cette dernière diverses origines : rugosité, hétérogénéité de surface, diffusion, mobilité et retournement en surface. Nous nous intéresserons plus volontiers aux phénomènes liés au retournement en surface du fait de la présence de tensioactifs dans l'émulsion et notamment à l'interface huile-eau lorsque celle-ci vient au contact d'une surface solide. Nous avons déjà souligné la capacité des tensioactifs à s'adsorber à la surface de la goutte en dispersion dans le cadre de l'émulsion. Bon nombre d'applications des émulsions font également intervenir ce type d'interaction avec les surfaces. Ainsi que le souligne M. Israelevili [2], l'adsorption des tensioactifs en surface peut ne pas excéder une monocouche, mais cette dernière peut s'avérer suffisante pour modifier les propriétés de mouillabilité d'une surface. Dans d'autres cas, tensioactif, huile, eau peuvent lentement s'adsorber et former une couche complexe de « mésophase » qui peut se développer pendant des heures, des jours ou même des mois et qui peut être responsable des changements des caractéristiques interfaciales telles que mouillabilité, friction et lubrification. Le plus radical des changements est la lente "inversion de mouillabilité" (cf. figure 20) : une surface initialement mouillée par l'eau se transforme en une surface mouillée par l'huile. Nous n'insisterons pas assez néanmoins sur la dépendance vis-à-vis du temps de ces complexes interactions des émulsions avec les diverses surfaces avec lesquelles elles sont amenées à entrer en contact.

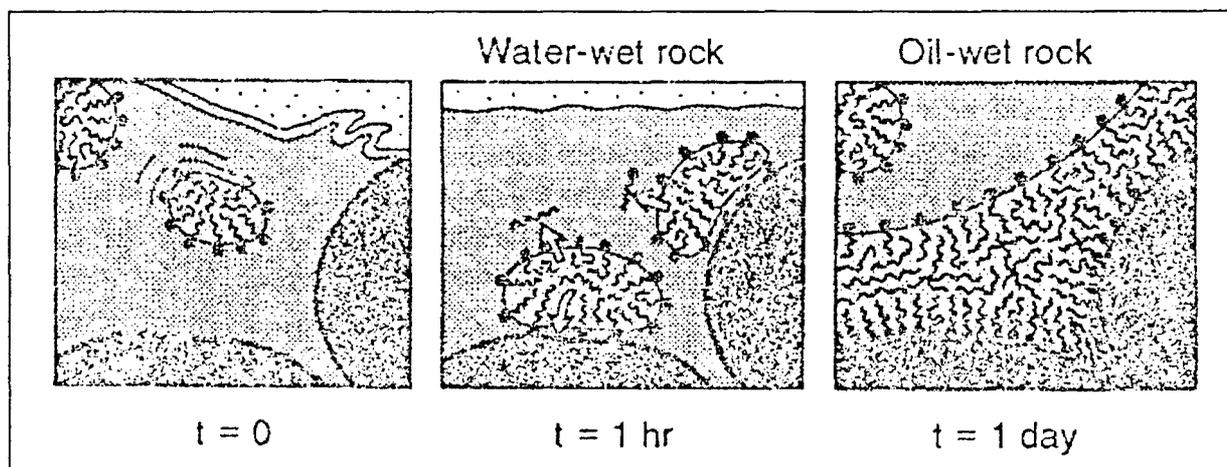


figure 20 Illustration d'une inversion de mouillabilité au cours du temps dans le cas d'une émulsion huile dans eau s'adsorbant sur une surface rocheuse d'après [2].

Mais attardons-nous quelques instants sur le retournement en surface. Ms Holly et Refojo [52] ont modélisé la réorientation des fonctions de surface en fonction de l'environnement. D'après le modèle (cf. figure 21), lorsqu'un liquide polaire avance sur un solide dont la mobilité moléculaire est importante, il rencontre une surface de faible énergie et forme ainsi un angle au mouillage plus élevé que l'angle au démouillage. En effet, à la reculée, le liquide a modifié la surface du solide par un retournement des molécules, augmentant ainsi son énergie. De la même manière, nous pourrions imaginer une émulsion arrivant sur une surface, l'adsorption des tensioactifs conduirait à une modification de la surface du solide et abaisserait l'angle à la reculée par rapport à celui à l'avancée.

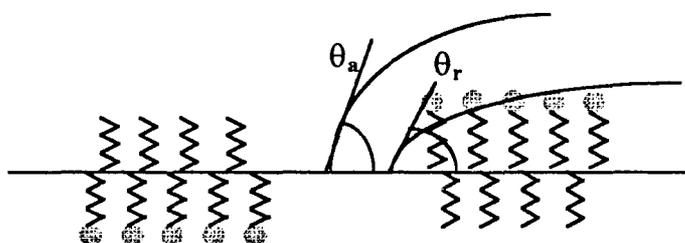


figure 21 Modèle de réorientation de fonctions en surface par Ms Holly et Refojo d'après [52].

III.2.1.4. Interface liquide1-solide-liquide2 dans le cadre des émulsions

Aidons-nous du modèle de Young (figure 19) une nouvelle fois où il suffit de remplacer la vapeur du liquide adsorbée à la surface du solide par un deuxième liquide non miscible avec le premier. Nous obtenons ainsi une interface entre un solide et deux liquides, l'angle de contact θ prenant alors le nom particulier d'angle de contact interfacial. Concernant les émulsions, nous ferons ici mention de quelques travaux qui ont eu pour axes de recherche l'étude du mouillage d'une surface par une émulsion. L'optique a été le

plus souvent de repérer le positionnement de la phase huile par rapport à la phase eau en termes de mouillabilité. C'est ainsi que Prunet-Foch et ses collaborateurs [43] ont cherché à caractériser les phénomènes de mouillage lors de l'écrasement d'une goutte d'émulsion sur une tôle d'acier. Ils ont pu remarquer que dès le début de l'impact, l'huile va plus loin que l'eau et recouvre une surface plus importante que l'eau. Les images obtenues par fluorescence révèlent des instabilités de la ligne de contact en forme de doigts, qui sont dans ce cas précis, dues à l'hétérogénéité de surface générée par une composition chimique "hétérogène" du liquide constitué de deux phases non miscibles. L'ajout d'un acide gras dans l'huile modifie le profil de la goutte, son adsorption à la surface du solide obligerait l'huile à aller chercher plus loin une surface "propre" exempte d'acide. En conclusion, les auteurs insistent sur l'importance pour le mouillage forcé du rôle joué par les propriétés chimiques des liquides en présence.

Si la démarche suivie par Prunet repose sur une observation visuelle de l'étalement du liquide, d'autres études ont consisté dans l'analyse de l'interface solide/liquides non miscibles, ceci par le biais de la mesure de l'angle de contact interfacial. Ms D'antona, Gaudio et Tinucci [53] se sont intéressés à la technique de la balance de Wilhelmy pour accéder à la valeur de la tension d'adhésion (produit de la tension interfaciale entre les deux liquides avec le cosinus de l'angle de contact interfacial), ceci dans le cadre d'une étude de l'interface eau-huile avec des échantillons solides de verre et de polyéthylène. La nature de l'huile ainsi que celle des tensioactifs a été variée afin de visualiser la capacité de l'eau chargée de tensioactifs à chasser l'huile de la surface solide testée.

III.2.2. Mouillage dynamique

Nous venons de décrire les notions qui entourent le mouillage d'un solide par un liquide. Or, la plupart des procédés industriels relatifs au dépôt d'une émulsion sur un solide tels que l'ensimage de fibres font appel au *mouillage dynamique* d'un liquide sur un substrat. Nous examinerons tout d'abord les premiers pas de théorie sur les prévisions de dépôt de liquide par Landau, Levich et Derjaguin en 1942.

III.2.2.1. Théorie de Landau-Levich-Derjaguin

◆ *Plaque retirée d'un bain de liquide*

Considérons une plaque retirée à une vitesse V d'un bain de liquide mouillant, de tension de surface γ , de viscosité η , de masse volumique ρ dans lequel elle est initialement plongée. La plaque entraîne alors une lame liquide d'épaisseur e relevant d'un compromis entre l'entraînement visqueux du liquide par la plaque et son drainage sous l'action de la gravité et des forces capillaires qui s'opposent à la, déformation de l'interface liquide-air.

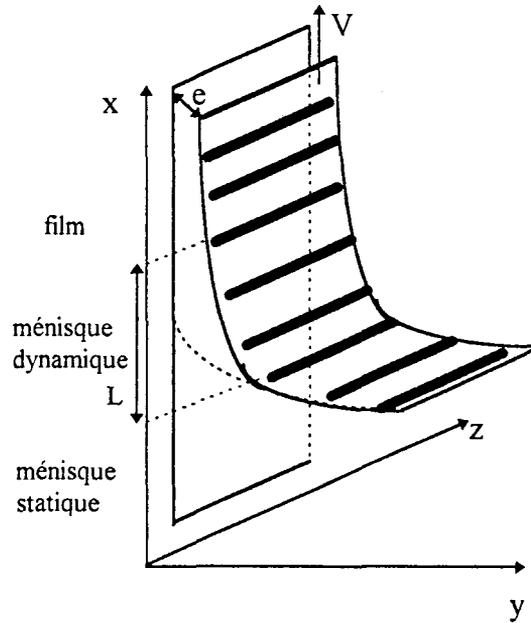


figure 22 Film entraîné par la plaque découpé en ses trois régions.

L'analyse dimensionnelle du problème s'accompagne de l'utilisation de deux grandeurs qui sont le nombre capillaire Ca et le nombre de Reynolds Re respectivement définis comme suit :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} \text{ et } Re = \frac{e \rho V}{\eta} \quad (27)$$

Le nombre capillaire traduit le conflit entre forces visqueuses et forces capillaires, le nombre de Reynolds compare quant à lui l'inertie à la viscosité. Pour $Re \ll 1$, c'est-à-dire pour de faibles vitesses et des épaisseurs réduites, la théorie de Landau-Levich-Derjaguin s'articule autour du découpage du film en ses trois régions représentées figure 22.

✓ La région du ménisque statique est peu perturbée par le mouvement de la plaque et cela est d'autant plus vrai que la vitesse est faible et l'épaisseur du film petite

devant la longueur capillaire K^{-1} qui vaut $\sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho g}}$ (γ désignant la tension

superficielle du liquide, $\Delta \rho$ la différence de densité entre le liquide et le fluide ambiant (en l'occurrence ici l'air) et g la gravité).

✓ La zone de formation du film correspond au ménisque dynamique. Dans cette région de faible épaisseur (d'ordre e) et d'extension $L \gg e$, l'interface est peu courbée et le mouvement du liquide pratiquement vertical.

✓ Enfin au-dessus du réservoir, le film d'épaisseur constante e est formé.

Le profil du ménisque dynamique est finalement transcrit au travers d'une équation différentielle du troisième ordre reposant sur l'expression du flux de liquide. Notre but n'est pas de livrer ici toutes les démarches mathématiques inhérentes au calcul, nous nous permettrons juste de faire référence aux travaux de Ms Quéré [54] et De Ryck [55] dans le

domaine. Nous obtenons ainsi que l'épaisseur e du film augmente avec la vitesse V selon la loi dite de Landau-Levich-Derjaguin (en abrégé LLD) :

$$e = 0,94K^{-1}Ca^{2/3} \quad (28)$$

La longueur capillaire est la longueur en dessous de laquelle les forces gravitationnelles sont négligeables devant les forces capillaires. L'équation LLD (28) suppose le drainage par gravité négligé, ce qui conduit à l'approximation $Ca^{1/3} \ll 1$. En pratique, l'équation LLD n'est susceptible d'être vérifiée qu'à très petit nombre capillaire ($Ca < 10^{-3}$).

A grand nombre capillaire, lorsque la vitesse V de la plaque augmente, l'épaisseur du film croît et le ménisque statique est déformé par le tirage du film. Le drainage par gravité devient prépondérant devant l'amincissement par les forces capillaires. Considérant que l'épaisseur ne dépend alors plus de la tension de surface, Derjaguin a cherché une loi du type $e = K^{-1}Ca^n$ indépendante de γ . Ceci impose $n=1/2$, soit :

$$e = AK^{-1}\sqrt{Ca} \quad (29)$$

où A est une constante.

◆ *Fibre retirée d'un bain de liquide mouillant*

Intéressons-nous maintenant à l'application textile des raisonnements précédents et remplaçons la plaque par une fibre de rayon b (cf. figure 23). La question posée, rappelons-le, est la suivante : quelle est l'épaisseur du film entraîné par la fibre sortant du liquide à une vitesse V .

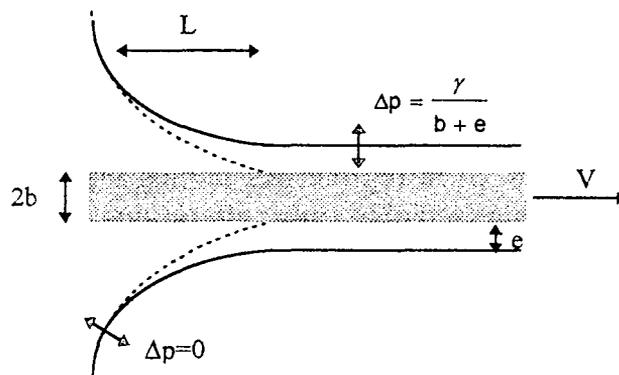


figure 23 *Film entraîné par une fibre sortant d'un liquide mouillant à vitesse V .*

Si b est petit devant la longueur capillaire, la gravité est négligeable et l'épaisseur du film résulte d'un compromis entre l'entraînement visqueux par la fibre et les forces capillaires. Aux faibles vitesses de retrait, nous obtenons une équation similaire à l'équation de Landau-Levich-Derjaguin. Ce n'est guère surprenant tant que l'épaisseur du film est petite devant le rayon de la fibre car dans ce cas, le film peut être considéré comme plan. Seule différence, pour une plaque la courbure du ménisque statique vaut $\pm \sqrt{2}K$ tandis que pour une fibre elle vaut $1/b$. La loi LLD pour une fibre devient ainsi :

$$e = 1,34bCa^{2/3} \quad (30)$$

Au fur et à mesure que b croît s'effectue le passage de l'équation (30) à l'équation (28) autour de la transition $b=K^{-1}$.

A des nombres capillaires plus élevés, e ne devient plus négligeable devant b . L'équation (30) est transformée après correction en :

$$e = 1,34b \frac{Ca^{2/3}}{1 - 1,34Ca^{2/3}} \quad (31)$$

♦ *Les quelques expériences menées dans le domaine*

En 1973, Ms Carroll et Lucassen [56] étudient l'entraînement d'huile par une fibre en téflon, à l'interface huile-eau. L'épaisseur du film est déterminée en le dissolvant dans une autre huile et en titrant le mélange par gravimétrie. La loi qu'ils proposent est la suivante :

$$\frac{e}{e + b} = A\sqrt{Ca} \quad (32)$$

L'introduction des tensioactifs dans l'eau multiplie la constante A par un facteur 1,6.

M. Quéré et ses collaborateurs [57] ont quant à eux étudié l'entraînement du dodécane à l'interface dodécane-eau par un fil polymérique. L'épaisseur du film est déduite après dissolution du film et titration du dodécane par chromatographie en phase gazeuse. Qualitativement, la tendance générale suit l'équation (31).

De Ryck [55] a dégagé plusieurs conclusions intéressantes sur le mouillage dynamique d'une fibre, en faisant varier et la vitesse de tirage de la fibre hors du bain et la nature des liquides employés. Si le régime des faibles vitesses est bien décrit par la loi (31), celui-ci est néanmoins sensible aux altérations de tension superficielle par l'introduction de tensioactifs par exemple qui peuvent provoquer un épaissement du film allant jusqu'à un facteur 2,5 à la condition que la CMC soit suffisamment élevée. L'utilisation d'émulsions huile dans l'eau a montré que le film est enrichi en huile par rapport au bain dont il est extrait. Les faibles vitesses sont en effet favorables au phénomène de "capture" des gouttes. A grande vitesse ($V > 1 \text{ m.s}^{-1}$), une divergence est observée pour une vitesse synonyme d'une pression dynamique (qui tend à expulser le liquide hors du réservoir) égale à la pression de Laplace (qui tend à ramener le liquide dans le réservoir). A la divergence succède après un léger phénomène de saturation une lente décroissance de l'épaisseur en fonction de la vitesse. Ce régime dit de couche limite (variation de e en $\frac{1}{\sqrt{V}}$) transforme la vitesse en facteur limitant de l'épaisseur entraînée.

Celle-ci ne dépend plus du rayon de la fibre mais de la longueur du réservoir, de la viscosité et de la masse volumique du liquide. La tension superficielle du liquide n'a plus d'influence : ce sont les valeurs en volume dans le réservoir qui importent et non plus les

caractéristiques de surface en sortie de bain. Enfin, le dernier régime ($V > 10 \text{ m.s}^{-1}$) correspondant aux conditions industrielles d'ensimage des fibres, montrerait un bon accord avec les prévisions du régime de couche limite et s'affranchirait ainsi du couplage physico-chimie / hydrodynamique.

III.2.2.2. Rhéologie et dynamique de mouillage

Nous venons de voir l'importance de la vitesse sur le mouillage dynamique d'une fibre par un liquide. D'autres études ont porté sur l'étalement d'un liquide sur un solide, l'intérêt étant à la fois théorique et expérimental. Ms Leger et Joanny [58] passent en revue les différents enseignements tirés sur le sujet. Ms Mc Hale et ses collaborateurs se sont intéressés à la dynamique d'étalement de faibles quantités de fluides visqueux, déposés sous forme de goutte [59] dans un premier temps puis sous forme de filet [60]. Les expériences sont réalisées avec des huiles silicones du type paradymethylsiloxane de viscosité 10 000, 30 000 et 100 000 cSt sur des substrats de verre et de niobate de lithium.

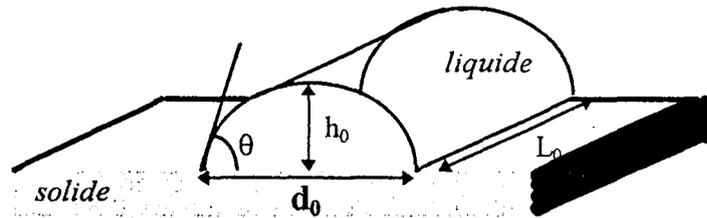


figure 24 Filet d'huile déposé sur une surface, θ , h_0 , d_0 varient avec le temps pour maintenir le volume constant.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec l'équation exprimant la largeur d_0 de contact du filet en fonction du temps.

$$d_0 = \left[\left(\frac{V}{L} \right)^3 \frac{567 \gamma_{LV}}{\eta J_w (t+c)} \right]^{1/7} \quad (33)$$

où V désigne le volume de la goutte, γ_{LV} la tension superficielle du liquide, η sa viscosité et J_w est une fonction de la longueur L de contact du filet $[J_w = \frac{27L}{16}]$.

Le mouillage en régime dynamique implique en fait l'existence d'un angle de contact qui évolue en fonction du temps, angle de contact qui sera appelé angle de contact dynamique par opposition à l'angle de contact à l'équilibre introduit dans l'équation de Young (24). Considérons en effet par exemple une goutte de liquide amenée au contact d'une surface solide (cf. figure 25). L'angle θ_{d1} au moment du contact est élevé et plutôt proche de 180° . Il diminue ensuite en passant par exemple par θ_{d2} jusqu'à atteindre sa valeur d'équilibre θ_{eq} .

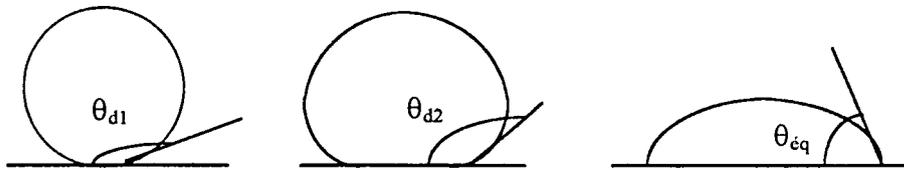


figure 25 *Étalement d'une goutte de liquide-angle dynamique.*

L'angle dynamique en général est donc supérieur à l'angle d'équilibre. Ms Lewandowski et Dupuis [61], [62] se sont penchés sur le mouillage dynamique par des liquides visqueux à caractère non Newtonien. Leurs études expérimentales, basées sur la technique de la balance de Wilhelmy, ont consisté en l'introduction d'une contribution visqueuse à la force de mouillage. Nous exposerons plus en détail les arguments ainsi que la technique expérimentale employée car nous nous sommes également intéressés à un tel type d'analyse. De leur étude ressort néanmoins l'importance de connaître le cisaillement à la surface du solide, ainsi que les propriétés rhéologiques du liquide à de tels cisaillements, ce qui lors d'une application industrielle s'avère déterminant pour le contrôle de l'épaisseur du film à entraîner sur la surface solide mouillée.

IV. Données du problème et techniques expérimentales	63
IV.1. Support matériel de l'étude	64
IV.1.1. Le fil à coudre.....	64
IV.1.2. L'émulsion, sa composition	65
IV.1.3. Le mode de dépose de l'émulsion sur le fil	66
IV.2. Techniques expérimentales	67
IV.2.1. Analyses du comportement rhéologique des produits testés	67
IV.2.2. Diagrammes de phases	70
IV.2.3. Analyses expérimentales de mouillage	71
IV.2.4. Tests sur fil	76

IV. Données du problème et techniques expérimentales

IV.1. Support matériel de l'étude

IV.1.1. Le fil à coudre

L'essentiel de notre étude s'est porté sur un fil à coudre core yarn. La structure de ce fil consiste en un multifilament synthétique recouvert d'une gaine de fibre discontinue. L'objectif principal de l'utilisation de ce type de fil a été de tirer profit des propriétés de ses deux composants. Le filament améliore la résistance du fil et permet ainsi de plus faibles taux de torsion tandis que l'enveloppe de fibre discontinue offre l'avantage de son apparence extérieure (sa pilosité par exemple) et de ses propriétés physiques de surface (meilleure diffusion lors de traitements ultérieurs de surface que nous qualifierons dans un terme globalisant d'apprêts). Nous ne nous attarderons aucunement sur le mode industriel de fabrication de ces fils. Cependant, nous soulignerons ici l'inconvénient majeur des core yarns lié à la possibilité de glissement de l'enveloppe de fibre discontinue le long du cœur filamentaire sous l'effet des actions abrasives des opérations textiles ultérieures auquel ils sont soumis. Typiquement, l'abrasion du fil à coudre est générée par une traction intermittente à travers le chas d'une aiguille en constante oscillation. La résistance au glissement de l'enveloppe par rapport au filament a été l'objet d'une récente étude menée par M. Menghe Miao et ses collaborateurs [63] qui se sont notamment intéressés à évaluer les effets de la prétension et de la prétorsion du filament intérieur pour deux core yarns obtenus selon deux procédés différents.

Les core yarns que nous avons utilisés sont soit entièrement constitués de polyester (polyéthylène téréphtalate ou PET), soit composés d'une âme en polyester et d'une gaine de coton. Le tableau qui suit donne les caractéristiques textiles des différents fils qui seront l'objet d'analyses expérimentales ultérieures.

Type du fil	% âme	finesse filament âme	Nombre de filaments	% couverture
core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré et non surétiré	61,2	74 dTex	18	38,8
core yarn poly-poly Nm53/2	58,9	74	32	41,1
core yarn poly-poly Nm43/2	58,82	74 dTex	32	41,18
core yarn poly-coton Nm54/2	72,7	140 dTex	32	27,3

tableau 4 Principales caractéristiques des core yarns utilisés expérimentalement.

IV.1.2. L'émulsion, sa composition

L'émulsion de base est constituée à 60% d'eau. D'ores et déjà, précisons que l'ensemble des pourcentages relatifs à la composition de l'émulsion sont ici exprimés en poids par rapport à l'émulsion considérée dans sa globalité. Pour des raisons de confidentialité, seuls seront fournis ici les pourcentages estimés nécessaires pour la suite du compte rendu des expériences réalisées. Les 40% restants sont composés de :

- deux huiles de silicone du type PDMS (polydimethylsiloxane).

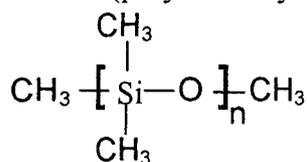


figure 26 Formule développée générique des PDMS.

- d'une cire paraffinique du type $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$.
- d'un mélange d'acides gras.
- de deux tensioactifs qui sont du type alcools gras polyoxyéthylénés.
- de deux agents bactéricides.

IV.1.3. Le mode de dépose de l'émulsion sur le fil

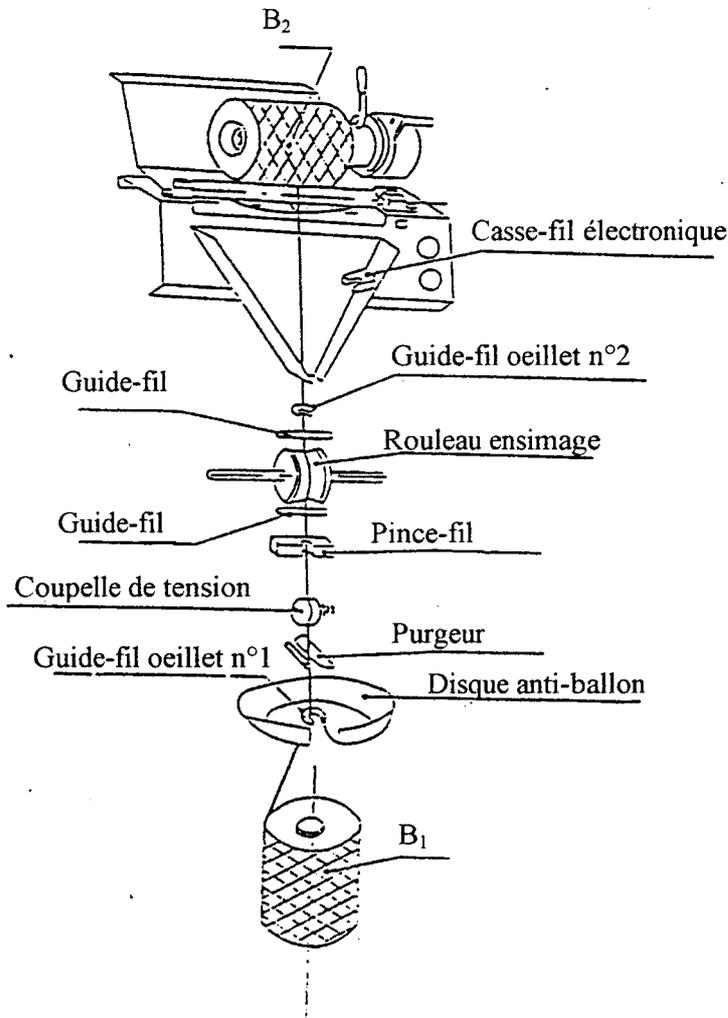


figure 27 Représentation schématique du système SSM.

Le mode de dépose repose sur la technique du léchage c'est-à-dire sur le passage du fil à haute vitesse sur un galet dit lécheur tournant lui-même à une vitesse nettement plus lente dans un réservoir d'émulsion. La machine (cf. figure 27), du type Schärer Schweiter Mettler (SSM), est un bobinoir produisant des bobines de 1 à 4kg. Une bobine d'approvisionnement est placée en bas de la machine. Le fil est appelé par la bobine de réception en haut de la machine, est orienté dans sa trajectoire par un ensemble de guide-fils et sur ce parcours entre en contact avec le rouleau d'ensimage enrobé d'émulsion avec un angle d'inclinaison d'environ 45° . Le fil peut se déplacer à une vitesse allant de 100 à 1600 m/min, le rouleau lécheur tournant, lui, à une vitesse n'excédant pas les 40 tours/minute. Le niveau du réservoir d'émulsion est maintenu à niveau constant par réajustement automatique au fur et à mesure de la consommation. Le léchage se fait à température ambiante. Il s'inscrit dans un ensemble d'opérations industrielles qui peuvent se résumer dans le schéma suivant :

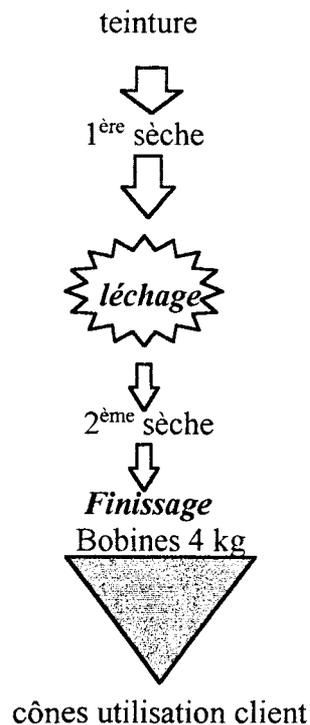


figure 28 Emplacement du léchage dans le procédé de fabrication du fil à coudre.

La ligne de conduite de nos travaux a été guidée par la volonté de supprimer la 2^{ème} sèche en conservant la technique actuelle de dépose par léchage.

IV.2. Techniques expérimentales

IV.2.1. Analyses du comportement rhéologique des produits testés

Nos mesures ont été effectuées sur le rhéomètre Rheomat RM108E/R de chez Mettler (cf. figure 29).

Le fonctionnement de l'appareil repose sur le principe de Couette. Entre deux cylindres coaxiaux, de rayons respectifs r_1 et r_2 , vient s'insérer le liquide dont nous cherchons la viscosité. Tandis que le cylindre intérieur est imprimé d'un mouvement de rotation, le couple de torsion nécessaire à appliquer au voisinage du cylindre extérieur pour empêcher le liquide avoisinant d'entrer en mouvement lui aussi est mesuré en fonction de la vitesse de rotation. Le couple (cf. figure 30) est fonction de la vitesse angulaire de rotation, de l'écartement entre cylindres concentriques et de la viscosité du fluide.

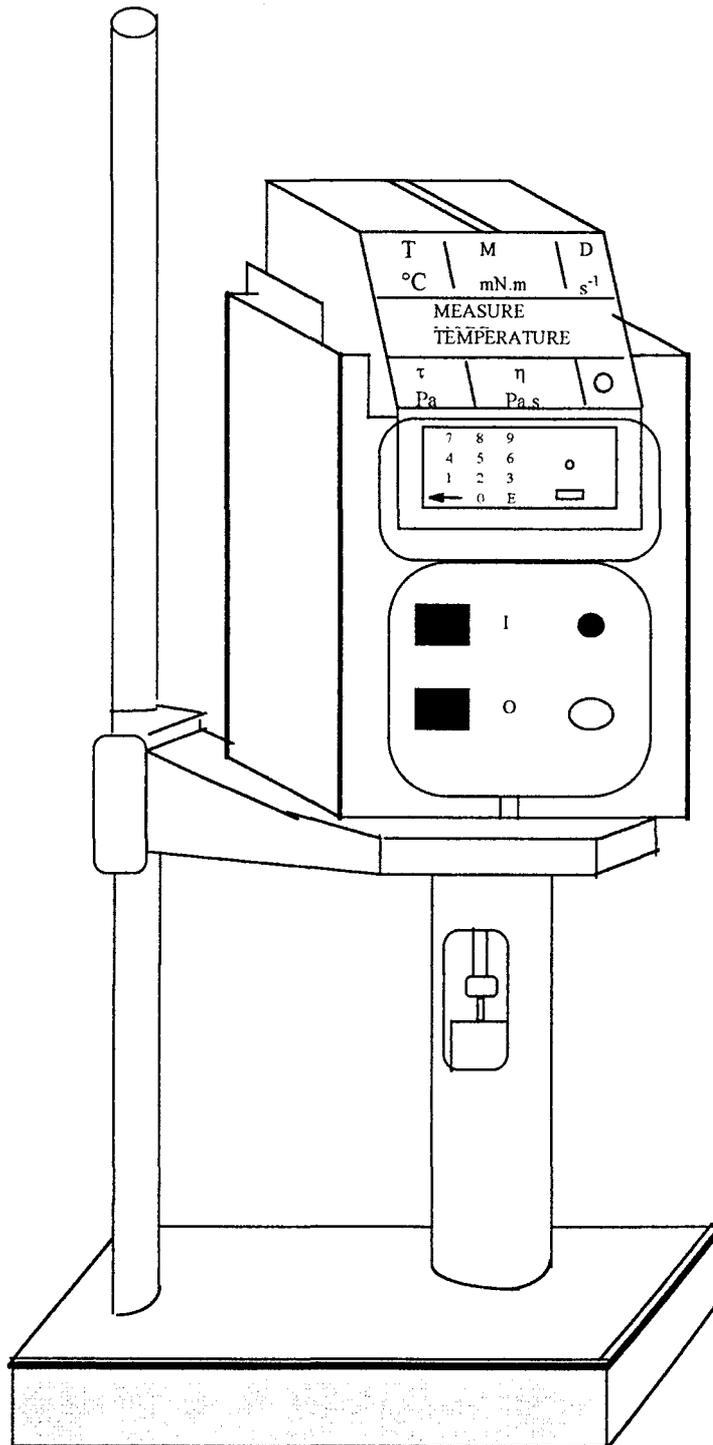


figure 29 Rheomat RM108E/R.

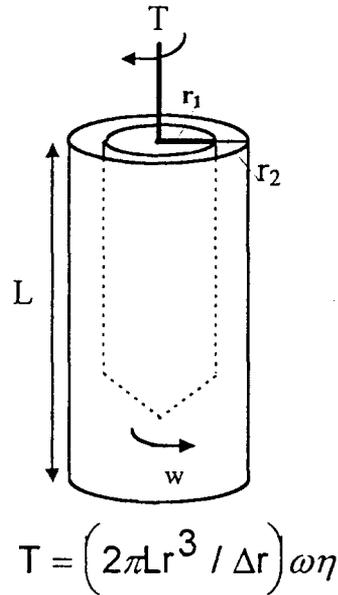


figure 30 Principe de Couette cylindres concentriques.

(ω vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur, L hauteur du cylindre extérieur, r écartement entre cylindres, η viscosité du fluide à mesurer et T couple de torsion résistant à opposer au mouvement de rotation du fluide induit par le cylindre intérieur en rotation, r distance par rapport au cylindre fixe).

Notre rhéomètre a permis l'établissement de rhéogrammes, donnant la viscosité du fluide en fonction d'un taux de cisaillement variable, s'échelonnant entre 65 et 1290 s^{-1} . Un programme automatique permet le balayage de cisaillement entre ces deux extrêmes, le changement de vitesse se produisant par paliers. Chaque palier dure 15 secondes, les cinq premières correspondant à la durée de mise en régime, les 10 suivantes servant à la prise de mesures. Pendant cette dernière durée, l'appareil effectue 45 mesures par seconde et nous en affiche le résultat de la moyenne toutes les secondes. C'est la moyenne des moyennes qui est affichée comme résultat final. Le rhéomètre offre la possibilité de réaliser ce cycle de mesures dans le sens croissant des taux de cisaillement puis de reprendre les mesures en sens inverse c'est-à-dire en partant de la plus haute valeur de cisaillement précédemment atteinte pour descendre jusqu'à la plus faible du programme. La plupart des rhéogrammes que nous présenterons ici traduiront graphiquement l'expression de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, sachant que l'appareil nous fournit pour chaque mesure la contrainte de cisaillement, le taux de cisaillement, la viscosité et le couple. Enfin, reste à préciser la plage de mesure de viscosité de l'appareil. Trois rotors sont à notre disposition permettant la couverture d'une gamme de viscosité allant de 3 à 160 Pa.s, pour les fortes viscosités, le taux de cisaillement est bien-sûr réduit à de plus faibles valeurs (jusqu'à 150 pour les viscosités les plus élevées). Les mesures ont pour la plupart été réalisées à une température proche de 20°C et les élévations en température effectuées en installant le rotor et le corps de mesure dans le liquide lui-même placé dans un bain thermostaté.

IV.2.2. Diagrammes de phases

La plupart des diagrammes de phases ternaires (cf. figure 31) ont été construits à partir de la méthode de dilution isotherme (cf. figure 32) qui consiste, à partir d'un mélange connu huile / émulsifiant, à lui ajouter successivement des quantités d'eau déterminées. Le déplacement se fait ainsi sur une ligne de dilution reliant un point du côté [tensioactif-huile] du triangle au sommet de l'eau.

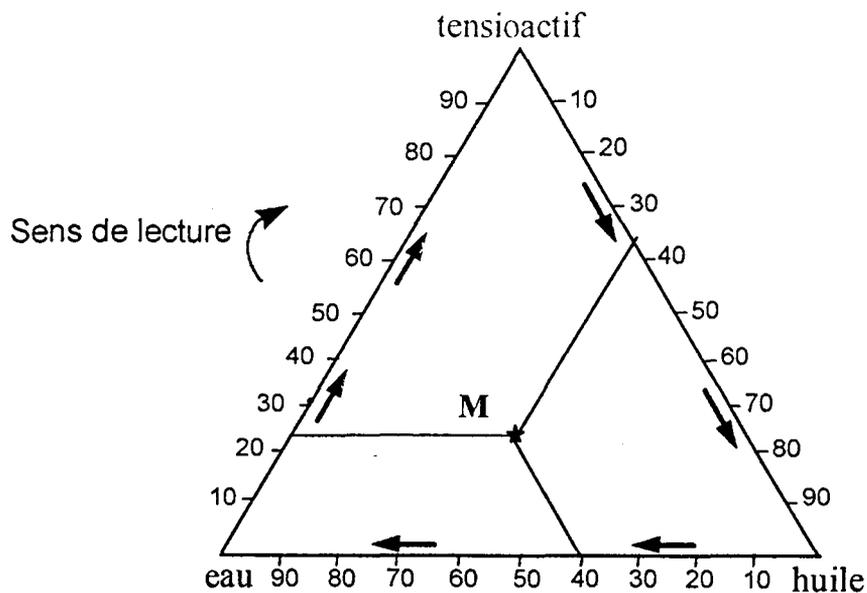


figure 31 Disposition du diagramme ternaire : point M de coordonnées (eau : 40 ; TA : 24 ; huile : 36).

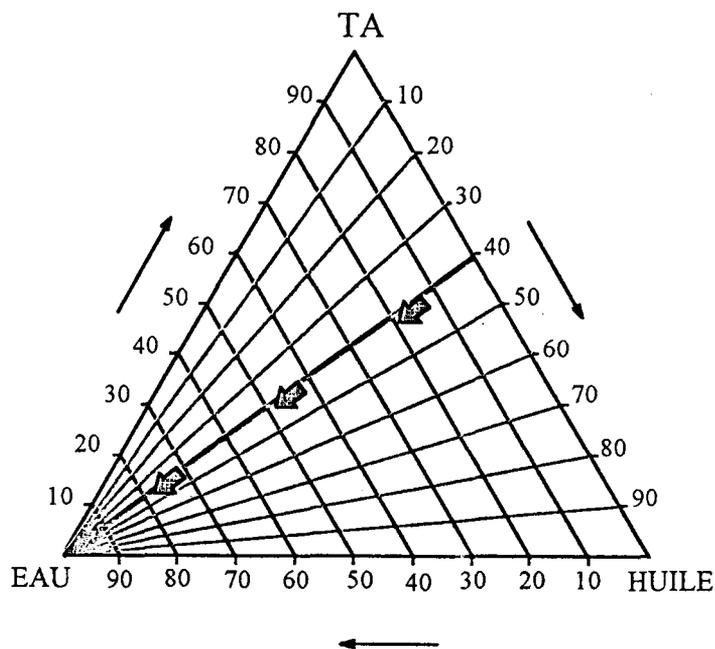


figure 32 Construction du diagramme par la méthode de dilution.

Les mélanges ont été réalisés à 80°C, sous agitation magnétique, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. L'eau colorée au bleu de méthylène est introduite lors des dilutions également à 80°C. L'observation macroscopique du mélange se fait à la fois à 80°C et à température ambiante à partir d'un échantillon qui aura été prélevé dans le ballon avant la dilution vers une autre composition. Les observations microscopiques sont réalisées sur les mélanges ainsi ramenés à température ambiante.

IV.2.3. Analyses expérimentales de mouillage

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, la plupart de nos expériences de mouillage reposent sur la technique de la balance de Wilhelmy. Les instruments de mesure utilisés sont des balances Cahn. Selon la manipulation réalisée (mesure de la tension interfaciale huile/eau ou mouillage d'un monofilament à l'interface huile/eau), le choix de la balance s'est porté respectivement, soit sur la balance DCA 315 d'une capacité de $\pm 100\text{g}$ pour une précision de $10\mu\text{g}$, soit sur la balance DCA 322 d'une capacité de $\pm 150\text{mg}$ et d'une sensibilité de $1\mu\text{g}$.

◆ *Fonctionnement de l'appareil*

Comme son nom l'indique, la balance enregistre les variations de poids de liquide soulevé par un solide fixé au fléau par l'intermédiaire d'un crochet. La balance permet des mesures en dynamique ; une fois la tare de la balance réalisée avec le solide suspendu, un moteur pas à pas permet le déplacement du plateau sur lequel repose le réservoir de liquide à une vitesse allant de 2 à $24\mu\text{m/s}$ ou de 20 à $264\mu\text{m/s}$ selon le type de moteur. Les mesures d'angle de contact se font donc dans un régime dynamique, l'ensemble étant bien sûr protégé des courants d'air par une cage vitrée isolante (cf. figure 33).

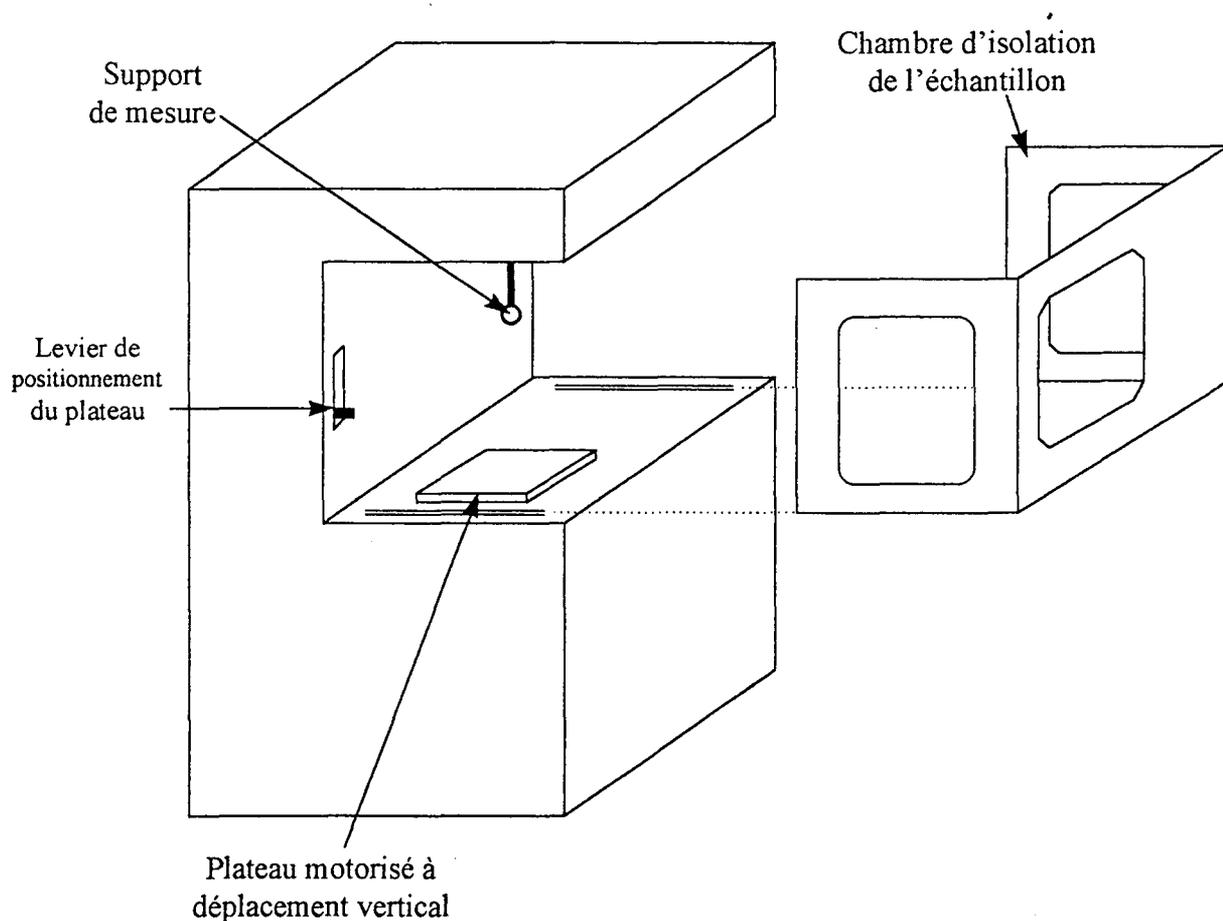


figure 33 Représentation de la balance Cahn.

◆ Principes liés à la mesure

⇒ Mouillage d'un solide à l'interface huile - eau

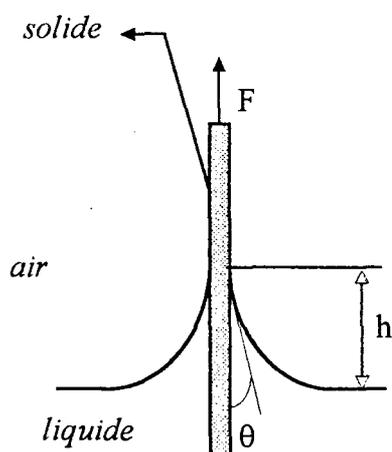


figure 34 Liquide soulevé par un solide.

Un solide de périmètre p amené en contact avec un liquide forme avec lui un ménisque de raccordement avec un angle de contact θ (cf. figure 34). La hauteur h de ce ménisque est donnée par la relation :

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_L}{\rho g}(1 - \sin\theta)} \quad (34)$$

où γ_L désigne la tension superficielle du liquide, ρ sa densité et g l'accélération de la pesanteur. En position d'équilibre mécanique, il est démontré que le poids P de liquide soulevé, pour peu que l'épaisseur du solide soit faible et la poussée d'Archimède négligeable, équivaut à :

$$P = \gamma_L p \cos\theta \quad (35)$$

où p représente le périmètre de l'échantillon immergé. Ce type de manipulation permet l'acquisition de deux données différentes : elle délivre soit la valeur de l'angle de raccordement au niveau du ménisque à condition que γ_L soit connu, soit celle de la tension superficielle du liquide justement, pour peu bien - sûr que le liquide mouille totalement le solide ($\cos\theta=1$). Pour ce faire, le solide utilisé consistera en une surface de très haute énergie, une lame de platine par exemple.

⇒ Mesure de la tension interfaciale huile - eau

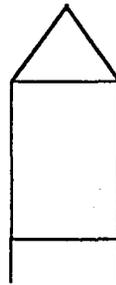


figure 35 Schéma de l'étrier.

Celle-ci s'effectue par la méthode de l'arrachement de l'étrier (cf. figure 35). La relation (35) reste ici valable au cours de la traversée de l'eau et de l'huile. La courbe reportée sur la figure 36 retrace l'historique du parcours de l'étrier à travers les deux phases superposées. La tension interfaciale s'exprime alors comme suit :

$$\gamma_{\text{int}} = \frac{F}{p} = \frac{m \times g}{p} \quad (36)$$

où m désigne la masse mesurée par la balance, p le périmètre de la barre horizontale de l'étrier.

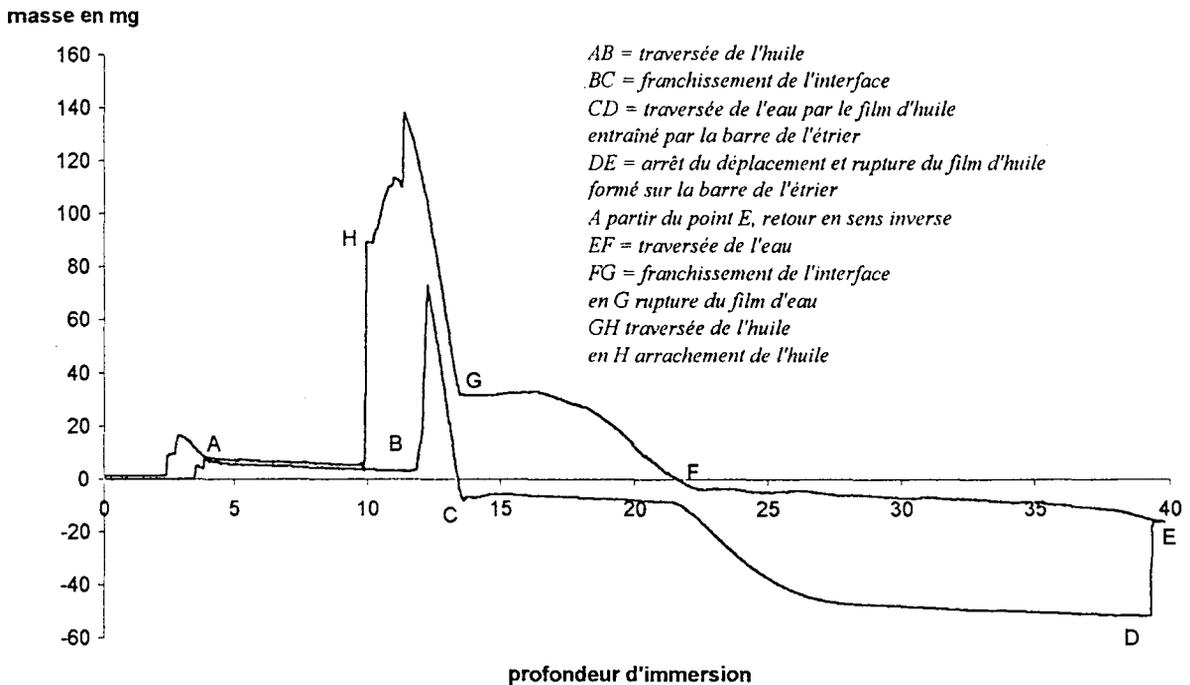


figure 36 Courbe type de la mesure de la tension interfaciale par la technique de l'étrier.

⇒ Mesure de l'angle de contact interfacial monofilament / huile / eau

Lorsque le plateau monte, le monofilament entre d'abord en contact avec l'huile qui surmonte l'eau moins dense. Le module F de la force s'exprime alors comme suit, en négligeant la poussée d'Archimède de l'huile :

$$F = p\gamma_{\text{AH}} \cos \theta_{\text{Hfil}} \quad (37)$$

où p est le périmètre du monofilament, γ_{AH} est la tension superficielle de l'huile et θ_{Hfil} l'angle de contact de l'huile avec le filament.

Au contact de l'interface, cette force s'incrémente du terme lié à l'énergie interfaciale et devient, la poussée d'Archimède de l'eau étant par ailleurs négligée :

$$F = p\gamma_{\text{AH}} \cos \theta_{\text{Hfil}} + p\gamma_{\text{HE}} \cos \theta_{\text{HEfil}} \quad (38)$$

où γ_{HE} représente l'énergie interfaciale huile - eau et θ_{HEfil} l'angle de contact à l'interface huile - eau. La figure 37 montre un exemple de mouillage à l'interface eau - huile d'un

monofilament de PET ainsi que les parties de la courbe exploitées pour le calcul de l'angle de contact interfacial à la fois au mouillage et au démouillage.

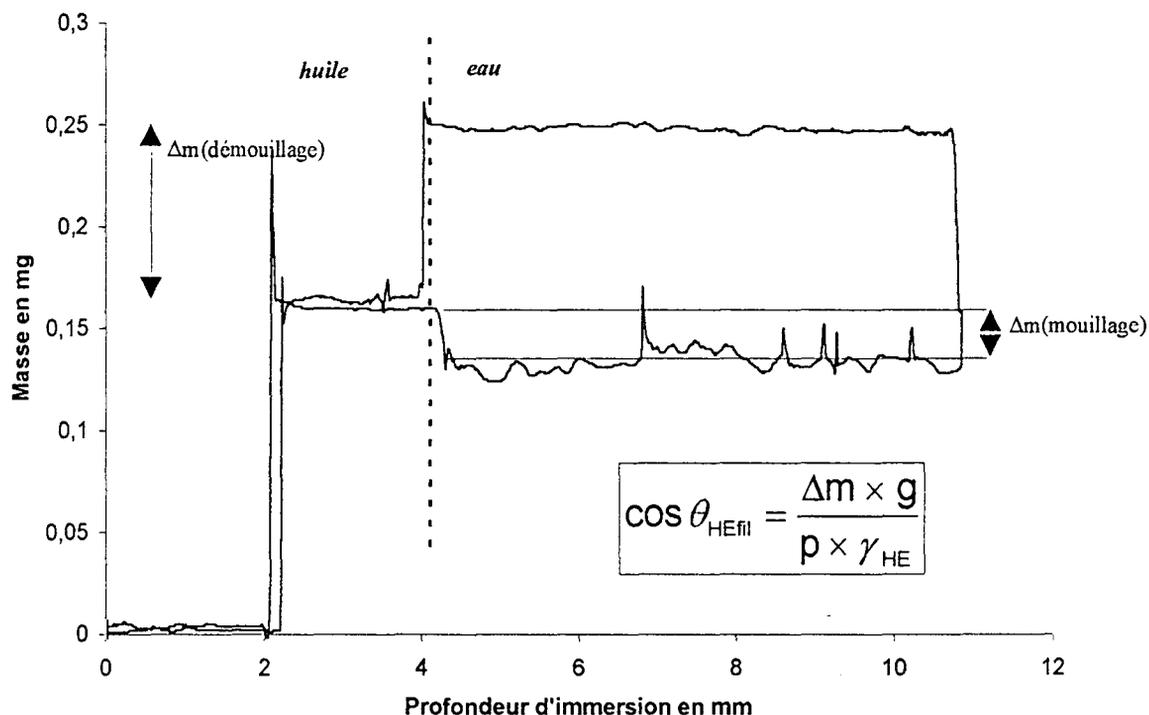


figure 37 Exemple de courbe générée par le mouillage d'un monofilament de PET à l'interface eau - huile.

◆ Angle de contact interfacial film PET-huile-eau

D'autres expériences de mouillage ont plus simplement consisté à mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide sur un plan. L'objectif a été soit de caractériser l'énergie de surface du solide ainsi testé soit de mesurer l'angle de contact interfacial eau - huile solide plan (par opposition au monofilament précédemment mentionné). Dans un cas comme dans l'autre, l'expérience implique la mesure de la longueur de la base de la goutte ainsi que celle de sa hauteur (cf. figure 38).

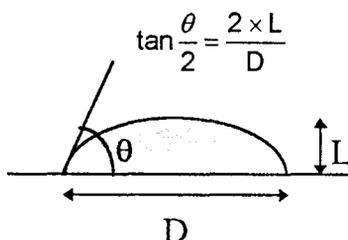


figure 38 Calcul de l'angle de contact.

La visualisation de la conformation de la goutte s'est faite à chaque fois par l'intermédiaire d'une caméra couplée à un logiciel informatique qui permet la récupération de l'image sur écran et le traitement des paramètres recherchés. Concernant les

préliminaires de recherche de l'angle de contact interfacial eau - huile - surface de polyéthylène téréphtalate, nous nous sommes inspirés du montage de M. Churaev et de ses collaborateurs [64]. Ces derniers se sont intéressés, dans le cadre du mouillage d'un solide par une émulsion, à la mesure d'épaisseurs de films d'émulsion par microinterférence, au mouvement dynamique relatif d'huile par rapport à une solution aqueuse de tensioactifs cationiques dans de fins capillaires et enfin à la mesure d'angles de contact de gouttes d'huile traversant une solution aqueuse de tensioactif et entrant en contact avec une surface solide de quartz. Nous avons adapté cette dernière étude à notre conjoncture et réalisé le montage suivant (cf. figure 39) : une pipette déformée à dessein et terminée par un capillaire de $70\mu\text{m}$ de diamètre est fixée à l'extrémité d'une alimentation d'azote. Un débit de $13\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ permet à une goutte d'huile silicone en l'occurrence de se former, de se détacher du capillaire pour traverser la solution de tensioactif avant de venir se déposer sur le film (de dimensions $80\times 30\times 0,015\text{ mm}$) préalablement mis en contact avec la solution. Les gouttes (cf. figure 40) ont été observées grâce à la caméra, quatre heures après leur formation sur le film, et les paramètres de la goutte alors mesurés.

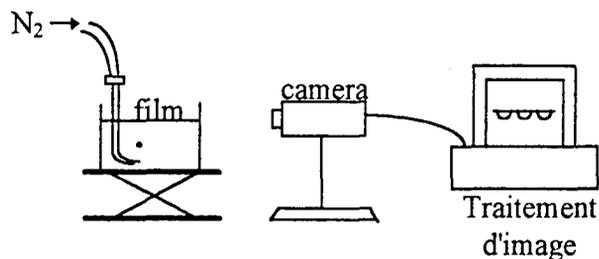


figure 39 Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact eau - huile - film PET.

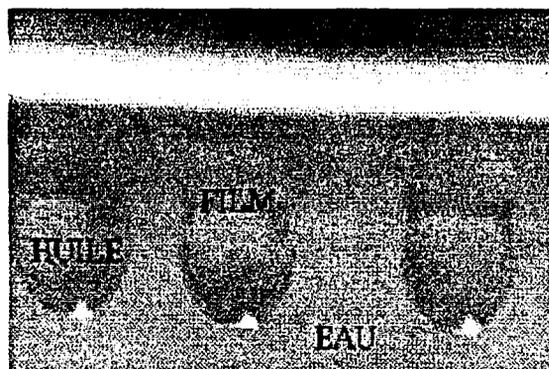


figure 40 Images de gouttes d'huile sur film dans une solution de tensioactif.

IV.2.4. Tests sur fil

◆ Contrôle extraction

Une échevette de 100m de fil pour les numéros métriques fins et une échevette de 50m pour les gros numéros est passée au soxhlet à l'éther de pétrole pendant 1h30min à 2 heures environ. L'extraction terminée, l'échantillon est secoué puis séché à l'air libre

pendant 1h30min environ. Le taux d'ensimage s'exprime en fonction du poids initial et du poids final de l'échevette comme suit :

$$\text{Taux d'ensimage} = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \times 100 \quad (39)$$

Mesure du glissant

Parmi les exigences mécaniques imposées aux fibres et fils pendant le déroulement de leur préparation ou de leur utilisation, l'une des plus importantes est la tension. Notre dispositif de mesure du coefficient de friction repose sur l'emploi d'un tensiomètre. Le fil est dévidé de son support, passe à une vitesse de 6m/min entre deux plaquettes de carbure de tungstène surmontées d'un poids de 600g pour traverser enfin la tête de lecture avant d'être renvidé. La tête de mesure est le tensiomètre proprement dit construit comme un condensateur différentiel. La touche de mesure, une électrode, est mobile et déviable légèrement, provoquant ainsi les variations de capacité. Un ressort de torsion la maintient dans sa position de repos.

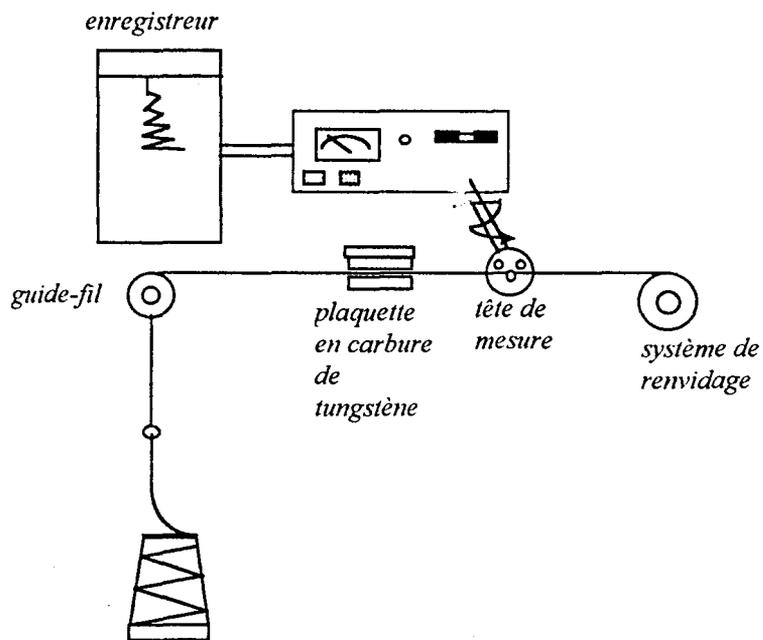


figure 41 Ensemble du dispositif de mesure du glissant.

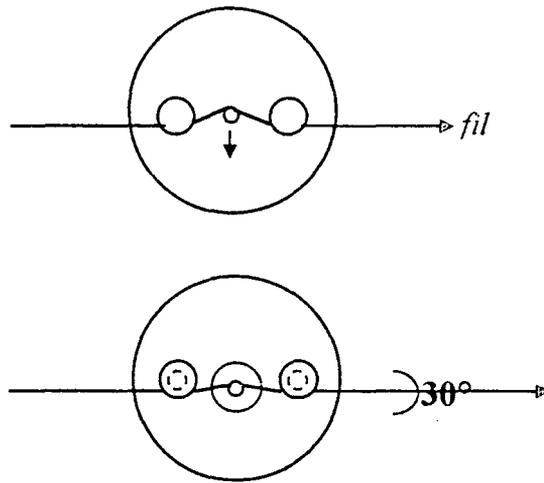


figure 42 Course du fil dans la tête de mesure.

L'angle de contact du fil à la tête de mesure est de 30° ce qui rend l'action de freinage minimale et négligeable. La touche de mesure ne se déplaçant que de 0,1mm au maximum, l'angle de contact de 30° reste en pratique toujours inchangé. La mesure du glissant passe ainsi par l'intermédiaire de la mesure des variations de la tension du fil au passage de la tête de lecture. Le tracé de ces variations est obtenu pour une portion du fil testé et corrélé à un coefficient par l'intermédiaire d'une table donnant la conversion de l'emplacement en mm de ces variations en coefficient de glissant. Interviennent alors comme critère de sélection qualitatif le coefficient de glissant moyen (sa valeur ne devant pas excéder une valeur de 40 en respect des normes qualité en vigueur dans l'entreprise) ainsi que l'allure des variations enregistrées (régulièrement réparties autour d'une valeur moyenne ou tributaires d'écart totalement aléatoires).

En matière de travaux concernant l'étude du pouvoir lubrifiant de fils à coudre, peuvent être cités les travaux de M. Schick [65] qui, dans l'intérêt de simuler les conditions réelles de l'atelier, a étudié l'interface fibre/métal sur une large gamme de températures entre 30 et 220°C , par l'intermédiaire d'une aiguille chauffée. L'influence de divers paramètres sur le coefficient de friction est passée en revue telle que celle de différents lubrifiants stables thermiquement ainsi que celle de la rugosité de surface des guides, de la prétension et du diamètre du guide. Ms. Onoue et Kawai [66] ont pour leur part évalué sur des fils polyester multifilamentaires enduits d'huile silicone la cousabilité et le glissant respectivement à partir des données obtenues sur machine à coudre à la vitesse la plus élevée et à partir des coefficients de friction. Les fils sont traités par une émulsion de silicones de viscosité 1000cst à différentes concentrations, subissent différents exprimages et sont séchés à 80°C pendant 30 min. Leur étude met l'accent sur un "phénomène de saturation" dans le sens où rien ne sert d'augmenter indéfiniment le dépôt de lubrifiant pour un coefficient de friction minimal.

◆ Contrôles sur machine à coudre

Deux types de tests ont été menés, visant, l'un, à évaluer la cousabilité du fil à coudre, le second, à caractériser la résistance thermique du fil sur machine à coudre. La

cousabilité consiste à coudre en point noué à la vitesse maximale deux épaisseurs d'une toile de coton sur 500m de fil et à relever le nombre de casses en distinguant celles qui ne sont pas imputables au traitement d'ensimage du fil de celles qui relèvent plus volontiers d'un défaut de filature proprement dit (duvet, épissure, vrille). La résistance thermique est mesurée sur de la toile de coton épaisse (jean). Le principe cette fois est de coudre le plus grand nombre d'épaisseurs (9 épaisseurs au maximum) à grande vitesse. 10 mètres de couture sont réalisés sur une longueur de 1 mètre (5 aller retours) d'un assemblage de deux épaisseurs. Si aucune fusion n'est enregistrée, une troisième épaisseur est additionnée aux deux premières à la suite de quoi 10 nouveaux mètres de couture sont effectués et ainsi de suite jusqu'à fusion du fil. Nous reportons ici sous forme d'un tableau récapitulatif les conditions de ces tests pour les deux fils à coudre que nous avons majoritairement testés.

CORE YARN POLY-POLY NM78/2 CORE YARN POLY-POLY NM40/2

cousabilité	thermique	cousabilité	thermique
<u>Machine</u> SINGER 601- D100B <u>Vitesse</u> : 5500pt/min <u>Aiguille</u> : 70 <u>Nbre points/cm</u> : 3 <u>Type de point</u> : point noué une aiguille	<u>Machine</u> SINGER 281-1 <u>Vitesse</u> : 4600pt/min <u>Aiguille</u> : 80 <u>Nbre points/cm</u> : 3 <u>Type de point</u> : point noué une aiguille	<u>Machine</u> PFAFF 1442 <u>Vitesse</u> : 3800tr/min <u>Aiguille</u> : 120 <u>Nbre points/cm</u> : 3 <u>Type de point</u> : point noué deux aiguilles	<u>Machine</u> UNION SPECIAL 35800-DQ <u>Vitesse</u> : variable <u>Aiguille</u> : 44 <u>Nbre points/cm</u> : 3 <u>Type de point</u> : point chaînette deux aiguilles
<u>Eprouvette</u> Toile coton 115g/m ² ±10g 2 épaisseurs	<u>Eprouvette</u> Toile coton 316g/m ² ±15g 2 épaisseurs	<u>Eprouvette</u> Toile coton (jean) 470 g/m ² ±23g 3 épaisseurs	<u>Eprouvette</u> Toile coton (jean) 470 g/m ² ±23g 4 épaisseurs
<u>Essai</u> Cône de 500 mètres à l'aiguille de core yarn poly-poly Nm78/2 A la canette spun polyester Nm74/2 ou core yarn poly-poly Nm78/2	<u>Essai</u> 10m de couture si pas de fusion réitération du test en augmentant chaque fois d'une épaisseur jusqu'à 9 épaisseurs maximum	<u>Essai</u> 500 mètres à l'aiguille de core yarn poly-poly Nm40/2 A la canette core yarn poly-poly Nm50/2 ou spun polyester Nm74/3 ou core yarn poly-coton Nm50/2 ou 82/3	<u>Essai</u> 500m de fil par aiguille Aux boucleurs : fil testé Démarrage à 3650tr/min. Si après 500m de fil, aucune fusion constatée, réitération du test en augmentant d'une vitesse jusqu'à 4600tr/min au maximum

tableau 5 Récapitulatif des tests sur machine à coudre.

Nous mentionnerons ici les travaux récemment relatés par M. Rocha et ses collaborateurs [67] qui ont équipé une machine à coudre de capteurs de manière à accéder aux variations de la force de pénétration et de retrait de l'aiguille, de la force de compression du pied presseur, et des tensions du fil à coudre. Leur objectif a été de comprendre la dynamique d'une couture aux diverses interfaces—fil à coudre/tissu, fil à coudre/machine à coudre— et de développer un programme informatique et un logiciel adéquat pour contrôler l'opération de couture par le biais d'un "système de commande adaptative en ligne". En complément, bien sûr, cet équipement pourrait servir à des tests de cousabilité et serait le bienvenu pour ajuster au mieux la machine à coudre aux

propriétés et au comportement du tissu. A quand cette nouvelle génération de "machines à coudre intelligentes"?

V. Diagrammes de phases.....	84
V.1. Systèmes unaires.....	84
V.2. Systèmes binaires.....	85
V.2.1. TA/paraffine - TA+Ac/paraffine.....	85
V.2.2. TA/silicone - TA+Ac/silicone.....	87
V.2.3. TA/eau.....	87
V.2.4. TA+Ac/eau.....	89
V.3. Diagrammes ternaires.....	90
V.3.1. Ternaires eau-TA-silicone 1000cst.....	90
V.3.2. Ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst.....	93
V.3.3. Ternaires eau-TA-mélange silicones 1000/60000cst.....	96
V.3.4. Ternaire eau-TA+Ac-silicones 1000/60000cst.....	97
V.3.5. Ternaires eau-TA-paraffine et eau-TA+Ac-paraffine.....	99
V.4. Observations microscopiques des ternaires.....	109
V.5. Quaternaire eau-TA+Ac-paraffine-silicone 1000/60000cst.....	114

V. Diagrammes de phases

Devant la multiplicité des composants de l'émulsion, la démarche adoptée a été de les séparer en considérant ainsi successivement des systèmes unaires, binaires, ternaires et enfin quaternaires. Nous sommes également dans une configuration particulière dans le sens où notre émulsion comporte deux huiles, une paraffine et un silicone, le silicone étant lui-même un mélange de deux silicones de viscosité différente. En outre, concernant les tensioactifs, nous avons distingué à chaque fois deux cas de figure :

X soit le mélange des tensioactifs, dont nous garderons les proportions relatives de l'un par rapport à l'autre confidentielles, est employé seul et il est alors désigné par le symbole TA

X soit le mélange est associé à l'acide gras dans des proportions relatives là encore confidentielles et le symbole TA+Ac lui est alors assigné.

Relativement aux silicones, deux études ont été réalisées en matière de diagrammes ternaires, l'une a concerné l'emploi de silicone de viscosité 1000cst, la deuxième un mélange de silicones 1000/60000cst.

Pour l'établissement des systèmes unaires, binaires et quaternaires, le protocole expérimental suivi diffère de celui exposé précédemment dans les techniques expérimentales. De fait, les mélanges ont cette fois été formés dans des tubes scellés et chauffés selon les besoins par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Une agitation manuelle est appliquée une fois les échantillons rendus liquides par l'élévation de la température, et l'observation des mélanges pratiquée une quinzaine de minutes plus tard. Dans le cas où divers paliers de température sont parcourus de manière dégressive, ces mêmes quinze minutes de repos sont respectées à chaque niveau avant l'observation des différentes phases du mélange.

V.1. Systèmes unaires

Un balayage de 120 à 20°C a été réalisé. Sur cette gamme de température le mélange de deux silicones ne manifeste aucun changement apparent. La même remarque peut être faite pour les compositions 100% paraffine, 100% tensioactif hydrophile, 100% tensioactif hydrophobe où une phase est observable. Cependant, ces compositions présentent toutes une gélification, qui a lieu à 50°C pour la paraffine et à 30°C pour les tensioactifs. Par comparaison visuelle avec les compositions contenant les tensioactifs à titre individuel, le mélange 100% TA se décompose à température ambiante en trois zones : la phase supérieure caractéristique du tensioactif hydrophile, la phase inférieure renfermant le tensioactif hydrophobe et la phase intermédiaire constituant un mélange des deux. Le mélange 100% TA+Ac ne laisse pas apparaître quant à lui de telles distinctions de nuance au sein du mélange.

V.2. Systèmes binaires

Le mélange de tensioactifs TA ou TA+Ac est ici associé successivement à l'eau et aux huiles, les compositions sont établies de 10 en 10% de TA par rapport au deuxième constituant du mélange.

V.2.1. TA/paraffine - TA+Ac/paraffine

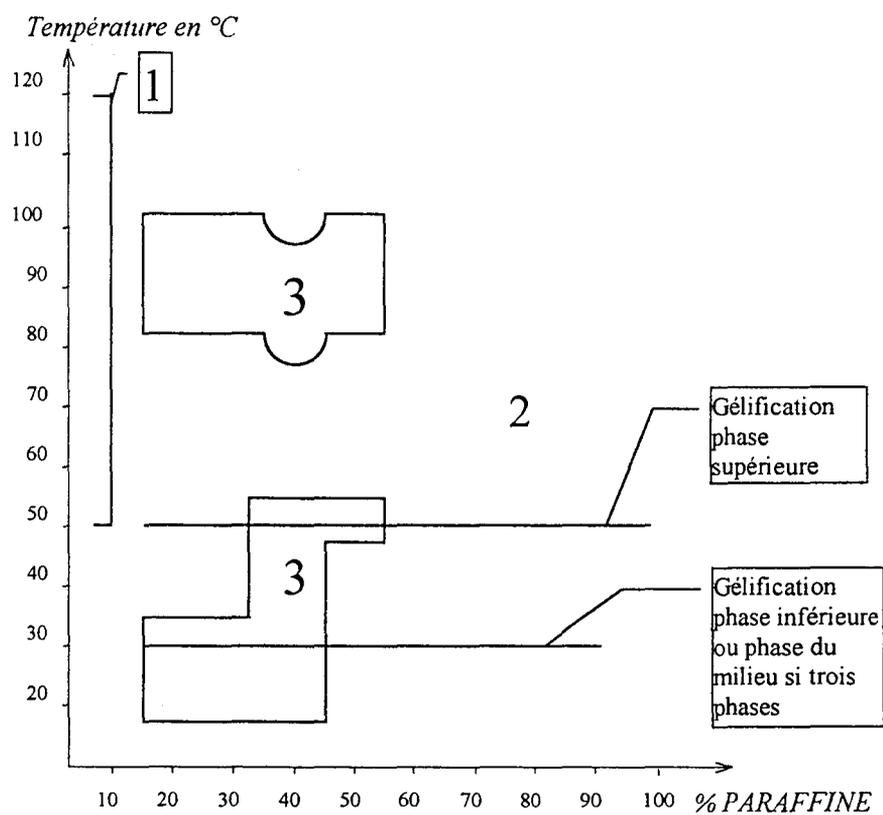


figure 43 Binaire TA - paraffine.

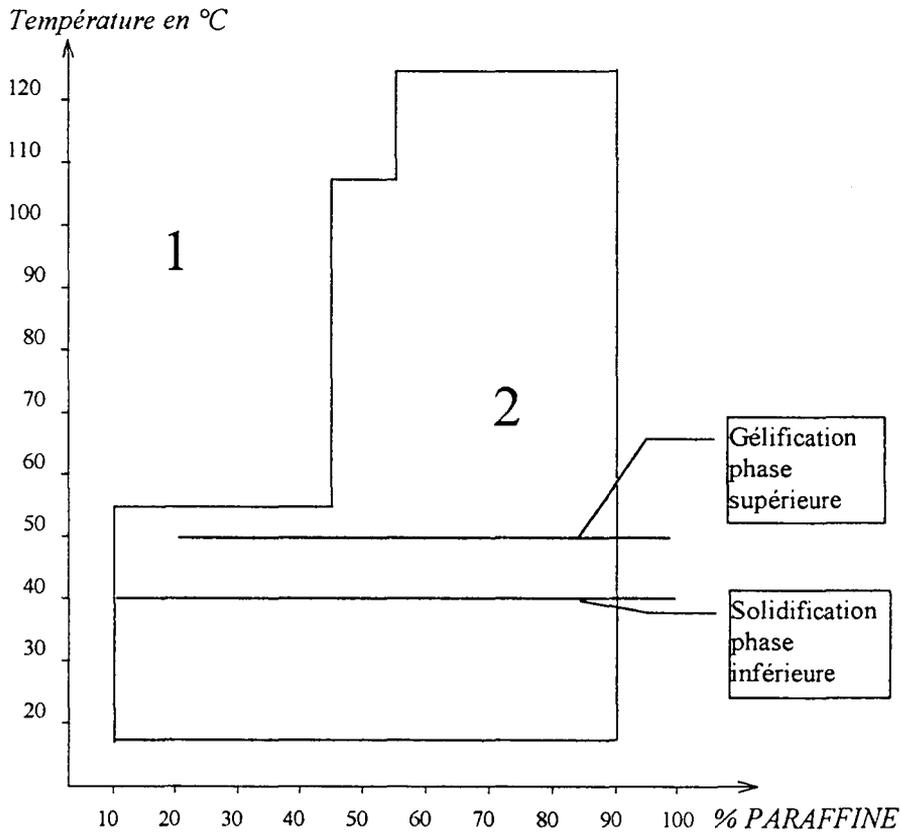


figure 44 Binaire TA+Ac - paraffine.

Les systèmes unaires précédemment établis servent ici de tubes témoins pour identifier les différentes phases des systèmes binaires. Ainsi, à température ambiante, les compositions de 10 à 40% de paraffine dans le mélange TA/paraffine (cf. figure 43) se distinguent par une phase inférieure qui répète la configuration en trois phases rencontrée dans le mélange TA (cf. système unaire). La présence d'une gélification de la phase supérieure à 50°C nous indique qu'il s'agit d'une phase majoritairement constituée de paraffine, dont le point de fusion se situe justement vers 50°C. Restons dans les transitions en température détectées dans les binaires tensioactif-paraffine. La gélification de la phase inférieure a lieu à 30°C pour le binaire TA-paraffine, ce qui laisse supposer que cette phase est majoritairement constituée de TA. En revanche, nous remarquerons que la deuxième gélification a lieu plus tôt (à 40°C) dans les mélanges associant la paraffine au mélange TA+Ac (cf. figure 44). Pourrait-on suggérer que la phase inférieure contient davantage de paraffine que lorsque nous sommes simplement en présence de TA?, ce qui aurait pour effet d'augmenter la température de gélification de 30 à 40°C. La présence de Ac engendre d'autres modifications dans le diagramme, comme l'élargissement de la région monophasique ainsi que la disparition des zones triphasiques. Dans l'ensemble, nous pouvons conclure sur une plus grande homogénéité du diagramme TA+Ac-paraffine par rapport au binaire TA-paraffine.

V.2.2. TA/silicone - TA+Ac/silicone

Quelles que soient la température (de 120 à 20°C) et la composition, le mélange est constitué de deux phases. A 30°C, les phases inférieures se gélifient. A température ambiante, les phases supérieures sont des liquides visqueux troubles indiquant la présence de tensioactifs dans les silicones. En présence de TA+Ac, les phases supérieures sont plus uniformes que celles constituées de silicones et de TA.

V.2.3. TA/eau

Concernant les binaires eau/TA et eau/TA+coTA, nous avons réduit le nombre d'observations à deux températures, à 80°C et à température ambiante. Le choix de la température de 80°C n'est pas fortuit, il correspond en fait à la température de fabrication de l'émulsion originelle de l'étude. Le bilan des phases observées est reporté dans le tableau 6.

<i>composition</i>	<i>à 80°C</i>	<i>à 20°C</i>
100% TA	1 phase transparente	1 phase blanche divisible en trois zones
90% TA-10% eau	1 phase transparente	1 phase blanche
80% TA-20% eau	1 phase visqueuse blanchâtre	1 phase blanche brillante
70% TA- 30% eau	2 phases : - blanchâtre visqueuse (3/5) - transparente (2/5)	3 phases : - aspect blanc brillant (0,6) - trouble (0,1) - blanc (0,3)
60% TA- 40% eau	2 phases : - trouble majoritaire - transparente minoritaire	1 phase blanche brillante
50% TA- 50% eau	3 phases : - phase à bulles - trouble - transparent	2 phases : - aspect cristallin brillant (4/5) - transparent (1/5)
40% TA- 60% eau	phase trouble très visqueuse blanchâtre avec mousse blanche en surface	1 phase blanche
30% TA- 70% eau	3 phases : - mousse blanche - phase blanchâtre - légèrement trouble	1 phase blanche mousseuse en surface
20% TA- 80% eau	phase homogène blanchâtre avec mousse en surface	phase blanche hétérogène (2/3) avec mousse blanche en surface (1/3)

<i>composition</i>	<i>à 80°C</i>	<i>à 20°C</i>
10% TA- 90% eau	phase homogène blanchâtre avec mousse en surface	3 phases : - mousse (0,4) - blanc hétérogène (0,3) - trouble (0,3)

tableau 6 Description des phases du binaire TA/eau à 20 et 80°C. Les données entre parenthèses représentent la fraction occupée en hauteur dans le tube.

L'observation microscopique sous lumière polarisée des prélèvements, réalisés dans les tubes à température ambiante, permet de dégager quelques structures particulières. La composition 90% TA-10% eau comme le mélange 80% TA-20% eau (cf. figure 45) se distingue par des par des trainées blanches qui sont le siège d'une certaine biréfringence (reflets rouges, jaunes et bleus). Les mélanges suivants se caractérisent par une structure "filamentaire" (cf. figure 46). Les tensioactifs semblent s'empiler en couches parallèles. Un cliché du prélèvement au sein du mélange 30% TA-70% eau révèle comment le tensioactif s'organise autour d'une goutte d'eau. A 20% TA-80% eau, le tensioactif se présente sous forme de bâtonnets éparpillés dans l'eau pour ne plus donner finalement qu'un aspect moucheté au mélange 10% TA-90% eau.

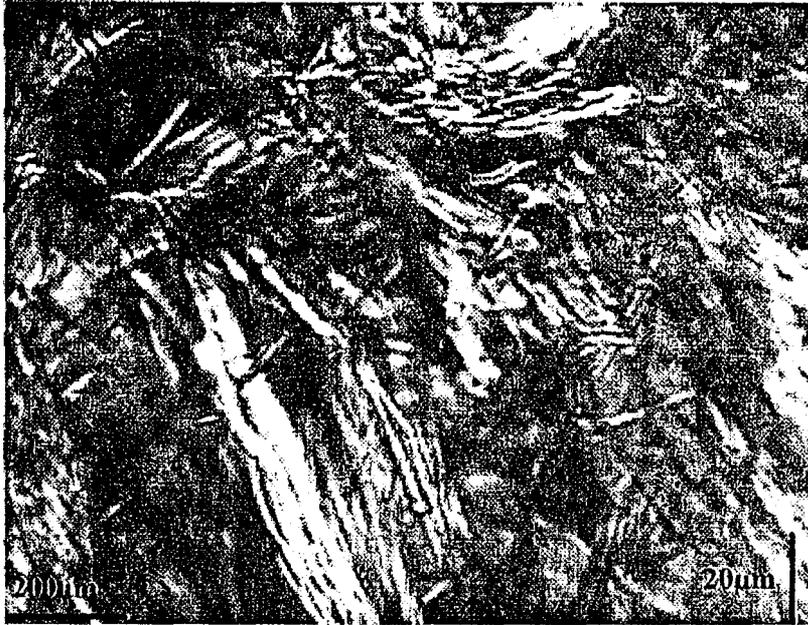


figure 45 Observation microscopique d'un mélange à 80%TA-20%eau.

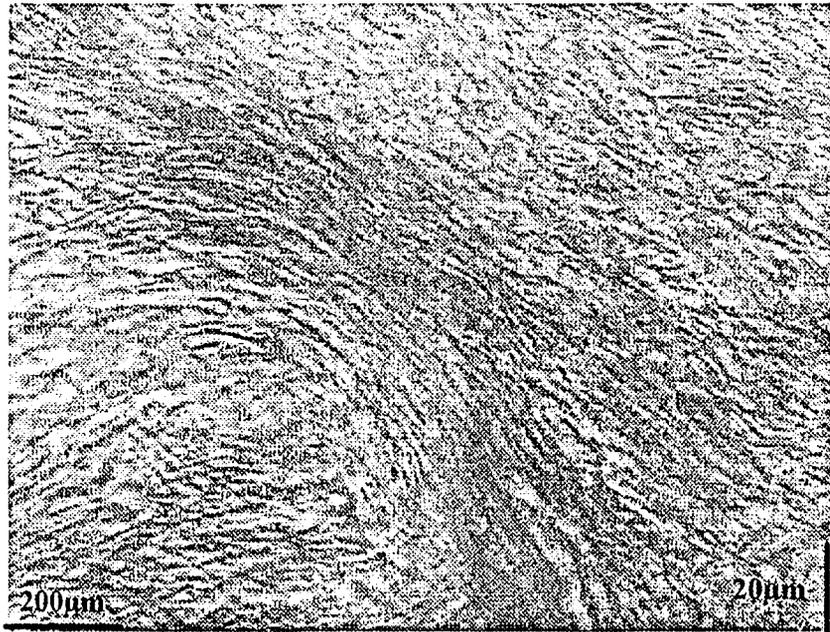


figure 46 Observation microscopique d'un mélange 50%TA-50%eau.

V.2.4. TA+Ac/eau

<i>composition</i>	<i>à 80°C</i>	<i>à 20°C</i>
100% TA+Ac	1 phase transparente	1 phase blanche
90% TA+Ac-10% eau	1 phase transparente	1 phase blanche solide
80% TA+Ac-20% eau	1 phase transparente	1 phase gel trouble
70% TA+Ac-30% eau	1 phase transparente	1 phase blanchâtre
60% TA+Ac-40% eau	2 phases : - phase transparente (0,67) - gel transparent (0,33)	1 phase gel blanchâtre aux reflets brillants
50% TA+Ac-50% eau	3 phases : - trouble (0,08) - transparent (0,58) - gel trouble (0,34)	1 phase gel blanchâtre brillante
40% TA+Ac-60% eau	3 phases : - trouble (0,27) - transparent (0,27) - gel trouble (0,46)	1 phase gel blanchâtre
30% TA+Ac-70% eau	1 phase trouble blanchâtre	1 phase blanche surmontant une fine pellicule translucide
20% TA+Ac-80% eau	1 phase opalescente avec trouble au fond	1 phase blanchâtre (0,92) au fond liquide trouble (0,08)
10% TA+Ac-90% eau	1 phase opalescente	1 phase fluide trouble

tableau 7 Description des phases du binaire TA+Ac/eau à 20 et 80°C.

Le tableau 7 fournit une description des différentes phases du système binaire TA+Ac/eau aux températures de 20 et 80°C.

Sur le plan microscopique nous pouvons distinguer trois types de structure (cf. figure 47). Les stries déjà apparues aux fortes concentrations en TA dans le binaire eau/TA sont remplacées ici par une structure en bâtonnets. A partir de 60% de TA+Ac, la structure évolue vers des trainées nuageuses avant de retrouver aux faibles concentrations de TA+Ac l'empilement de raies concentriques autour des gouttes d'eau.

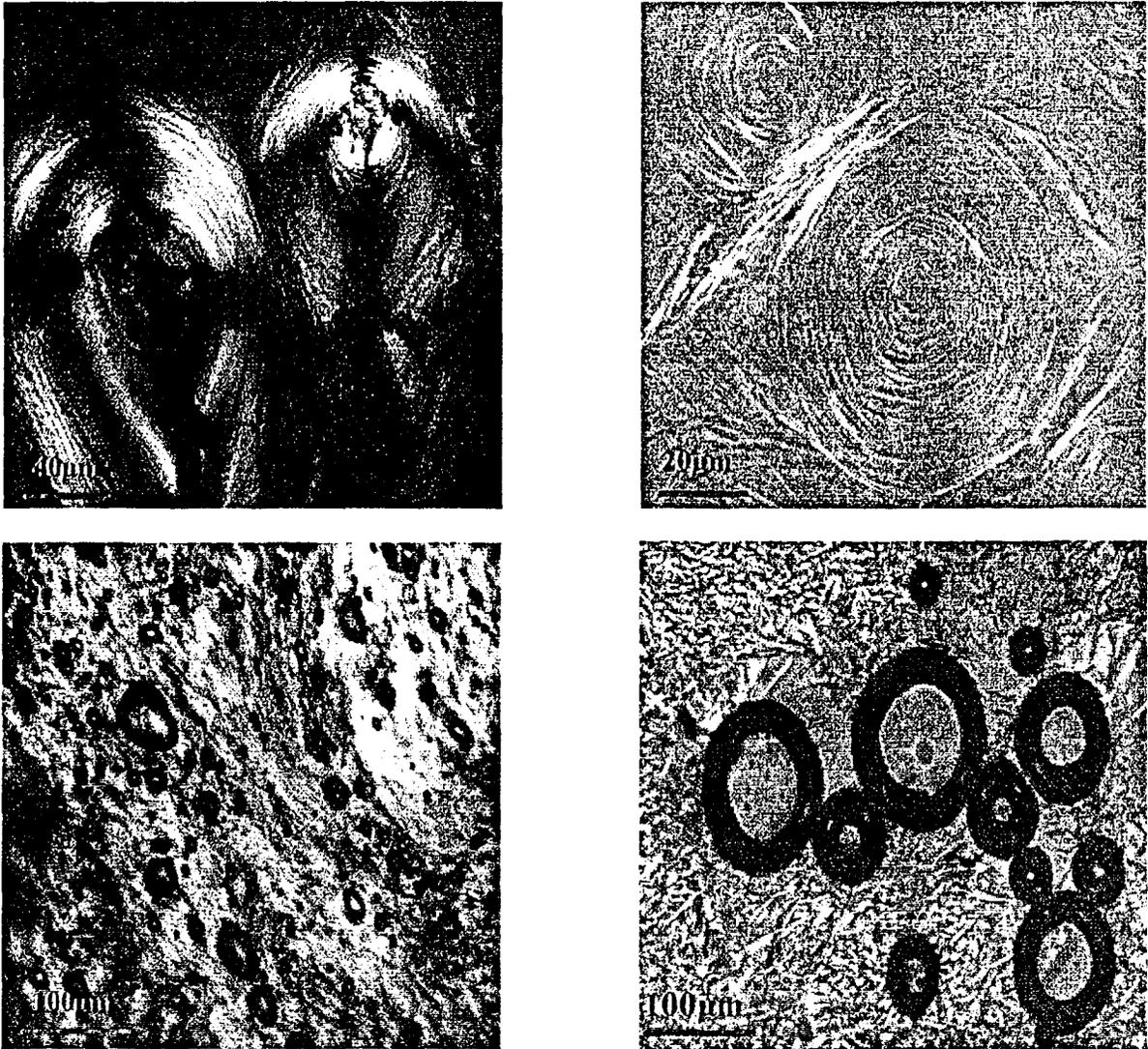


figure 47 De gauche à droite : 10%TA+Ac-90%eau—20%TA+Ac-80%eau—
50%TA+Ac-50%eau—90%TA+Ac-10%eau.

V.3. Diagrammes ternaires

V.3.1. Ternaires eau-TA-silicone 1000cst.

17 mélanges ternaires ont été préparés :

- X 4 obtenus à partir d'un mélange initial à 90% d'huile et 10% de tensioactifs, dilué à 20, 40, 50 et 75% d'eau.
- X 4 autres à partir du mélange 75% d'huile et 25% de TA, dilué à 20, 40, 50 et 75% d'eau.
- X 5 autres à partir de la composition 50% d'huile et 50% de TA, dilué à 20, 50, 60, 75 et 90% d'eau.
- X 4 enfin à partir du binaire 25% d'huile et 75% de TA, dilué à 20, 50, 60 et 75% d'eau.

◆ *A température ambiante*

La construction du diagramme ternaire à température ambiante (cf. figure 48) a permis au premier abord de dresser une limite approximative séparant les liquides des gels. Le constat est que la zone inférieure est finalement assez réduite : les tensioactifs conduisent vite à un manque de fluidité critique à partir de concentrations peu élevées, en tout cas inférieures à approximativement 23%, maximum lu sur le côté eau/TA. Le diagramme ternaire a répertorié en outre les équilibres des systèmes refroidis à température ambiante après avoir été exposés à 80°C, ceci en référence à la classification de Winsor. Les gels de la partie supérieure ont été assimilés à des équilibres de type IV, exception faite de deux mélanges assimilés au type I car le gel se trouve enrobé d'une pellicule huileuse. Quant à la zone inférieure du diagramme, pratiquement tous ont vu leur équilibre évoluer vers un type II (relarguage d'une phase aqueuse). On peut noter qu'à cette température, les équilibres des systèmes évoluent sans changer de type, ceci plusieurs semaines après les premières observations. Les équilibres du type II ont un caractère réversible dans le sens où une nouvelle agitation permet de les retransformer en une seule phase émulsionnée (type IV), qui évoluera plus ou moins rapidement vers un système du type II.

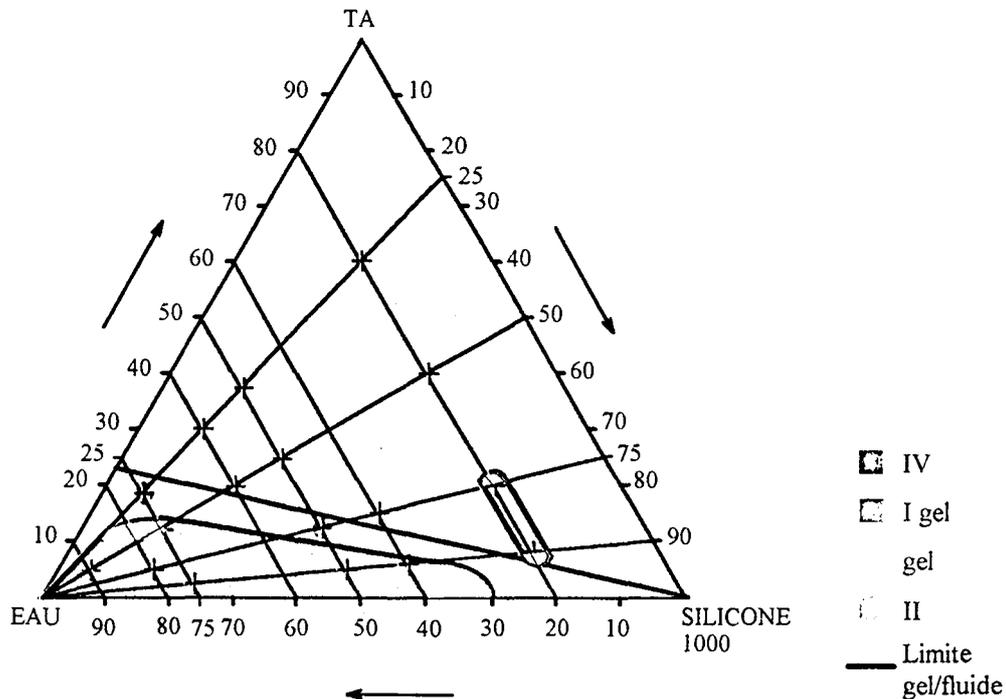


figure 48 Ternaire eau-TA-silicone 1000cst à température ambiante.

En complément, pour chaque système II, nous avons calculé à 24 heures d'intervalle, le rapport RE de la hauteur de la phase émulsionnée sur celle de la phase aqueuse relarguée. Le premier constat à formuler est la diminution de ce rapport au cours du temps, ce qui confirme la disparition de l'émulsion au cours du temps. Cependant, cette décroissance n'est pas régulière : elle est d'abord rapide, RE chutant brutalement juste après la mise en œuvre puis elle ralentit, RE diminuant de plus en plus lentement. Elle est également différente selon les systèmes : sur une même ligne de dilution, la chute est d'autant plus brutale que la proportion d'eau est plus élevée. A pourcentage d'eau fixé, elle est d'autant plus brutale que la proportion de tensioactifs est plus faible. Toutes ces constatations confirment le rôle de stabilisant joué par l'émulsifiant, étant donné qu'une concentration plus forte en tensioactifs freine la disparition de l'émulsion.

Nous pourrions en outre déterminer graphiquement, pour un pourcentage d'eau donné, la quantité de tensioactifs qui permet d'assurer la valeur de RE maximale sans engendrer une trop grande viscosité : il s'agit de la proportion correspondant au point d'intersection de la droite relative au pourcentage d'eau fixé (parallèle au côté TA-H) avec celle traduisant la limite gel/fluide. Elle représente une quantité maximale en émulsifiant, à laquelle correspond une quantité minimale en huile également lue sur le diagramme. De la même façon, sur une ligne de dilution, pour un rapport émulsifiant/huile donné, nous pouvons déterminer graphiquement le pourcentage d'eau qui permet d'obtenir le maximum de RE tout en assurant une fluidité au système : il naît du point d'intersection de la ligne de dilution avec la ligne de séparation des systèmes fluides et gélifiés. Cette valeur représente une quantité d'eau minimale et permet de déterminer celles des deux autres composants car on connaît le rapport en masse émulsifiant/huile. Ces considérations

supposent bien évidemment que l'on vérifie que cette viscosité limite soit elle-même compatible avec l'application de l'émulsion.

◆ *A 80°C*

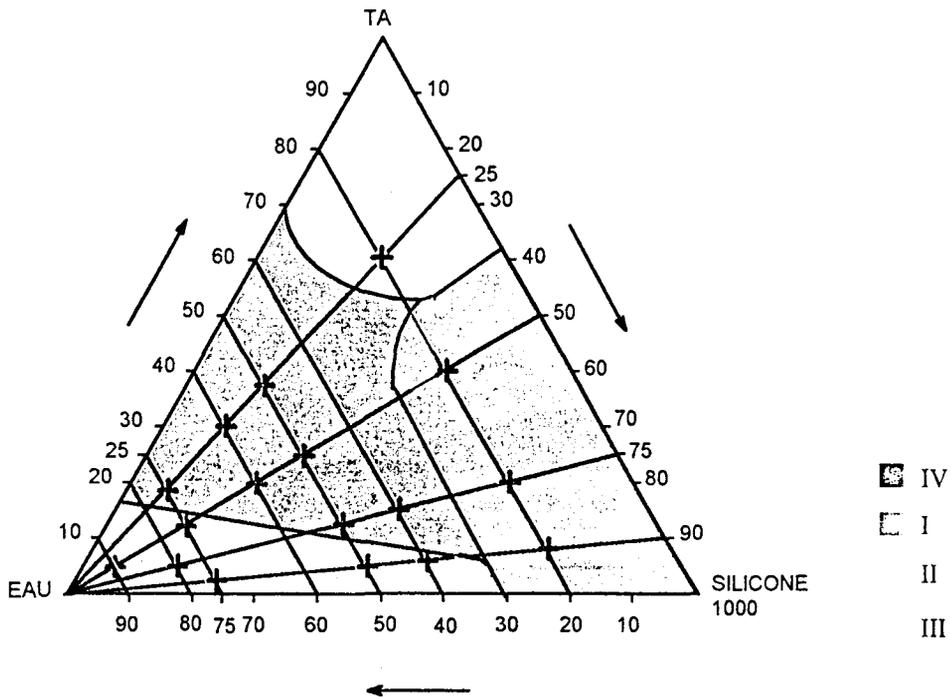


figure 49 Ternaire eau-TA-silicone 1000cst à 80°C.

Le suivi temporel des systèmes composant le diagramme (cf. figure 49) a abouti à la conclusion suivante : la température a un effet défavorable sur les émulsions. En effet, alors qu'à température ambiante, seuls six d'entre eux avaient relargué de l'eau, à 80°C tous sauf un relarguent non seulement de l'eau mais aussi de l'huile. La température accélère la déstabilisation des émulsions.

V.3.2. Ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst

12 préparations ont été réalisées et obtenues à partir des dilutions à 20, 40, 60 et 80% d'eau de trois systèmes binaires initiaux huile/émulsifiant aux proportions de 75/25, 50/50 et 25/75.

◆ *A température ambiante*

De la même manière que pour le ternaire à base de TA seul, nous avons pu définir approximativement la limite séparant les liquides des gels et reliant le sommet huile à un point situé toujours entre 20 et 25% du côté eau-TA+Ac (cf. figure 50).

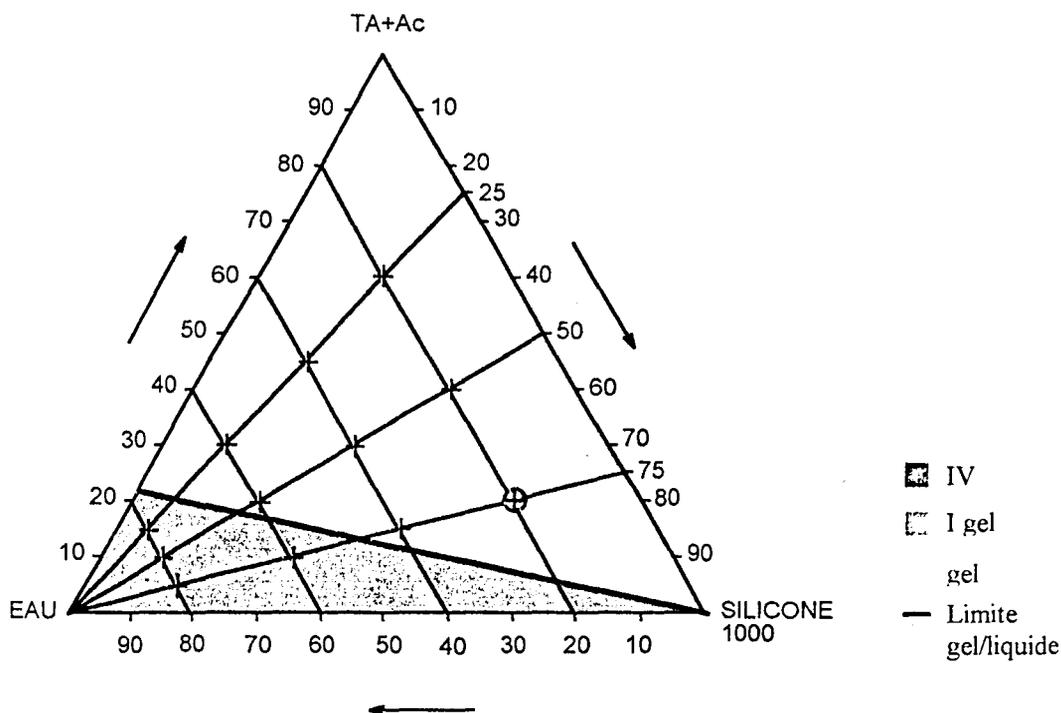


figure 50 Ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst à température ambiante.

Quelle que soit leur viscosité, tous les systèmes, qui, à l'instant précis de la fin de mise en œuvre, se composent d'une seule phase émulsionnée, sont restés sous cette forme monophasique et homogène, ce qui caractérise donc leur équilibre comme étant du type IV. Seul un système est assimilé au type I car son gel est enrobé d'une pellicule d'huile transparente. Les dispersions ont un aspect laiteux qui laisse supposer qu'il s'agit aussi d'émulsions ordinaires. On retrouve également l'aspect "brillant argenté" déjà rencontré dans les binaires eau-TA+Ac. Les émulsions formées sont stables pendant une durée relativement longue (pratiquement deux mois). La majorité de systèmes IV obtenue semble indiquer que le mélange TA+Ac est plus approprié que le mélange TA dans l'émulsification de l'huile silicone. Le HLB résultant du mélange TA+Ac serait plus proche du RHLB de l'huile. L'acide gras favorise l'émulsification de toute l'eau introduite.

◆ A 80°C

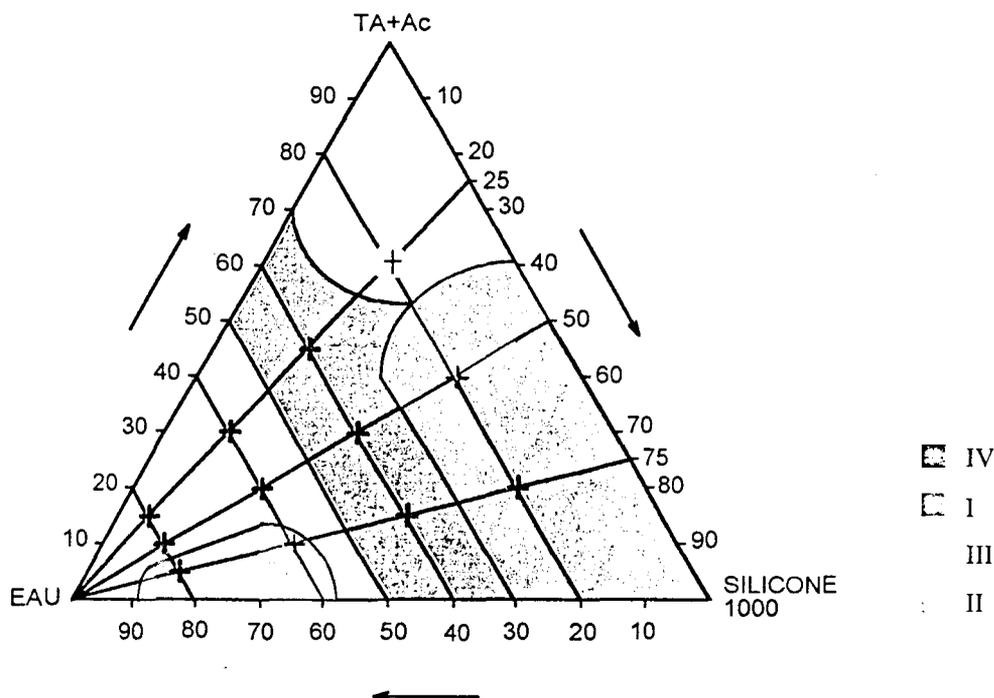


figure 51 Ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst à 80°C.

Nous avons distingué deux grandes régions dans le diagramme reporté figure 51 :
 X celle des systèmes contenant moins de 50% d'eau, dont les dispersions semblent être des émulsions ordinaires. Les équilibres passent du type IV aux types I et III, puis continuent d'évoluer, plus ou moins vite, dans le sens de la déstabilisation et de la disparition de l'émulsion. La température a considérablement accéléré la déstabilisation des émulsions.

X celle des systèmes contenant plus de 50% d'eau. Chacun d'eux voit sa phase émulsionnée laiteuse se déstabiliser plus ou moins rapidement pour laisser apparaître une phase d'un bleu clair et limpide qui, une fois établie, se trouve en équilibre avec une phase huileuse au dessus et une phase aqueuse d'un bleu plus foncé. Cet équilibre se maintient au cours du temps.

A 80°C, comme dans l'étude sans acide, la température élevée fait apparaître, dans tous les systèmes, une couche d'huile qui n'existait pas à température ambiante. L'acide gras n'empêche pas en outre le relargage d'une phase aqueuse que l'on finit par retrouver dans tous les systèmes et qui était absente à température ambiante. Cependant, l'huile se sépare avant l'eau dans plus de la moitié des cas dans un ordre différent donc de celui observé sans acide gras. Par suite, on peut dire que l'acide gras agit encore à cette température élevée, sur le comportement du système vis-à-vis de l'eau, mais que son effet semble plus faible qu'à température ambiante, étant donné que, dans le meilleur des cas, il ne parvient qu'à ralentir le relargage de l'eau, mais jamais à l'empêcher.

V.3.3. Ternaires eau-TA-mélange silicones 1000/60000cst

A température ambiante, le ternaire eau-TA-silicone 1000/60000cst (cf. figure 52) ressemble beaucoup au diagramme eau-TA-silicone 1000cst à la différence près que la zone inférieure fluide du diagramme est désormais constituée de systèmes I et non plus de systèmes III. La limite entre les systèmes fluides et les mélanges gélifiés est cependant plus basse : la viscosité supérieure des silicones a augmenté la superficie de la zone gélifiée.

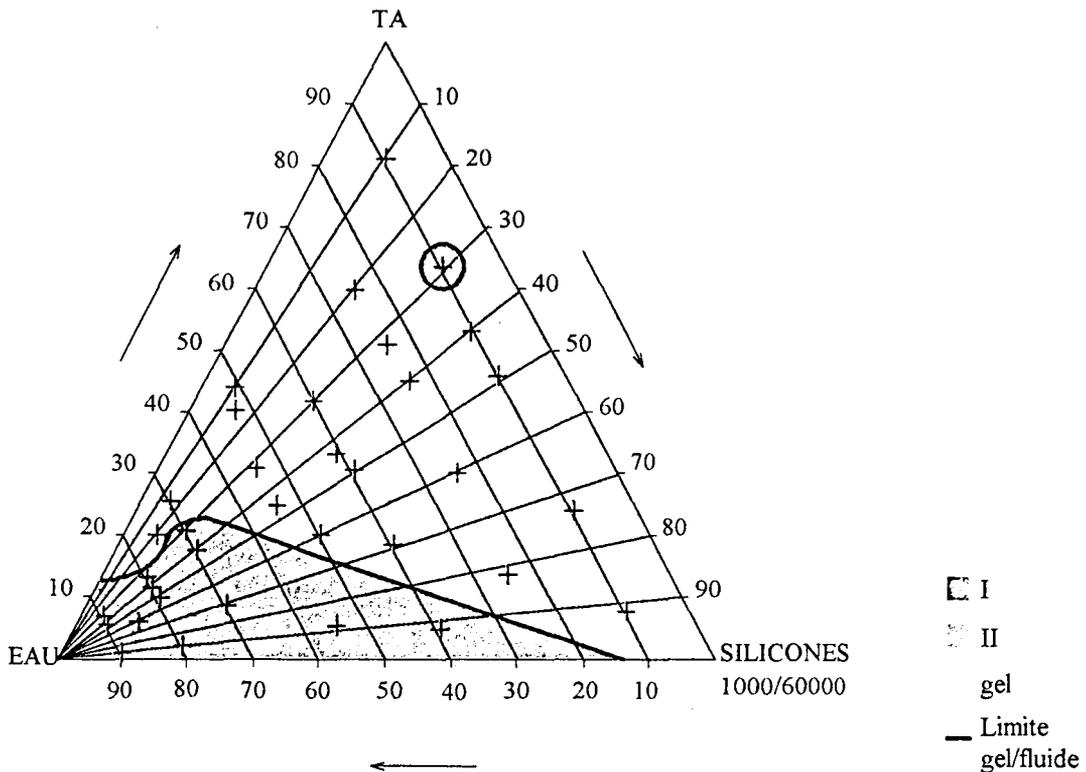


figure 52 Ternaire eau-TA-mélange silicones 1000/60000cst à 20°C.

A 80°C (cf. figure 53), chose surprenante et inédite dans le ternaire eau-TA-silicone 1000cst, une zone de systèmes gélifiés traverse le diagramme en diagonale le long de la médiane reliant le sommet [silicones 1000/60000] au côté [eau-TA]. La zone inférieure se répartit équitablement en type II et IV, le type IV atteignant même la base du triangle.

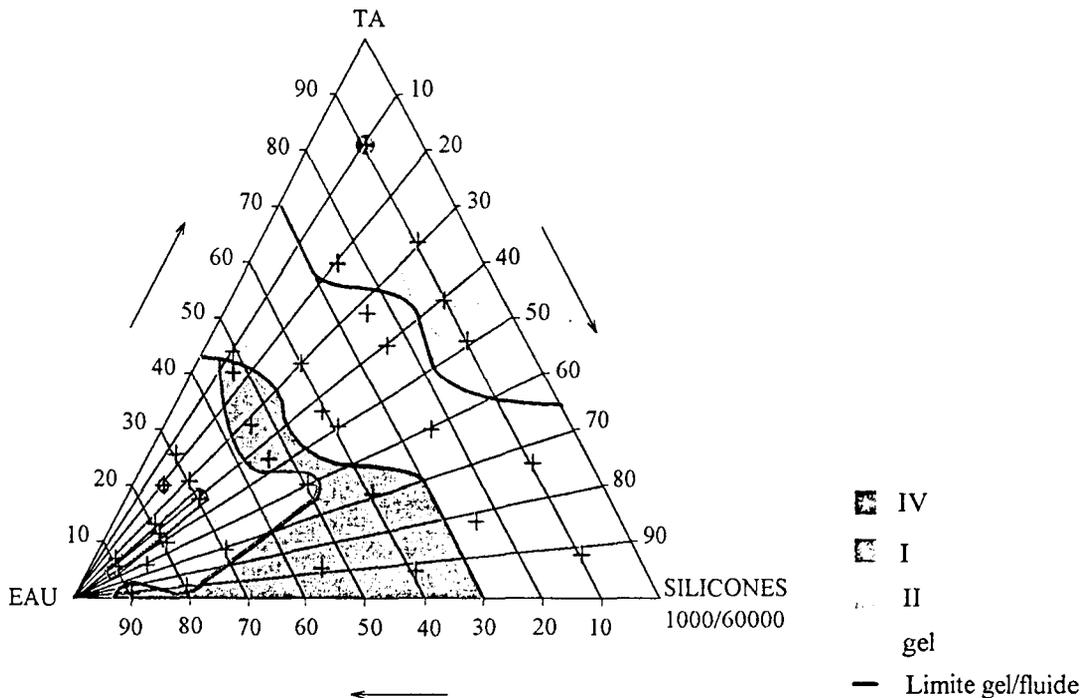


figure 53 Ternaire eau-TA-mélange de silicones 1000/60000cst à 80°C.

V.3.4. Ternaire eau-TA+Ac-silicones 1000/60000cst

Plusieurs observations peuvent être faites *à température ambiante* (cf. figure 54) :

✕ la limite séparant les systèmes gélifiés des mélanges fluides est plus basse que dans les ternaires eau-TA (ou TA+Ac)-silicone 1000cst et eau-TA-mélange de silicones, et se présente cette fois sous la forme d'une parallèle au côté [eau-silicones 1000/60000]. Cette limite libère la partie basse du diagramme et permet l'ouverture d'accès vers des compositions à faible pourcentage d'eau.

✕ En revanche, comparativement au ternaire eau-TA+Ac-silicone 1000cst, la zone de type IV est réduite pour faire place à des zones de type III et I. Néanmoins la zone IV existe ici alors que les systèmes de type I étaient majoritaires dans le ternaire ne contenant pas d'acide.

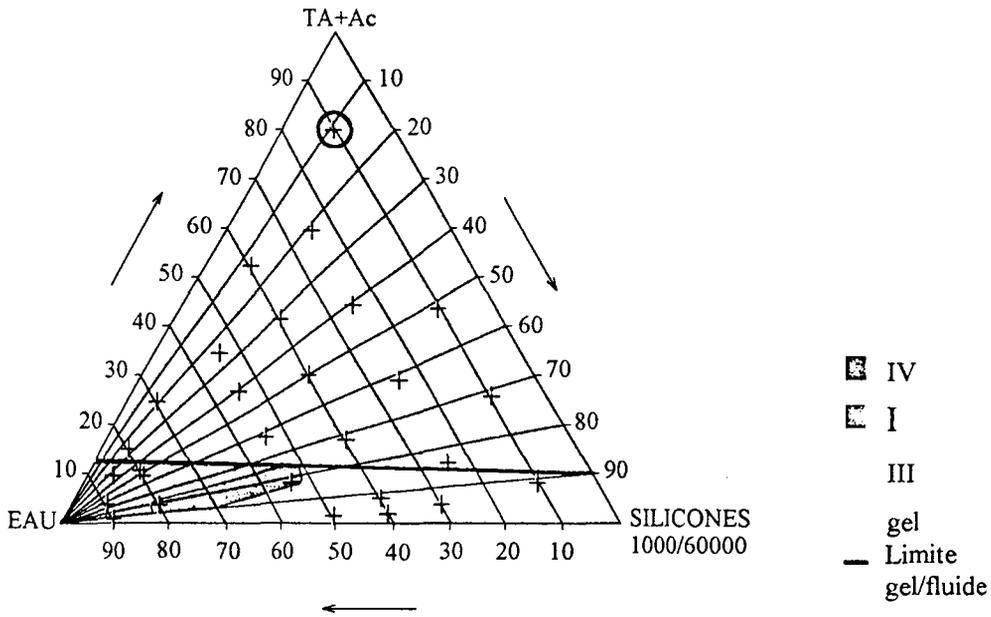


figure 54 Ternaire eau-TA+Ac-mélange silicones 1000/60000cst à 20°C.

A 80°C (cf. figure 55), une zone "gel" apparaît curieusement presque au centre du diagramme, beaucoup plus limitée du reste que celle précédemment rencontrée dans le diagramme eau-TA-silicones 1000/60000. Par ailleurs, le diagramme dans son ensemble apparaît beaucoup plus homogène, se subdivisant en une vaste zone centrale de systèmes IV et découvrant au sommet et à la base du triangle une région de type I. Nous noterons l'influence nette de l'acide sur le comportement de phases des mélanges à 80°C, influence qui se fait moins perceptible à température ambiante, sans doute d'ailleurs à cause de la grande couverture du diagramme par des systèmes gélifiés.

Si nous comparons en outre, à 80°C, le ternaire du mélange de silicones avec celui du silicone 1000, nous pourrions constater deux profils totalement différents : la zone IV est largement plus étendue, les régions de type I remplacent les types III et II.

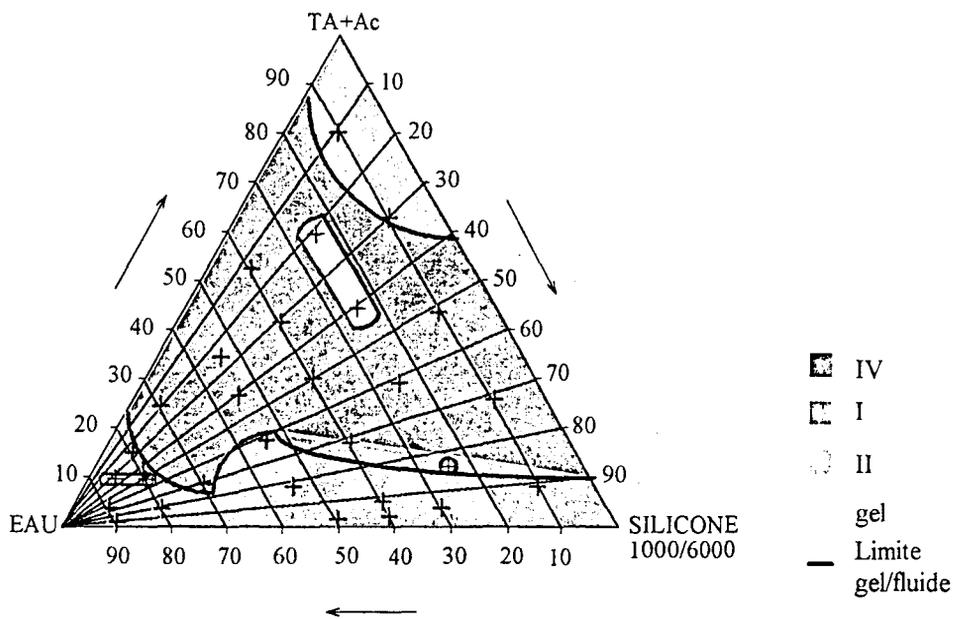


figure 55 Ternaire eau-TA-mélange silicones 1000/60000cst à 80°C.

V.3.5. Ternaires eau-TA-paraffine et eau-TA+Ac-paraffine

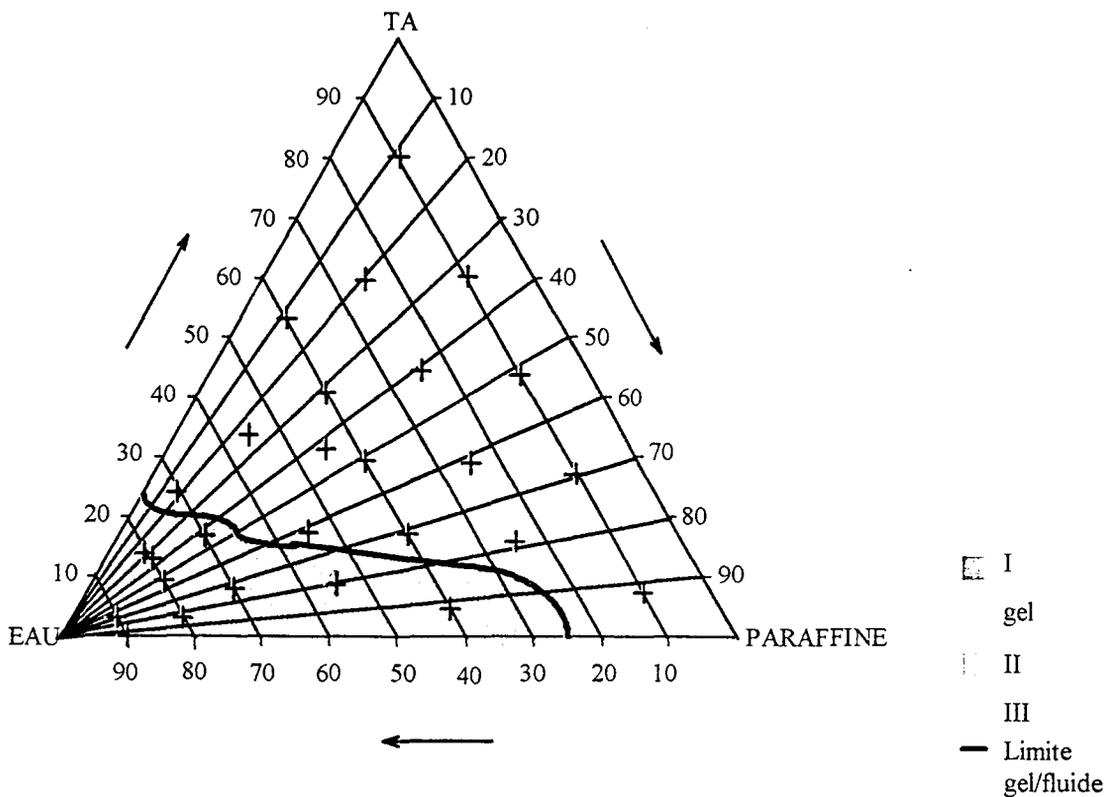


figure 56 Ternaire eau-TA-paraffine à 20°C.

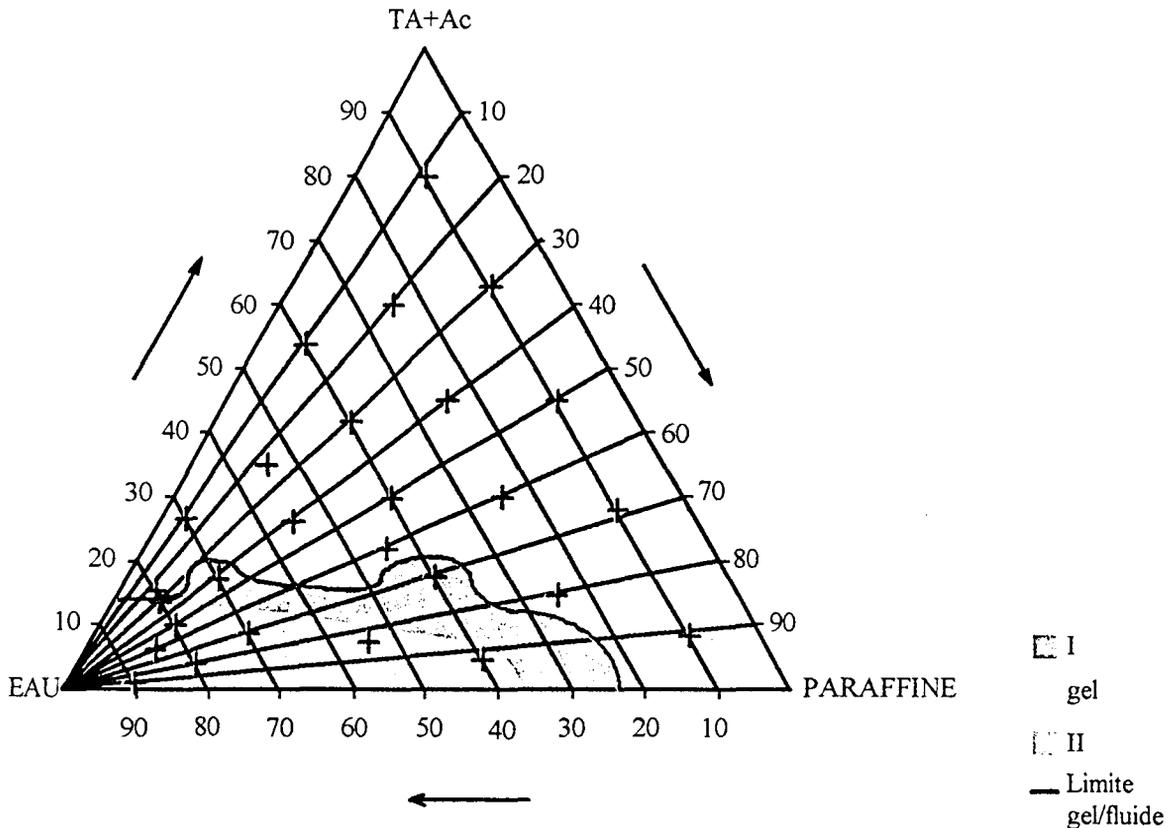


figure 57 Ternaire eau-TA+Ac-paraffine à 20°C.

A 20°C (cf. figure 56 et figure 57), les diagrammes eau-TA et eau-TA+Ac sont assez ressemblants, la distinction qui existe concerne la partie inférieure du diagramme des zones fluides pour laquelle l'acide fait apparaître en bordure de la limite de viscosité une région de type I séparant ainsi les systèmes de type II des systèmes gélifiés. Autour de la base du diagramme, des systèmes fluides se dégagent jusqu'à environ 25% d'eau. Il apparaît difficile de faire chuter le pourcentage d'eau en deçà de cette frontière. Nous ne saurions omettre de faire référence ici à l'un des effets caractéristiques de la paraffine par rapport au silicone sur les systèmes émulsionnés. La plupart des diagrammes sont assujettis au *crémage* : à la surface, se développe une région concentrée de paraffine, qui, subissant un phénomène de sédimentation, se retrouve en superficie du fait de sa densité inférieure.

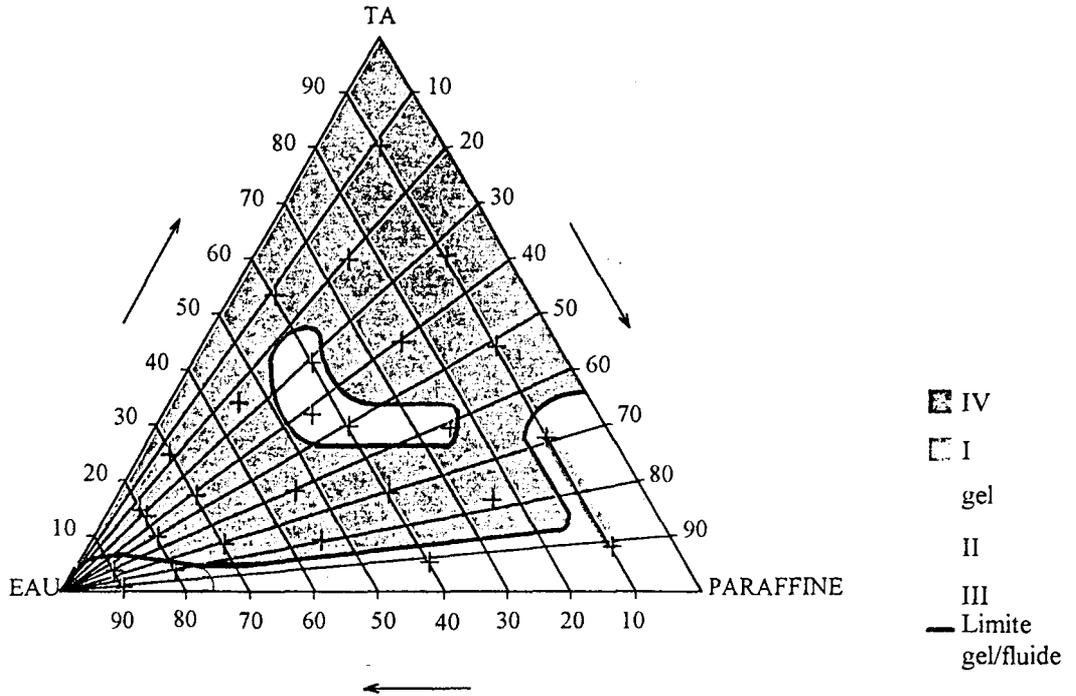


figure 58 Ternaire eau-TA-paraffine à 80°C.

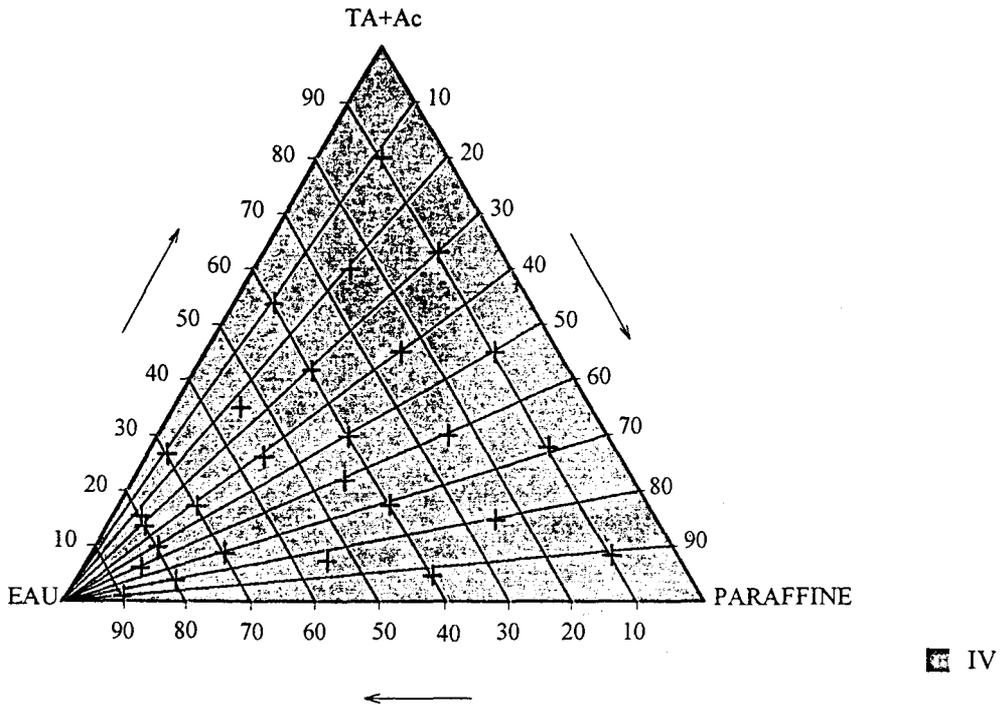


figure 59 Ternaire eau-TA+Ac-paraffine à 80°C.

A 80°C (cf. figure 58 et figure 59), la paraffine suit la trace du mélange de silicones 1000/60000, du moins pour le ternaire sans acide, dans le sens où une région très

restreinte de systèmes gélifiés apparaît au cœur du diagramme. Nous remarquerons l'étendue de la zone de type IV qui est d'autant plus surprenante en présence d'acide gras puisque toute la surface du diagramme est alors concernée par un type IV.

Avant d'aborder l'étude microscopique des diagrammes ternaires, nous nous attarderons sur le phénomène de crémage que génère la paraffine. Nous nous sommes ainsi intéressés au système eau-TA-paraffine, là encore à 80 et à 20°C, mais dans une zone restreinte du diagramme ternaire. Nous nous sommes référés en effet, aux travaux de Ms. F. Lachampt et R. M. Vila [68], [69] qui ont également prospecté des diagrammes à base d'huile de paraffine et d'après lesquels n'existent des émulsion qu'en dessous d'une ligne PT du diagramme joignant le sommet de l'huile T au point P du côté eau-tensioactif (cf. figure 60). Cette ligne PT est appelée ligne des émulsions limites. Le point est déterminé en construisant le binaire tensioactif-eau et en détectant sur ce dernier le passage d'un mélange anisotrope à un mélange isotrope, passage également marqué par un changement brusque de la viscosité.

Brij 76 alcool stearilyque 10 moles OE

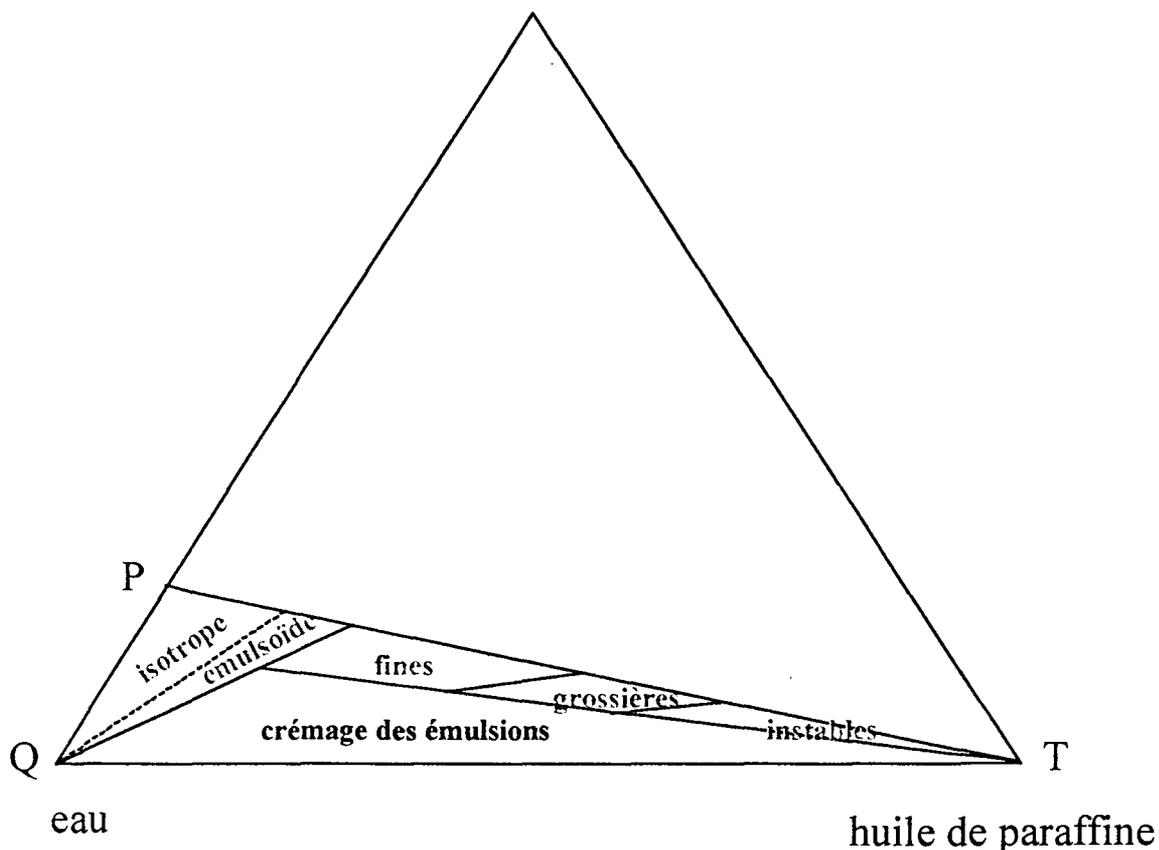


figure 60 Zone PQT du diagramme ternaire d'après [69].

L'observation microscopique des mélanges binaires eau-TA nous a amenés à situer le point P vers 30%TA-70% eau, car nous avons constaté la disparition de la biréfringence en dessous de cette valeur limite. Nous avons pu préciser l'emplacement du point P par la mesure de la viscosité à 80°C des binaires eau-TA. Les résultats obtenus sont les suivants :

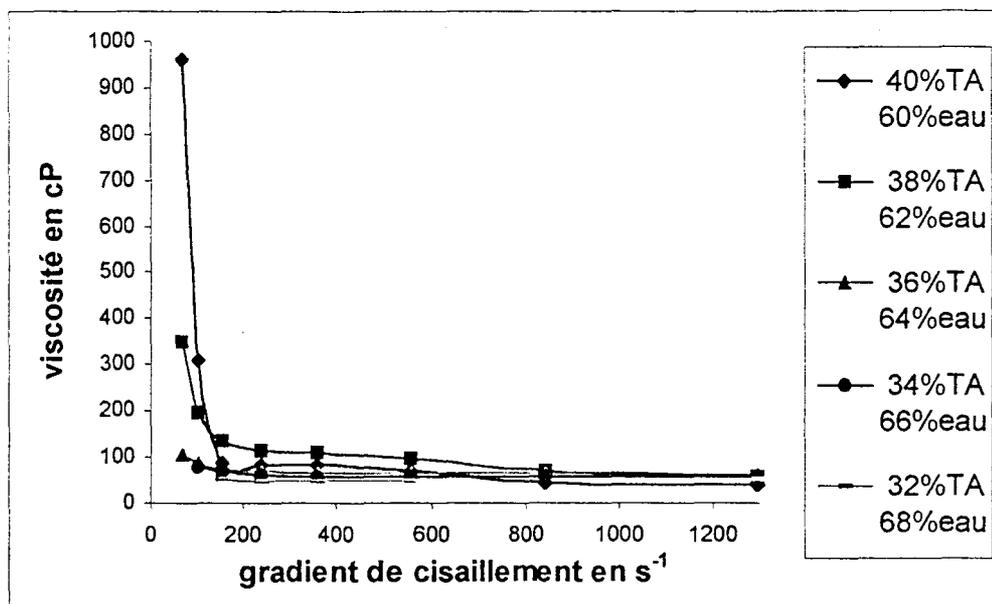
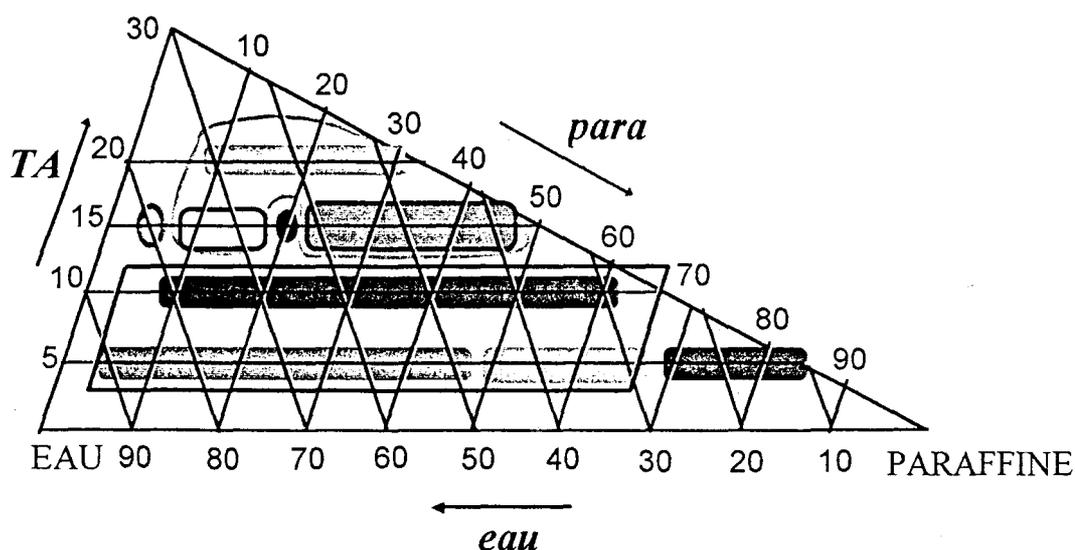


figure 61 Evolution de la viscosité à 80°C de mélanges eau-TA en fonction du cisaillement.

Comme l'indique la figure 61, nous constatons un saut de viscosité entre le point 40%TA-60% eau et le point 38%TA-62% eau. Au passage, nous noterons le comportement rhéofluidifiant plus ou moins marqué de la plupart des mélanges, la tendance allant s'amenuisant lorsque le pourcentage d'eau augmente. Nous nous sommes donc résolus à ne considérer que la zone du diagramme délimité par la valeur 30%TA-70% eau du segment [eau-TA]. Le mode opératoire suivi a consisté en la préparation dans des tubes scellés des compositions correspondant à l'intersection des parallèles aux trois côtés du triangle trouvant leur origine en des points régulièrement espacés de 10 en 10%. L'observation visuelle des tubes se fait d'abord à 80°C et environ trois heures trente après leur agitation manuelle.



-  3 phases : 1 phase transparente trouble sur une phase blanche elle-même au-dessus d'une phase opaque
-  2 phases : 1 blanche sur phase blanchâtre
-  2 phases : 1 blanche au-dessus d'une phase opaque
-  2 phases : 1 blanche fluide sur une opaque, le tout surmonté d'une pellicule d'huile. La phase blanche augmente avec le % de paraffine.
-  2 phases : 1 phase blanche sur phase opaque, le tout surmonté d'une pellicule d'huile. Là encore, la phase blanche augmente avec le % de paraffine.
-  2 phases : 1 phase blanche fluide sur phase transparente, le tout surmonté d'une pellicule d'huile. La phase blanche décroît au profit de la phase transparente quand le % de paraffine augmente.
-  type II
-  type III

figure 62 Ternaire eau-TA-paraffine à 80°C ; zone de couverture limitée à $TA \leq 30\%$.

Une première remarque (cf. figure 62) consiste dans la complexité et la diversité des zones qui s'y inscrivent. Majoritairement, les mélanges sont biphasiques même si très souvent une pellicule transparente se dégage en surface. Une grande particularité réside dans l'absence de systèmes monophasiques déjà à 80°C. Globalement, nous pouvons constater que les mélanges sont constitués d'une phase blanche au dessus d'une phase opaque.

Ces mêmes tubes refroidis ensuite lentement jusqu'à température ambiante sont une nouvelle fois observés à différents intervalles de durée. Un premier diagramme (cf. figure 63) est ainsi obtenu à $t_0 + 2 \text{ jours}$ (t_0 désignant la date à laquelle les tubes ont été placés à 80°C).

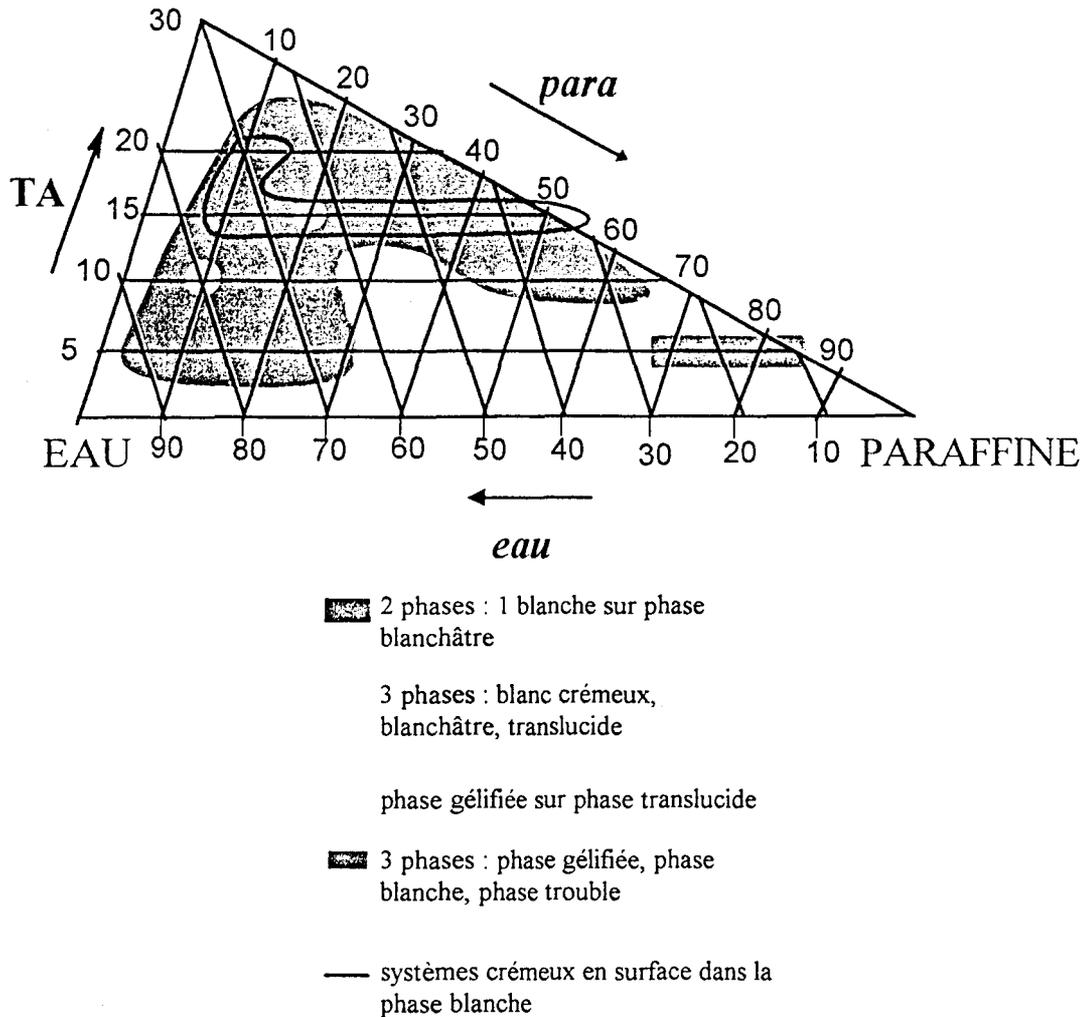


figure 63 Ternaire eau-TA-paraffine à température ambiante à t_0+2 jours.

Nous pouvons remarquer que les systèmes biphasiques à 80°C constitués alors d'une phase blanche sur une phase opaque sont restés biphasiques. En fait le mouvement général a consisté au passage de (phase blanche-phase opaque) à (phase blanche sur phase moins blanche dite blanchâtre).

Certains systèmes biphasiques sont devenus triphasiques : en plus de ces deux phases blanche et blanchâtre apparaît au fond du tube une phase translucide voire transparente. C'est le cas des compositions 60/10/30, 50/10/40, 60/5/35, 55/5/40, 50/5/45. En raisonnant d'après les modèles de Winsor, nous avons donc une majorité de type I ou III. D'autre part, le point 80/15/5 qui était monophasique à 80°C est triphasique à 20°C.

Enfin, une dernière zone se détache visiblement sur ce diagramme et concerne des mélanges où la phase supérieure a la consistance d'un gel.

Sur ce diagramme, **il faudra retenir parmi les systèmes biphasiques blanc/blanchâtre les compositions suivantes : 75/15/10, 70/15/15, 65/15/20, 65/15/25, 60/20/20 ET 55/15/30** pour lesquels la phase inférieure a l'apparence d'une émulsion laiteuse. Le phénomène

majeur est lié au crémage de ces émulsions : formation d'un bouchon de crème en superficie.

A t_0+3 jours, le diagramme a encore évolué (cf. figure 64). La zone de crémage s'est étendue vers le bas du diagramme. Les systèmes à trois phases correspondent à un relargage d'eau vers le fond du tube. nous avons en outre une extension de la zone de gel. Deux mélanges à trois phases à t_0+2 jours sont passés à deux phases du fait probablement de la gélification de la phase supérieure, la phase inférieure étant transparente : il s'agit de 60/5/35 et 55/5/40. Enfin nous pouvons ajouter l'augmentation des mélanges à trois phases. Entrent dans cette catégorie les compositions 45/15/40, 70/10/20, 40/10/50, 90/5/5, 85/5/10, 75/5/20, 45/5/50, 40/5/55 et 35/5/60. Pour la plupart, nous noterons que ce sont des systèmes à faible concentration de tensioactif.

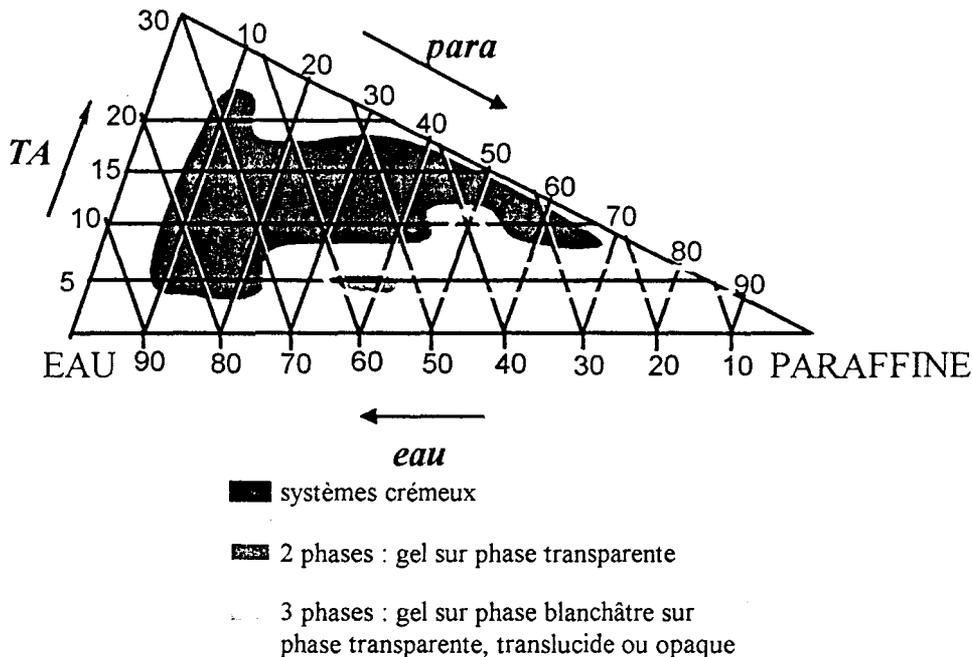


figure 64 Ternaire eau-TA-paraffine à température ambiante à t_0+3 jours.

A t_0+6 jours, la zone de crémage est sensiblement la même; elle a toutefois gagné les compositions 70/5/25 et 40/10/50. La zone gel s'est agrandie du mélange 65/5/30. Enfin, le passage de systèmes biphasiques à des systèmes triphasiques continue; les compositions 70/5/25, 75/15/10 et 70/15/15 sont touchées, les deux dernières subissant un relargage d'eau dans le fond du tube.

A t_0+13 jours, le diagramme de phases est légèrement modifié. Les mélanges 60/15/25, 55/15/30 sont devenus triphasiques pour cause de relargage d'eau au fond du tube.

Pour conclure, nous retiendrons :

- l'absence de formation de mélange monophasique
- le crémage des émulsions
- l'évolution des systèmes biphasiques en systèmes triphasiques.

Nous pouvons également subdiviser le diagramme en fonction du pourcentage de tensioactif.

A **5% de tensioactif**, les systèmes 3 phases sont majoritaires. La formation de gel a lieu à partir de 35% de paraffine. De toute évidence, il apparaît que 5% de tensioactif soit une quantité insuffisante pour émulsionner la paraffine.

A **10% de tensioactif**, la tendance est aux systèmes triphasiques.

A **15% de tensioactif**, les émulsions sont possibles. Au delà de 30% de paraffine cependant, cette phase d'émulsion blanche "laiteuse" disparaît.

A **20% de tensioactif**, les résultats semblent moins bons qu'à 15% de tensioactif.

Nous pouvons retenir les compositions suivantes : 75/15/10, 70/15/15, 65/15/20, 60/15/25, 60/20/20, 55/15/30, 50/15/35. A noter parmi cette sélection, qu'à t_0+13 jours, seules les compositions 50/15/35 et 60/20/20 ne sont pas victimes de relarguage d'eau (le crémage y est néanmoins assez conséquent). Les autres sont donc instables dans le temps. L'instabilité en plus du crémage sont les deux défauts majeurs.

Sur le plan microscopique, nous avons procédé à l'observation sous lumière polarisée des compositions sélectionnées pour l'obtention d'émulsions. Un prélèvement a été à la fois effectué dans la crème superficielle et dans la phase inférieure d'émulsion blanche. La crème n'a pas la même constitution que la phase fluide d'émulsion. Si la crème contient des formes arrondies plus ou moins étalées de paraffine, elle renferme également pour certaines compositions des formes particulières qui, à l'extinction sous lumière polarisée génèrent une biréfringence et des pseudo "croix de Malte" (cf. figure 65).



figure 65 Observation au microscope d'un prélèvement dans la crème du mélange 65/15/20, à gauche sous lumière polarisée, à droite à l'extinction.

Ces formes se retrouvent également dans la littérature. Elles correspondraient à des structure lamellaires, ce qui ne serait pas en contradiction avec les travaux de Friberg [30 (page 50)-31] selon lesquels les zones d'existence des émulsions se situent aux abords des phases lamellaires. En revanche, ces sphérolithes sont absentes dans les phases fluides d'émulsion. Nous n'y décelons pas la présence de gouttes; un fait nouveau réside dans l'observation de cristaux de forme triangulaire, pyramidale ou rectangulaire. Les formes de gouttes présentes sur les prélèvements réalisés à 80°C évoluent vraisemblablement vers

ces structures sous l'action du refroidissement. D'autres types de structures singulières sont décelées par observation microscopique dans les crèmes (cf. figure 66).



figure 66 *Autres types de structure rencontrées dans les phases crémeuses.*

V.4. Observations microscopiques des ternaires

Avant d'aborder la description microscopique des systèmes étudiés lors de l'établissement des diagrammes de phase, nous précisons comment dans quelle zone du mélange s'est effectué le prélèvement destiné à l'observation. Pour tous les systèmes gélifiés, le prélèvement a été réalisé au sein du gel. Concernant maintenant les systèmes de type IV, là encore sans ambiguïté du fait de l'unique phase en présence, le prélèvement a été effectué au sein du mélange. Enfin, dans tous les systèmes de type I, II ou III, nous nous sommes intéressés à la phase émulsionnée du mélange. Nous avons pu déceler cinq types de configuration différentes. En jaune, nous avons regroupé les zones où la structure se présente sous forme de traînées nuageuses de toute évidence caractéristiques d'une phase homogène hexagonale [24]. Les surfaces orangées rassemblent des structures que nous qualifierons simplement mais objectivement de structures poudreuses. En mauve sont désignées les régions du diagramme où apparaissent des structures dites en bâtonnets révélatrices d'une texture du type hexagonal. En bleu, sont repérées les phases émulsionnées proprement dites dans lesquelles des gouttes sont observables. Enfin, en vert, nous avons tenu à faire apparaître des structures particulières différentes de celles précédemment rencontrées et parfois difficilement assimilables à des textures connues. Dans le cas des ternaires eau-TA+Ac-silicones1000/60000 et eau-TA-paraffine, nous avons ainsi repéré en vert des structures qui rappellent plutôt les stries huileuses caractéristiques d'une texture lamellaire et qui donnent aux gouttes d'huile un contour parallépipédique. Dans le cas du ternaire eau-TA+Ac-paraffine, la surface verte regroupe des systèmes dont la texture révèle une structure en amas moutonneuse.

Quelques remarques émanent néanmoins de l'observation de ces diagrammes "microscopiques". Si les textures en bâtonnets, bandes nuageuses et poudreuses sont généralement localisées dans les parties hautes du diagramme (en dehors des régions d'emplacement des systèmes émulsionnés que l'on ait pu obtenir), l'introduction de l'acide gras dans le mélange de tensioactifs bouleverse l'allure du diagramme que ce soit pour les silicones ou pour la paraffine. L'ensemble du diagramme est perturbé sans que l'on puisse en définitive tirer de conclusion définitive sur le rôle de l'acide gras.

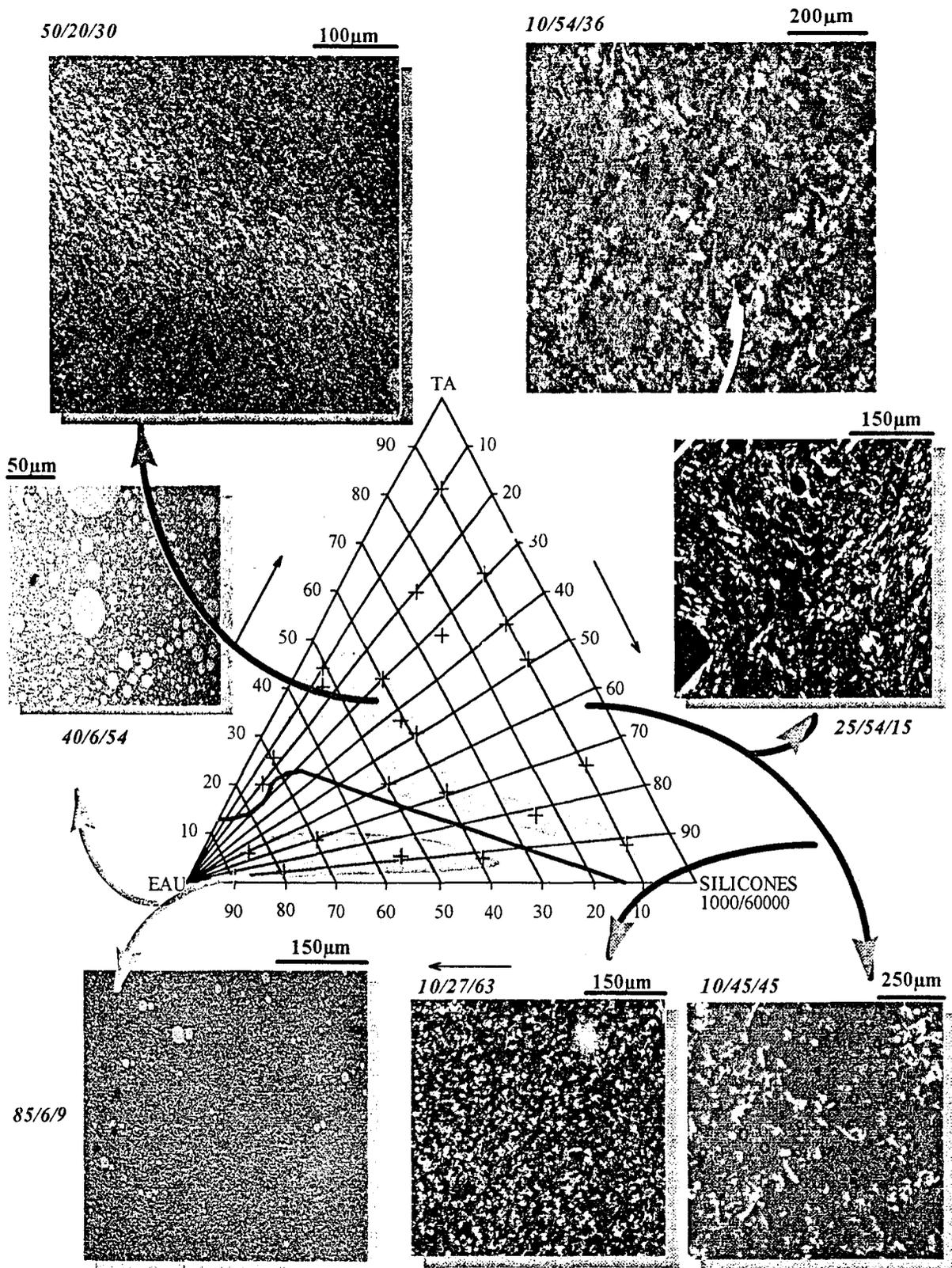


figure 67 Diagramme de phases structural eau-TA-silicones 1000/60000cst à température ambiante.

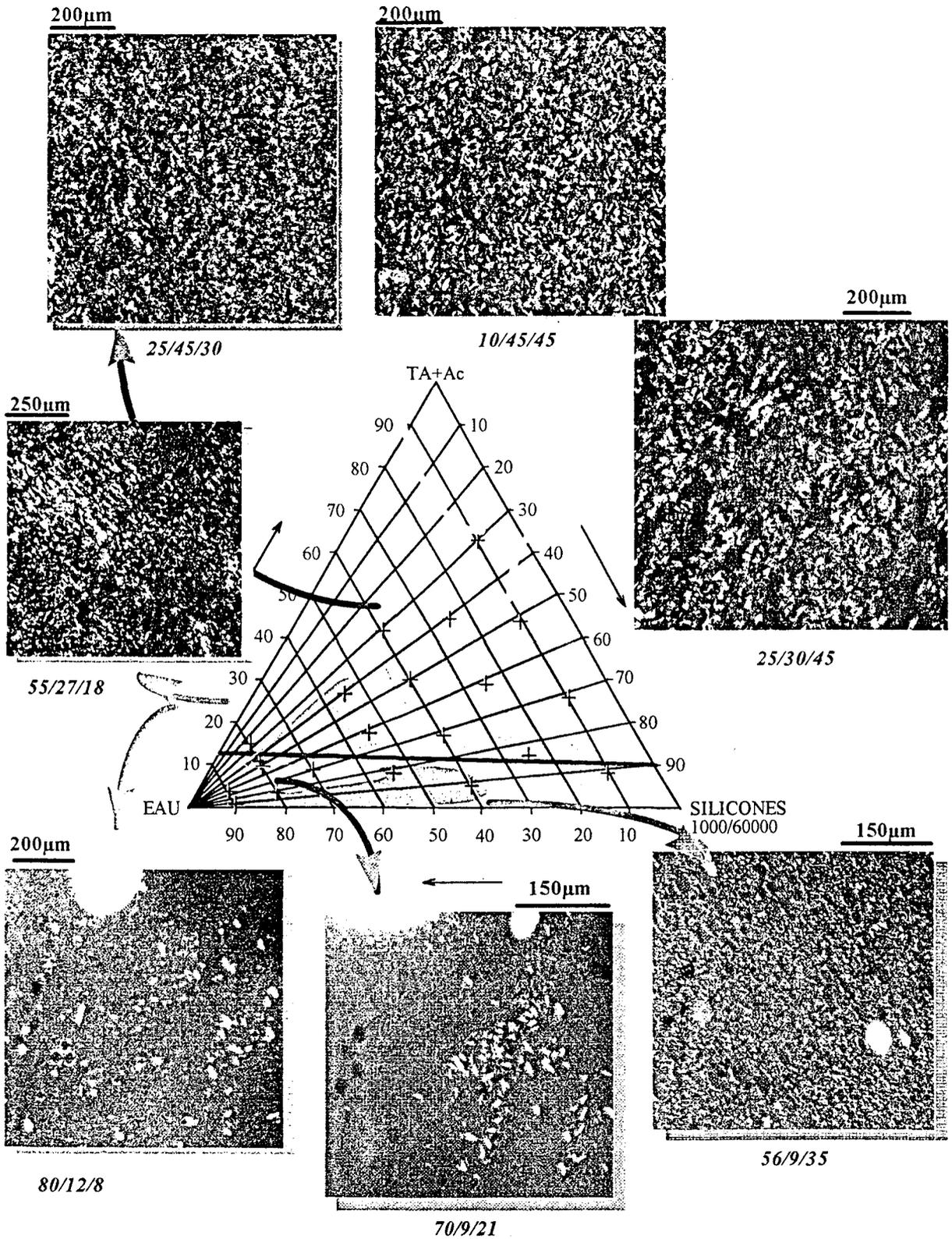


figure 68 Diagrammes de phases structural eau-TA+Ac-silicones 1000/60000cst à température ambiante.

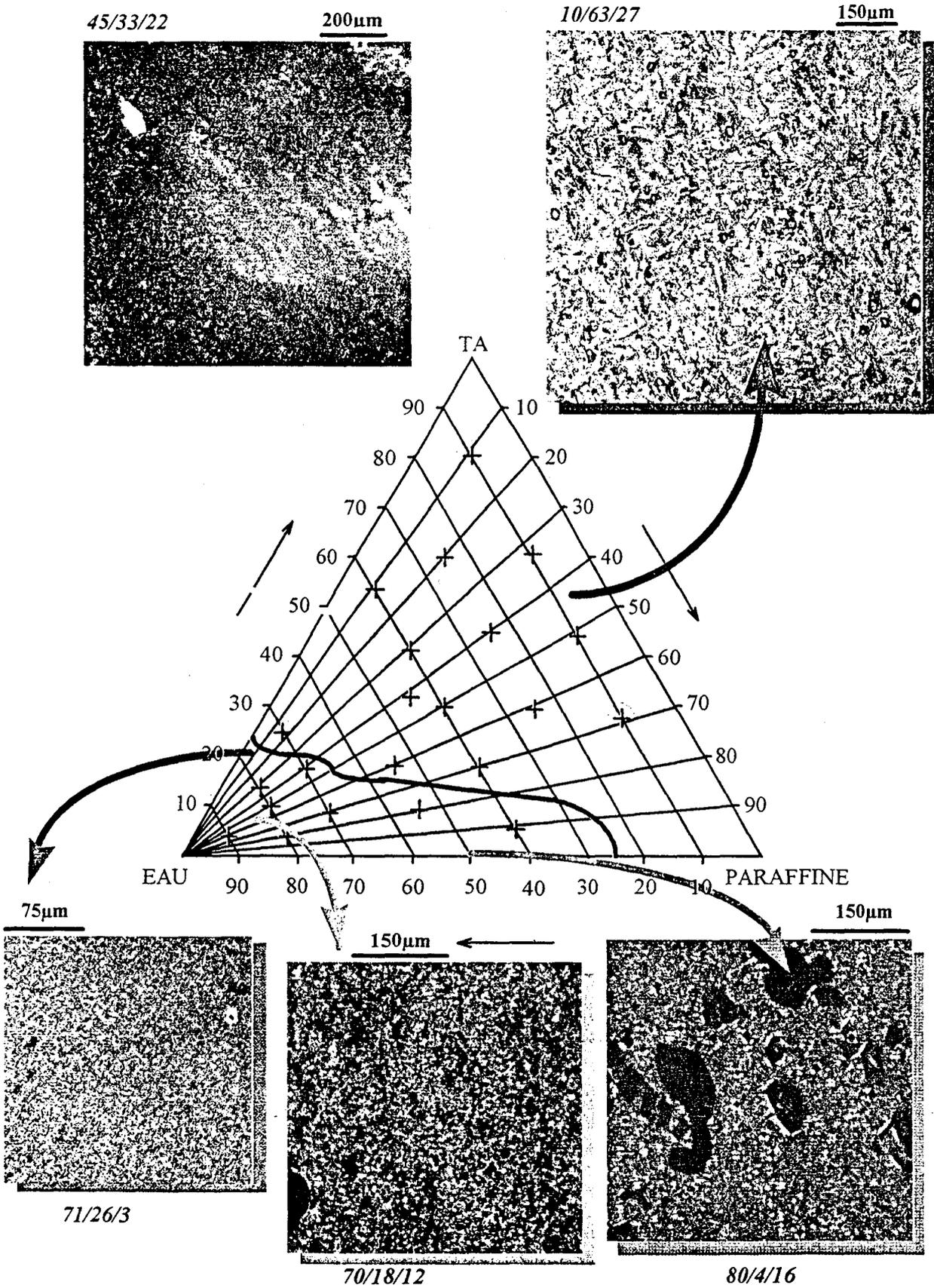


figure 69 Diagramme de phases structural eau-TA-paraffine à température ambiante.

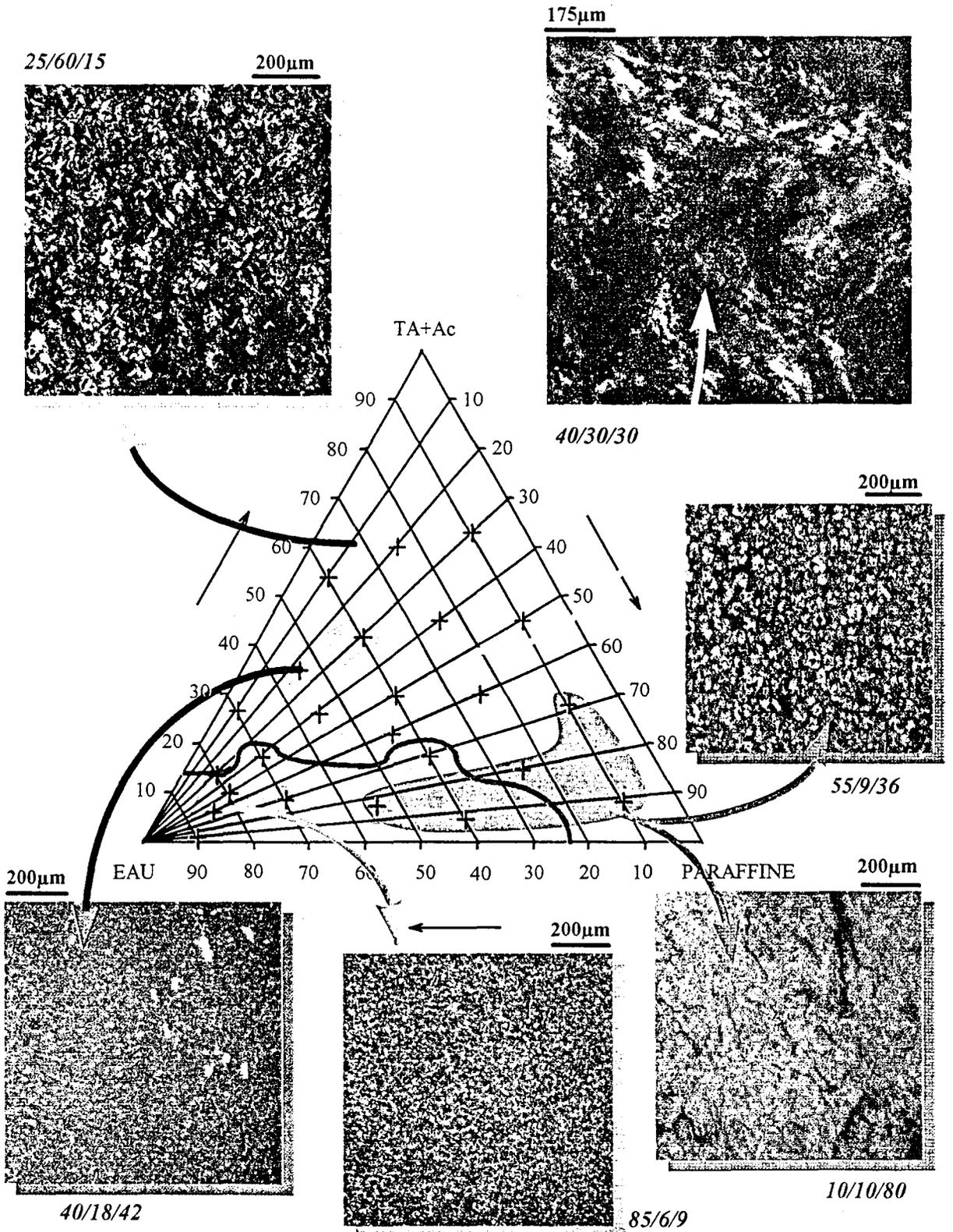


figure 70 Diagramme ternaire structural eau-TA+Ac-paraffine à température ambiante.

V.5. Quaternaire eau-TA+Ac-paraffine-silicone 1000/60000cst

Nous nous sommes, dans le cadre d'une étude du système quaternaire eau-TA+Ac-paraffine-mélange de silicones, restreints à une concentration fixe du mélange TA+Ac (concentration industrielle) ainsi qu'à un balayage en deçà de la limite de 60% d'eau contenue dans l'émulsion de référence. Notre objectif, faut-il le rappeler, est entre autres de regarder l'évolution du système vers des pourcentages d'eau plus faibles. Conscients du crémage généré par la paraffine, nous avons également limité notre prospection à des pourcentages de paraffine relatifs au silicone inférieurs à 40%, régulièrement espacés de 10%. Les différents pourcentages d'eau parcourus sont 60, 46, 33, et 20. Nous nous reporterons à la figure 71 pour visionner les différentes compositions qui ont été soumises à l'étude. La composition industrielle y est également repérée et correspond à un pourcentage de paraffine relatif au silicone de 47,36%.

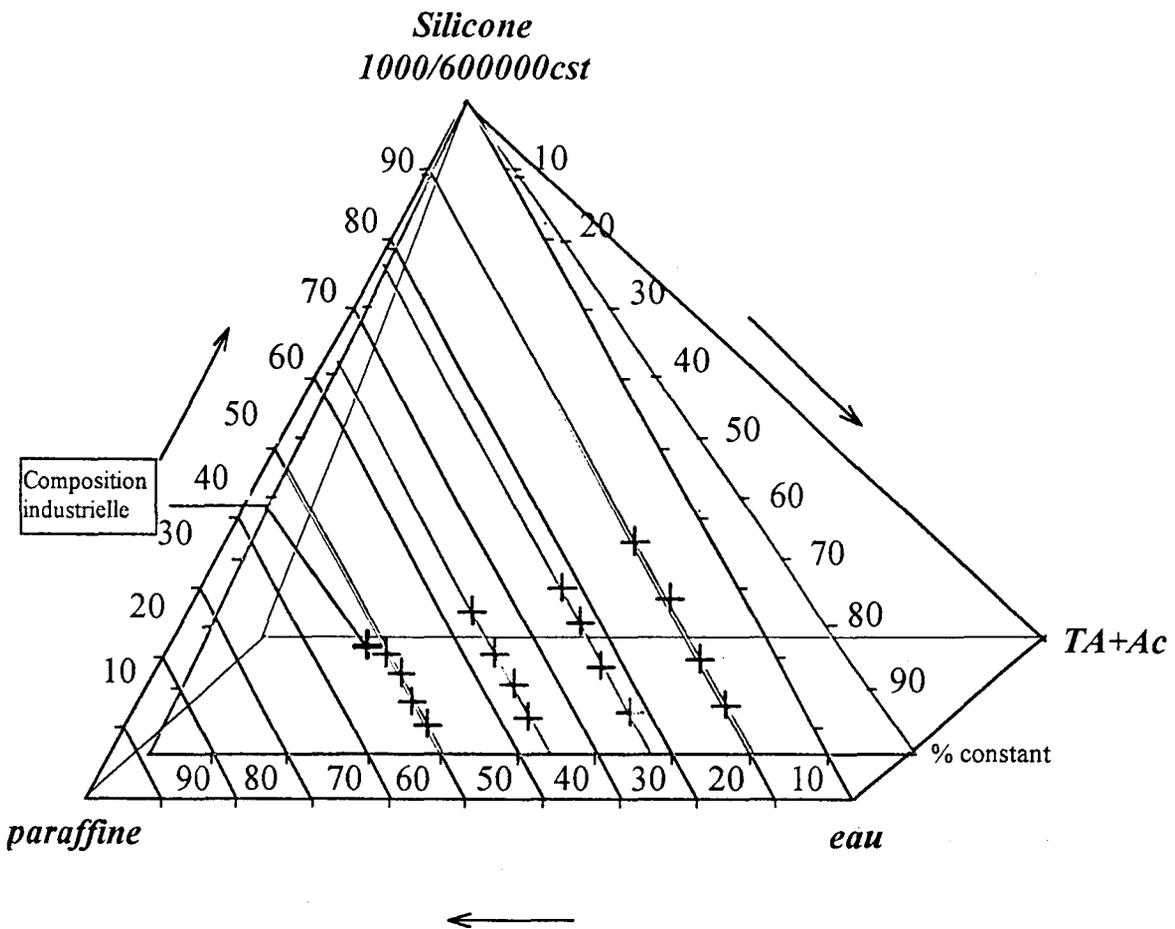


figure 71 Diagramme ternaire eau-paraffine-silicones extrait du quaternaire eau-TA+Ac-paraffine-silicones.

Deux séries d'observations visuelles ont été menées, l'une à 80°C et la seconde à température ambiante. A 80°C comme à température ambiante, les mélanges se sont présentés au minimum en trois phases si ce n'est en quatre phases, la phase inférieure étant majoritairement constituée d'eau. Nous nous sommes donc davantage intéressés à

l'examen au microscope de ces différentes phases à température ambiante, de manière à cerner leur composition et à les rapprocher éventuellement des observations antérieures effectuées dans les ternaires eau-TA+Ac-paraffine et eau-TA+Ac-silicones (cf. figure 72).

A 60% d'eau et à un pourcentage relatif paraffine/silicone de 40/60, la phase liquide inférieure rappelle une organisation de structure déjà rencontrée dans le binaire eau-TA+Ac pour le mélange 90%TA+Ac-10% eau (cf. figure 47). La phase inférieure donc, de toute apparence, ressemble à une solution concentrée de tensioactifs. Plus on remonte ensuite vers la partie supérieure du tube, plus la structure évolue en consistance crémeuse. Dans la crème, apparaissent des gouttes, des cristaux et des formes types au contour hexagonal. Ces dernières semblent se décomposer en une surface circulaire au centre délimitant l'unité qui, à l'extinction sous lumière polarisée génère une pseudo croix de Malte, et encadrée par le pourtour hexagonal.

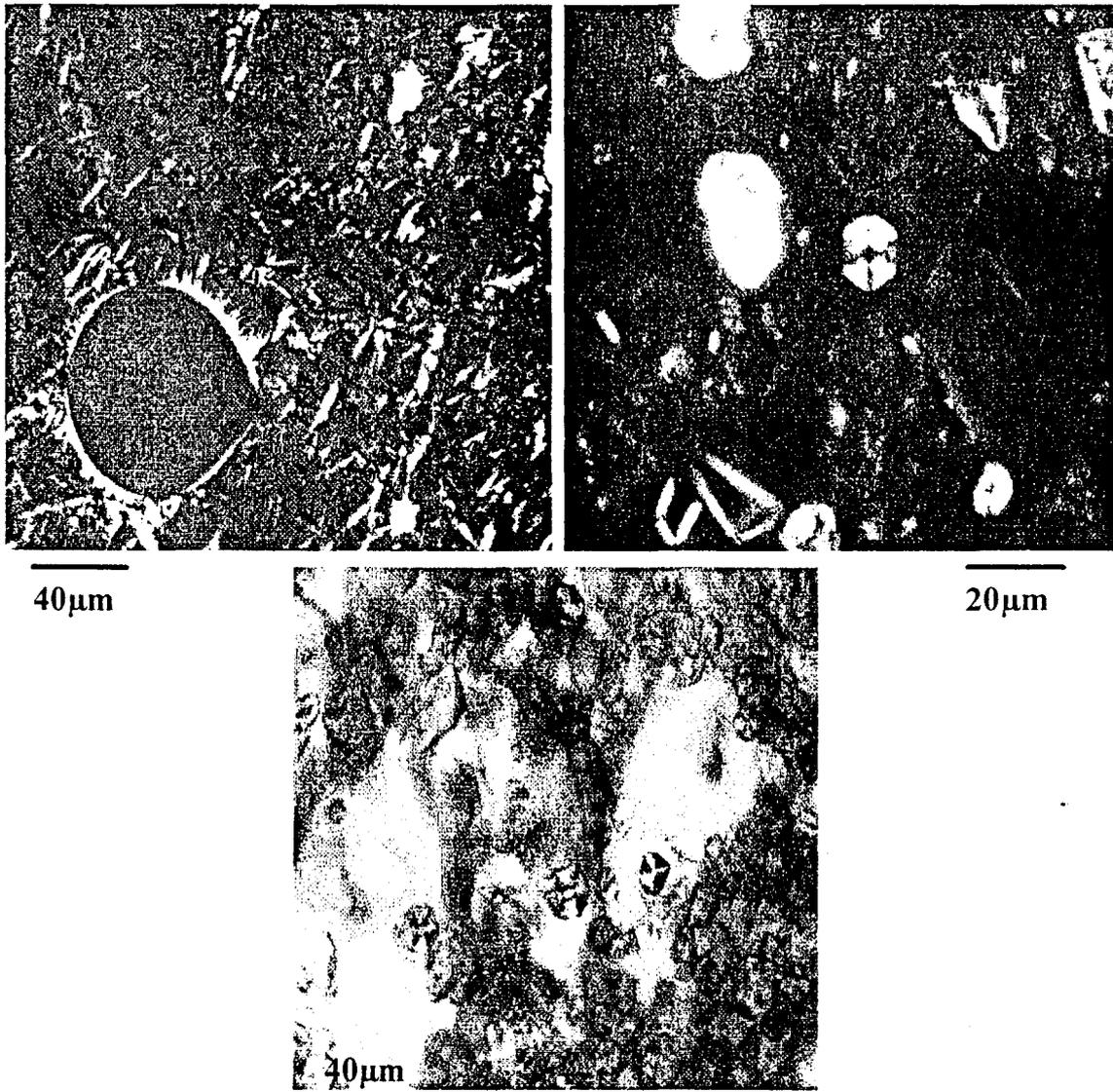


figure 72 Images au microscope sous lumière polarisée de la composition 60/40/60 (eau/paraffine/silicone) : de gauche à droite phase inférieure aqueuse, phase émulsion crémeuse à l'extinction, phase crème.

Nous conviendrons désormais par commodité, de ne considérer que les phases qui surmontent le fond d'eau (si nous sommes dans une configuration à quatre phases). Lorsque le pourcentage relatif paraffine/silicone passe à 30/70, l'évolution est la même le long des différentes phases, les formes biréfringentes hexagonales du type de celles mentionnées précédemment continuent à se concentrer dans la phase supérieure. En revanche, la partie émulsionnée inférieure devient plus clairsemée : des particules au contour circulaire que nous pouvons associer à des gouttes de silicone rencontrent ça et là des formes apparentées à la paraffine (cf. figure 73).

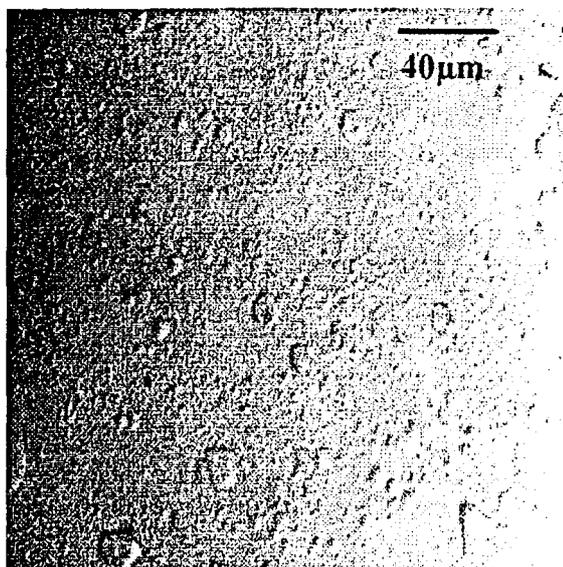


figure 73 Phase émulsionnée inférieure du mélange de composition 60/30/70 observée au microscope.

A un pourcentage relatif paraffine/silicone de 20/80, le mélange se décompose en trois phases. La phase supérieure de part sa structure s'assimile à de la crème. La phase intermédiaire laisse apparaître des gouttes de silicone agglomérées avec des formes "spérolithiques" voire triangulaires comparativement très dispersées (cf. figure 74). La phase inférieure est une émulsion dont la structure s'apparente à celle qui la surmonte mais qui est manifestement plus concentrée en silicone. La coalescence y est cependant de mise.

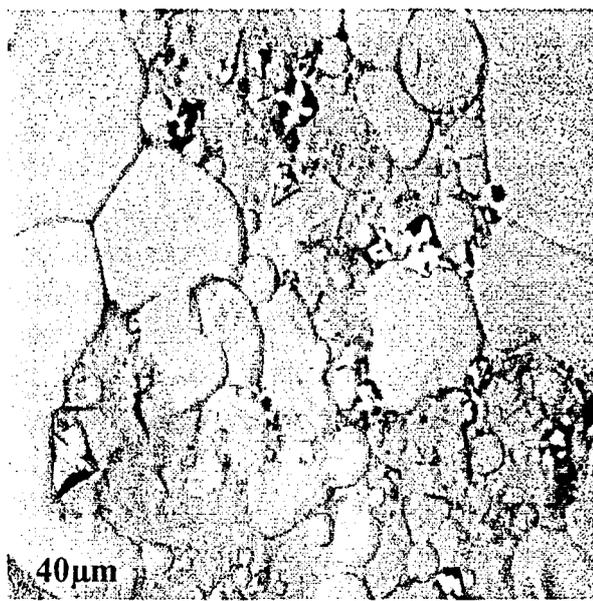
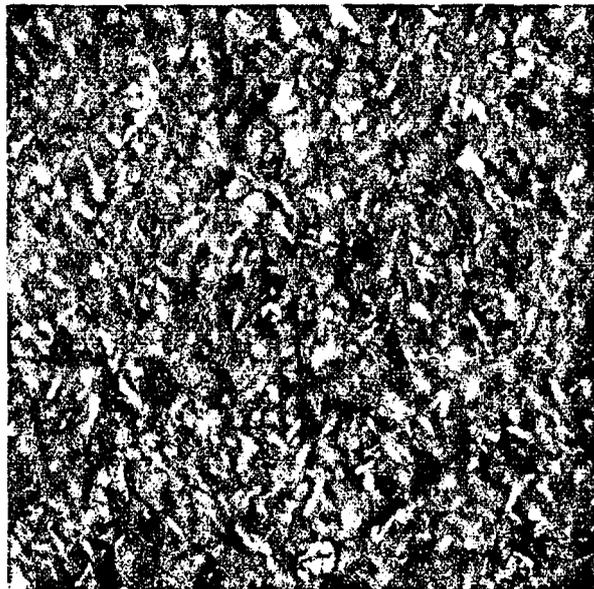


figure 74 Visualisation au microscope sous lumière polarisée de la phase intermédiaire entre l'émulsion inférieure et la crème du mélange de composition 60/20/80.

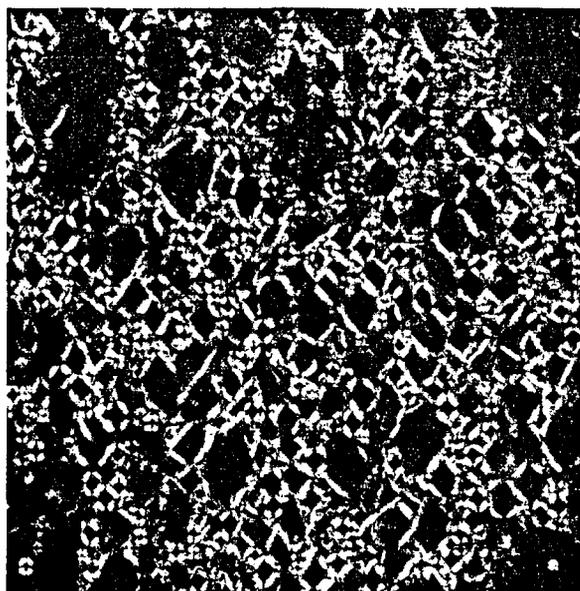
A un pourcentage relatif de paraffine/ silicone de 10/90, la dite forme particulière hexagonale se fait très rare. La crème est toujours une zone très concentrée de gouttes aux contours mal définis et juxtaposées (cf. figure 75). La phase intermédiaire a une structure qui rappelle celle précédemment rencontrée dans le ternaire eau-TA+ac-paraffine pour la composition 25/60/15.



100 μm

figure 75 Observation au microscope sous lumière polarisée de la phase intermédiaire du mélange de composition 60/10/90.

Intéressons-nous maintenant aux mélanges à base de 46% d'eau. A un pourcentage relatif paraffine/silicone de 60/40, nous passons successivement, le long des quatre phases qui se superposent, d'une phase aqueuse au fond vers une phase émulsionnée dont le profil sous microscope rappelle fortement les compositions 80/4/16 du ternaire eau-TA-paraffine et 10/45/45 du ternaire eau-TA+Ac-mélange de silicones 1000/60000cst (cf. figure 76). Il s'agit là typiquement de stries huileuses propres à une texture lamellaire, mêlées à une mosaïque où se côtoient unités positives et négatives caractéristiques de textures focales coniques lamellaires. La phase qui surmonte cette phase émulsionnée laisse apparaître gouttes, unités focales coniques positives et cristaux triangulaires mais tout cela de manière clairsemée. La crème superficielle, quant à elle, reste constituée d'une superposition de gouttes aux contours imprécis.



100 μ m

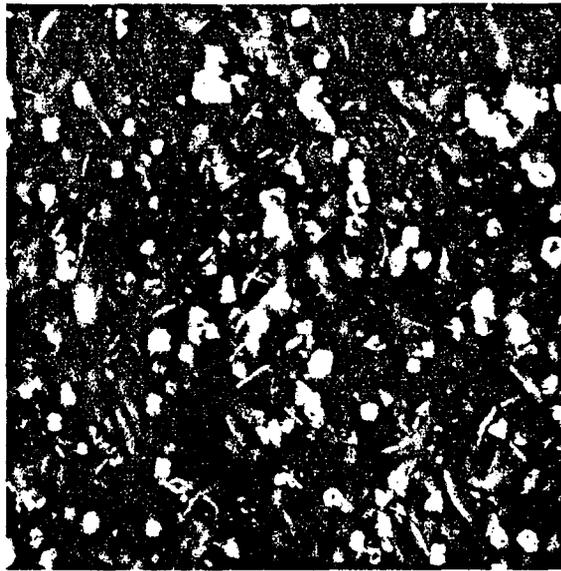
figure 76 Observation au microscope sous lumière polarisée de la phase inférieure d'émulsion dans le mélange de composition 46/60/40.

Le mélange correspondant au pourcentage relatif paraffine/silicone de 30/70 est lui aussi réparti en quatre phases. Les trois phases supérieures se présentent comme suit :

X la phase inférieure est manifestement une émulsion majoritairement constituée de silicone

X la phase intermédiaire est un enchevêtrement qui n'est pas sans évoquer une texture déjà rencontrée dans le ternaire eau-TA+Ac-paraffine pour la composition 40/6/54.

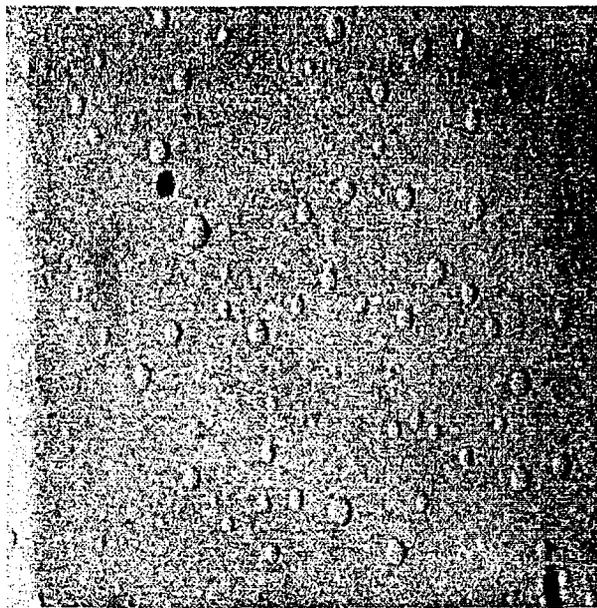
X la crème fait apparaître en plus des bâtonnets propres à une texture hexagonale (cf. figure 77).



100 μ m

figure 77 Observation au microscope sous lumière polarisée de la phase supérieure du mélange de composition 46/30/70.

Pour un pourcentage relatif paraffine/silicone de 20/80, la phase émulsionnée révèle l'absence de paraffine. Nous sommes devant des gouttes de silicone en "parfaite" dispersion (cf. figure 78). Plus on remonte en surface, plus se détachent des amas brillants de paraffine libérant entre eux une texture de bâtonnets.

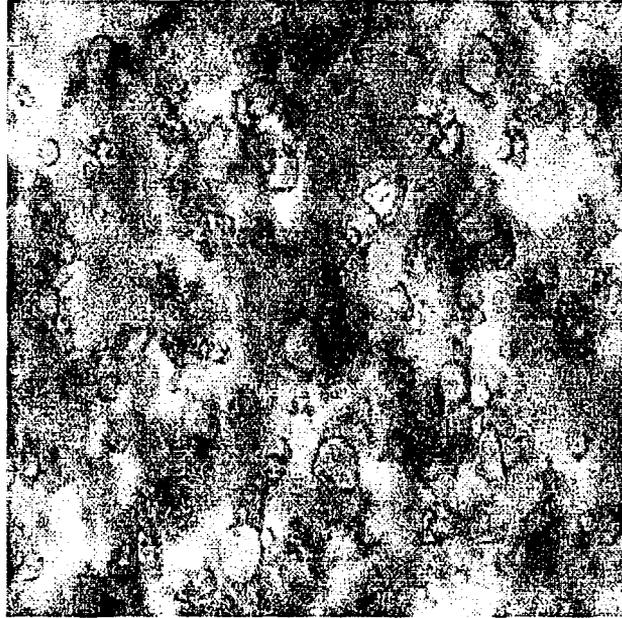


20 μ m

figure 78 Observation au microscope de la phase émulsionnée du mélange de composition 46/20/80.

A 10% de paraffine par rapport au mélange de silicones, la phase inférieure est bel et bien une émulsion de silicone, la crème d'une constitution en amas de paraffine

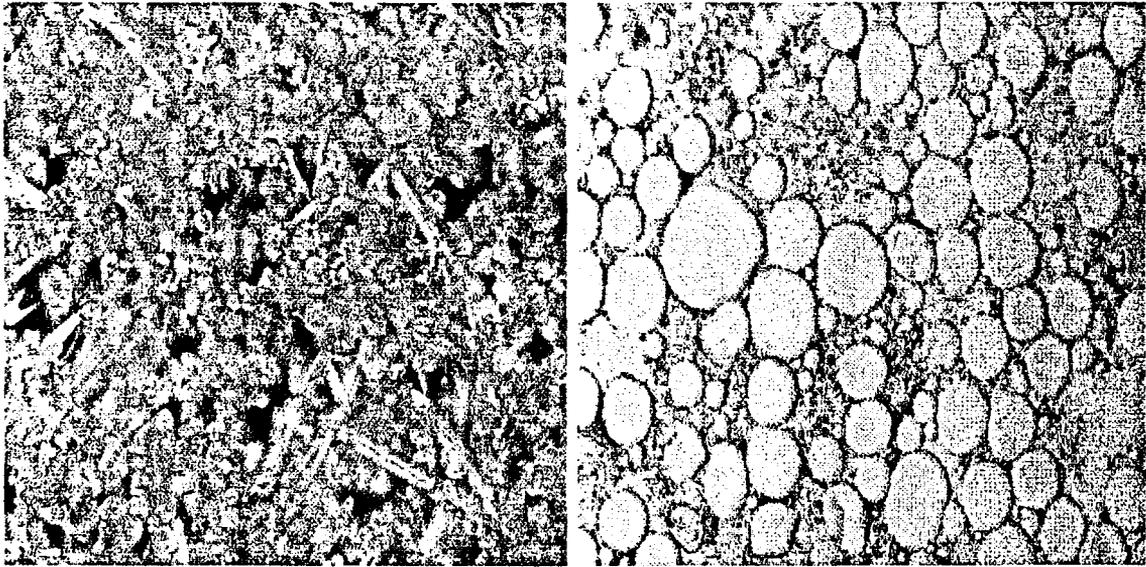
(cf. figure 79), de cristaux et de formes hexagonales. Enfin, la phase intermédiaire révèle typiquement une texture en bâtonnets.



40 μ m

figure 79 *Observation au microscope sous lumière polarisée de la crème formée dans le mélange de composition 46/10/90.*

A 33% d'eau, la faible concentration en eau commence à se faire ressentir. Le schéma est le même que précédemment. Nous pouvons noter cependant qu'au fur et à mesure que le rapport paraffine/silicone diminue, la crème voit les amas de paraffine qu'elle contient diminuer en superficie (cf. figure 80). La texture en bâtonnets devient de mise à faible rapport paraffine/silicone et les cristaux ainsi que les structures hexagonales disparaissent. La phase inférieure émulsionnée, à un pourcentage relatif de paraffine par rapport au silicone de 10/90 est sujette à coalescence (cf. figure 80).

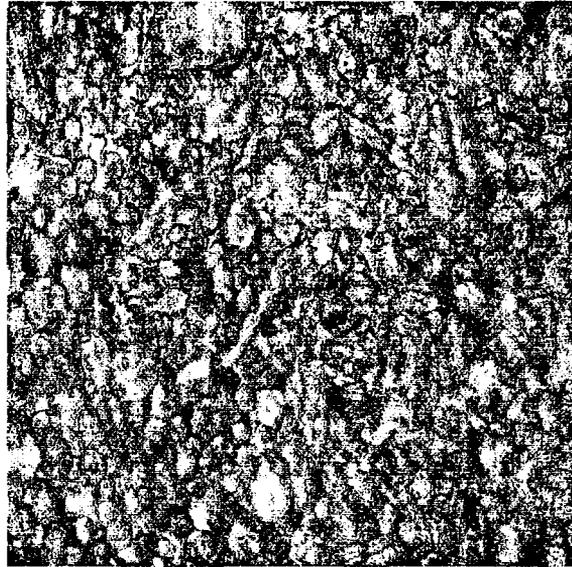


100µm

100µm

figure 80 Observation au microscope sous lumière polarisée : à gauche, crème du mélange 33/40/60 ; à droite, phase émulsion inférieure du mélange 33/10/90.

A 20% d'eau, l'évolution est quasiment identique. Nous insisterons plus ici sur un cliché de la texture crémeuse qui découvre très nettement un concentré de toutes les formes, bâtonnets, globules et hexagones jusqu'ici mentionnées (cf. figure 81).



100µm

figure 81 Observation au microscope sous lumière polarisée de la crème en surface du mélange de composition 20/40/60.

VI. Diminution du pourcentage d'eau dans l'émulsion.....	124
VI.1. Comportement rhéologique des émulsions concentrées.....	124
VI.1.1. Viscosité et stabilité rhéologique en fonction du % d'eau contenu dans l'émulsion.....	124
VI.1.2. Effet de la température, de l'agitation et du cisaillement sur le comportement rhéologique des émulsions concentrées.....	129
VI.2. Comportement de ces émulsions à faible % d'eau sur fil.....	132
VI.2.1. Etude de l'emport.....	132
VI.2.2. Analyse des taux d'humidité sur fil.....	136
VI.2.3. Implication du galet.....	138
VI.3. Evaluation des pertes entre le galet et la récupération sur bobine.....	141
VI.3.1. Protocole expérimental.....	141
VI.3.2. Etude de l'emport sur fil au niveau du galet.....	142
VI.3.3. Résultats des pertes obtenues avec deux émulsions, l'une à 60% d'eau, l'autre à 47% d'eau.....	146
VI.3.4. Origine des pertes de dépôt entre le galet et le cône de réception.....	148
VI.4. Emulsion industrielle à 47% d'eau.....	151
VI.4.1. Sa stabilité rhéologique.....	151
VI.4.2. Validité de l'émulsion sur matière.....	152

VI. Diminution du pourcentage d'eau dans l'émulsion

Forts des indications fournies par les diagrammes de phase sur l'existence de systèmes fluides à de plus faibles pourcentages d'eau que celui contenu dans notre émulsion de référence, nous nous sommes intéressés au comportement d'émulsions plus concentrées composées des mêmes ingrédients. A cet effet, le même mode préparatoire de l'émulsion a été repris et nous avons restreint l'ajout d'eau dans l'émulsion à différents stades de dilution, permettant ainsi l'obtention d'émulsions plus ou moins concentrées.

Le paramètre viscosité est un paramètre clé dans le fonctionnement du système de dépose de l'émulsion par léchage. Les produits visqueux nécessitent pour un taux de dépôt réglementaire une vitesse de rotation faible du galet d'ensimage qui constituera d'ailleurs une limite à l'utilisation des émulsions très concentrées en huile. La deuxième contrainte en viscosité provient du type d'alimentation de la machine SSM : il faut éviter l'obstruction des canalisations et maintenir un écoulement propice. Une étude rhéologique sera donc menée sur l'ensemble des émulsions et leur comportement lors du dépôt sur fil évalué en termes de taux d'emport.

VI.1. Comportement rhéologique des émulsions concentrées

VI.1.1. Viscosité et stabilité rhéologique en fonction du % d'eau contenu dans l'émulsion

La viscosité des émulsions ainsi obtenues a été mesurée en fonction du cisaillement. Un suivi au cours du temps de leur comportement rhéologique a en outre été conduit sur plusieurs semaines de manière à évaluer la stabilité dans le temps de ces produits.

Le comportement au cisaillement des émulsions permet de les classer en deux catégories : ce sont ou ce ne sont pas des fluides newtoniens. Nous précisons d'ores et déjà que chaque rhéogramme se décompose en deux parties : un tracé en trait plein représente l'évolution de la viscosité de l'émulsion soumise dans un premier temps à un cisaillement croissant ; le tracé en pointillé traduit l'évolution de la viscosité au retour lorsque l'échantillon précisailé est à présent soumis à des paliers de cisaillement dégressifs. De la figure 82 nous retirons trois conclusions essentielles :

- ✗ au delà de 45% d'eau, la variation de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement est linéaire ; ainsi le comportement de l'émulsion est newtonien.
- ✗ les émulsions contenant moins de 45% d'eau présentent une variation non linéaire et manifestent donc un caractère non newtonien.
- ✗ enfin, à 40% d'eau semble se dégager une transition entre les échantillons, qui en deçà de cette valeur enregistrent en fin de parcours de cisaillement (après le balayage en cisaillement dans le sens croissant et dans le sens décroissant) une hausse de leur viscosité (légère pour les émulsions à plus de 34% d'eau et nettement plus marquée pour les émulsions à 32 et 30% (cf. figure 83) d'eau) et ceux, qui à l'inverse, au delà de 40%, voient leur viscosité diminuer.

De manière générale, nous pouvons dégager le comportement rhéofluidifiant de ces fluides pour la plupart non newtoniens.

Nous avons repéré sur un même graphe (cf. figure 84) l'évolution de la viscosité pour un cisaillement fixe en fonction du pourcentage d'eau contenu dans l'émulsion. Nous avons choisi une représentation de la viscosité à un taux de cisaillement de $151,9\text{s}^{-1}$, valeur qui permet non seulement d'accéder à une mesure de la viscosité pour chacun des produits et qui traduit un cisaillement relativement peu élevé. En effet, un cisaillement faible reflète mieux l'état de repos de l'émulsion lorsque celle-ci siège dans les conduits d'alimentation de la machine et dans le bac de léchage. En revanche, les cisaillements élevés qui prennent vraisemblablement place à la surface du fil au contact avec l'émulsion, de l'ordre de 10^6s^{-1} , ne sont pas accessibles avec le rhéomètre dont nous disposons. Le tracé de la courbe reportée figure 84 semble suivre une allure quasi exponentielle ; le saut de viscosité est impressionnant entre 30% et 38% d'eau où nous passons successivement de 550 à 67cP en viscosité.

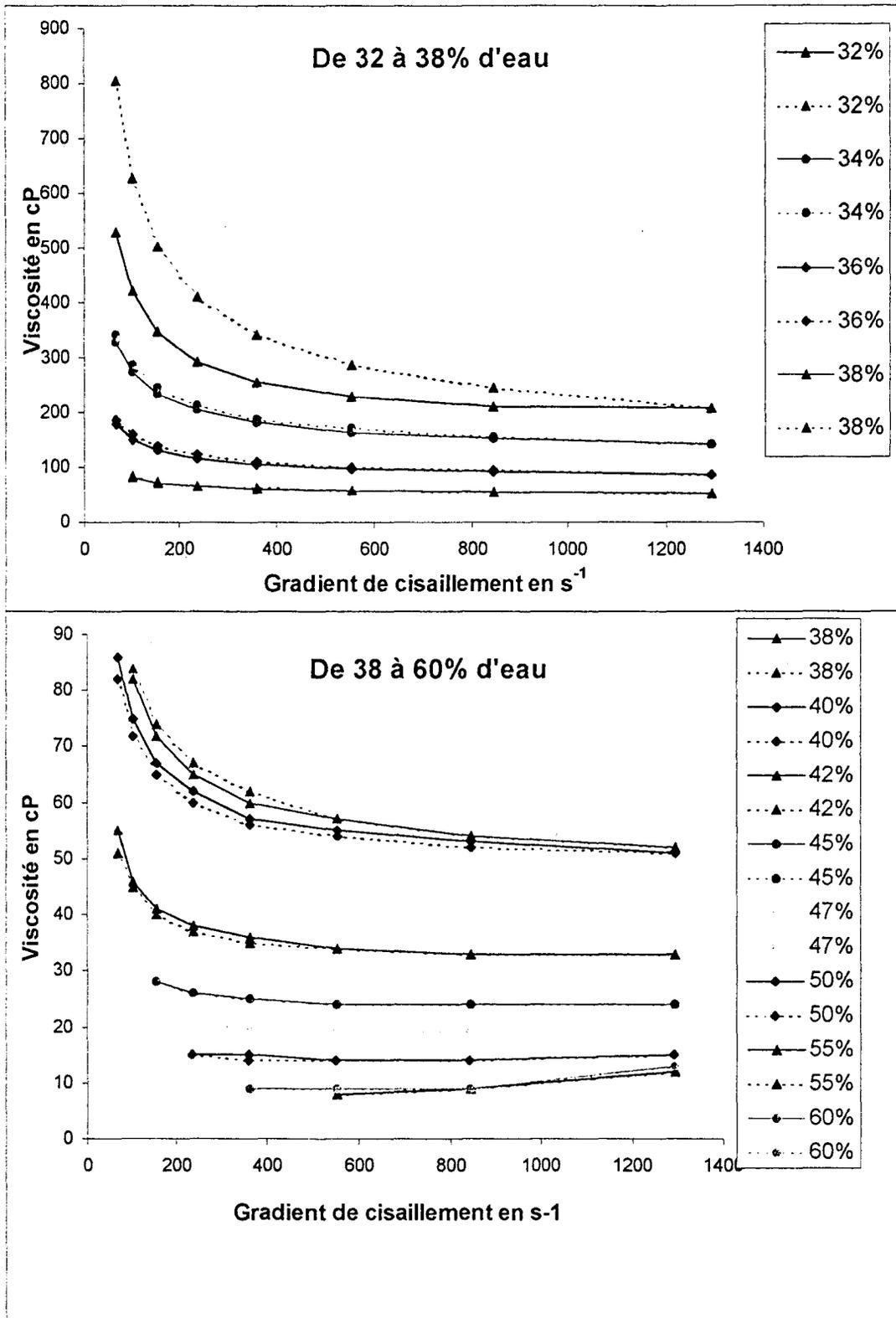


figure 82 Viscosité des émulsions à pourcentage d'eau variable en fonction du gradient de cisaillement (en trait plein, premières mesures dans le sens croissant du gradient de cisaillement et en pointillé, mesures suivantes dans le sens décroissant du cisaillement).

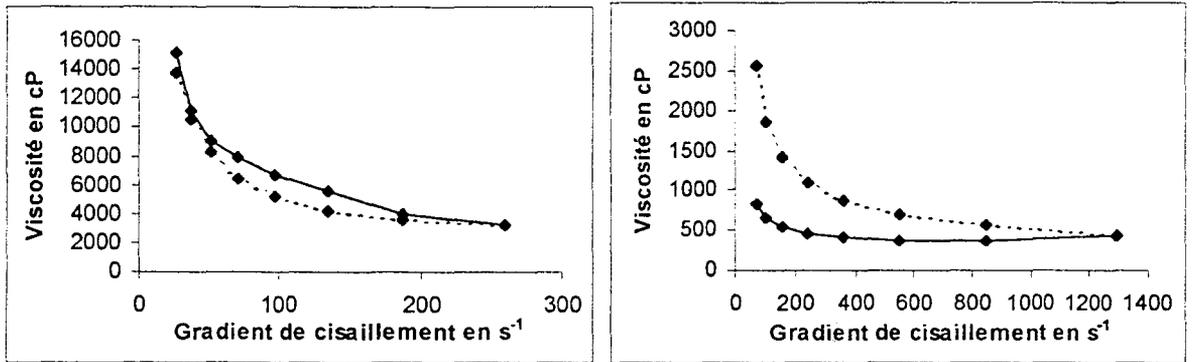


figure 83 Viscosité en fonction du gradient de cisaillement des émulsions à 23,5% d'eau (à gauche) et à 30% d'eau (à droite).

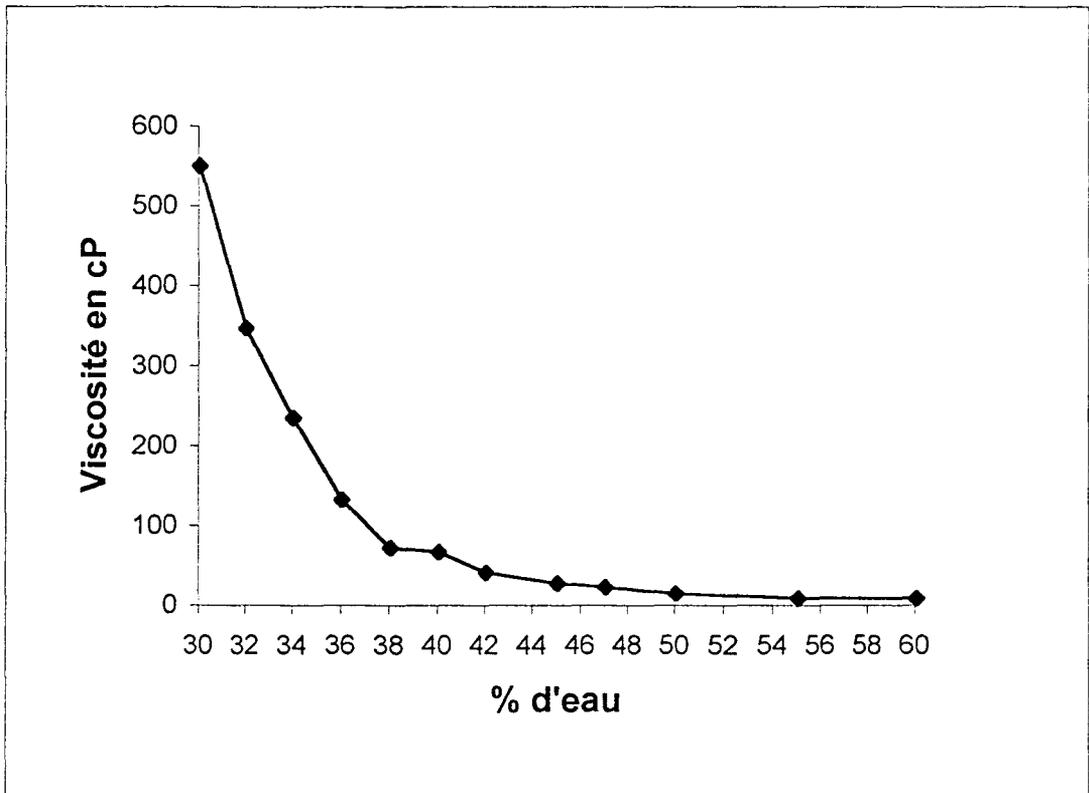


figure 84 Viscosité à cisaillement fixe de $151,9s^{-1}$ des émulsions en fonction de leur pourcentage en eau.

De ces émulsions, nous nous sommes en outre intéressés à observer la stabilité dans le temps. Il va de soi que ce critère de stabilité rhéologique est indubitablement à respecter car, nous le verrons, les taux d'emport et donc les réglages de la vitesse de rotation du galet d'ensimage sont dépendants de la viscosité du fluide considéré. La viscosité des émulsions a ainsi été mesurée après fabrication à température ambiante puis à des intervalles réguliers d'une semaine, ceci pendant cinq semaines consécutives (cf. figure 85). Nous pouvons remarquer qu'à partir de 42% d'eau, des émulsions stables dans le temps sont obtenues. A 42% d'eau par exemple, la viscosité oscille entre 31 et 37cP. Les

émulsions dont le pourcentage d'eau est compris entre 30 et 36% d'eau, présentent la particularité de voir leur viscosité diminuer au cours des cinq semaines d'observation.

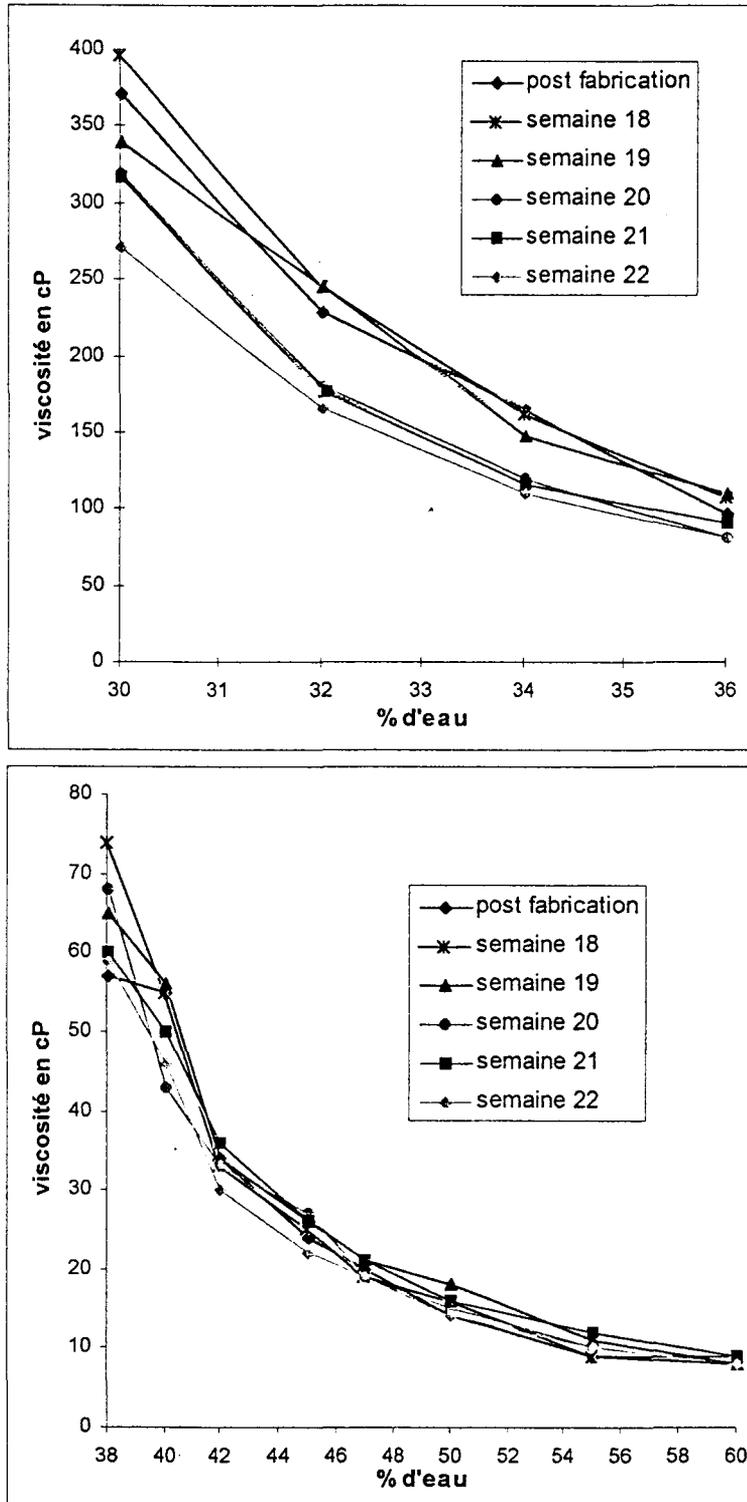


figure 85 Viscosité des émulsions à un gradient de cisaillement de $548,5s^{-1}$ en fonction du % d'eau dans l'émulsion et du temps.

VI.1.2. Effet de la température, de l'agitation et du cisaillement sur le comportement rhéologique des émulsions concentrées

◆ Influence de la température

Nous nous sommes intéressés aux émulsions ayant un pourcentage d'eau compris entre 38 et 44% d'eau et à l'influence que peuvent exercer sur leur rhéologie, température, agitation et cisaillement. L'élévation en température n'a pas excédé les 40°C ; nous avons pu en effet constater certaines dégradations physiques de l'émulsion, liées vraisemblablement à la fusion de la paraffine qui se produit à 52°C.

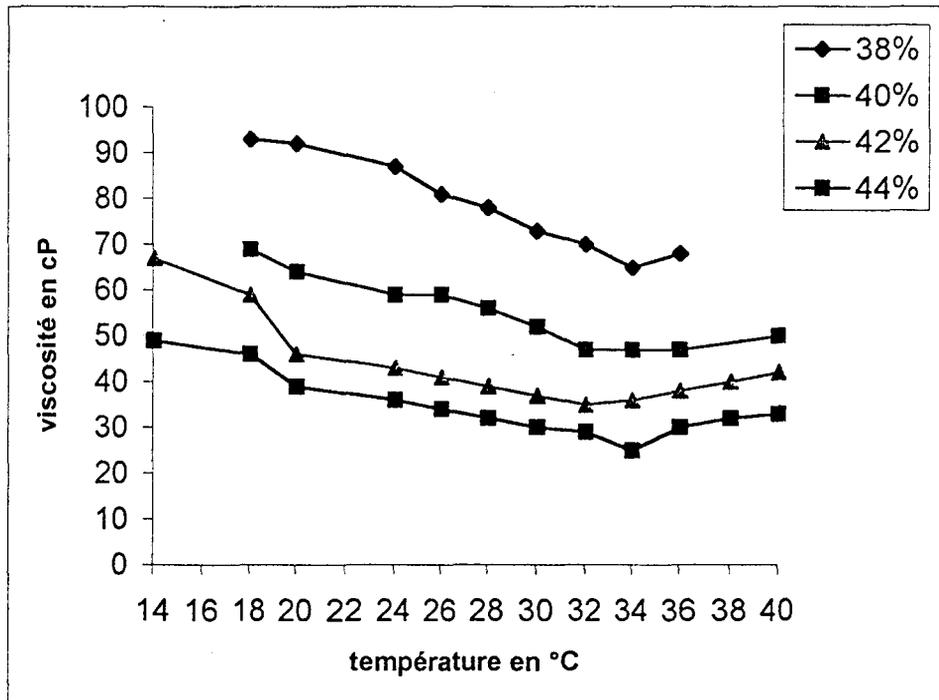


figure 86 Viscosité en cP pour les émulsions à % d'eau variable en fonction de la température à gradient de cisaillement constant égal à $550s^{-1}$.

Nous pouvons remarquer d'après la figure 86 que la baisse de viscosité est quantitativement équivalente quel que soit le pourcentage d'eau dans l'émulsion. Cependant, il apparaît également qu'il existe un seuil de température (32-34°C) au delà duquel la viscosité a tendance à se stabiliser voire augmenter de nouveau légèrement. Faut-il comprendre que la température favorise la formation d'agglomérats au delà d'une température seuil? L'élévation en température implique donc une certaine prudence.

◆ Influence de l'agitation

Nous avons par ailleurs soumis ces émulsions concentrées à l'agitation d'une pale, ceci à différentes intensités et pendant des durées d'agitation variables. La figure 87 montre ainsi une tendance générale de l'ensemble des émulsions à voir augmenter leur viscosité avec la durée d'agitation, ceci pour une vitesse de 500tr/min. A vitesse plus faible de 300tr/min, la viscosité varie très peu sauf pour les émulsions intermédiaires à 40 et

42% d'eau. Ces deux dernières se distinguent des deux autres d'ailleurs par une évolution de courbe équivalente. Elles semblent marquer une transition entre le comportement de l'émulsion à 38% d'eau et celle à 44% d'eau. Quoi qu'il en soit, les résultats démontrent un phénomène d'épaississement des émulsions sous l'effet de l'agitation, qui témoigne d'une possible formation d'agrégats. Nous noterons néanmoins que le rhéogramme des émulsions après agitation montre une évolution identique à celle qui caractérise l'émulsion au repos, à viscosité plus élevée bien sûr : l'aller fait apparaître une fluidification avec cisaillement croissant, la viscosité au retour quant à elle reprend le chemin de l'aller avec peu d'écart.

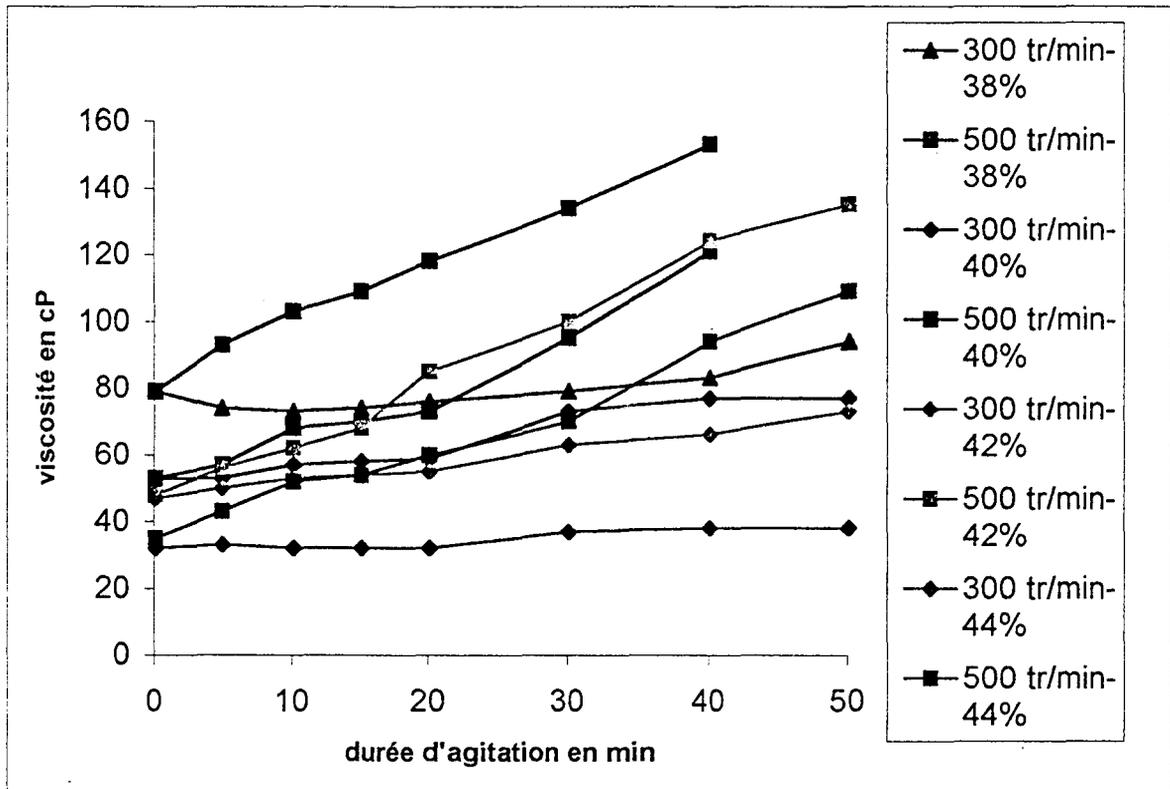


figure 87 Variation de la viscosité à gradient de cisaillement constant de $550s^{-1}$ en fonction de la durée d'agitation imposée à l'émulsion selon son pourcentage d'eau.

◆ Influence de la dispersion

Nous avons ici utilisé un appareil de dispersion, du type ULTRA-TURRAX IKA. L'énergie introduite dans le fluide par l'interstice entre le rotor et le stator est approximativement 1000 fois plus grande que celle employée avec des agitateurs. Le principe de l'appareil est le suivant : la grande vitesse du rotor provoque une aspiration du fluide dans le sens axial de la tête de dispersion et une compression radiale à travers les fentes du système rotor/stator (cf. figure 88). Etant données les hautes forces d'accélération, le matériel est soumis à des forces de cisaillement et de poussée très élevées. Dans l'interstice entre le rotor et le stator, il se crée additionnellement une haute turbulence donnant lieu à un mélange optimal de la suspension.

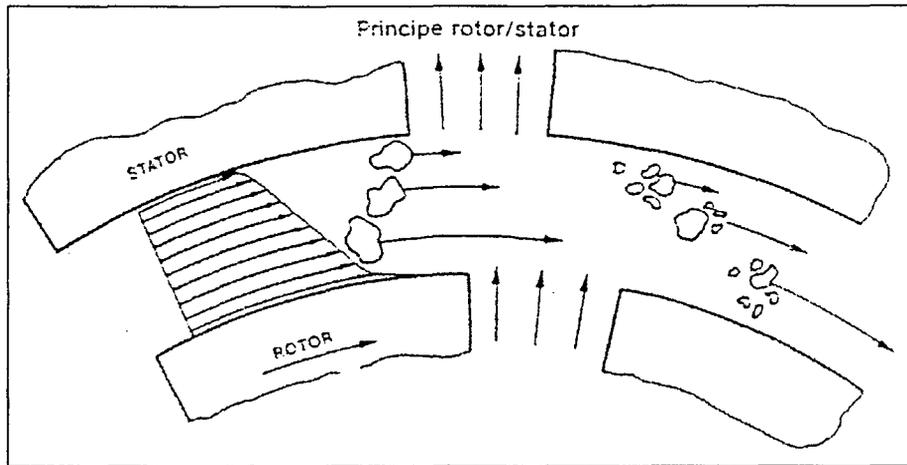


figure 88 Frottement des particules dans le gradient de vitesse de l'interstice de l'ULTRA-TURRAX.

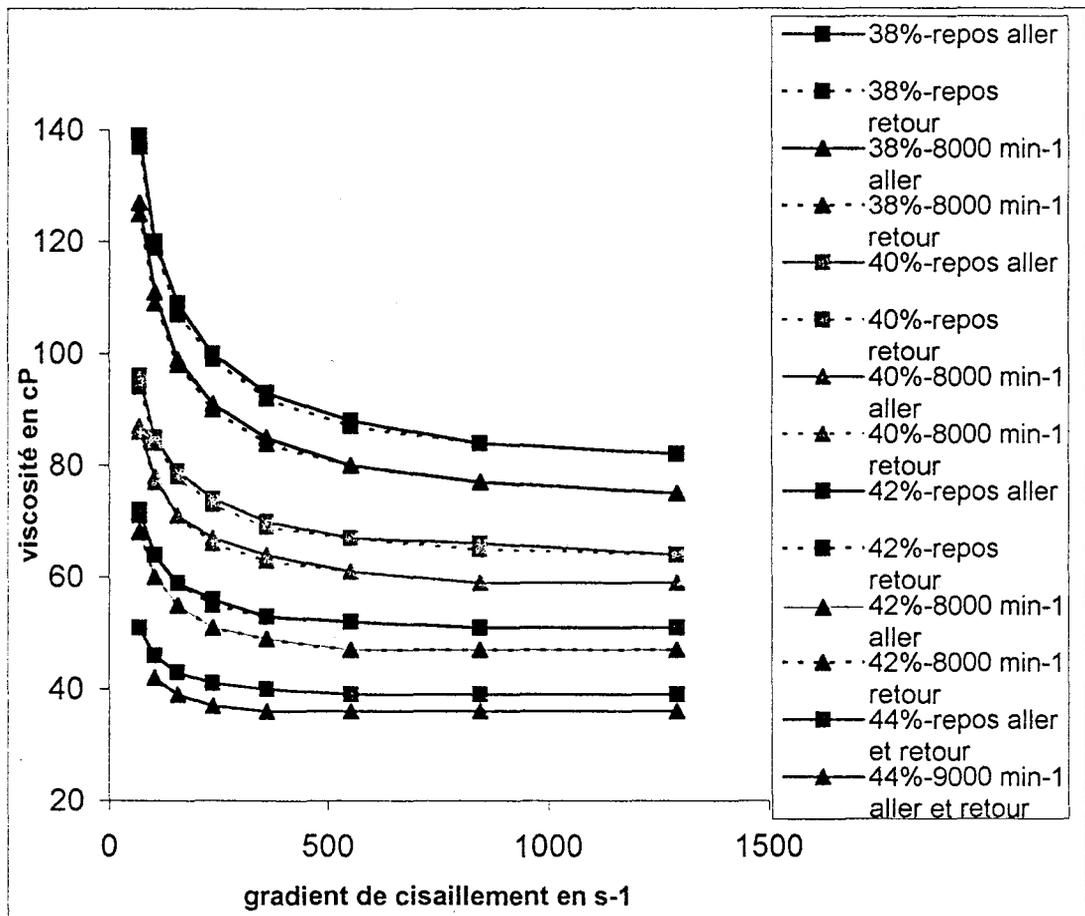


figure 89 Rhéogramme viscosité/gradient de cisaillement des émulsions prises au repos ou après 30min de traitement dans l'appareil de dispersion.

La figure 89 montre que l'appareil de dispersion a pour effet de diminuer la viscosité tout en gardant le même type d'évolution et un caractère rhéofluidifiant. Néanmoins, la baisse de viscosité est faible et n'excède pas les 10cP. A taux de cisaillement élevé, la

différence entre la viscosité de l'émulsion au repos et celle de l'émulsion soumise à agitation est d'autant plus faible. Si nous considérons à présent l'évolution de la viscosité en fonction de l'intensité et de la durée de cisaillement imposés à l'émulsion dans l'appareil de dispersion, nous constatons de surcroît que des cisaillements élevés de l'appareil entraînent une hausse de la viscosité des émulsions. La figure 90 en fournit une illustration. Nous constatons également que plus le pourcentage d'eau dans l'émulsion augmente, plus la valeur de cisaillement dans l'appareil de dispersion qui provoque l'élévation de la viscosité est importante.

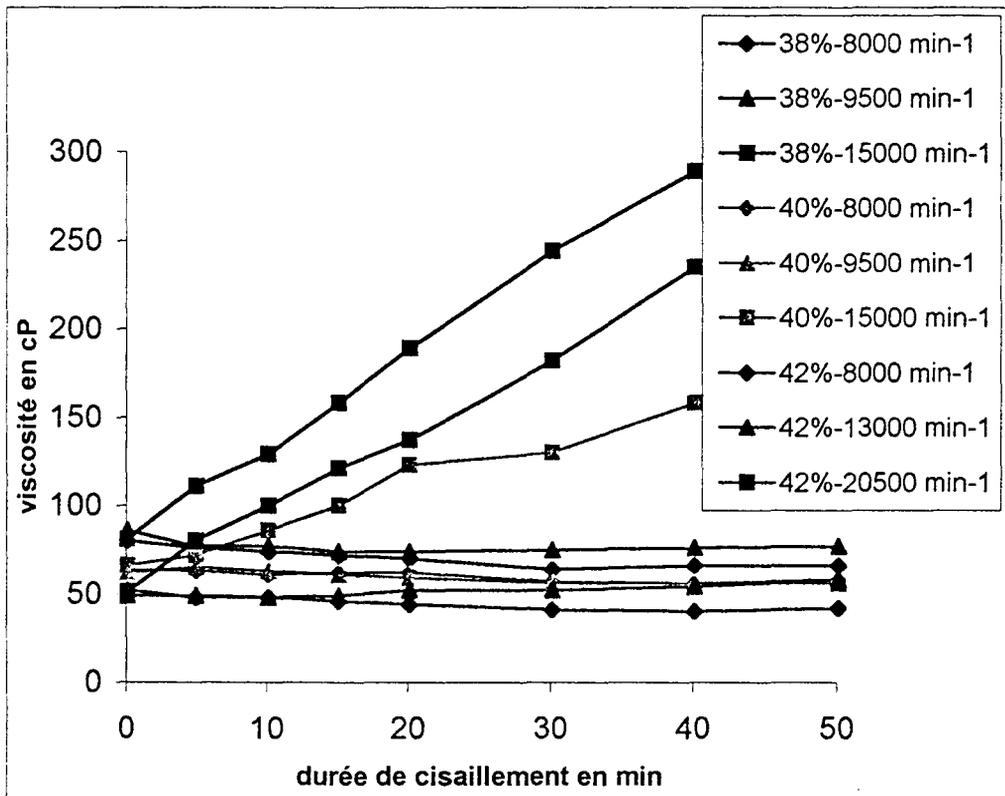


figure 90 Evolution de la viscosité pour un gradient de cisaillement de $550s^{-1}$ en fonction de la durée et de l'intensité du traitement dans l'appareil de dispersion.

VI.2. Comportement de ces émulsions à faible % d'eau sur fil

VI.2.1. Etude de l'emport

Les différentes émulsions ont été déposées sur un fil core-yarn deux bouts polyester-polyester surétiré de numéro métrique résultant $Nm=78/2$ à une vitesse d'appel du fil de 1000m/min. Bien sûr, chacun de ces fils traités ont subi les tests qualité incontournables qui sont : vérification du respect des normes en termes de taux d'extraction, contrôle du paramètre glissant, cousabilité et résistance thermique. Conscients par ailleurs de notre objectif ultime de suppression de la sèche, nous nous sommes attachés à évaluer également :

✓ ces propriétés à la fois sur le fil séché après léchage et sur le fil non séché, le fil séché ayant séjourné douze heures dans l'étuve à 105°C

✓ le taux d'humidité de ces fils séchés et ainsi la part d'eau résultante dans le dépôt sur la bobine de fil sortie de la machine SSM de léchage. Cela a nécessité la pesée antérieure du cône, de la bobine de fil léché enroulé sur le cône prépesé et de la même bobine sortie de l'étuve. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 9. Sur ce tableau, nous avons fait figurer en gras les lignes correspondant aux impulsions du galet lécheur ayant généré des taux d'extraction conformes aux normes que voici :

<i>limite inférieure</i>	<i>taux idéal</i>	<i>limite supérieure</i>
2,3%	3,3%	4,8%

tableau 8 *Limites d'acceptation en extraction tolérées sur core yarn surétiré poly-poly Nm 78/2.*

A première vue, sur le tableau 9, nous pouvons constater que les taux d'extraction obtenus sur fil non séché sont généralement plus élevés que sur fil séché. En outre, la différence ne semble pas provenir uniquement de l'humidité sur le fil (cf. dernière colonne tableau 9). Est-ce à dire que le séchage à l'étuve aurait éventuellement dégradé le dépôt sur le fil? A en juger par les coefficients de glissant plus élevés sur les fils séchés, cette hypothèse ne serait pas futile. En effet, au delà des valeurs moyennes de glissant en elles-mêmes, les glissants relevés sur les fils séchés manifestent beaucoup plus d'irrégularités (cf. figure 91), les amplitudes de variation étant beaucoup plus larges. Cela dit, nous pourrions également voir dans les plus faibles glissants des fils non séchés une contribution bénéfique de l'eau dans le glissement du fil sur les parois métalliques.

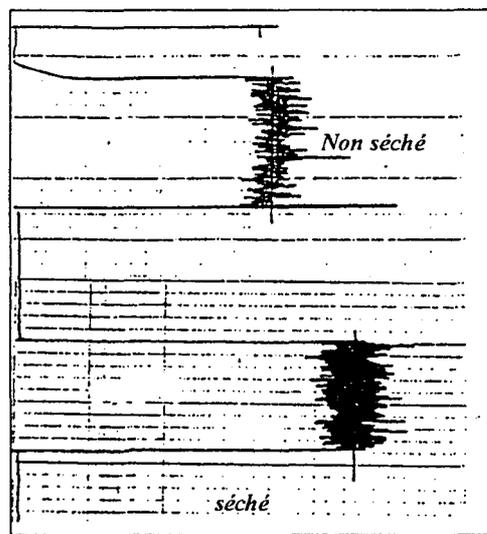


figure 91 *Comparaison des glissants relevés sur core yarn poly-poly surétiré Nm 78/2 traité par l'émulsion à 47% d'eau à impulsion 7 sur SSM.*

%eau	non séché				séché				
	vitesse du galet t/min	extraction	glissant	thermique	extraction*	glissant	thermique	taux d'humidité	extraction* +taux d'humidité
32	3	8,11	37	8	8,22	44	9	0,73	8,95
34	3	7,23	37	8	5,82	44	9	0,77	6,59
	4	9,06	36	8	8,07	42	8	0,54	8,61
	5	11,91	34	9	10,13	42	9	0,35	10,48
36	3	5,53	35	8	4,89	43	7	0,32	5,21
	5	9,43	35	7	7,65	43	9	0,65	8,3
38	3	4,38	36,5	8	3,91	43	8	0,28	4,19
	5	8,44	37	8	7,23	43	8	0,4	7,63
	7	10,52	34	9	8,65	44	9	0,84	9,49
	9	14,39	33	8	11,43	43	9	1,24	12,67
40	3	3,67	36	8	3,05	45	8	0,65	3,7
	5	6,58	35	8	5,2	44	8	0,9	6,1
	7	8,74	35	7	7,92	44	9	0,77	8,69
	9	10,06	33	7	9,63	43	9	1,11	10,74
42	3	2,35	35	7	1,85	45	7	0,76	2,61
	5	4,06	36	7	3,24	45	7	0,68	3,92
	7	7,03	34	9	5,83	45	7	0,85	6,68
	9	9,49	34	9	8,66	43	9	0,79	9,45
45	3	1,89	33	6	1,42	45	7	0,38	1,8
	5	3,35	33	7	2,95	45	8	0,33	3,28
	7	5,24	33	7	4,91	45	8	0,37	5,28
	9	7,25	33	7	5,68	45	9	0,37	6,05
	10	9	31	9	7,98	43	9	0,5	8,48
47	3	1,4	34	6	1,2	45	6	0,32	1,52
	5	2,4	34	7	2,07	46	8	0,43	2,5
	7	4,02	35	7	3,52	45	8	0,43	3,95
	9	5,77	34	9	4,63	45	9	0,52	5,15
	10	8,16	33	8	7,42	44	9	0,85	8,27
50	3	1,12	39	6	0,93	46	5	0,41	1,34
	5	2,2	38	7	1,69	46	6	0,58	2,27
	7	3,39	38	6	2,96	46	8	0,49	3,45
	9	5,38	36	7	4,85	46	7	0,49	5,34
	11	7,04	35	8	5,91	44	9	0,57	6,48
	13	8,38	36	7	7,34	44	9	0,83	8,17
	15	10,95	36	8	9,05	45	9	0,73	9,78
55	3	0,64	38	5	0,53	48	5	0,47	1
	5	1,28	37	7	0,95	48	5	0,43	1,38
	7	2,12	38	6	1,51	47	5	0,6	2,11
	9	3,06	39	6	2,47	47	7	0,48	2,95
	11	4,41	42	7	3,64	45	7	0,43	4,07
	13	5,25	39	8	4,42	44	7	0,05	4,47
	15	6,82	38	8	5,06	45	7	0,48	5,54
60	3	0,52	36	5	0,38	40	5	0,31	0,69
	5	1,1	37	5	1	45	6	0,4	1,4
	7	1,67	37	6	1,3	46	6	0,56	1,86
	9	2,47	36	6	2,01	46	7	0,45	2,46
	11	3,31	38	6	2,78	45	6	0,52	3,3
	13	4,36	39	7	3,61	45	7	0,56	4,17
	15	4,72	40	7	3,32	45	7	0,65	3,97

tableau 9 Récapitulatif des contrôles effectués sur core yarn surétiré poly-poly Nm 78/2 séché et non séché (vitesse de passage du fil de 1000m/min).

Sur le plan des résistances thermiques, la non sèche ne semble pas perturber outre mesure le comportement du fil à coudre. Même si le nombre d'épaisseurs assemblées avant la fusion du fil est diminué de deux points parfois, les résultats demeurent satisfaisants. Rappelons qu'une résistance à six épaisseurs est le quota minimal généralement requis pour ce type de fil. Un autre point à dégager de ce tableau récapitulatif concerne l'incompatibilité des émulsions les plus concentrées avec le système de léchage puisqu'aucun réglage de vitesse du galet d'ensimage ne permet d'obtenir un taux d'extraction convenable sur fil. A partir de 38% d'eau, un réglage d'impulsion est possible, cependant il implique de faire tourner le galet à sa vitesse de rotation minimale ce qui limite la marge d'accessibilité au taux de dépôt recherché. De ce fait, ces émulsions n'ont pas été retenues pour toute tentative ultérieure d'utilisation sur la machine de dépose par léchage, du moins telle qu'elle est équipée lors de ces tests. Cela ne fait qu'ajouter un critère de non acceptation supplémentaire à leur manque de stabilité rhéologique précédemment explicité. Au delà de 42% d'eau, des réglages de la vitesse de rotation du galet permettent l'obtention de taux d'extraction valables. Néanmoins, dans l'optique d'une application industrielle sur la base de l'équipement actuel, il serait préférable d'opter pour une émulsion plus diluée qui offre une gamme plus large d'impulsions pour lesquelles le taux de dépôt reste dans les marges de tolérance. Mais précisons toutefois qu'il serait également envisageable de diminuer le diamètre du galet pour élargir la gamme d'impulsions de la machine et s'orienter tout de même vers des émulsions plus concentrées.

Pour mieux visualiser ces résultats, nous avons reporté sur un même graphique (cf. figure 92) les taux de dépôt en fonction de l'impulsion (=vitesse en tours/minute) du galet lécheur et ceci pour chaque émulsion. Un premier constat ressort de l'analyse de ce graphique : plus l'émulsion est concentrée, et donc plus sa viscosité est élevée, plus le taux de dépôt augmente rapidement avec la vitesse de rotation du galet. De 38 à 45% d'eau, les évolutions du taux d'extraction en fonction de la vitesse du galet semblent manifester des écarts entre elles relativement importants comparativement à ceux qui peuvent exister ensuite entre les émulsions à pourcentage d'eau plus élevé. Cette présentation des résultats renforce l'impression de l'incompatibilité du mode de dépose actuel par léchage avec les émulsions concentrées et conforterait l'idée de moduler la taille du galet pour accéder à des taux d'extraction acceptables avec ces émulsions.

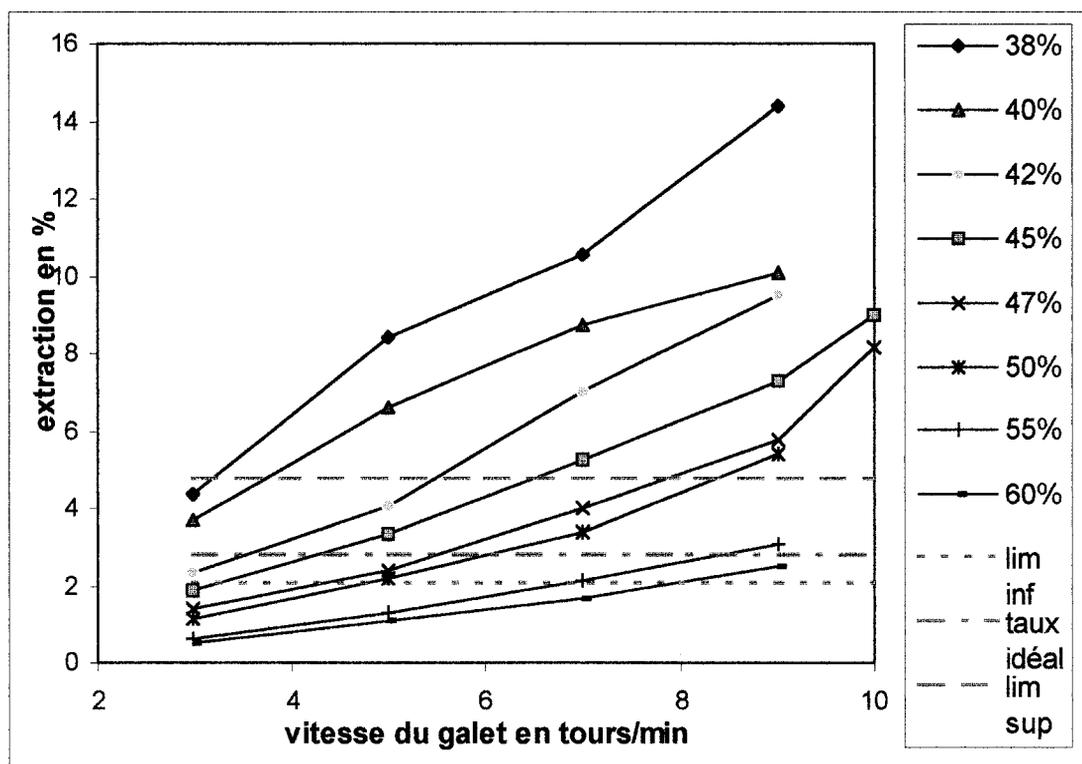


figure 92 Evolution du taux d'empport sur fil core yarn surétiré poly-poly Nm 78/2 selon le % d'eau dans l'émulsion et en fonction de la vitesse de rotation du galet lècheur en tours/minute (vitesse de passage du fil de 1000m/min).

VI.2.2. Analyse des taux d'humidité sur fil

Attardons-nous à présent quelques instants sur les valeurs de taux d'humidité (cf. tableau 16). Celles-ci sont extrêmement réduites et sont loin de représenter dans le dépôt global sur le fil la part d'eau contenue dans l'émulsion déposée. La figure 93 reporte ainsi la part d'eau dans le dépôt sur fil en fonction de la vitesse de rotation du galet. Par souci de représentativité, nous avons tenu à différencier en les grossissant les points sur chaque courbe ayant donné un taux d'extraction acceptable. Force est de constater là encore que cette part d'eau diminue généralement, lorsque la vitesse du galet lècheur augmente. Une seule exception à cette évolution peut être faite concernant l'émulsion à 38% d'eau. La figure 94 nous apporte une information complémentaire : plus l'extraction est importante sur le fil, plus la part d'eau dans le dépôt est faible pour une même émulsion. Le tableau 10 reprend les valeurs de cette part d'eau pour les taux d'extraction validés et ce en fonction du pourcentage d'eau dans l'émulsion. Manifestement, nous sommes loin de la part d'eau contenue dans l'émulsion déposée et cet écart est toujours présent même pour les vitesses de rotation du galet les plus faibles. Nous avons tenté d'expliquer l'origine d'un tel phénomène. Mais encore fallait-il pour cela nous imprégner du mode de fonctionnement du système de dépose : du passage de l'émulsion sur le galet puis du passage de l'émulsion sur le fil, avait-on raison de croire que, ces écarts d'eau étaient dus à une préférence quelconque de l'huile dans l'émulsion par rapport à l'eau vis-à-

vis du galet d'ensimage et/ou du fil, ou que l'émulsion ne manifestait pas d'attrait préférentiel de l'une de ses phases à l'égard des solides en présence mais qu'il fallait voir là plutôt une perte d'eau préférentielle sur le parcours du léchage jusqu'à la bobine de réception.

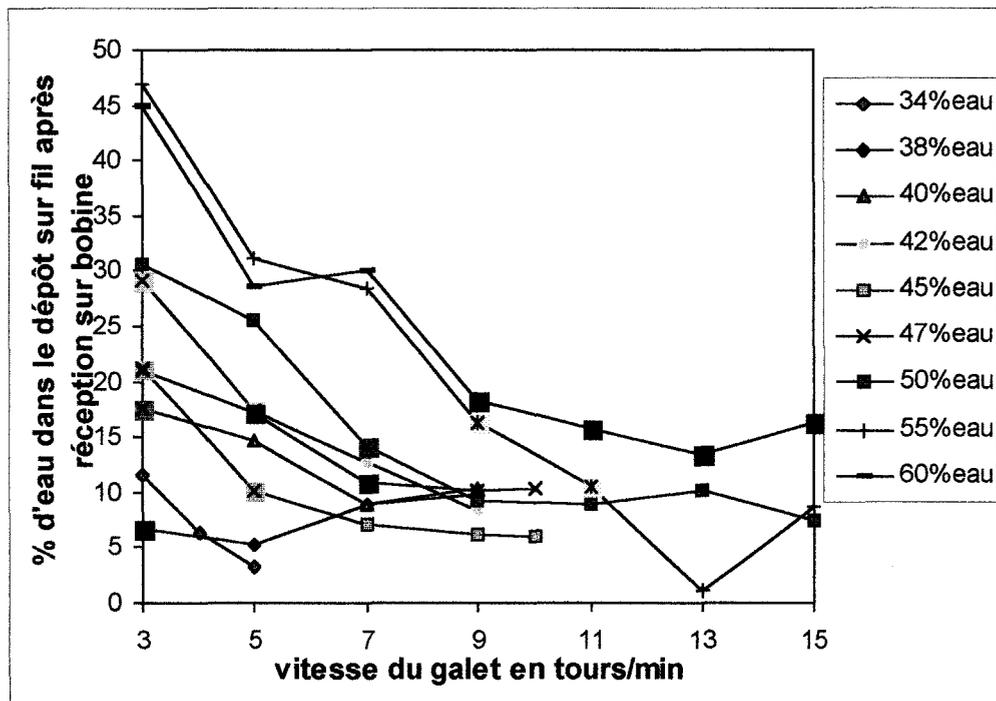


figure 93 Part d'eau dans le dépôt sur fil selon le % d'eau dans l'émulsion en fonction de la vitesse de rotation du galet.

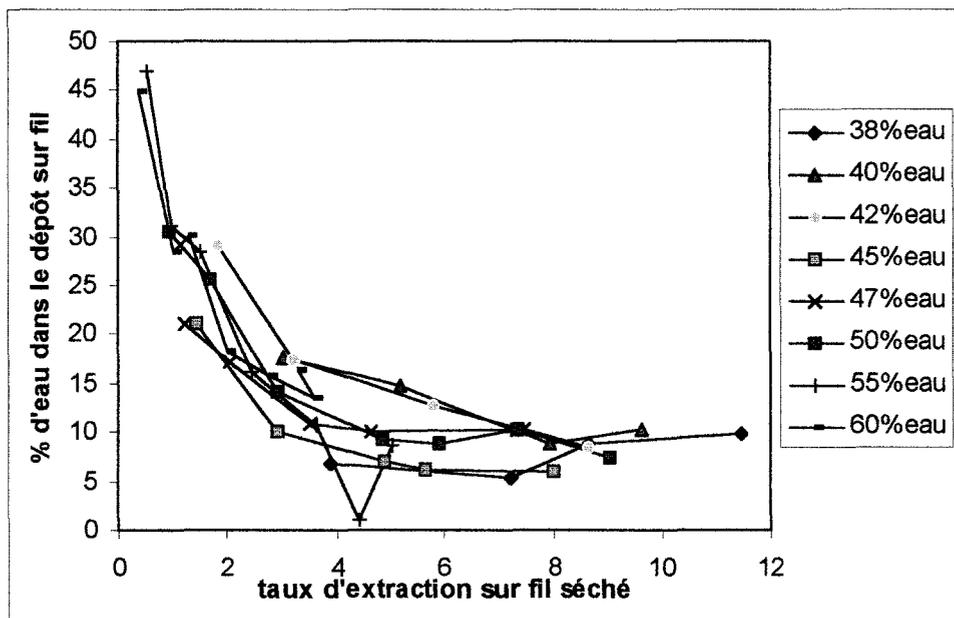


figure 94 Evolution de la part d'eau dans le dépôt sur fil en fonction de l'extraction obtenue sur ce dernier selon le pourcentage d'eau contenu dans l'émulsion.

% d'eau émulsion	extraction validée en %	taux d'humidité en %	%d'eau dans le dépôt eau+huiles récupérées sur bobine réception
38	3,91	0,28	6,68
40	3,05	0,65	17,57
42	1,85	0,76	29,12
	3,24	0,68	17,35
45	2,95	0,33	10,06
47	2,07	0,43	17,20
	3,52	0,43	10,89
50	2,96	0,49	14,2
55	2,47	0,48	16,27
	3,64	0,43	10,57
60	2,01	0,45	18,29

tableau 10 Part d'eau dans le dépôt sur fil en fonction du pourcentage d'eau dans l'émulsion et pour les taux d'extraction $\leq 4,8\%$.

VI.2.3. Implication du galet

Rappelons-nous quelques instants les théories mentionnées dans le premier chapitre de cet ouvrage en référence aux notions développées sur la lubrification par les émulsions. Considérons à présent le fil dans son contact avec l'émulsion enrobant le galet : à une vitesse de passage du fil de 1000m/min, il est plus que probable que la théorie des mélanges s'applique. Par conséquent, en toute vraisemblance, le fil emporterait effectivement un mélange d'eau et d'huile dans des proportions relatives proches de celles existant dans l'émulsion. Mais revenons au galet d'ensimage en bois. Les ordres de grandeur des vitesses sont ici nettement plus faibles. L'émulsion s'étale sur le galet et le seul point de compression est situé au niveau du fil qui vient tangentiellement saisir l'émulsion dans la fine rainure du galet d'ensimage. Nous avons cherché à évaluer l'énergie de surface du galet de manière à caractériser sur le plan de la mouillabilité l'aptitude de sa surface à être mouillée respectivement par l'huile et par l'eau.

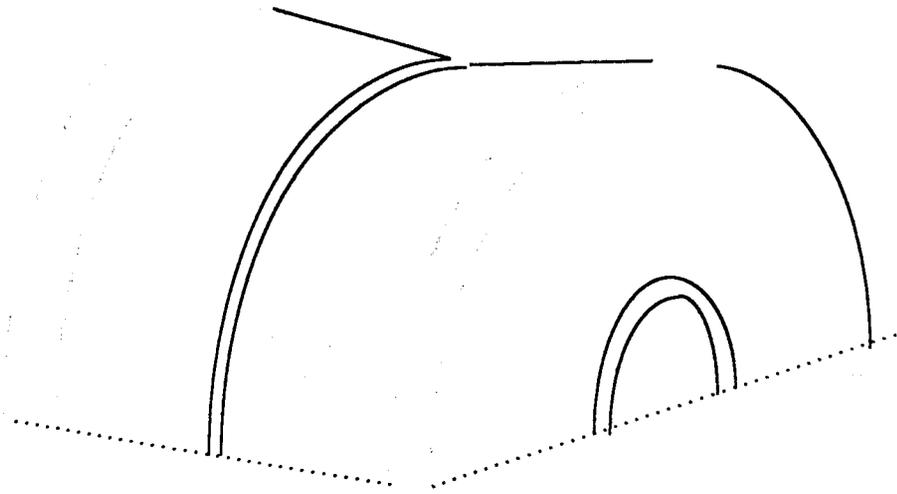


figure 95 Représentation d'une partie du galet lècheur.

L'énergie de surface du galet a été mesurée d'après la méthode de Fowkes. L'énergie de surface du solide est reliée par le biais de sa composante dispersive à l'angle de contact d'un liquide sur sa surface ainsi qu'à la tension superficielle du liquide au travers de l'équation suivante :

♦ pour les liquides apolaires

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} - 1 \quad (40)$$

♦ pour les liquides polaires

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} - 1 + 2 \frac{(\gamma_s^P \gamma_L^P)^{1/2}}{\gamma_L} \quad (41)$$

Le terme supplémentaire de l'équation (41) par rapport à l'équation (40) permet, pour un liquide polaire donné depuis la valeur de $\cos \theta$ qu'il génère, de déterminer la composante non dispersive de l'énergie de surface du solide. La droite joignant l'ordonnée (-1) aux points représentant les liquides non polaires donne l'accès à la valeur de la composante dispersive γ_s^D .

D'un point de vue expérimental, des gouttes de différents liquides ont été déposées sur la surface plane du galet et une image de la goutte prise aussitôt après avoir été déposée par l'intermédiaire d'un système de vidéo caméra. Les résultats obtenus sont les suivants :

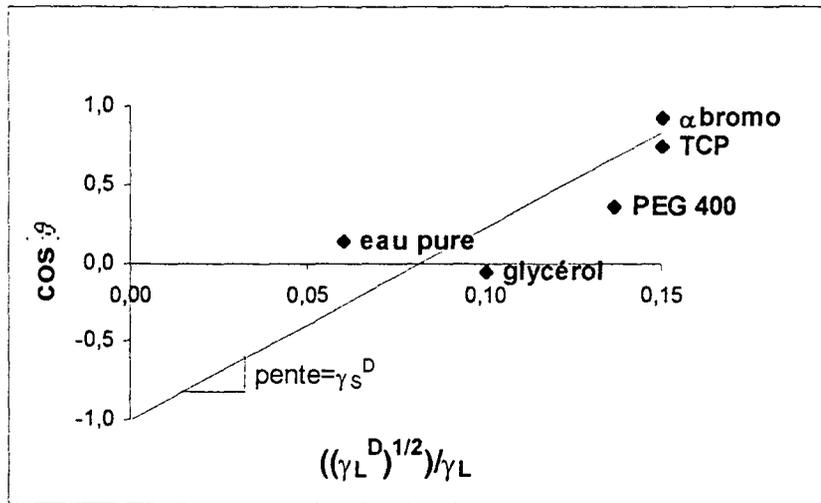


figure 96 Représentation de $\cos \theta$ en fonction du rapport $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$. Calcul de l'énergie de surface du galet d'ensimage.

liquide utilisé	γ_L en mN/m	γ_L^D	θ en °	$((\gamma_L^D)^{1/2})/\gamma_L$	$\cos \theta$
glycérol	63,40	37,00	93,47	0,10	-0,06
eau pure	72,40	21,40	82,56	0,06	0,13
TCP	40,90	39,20	42,31	0,15	0,74
PEG 400	45,80	39,40	69,52	0,14	0,35
α bromonaphtalène	44,60	44,60	23,26	0,15	0,92
huile+TA+Ac (1:0,5:0,5g/l)	24,30		79,70		0,17
eau+TA+Ac (1:0,5:0,5g/l)	32,00		55,11		0,57

tableau 11 Caractéristiques des liquides employés et valeurs d'angle de contact (chaque valeur est la moyenne de cinq mesures).

Graphiquement déduite, la valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface s'élève à 36,35mN/m. La composante non dispersive γ^p déduite de l'équation (41) à partir de la valeur de $\cos \theta$ obtenue avec l'eau pure est de 3,32mN/m. Au total donc l'énergie de surface du galet s'élèverait à 39,67mN/m.

Considérons maintenant l'expression des coefficients d'étalement respectifs de l'eau et de l'huile sur le galet, l'huile et l'eau étant chargées d'un mélange de tensioactifs et d'acide gras à raison d'une concentration globale de 2g/l, et dans des proportions relatives conformes au cas de figure industriel et identiques à celles considérées dans les diagrammes de phases.

Les coefficients d'étalement respectifs de l'huile et de l'eau sur le galet s'expriment de la façon suivante :

$$S_{\text{huile/galet}} = \gamma_{\text{eau/galet}} - \gamma_{\text{huile/galet}} - \gamma_{\text{huile/eau}} \quad (42)$$

$$S_{\text{eau/galet}} = \gamma_{\text{huile/galet}} - \gamma_{\text{eau/galet}} - \gamma_{\text{huile/eau}}$$

incluant les diverses tensions interfaciales entre l'eau et le galet, le galet et l'huile et enfin entre l'huile et l'eau. L'équation de Young permet de remonter à l'expression des tensions interfaciales du galet avec l'huile et avec l'eau.

$$\gamma_{\text{eau/galet}} = \gamma_{\text{galet}} - \gamma_{\text{eau}} \cos \theta_{\text{eau/galet}} \quad (43)$$

$$\gamma_{\text{huile/galet}} = \gamma_{\text{galet}} - \gamma_{\text{huile}} \cos \theta_{\text{huile/galet}}$$

Les valeurs numériques entrant en jeu dans le calcul ont été déterminées expérimentalement sur la balance Cahn, les voici :

$$\gamma_{\text{eau}} = 31,72 \text{ mN/m.}$$

$$\gamma_{\text{huile}} = 23,6 \text{ mN/m.}$$

$$\cos \theta_{\text{eau/galet}} = 0,57.$$

$$\cos \theta_{\text{huile/galet}} = 0,17.$$

$$\gamma_{\text{huile/eau}} = 12,93 \text{ mN/m.}$$

Nous trouvons ainsi pour le coefficient d'étalement de l'huile sur le galet une valeur de -27mN/m et de +1,14mN/m pour le coefficient d'étalement de l'eau sur le galet. Il semblerait donc dans cette configuration particulière que l'eau s'étale sur le galet et que l'huile à l'inverse éprouve quelque réticence à le faire.

Reste cela dit à expliquer les écarts d'eau dans le dépôt par rapport à la teneur en eau dans l'émulsion. Nous avons pu constater qu'à faible vitesse de rotation du galet, la quantité de produit emportée par le galet est faible. Le fil emporterait alors toute la quantité de produit disponible et le % d'eau dans le dépôt sur fil serait effectivement équivalent au % d'eau dans l'émulsion. En revanche, lorsque la vitesse du galet augmente, la quantité d'émulsion emportée par le galet augmente et le fil vraisemblablement ne prendra qu'une partie de cette quantité disponible. Si effectivement, dans ces conditions, organisation préférentielle il y a à la surface du galet, nous pourrions envisager que le fil ne prenne alors préférentiellement que ce qu'il rencontre en premier lieu : à l'extrême un film d'huile sur un film d'eau. Cela supposerait néanmoins que le réarrangement des deux phases à la surface du galet est possible dans le laps de temps considéré ; cela irait toutefois dans le sens de pertes préférentielles en eau que nous allons développer plus en détail dans le point suivant.

VI.3. Evaluation des pertes entre le galet et la récupération sur bobine

VI.3.1. Protocole expérimental

Nous avons pu constater précédemment que le rapport huile/eau dans l'émulsion était modifié dans le dépôt sur fil. Nous avons cherché de ce fait à comparer la prise de poids

au niveau du galet d'ensimage avec le dépôt résultant après bobinage. A cet effet, nous avons installé une balance sous le bac d'ensimage dans lequel baigne le galet en rotation.

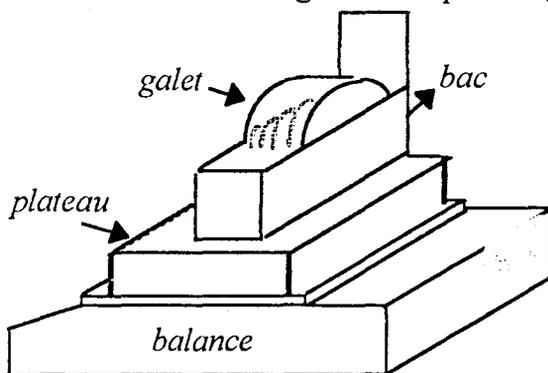


figure 97 Représentation du montage sur machine Schärer Schweiter Mettler SSM.

La démarche expérimentale a suivi les étapes suivantes :

- ✗ tare de la balance avec plateau + bac vide
- ✗ pesée d'une certaine quantité d'émulsion dans le bac (en accord avec un niveau en hauteur adéquat vis-à-vis de la pénétration du galet)
- ✗ mise en rotation du galet lècheur à l'impulsion désirée pour la suite pendant quelques tours puis arrêt et relevé du poids après stabilisation de la balance
- ✗ passage d'une certaine quantité de fil à partir d'une bobine d'alimentation qui aura été préalablement pesée et qui est également pesée à la fin de l'opération de manière à déduire la quantité de fil passé en léchage
- ✗ pesée du cône à vide de ce qui sera la bobine de réception et pesée en fin de léchage de la bobine avec le fil léché

De toutes ces données, nous déduisons le poids de dépôt résultant sur le fil ainsi que le poids d'émulsion emportée au niveau du galet. La comparaison entre les deux nous donne accès aux pertes occasionnées entre la prise d'émulsion par le fil au niveau du galet et la récupération finale sur cône.

VI.3.2. Etude de l'emport sur fil au niveau du galet

Nous nous sommes intéressés de près à l'emport par le fil au niveau du galet d'ensimage. Nous avons ainsi cherché à traduire la prise de poids d'émulsion au niveau du galet en épaisseur de dépôt sur le fil. Conformément aux conclusions tirées par De Ryck [55], nous pourrions nous attendre au vu des nombres capillaires très élevés ($2 \leq Ca \leq 16$) à nous trouver dans le régime dit de couche limite où l'épaisseur du film emporté est proportionnel à l'inverse de la racine de la vitesse de passage de la fibre. Il est en effet important de préciser non seulement que M. De Ryck utilise une fibre et que, par ailleurs, ses travaux sont réalisés avec un réservoir de longueur et d'ouverture finies. A très grande vitesse, la quantité de liquide entraînée par une fibre lors de son retrait hors d'un bain de liquide est donc limité par le temps que passe le fil dans le réservoir. En ce qui nous concerne, l'alimentation continue de la machine de léchage SSM fait que le facteur

limitant de nos expériences est la quantité d'émulsion "emportable" par le galet à sa surface.

Les tableaux 12, 13 et 14 reprennent les valeurs expérimentales de masse d'émulsion emportée par le fil lors de son contact avec le galet ainsi que les valeurs calculées de nombre capillaire $\left(\frac{\eta V}{\gamma}\right)$ et d'épaisseur e sur une longueur de un mètre de fil en faisant l'hypothèse d'une couche régulièrement répartie sur toute la longueur du fil.

vitesse de passage du fil en m/min	Ca	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	poids en g émulsion emportée pour 1 mètre de matière	épaisseur e en m
300	1,66	36,91	9,46E-03	6,38E-06
400	2,21	25,27	6,48E-03	4,47E-06
420	2,32	19,01	4,87E-03	3,40E-06
450	2,49	21,94	5,63E-03	3,90E-06
470	2,60	20,59	5,28E-03	3,67E-06
500	2,77	18,44	4,73E-03	3,31E-06
520	2,88	17,54	4,50E-03	3,15E-06
550	3,04	17,06	4,37E-03	3,07E-06
570	3,15	16,63	4,27E-03	2,99E-06
600	3,32	15,95	4,09E-03	2,87E-06
700	3,87	13,90	3,56E-03	2,52E-06
800	4,43	11,92	3,06E-03	2,17E-06
900	4,98	10,89	2,79E-03	1,98E-06
1000	5,54	9,70	2,49E-03	1,77E-06

tableau 12 Caractéristiques de l'emport d'émulsion à 60% d'eau sur fil core yarn poly-poly Nm 78/2 surétiré en fonction de la vitesse de passage du fil (vitesse de rotation du galet de 15 tours/minute).

N.B. : pour le calcul de Ca, $\eta=9$ mPa.s et $\gamma=27,1$ mN/m, rayon du fil de $39\mu\text{m}$.

vitesse de passage du fil en m/min	Ca	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	poids en g émulsion emportée pour 1 mètre de matière	épaisseur e en m
300	4,81	60,77	1,56E-02	1,01E-05
470	7,53	43,91	1,13E-02	7,49E-06
650	10,42	30,78	7,89E-03	5,38E-06
820	13,14	23,90	6,13E-03	4,24E-06
1000	16,03	19,32	4,95E-03	3,46E-06

tableau 13 Caractéristiques de l'emport d'émulsion à 47% d'eau sur fil core yarn poly-poly Nm 78/2 surétiré en fonction de la vitesse de passage du fil (vitesse de rotation du galet de 11 tours/minute).

N.B. : $\eta=30$ mPa.s, $\gamma=31,2$ mN/m pour l'émulsion à 47% d'eau.

vitesse de passage du fil en m/min	Ca	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	poids en g émulsion emportée pour 1 mètre de matière	épaisseur e en m
300	4,81	38,49	1,59E-02	8,56E-06
470	7,53	26,36	1,09E-02	6,01E-06
650	10,42	19,30	7,97E-03	4,46E-06
820	13,14	15,15	6,25E-03	3,54E-06
1000	16,03	12,47	5,15E-03	2,93E-06

tableau 14 Caractéristiques de l'emport d'émulsion à 47% d'eau sur fil core yarn poly-coton Nm 50/2 en fonction de la vitesse de passage du fil (vitesse de rotation du galet de 11 tours/minute).

N.B. : rayon du fil de 48,5 μ m.

Nous avons reporté sur un même graphe (cf. figure 98) les variations de l'épaisseur d'émulsion sur le fil en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de passage du fil. L'évolution est bel et bien linéaire. Nous avons en effet opté pour la représentation de De Ryck à savoir l'expression de l'épaisseur du dépôt en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse. Néanmoins pour un fil à structure complexe tel que celui que nous utilisons, le sens physique de ce calcul d'épaisseur est probablement à relativiser du fait d'une diffusion éventuelle de l'émulsion dans la structure poreuse du fil. Ceci est sans effet quant à l'exploitation des résultats puisque l'épaisseur fournie est proportionnelle à la quantité de matière emportée.

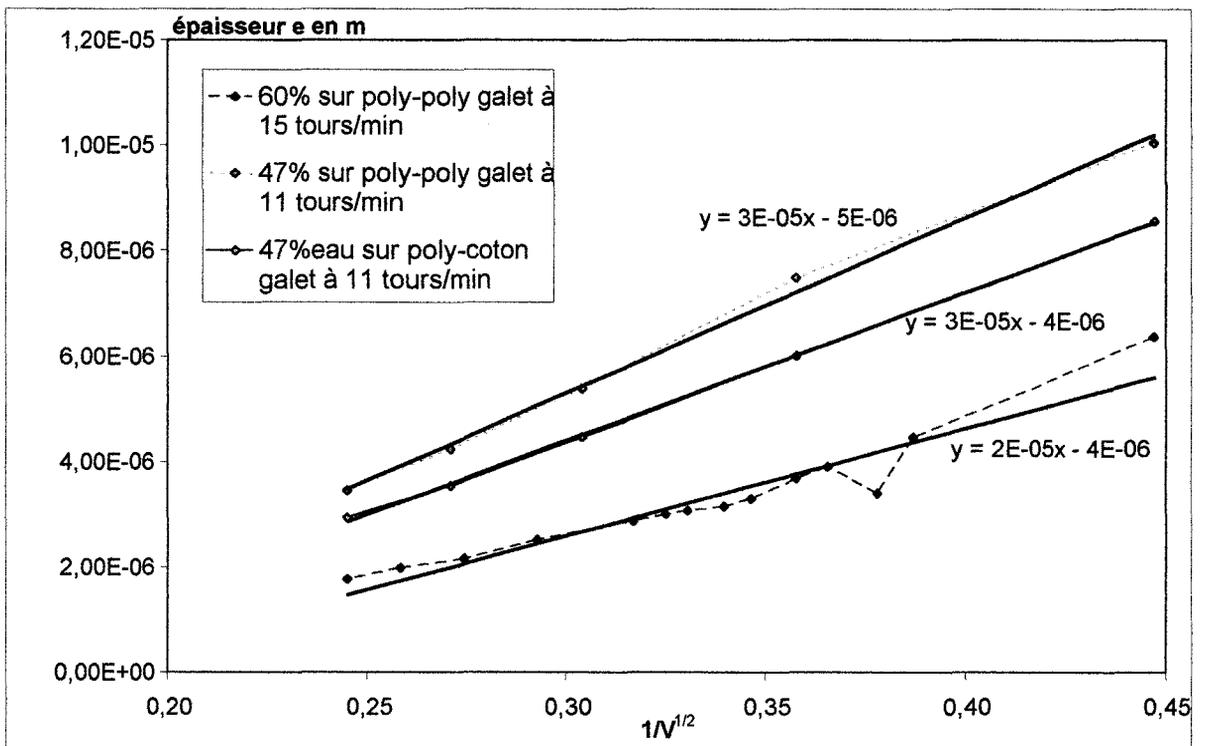


figure 98 Variations de l'épaisseur e d'émulsion sur le fil en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de passage du fil.

Nous mettrons ici l'accent sur la complexité du système à trois composants {émulsion-galet-fil} que nous étudions. La figure 98 nous montre sur quelques exemples que l'emport est assujéti à la viscosité de l'émulsion, à la vitesse de rotation du galet ainsi qu'à la nature du fil. Un même dépôt sur le fil au niveau du galet peut être obtenu pour des réglages différents, en compensant par exemple l'augmentation de la vitesse de passage du fil par une augmentation de la vitesse de rotation du galet. Les résultats rassemblés jusqu'ici peuvent être résumés dans les grandes lignes suivantes :

- ✗ l'emport sur le fil au niveau du galet augmente en fonction de la vitesse de rotation du galet
- ✗ plus l'emport au niveau du galet est important, plus la part d'eau résultante dans le dépôt sur fil est faible (cf. figure 93)
- ✗ même si le galet nous laisse présager un mouillage préférentiel de l'un des constituants de l'émulsion à sa surface, l'alimentation en continu du bac de léchage a rendu difficile l'appréciation expérimentale de l'emport relatif de l'huile par rapport à l'eau sur le galet.
- ✗ il semblerait donc que sur le trajet intermédiaire entre le galet d'ensimage et le cône de réception, des pertes aient effectivement lieu.

VI.3.3. Résultats des pertes obtenues avec deux émulsions, l'une à 60% d'eau, l'autre à 47% d'eau

Les essais ont été pratiqués sur du core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré avec une émulsion industrielle à 60% d'eau et une autre émulsion préparée industriellement selon le même procédé mais d'une teneur en eau de 47%. Nous avons par ailleurs cherché à mesurer l'influence de la vitesse de passage du fil.

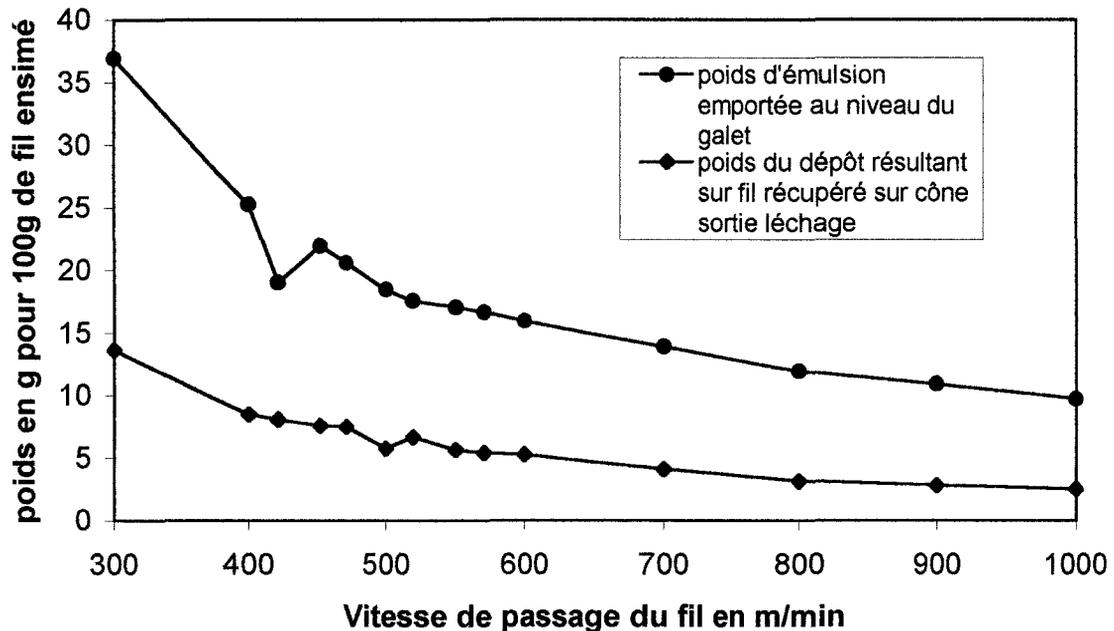


figure 99 Comparaison entre le poids d'émulsion à 60% d'eau emportée au niveau du galet (impulsion 15) par du core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré et le poids du dépôt résultant sur fil bobiné en fonction de la vitesse de passage du fil.

La figure 99 suscite deux remarques. D'une part, l'emport au niveau du galet diminue avec la vitesse de passage du fil ; cette tendance reste valable du reste pour le dépôt résultant sur fil. D'autre part, le passage du fil dans les divers organes qui le séparent du cône de réception, à la sortie du galet, occasionnent diverses pertes qui ont été évaluées ensuite figure 100. Sur ce graphique, sont reportées les pertes globales ainsi que ce que nous avons appelé pertes en huile et pertes en eau. Ces dernières ont été calculées sur la base de l'hypothèse qu'au niveau du contact avec le galet, l'émulsion emportée respecte approximativement les rapports eau/huile relatifs à l'émulsion déposée. Cette hypothèse sera appuyée ultérieurement. Un premier constat s'impose à la lecture de ce graphique : le pourcentage de pertes est relativement peu dépendant de la vitesse de passage du fil, l'huile manifestant une certaine constance.

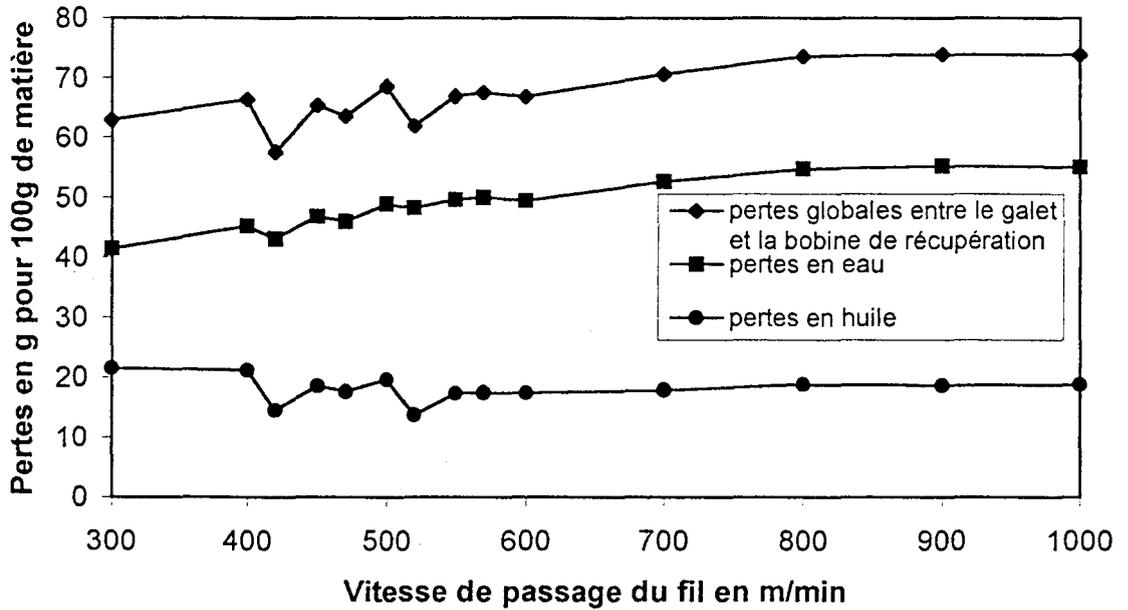


figure 100 Evaluation des pertes en eau et en huile rapportées à la masse d'émulsion à 60% d'eau emportée au niveau du galet (impulsion 15) pour le core yarn poly-poly Nm78/2 surtiré en fonction de la vitesse de passage du fil en m/min.

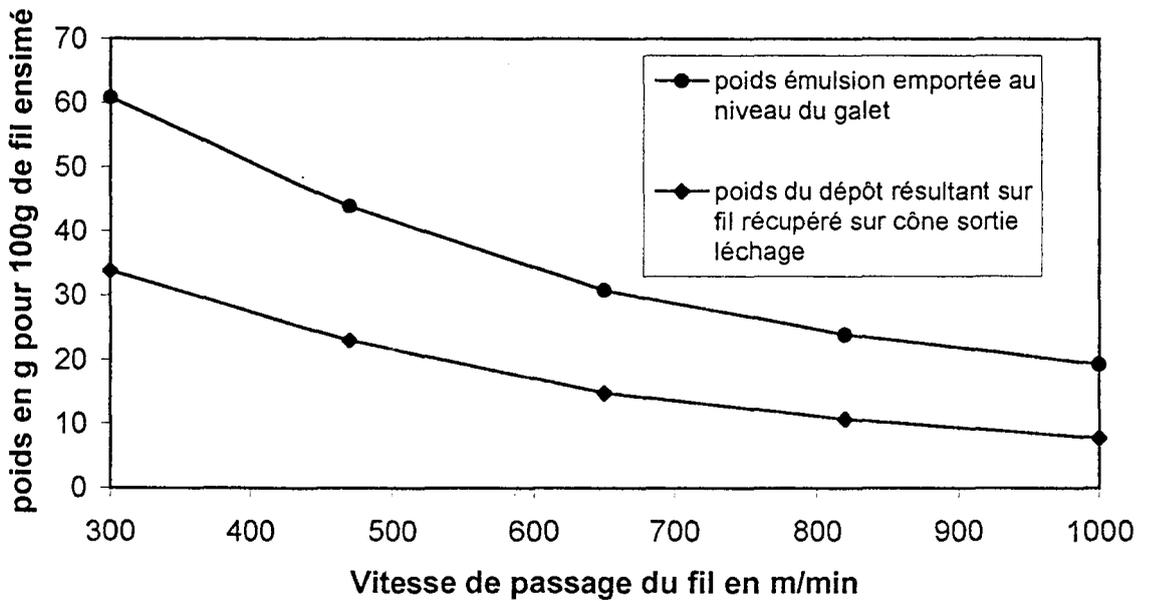


figure 101 Comparaison entre le poids d'émulsion à 47% d'eau emportée au niveau du galet (impulsion 11) par du core yarn poly-poly Nm78/2 surtiré et le poids du dépôt résultant sur fil bobiné en fonction de la vitesse de passage du fil.

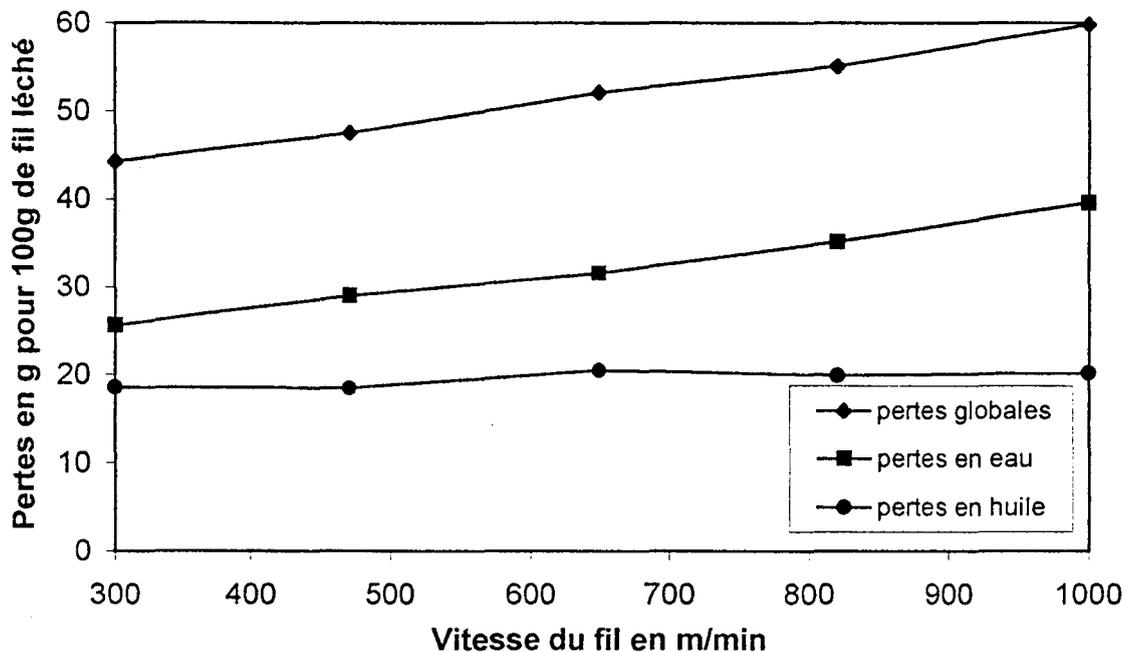


figure 102 *Evaluation des pertes en eau et en huile rapportées à la masse d'émulsion à 47% d'eau emportée au niveau du galet (impulsion 11) pour le core yarn poly-poly Nm 78/2 surétiré en fonction de la vitesse de passage du fil en m/min.*

Le passage à une émulsion à 47% d'eau (cf. figure 101 et figure 102) révèle une tendance semblable dans les résultats à ceci près que l'emport bien sûr est plus important et que comparativement les pertes sont moindres. Il apparaît nettement que la viscosité influe sur l'élimination des composants de l'émulsion lors du bobinage post l'échage.

VI.3.4. Origine des pertes de dépôt entre le galet et le cône de réception

Nous avons localisé entre le galet et le cône de réception l'élément mécanique le plus enclin à "essorer" une partie de l'émulsion sur le fil. A ce titre, quelques précisions seront les bienvenues sur l'organe qui assure le renvidage du fil et une croisure du fil sur le cône régulière. En fait, la rotation de l'axe qui supporte le cône est reliée à une rotation d'ailettes qui permettent le balayage du fil de gauche à droite le long du cône. Vitesse d'appel du fil et mouvement des ailettes sont ainsi mécaniquement couplés. Nous avons supprimé ces ailettes et réévalué le nouveau pourcentage de pertes. Cependant, dans un premier temps, il s'avérait nécessaire de préciser de manière définitive le rôle de la vitesse d'appel du fil sur le pourcentage de pertes. Pour ce faire, nous nous sommes non plus placés à vitesse de rotation constante (telle qu'elle peut apparaître dans les résultats des figure 99, figure 100, figure 101 et figure 102) mais à emport au niveau du galet constant ce qui implique bien sûr la variation de l'impulsion du rouleau d'ensimage. Nous avons pu constater les faits suivants :

X le pourcentage de pertes entre le galet et la bobine de récupération ne dépend pas de la vitesse d'appel du fil (cf. tableau 15 à emport constant).

X la suppression des ailettes fait apparaître d'une part un pourcentage de pertes largement inférieur et restaure d'autre part une part d'eau dans le dépôt résiduel proche des proportions contenues dans l'émulsion déposée (cf. tableau 16).

vitesse de passage du fil en m/min	vitesse du galet en tours/min	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	taux d'humidité (masse d'eau pour 100g de fil léché)	part d'eau en % dans le dépôt eau+huile sur fil après bobinage	pertes en eau pour 100g de fil par rapport à la masse d'émulsion emportée	% de pertes globales pour 100g de fil
300	7	7,64	0,56	20,19	52,65	63,59
	10	13,20	1,29	28,30	50,21	65,42
470	10	9,70	0,29	11,16	56,99	72,98
	12	14,06	0,58	14,68	55,89	71,99
650	15	14,60	0,56	13,29	56,19	71,35
820	17	13,92	0,85	20,81	53,88	70,57
1000	20	14,82	0,97	19,80	53,44	66,89

tableau 15 *Evaluation des pertes entre galet d'ensimage et bobine de réception sur core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré traité par une émulsion à 60% d'eau en fonction de la vitesse de passage du fil à emport constant au niveau du galet.*

N.B. : En italique et en gras figurent les résultats conformes à un emport équivalent pour chaque vitesse de passage du fil, les réglages de l'impulsion du galet ainsi nécessités sont indiqués.

réglage machine de la vitesse de passage du fil en m/min	avec ailettes				sans ailettes			
	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	part d'eau en % dans le dépôt eau+huile sur fil après bobinage	pertes globales en %	pertes en eau en g par rapport à la masse d'émulsion emportée	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	part d'eau en % dans le dépôt eau+huile sur fil après bobinage	pertes globales en %	pertes en eau en g par rapport à la masse d'émulsion emportée
300	13,2	28,30	65,42	50,21	28,24	53,96	44,37	29,99
470	14,06	14,68	71,99	55,89	25,81	55,13	58,22	36,96
650	14,6	13,29	71,35	56,19	25,47	51,79	44,48	31,25
820	13,92	20,81	70,57	53,88	28,17	57,06	53,84	33,66
1000	14,82	19,80	66,89	53,44	29,92	51,64	50,83	34,61

tableau 16 Comparaison des résultats obtenus à emport constant sur core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré avant et après suppression des ailettes en fonction de la vitesse d'appel du fil en m/min.

Les impulsions du galet choisies pour la comparaison "avec/sans ailettes" figurant tableau 16 sont les mêmes que celles ayant servi à l'évaluation des pertes entre galet et bobine de réception en tableau 15. Manifestement, l'emport reste constant au niveau du galet lorsque la vitesse du fil varie. Cela dit, la suppression des ailettes provoque une nette augmentation de la prise de poids au niveau du galet, nous passons pratiquement du simple au double. Nous avons par conséquent pris le parti de modifier une nouvelle fois l'impulsion du galet pour comparer réellement à emport égal le comportement avec et celui sans ailettes. Les résultats suivants ont été obtenus à 1000m/min.

vitesse du galet en tours/min	poids en g émulsion emportée pour 100g de matière	taux d'humidité (masse d'eau pour 100g de fil léché)	part d'eau en % dans le dépôt eau+huile sur fil après bobinage	pertes globales en % pour 100g de matière	pertes en eau en g par rapport à la masse d'émulsion emportée pour 100g de matière
113	13,91	4,10	56,93	48,19	30,50
113	14,10	4,23	61,93	51,60	30,03
113	15,00	4,10	55,64	50,87	32,66
113	15,46	4,12	52,49	49,24	33,36
113	12,96	3,96	63,13	51,62	29,46
113 valeur moyenne sans ailettes	14,28	4,10	58,02	50,30	31,20
120 avec ailettes	14,82	0,97	19,80	66,87	53,44

tableau 17 A 1000m/min caractéristiques du dépôt sur core yarn poly-poly Nm78/2 surétiré comparées, avec et sans ailettes, à emport équivalent au niveau du galet (I =Impulsion=vitesse du galet en tours/minute).

Le tableau 17 révèle sans équivoque le rôle joué par les ailettes dans la modification du rapport eau-huile sur le fil entre le moment du contact avec l'émulsion sur le galet et son bobinage sur cône de réception. Sans ailettes, nous retrouvons un pourcentage d'eau dans le dépôt proche de 60% comme dans l'émulsion. L'action des ailettes ramène ce pourcentage à une valeur avoisinant les 20%.

VI.4. Emulsion industrielle à 47% d'eau

VI.4.1. Sa stabilité rhéologique

Nous avons choisi d'appliquer industriellement l'émulsion à 47% d'eau. Cette dernière a été fabriquée sur le modèle de celle à 60% d'eau. La figure 103 et la figure 104 nous fournit l'évolution de la stabilité rhéologique de cette émulsion préparée en quantités respectives industrielles de 166 et 220kg. L'allure du rhéogramme est respectée. Nous pouvons constater néanmoins un épaississement du lot de 220kg après fabrication, mais la viscosité se stabilise ensuite assez fidèlement. A ce stade, bien sûr, l'optimisation du procédé de fabrication de cette émulsion est à parfaire.

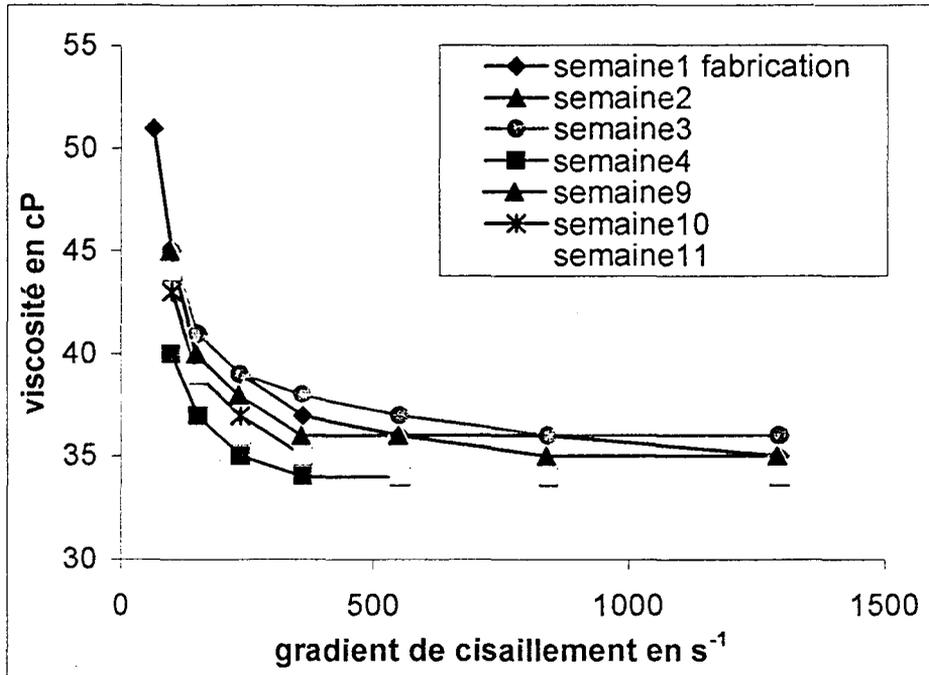


figure 103 Rhéogrammes viscosité/gradient de cisaillement d'un lot de 166kg d'émulsion industrielle à 47% d'eau au cours du temps : stabilité rhéologique sur 11 semaines à température ambiante.

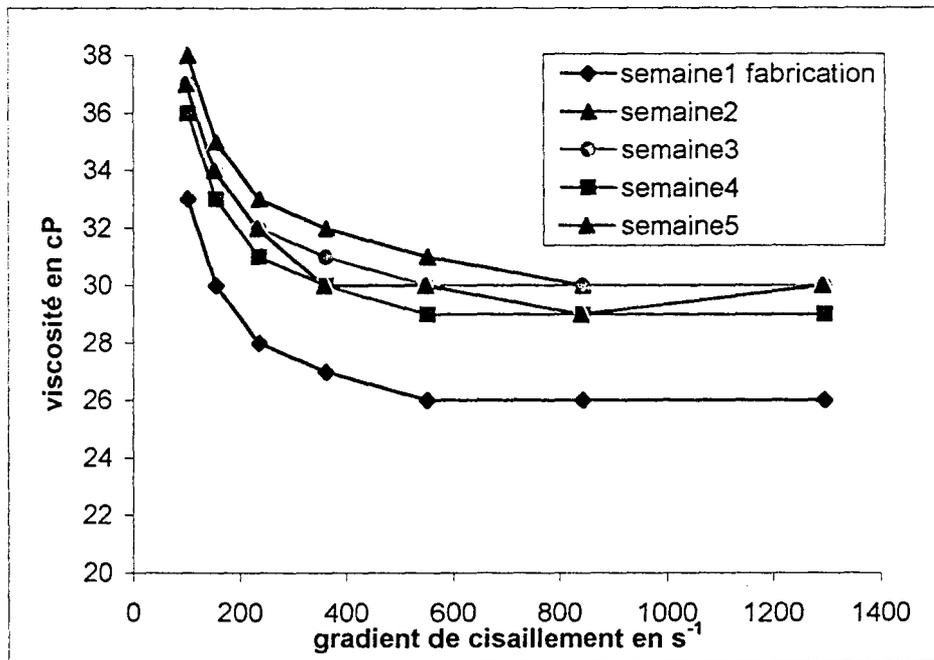


figure 104 Rhéogrammes viscosité/gradient de cisaillement d'un lot de 220kg d'émulsion industrielle à 47% d'eau au cours du temps : stabilité rhéologique sur 5 semaines à température ambiante.

VI.4.2. Validité de l'émulsion sur matière

Sur le plan des essais industriels sur fil, nous avons tenu à valider l'utilisation de l'émulsion à 47% sur de larges quantités de matière et à suivre le cheminement de la dite matière depuis la sortie du léchage (bobines de 4kg de matière environ) jusqu'au terme du fuseautage (mise en cônes destination client).

Des essais préliminaires ont été réalisés sur quatre types de fil différents incluant :

- ✓ core yarn poly-poly Nm 78/2
- ✓ core yarn poly-poly Nm 53/2
- ✓ core yarn poly-poly Nm 40/2
- ✓ core yarn poly-coton Nm 54/2

Les gammes de tolérance pour chacun de ces fils sont répertoriées dans le tableau 18.

<i>nature du fil</i>	<i>limite inférieure</i>	<i>taux idéal</i>	<i>limité supérieure</i>
poly-poly Nm 78/2	2,1	2,8	4,8
poly-poly Nm 53/2	2,5	3,3	5,5
poly-poly Nm 40/2	3	4	6
poly-coton Nm 54/2	2,2	3,7	4,9

tableau 18 Limites d'acceptation en extraction tolérées sur les fils testés avec l'émulsion à 47% d'eau.

La recherche des impulsions à imposer au galet lècheur (cf. tableau 19) a induit les constatations suivantes. Si pour les fils core yarn poly-poly, le passage à l'émulsion à 47% d'eau s'avère praticable, il en est autrement du core yarn poly-coton, pour lequel la part d'eau dans le dépôt résultant sur fil apparaît beaucoup trop élevée.

	<i>impulsion</i>	<i>séché</i>	<i>non séché</i>	<i>extraction</i>	<i>glissant</i>	<i>taux humidité</i>	<i>part d'eau dans l'export sur fil</i>
poly-poly Nm 78/2	6		x	2,214	31		
	6	x		1,9	34	0,54	22,18
	7		x	2,827	30		
	7	x		2,2	35	0,57	20,47
	7		x	2,6	31		
poly-poly Nm 53/2	5		x	1,352	36		
	5	x		1	34	0,56	35,84
	6		x	1,885	38		
	6	x		1,5	33	0,53	26,12
	7		x	1,65	35		
	7	x		1,5	33	0,55	26,97
poly-coton Nm 54/2	7		x	2,6	31		
	4	x		1	45	0,83	45,26
	4		x	0,7	43		
	5	x		0,9	42	1	52,51
	5		x	1,409	43		
	6	x		1	40	1,13	53,06
	6		x	2,11	43		
	7	x		1,5	36	1,03	40,76
	7		x	1,7	39		
	8	x		2,3	38	1,26	35,31
	8		x	2	35		
	9	x		2,3	37	1,43	38,38
	9		x	2,6	36		
	11	x		2,69	32	1,78	39,84
	11		x	3,2	36		
	12	x		3,608	33	2,05	36,24
12		x	4,17	34			
14	x		4,588		3,03	39,74	
14		x	5,4	34			

tableau 19 Recherche d'impulsions sur trois types de fil traités par l'émulsion à 47% d'eau.

Nous nous sommes intéressés à suivre dans un premier temps le parcours du core yarn poly-poly Nm 40/2 et à comparer notamment les taux d'humidité obtenus à la sortie du lècheur avec ceux mesurés sur les cônes destinés à la clientèle. Les résultats sont les suivants :

	<i>sortie léchage</i>	<i>sur cône</i>
moyenne	1,06*	0,36**
écart-type	0,06	0,06

tableau 20 *Taux d'humidité comparatifs sortie léchage et sortie fuseautage (*moyenne sur cinq échantillons ; **moyenne sur 15 cônes).*

Ce tableau montre sans ambiguïté la diminution du taux d'humidité résultant du procédé mécanique de fuseautage et confirme sans équivoque les taux tout à fait acceptables de la matière à son stade final. Considérons à présent les valeurs des tests de cousabilité réalisés sur des cônes fuseautés le même jour à partir de la matière passée en léchage dans l'émulsion à 47% d'eau et non séchée. Ces derniers sont répertoriés dans le tableau 21 ; glissant, résistance thermique et extraction apparaissent tout à fait satisfaisants.

cône n°	taux extraction	glissant	point noué	résistance thermique	extraction une semaine plus tard	glissant une semaine plus tard
1	4,97	35-36	0	4350	4,96	35
2	5,42	35-36	2casses	4600	5,01	33
3	5,33	34-35	2	4600	5,37	33
4	5	35-36	2	4600	4,6	31
5	5,21	35-36	0	4600	5,16	33
6	4,77	35-36		4000	5,15	33
7	4,73	35-37		4600	4,62	33
8	4,67	36-37		4600	4,83	33
9	4,9	35-37		4350	4,8	31
10	5,02	39-41		4000	5,14	33
11	4,5	40-41		4600	4,52	36
12	4,2	36-38		4350	4,21	34
13	3,9	36-38		4000	3,85	33
14	4,13	35-36		4350	3,5	33
15	4,86	37-39		4600	3,7	33
<i>moyenne</i>	4,77		tension plus élevée il faut desserrer d'un demi tour			
<i>écart type</i>	0,42					
<i>CV%</i>	8,86					

tableau 21 Résultats obtenus sur core yarn poly-poly Nm 40/2 traité par l'émulsion à 47% d'eau et fuseauté le même jour.

Le tableau 22 fait apparaître pour sa part les résultats obtenus cette fois en procédant au fuseautage un jour après le léchage. Comme nous pouvons le constater, le temps de repos entre le léchage et le fuseautage n'a engendré aucune différence notable sur le plan de la qualité de la matière traitée.

cône n°	taux extraction	glissant	point noué	résistance thermique	extraction une semaine plus tard	glissant une semaine plus tard
1	5,82	36-38	1	4350	6,1	35-37
2	5,66	36-38	0	4350	6,26	34
5	5,76	37-38	1	4350	5,75	34
6	5,8	37-38	0	4600	6,03	36
9	5,64	42-43	1	4600	5,3	34
10	5,19	41-43	0	4600	4,96	35-36
13	4,88	37-38	0	4600	4,77	35
14	4,5	36-38	0	4600	4,55	34
<i>moyenne</i>	5,41		tension identique à celle de la fabrication			
<i>écart type</i>	0,46					
<i>CV%</i>	8,57					

tableau 22 Résultats obtenus sur core yarn poly-poly Nm 40/2 traité par l'émulsion à 47% d'eau et fuseauté un jour plus tard.

Nous remarquerons l'amélioration du glissant constatée avec le temps de repos séparant le fuseautage de la mesure. Faut-il interpréter ces résultats par une éventuelle "stabilisation" du dépôt ?

En conclusion, nous retiendrons l'applicabilité de l'émulsion à 47% d'eau sur le core yarn poly-poly, le poly-coton requiert manifestement du fait de la fibre périphérique de coton un autre traitement si ce n'est en tout cas davantage de précautions.

Nous avons pu réunir dans ce chapitre plusieurs informations de taille concernant l'émulsion en elle-même ainsi que son application sur fil. Sur le plan rhéologique, l'élaboration d'un suivi vers des pourcentages d'eau inférieurs a permis d'isoler les émulsions dont la viscosité est compatible avec le système de dépose par léchage. Dans l'idée de supprimer l'étape de séchage succédant à l'application de l'émulsion, nous nous sommes intéressés à la part d'eau résiduelle dans le dépôt sur fil. La comparaison de la prise d'émulsion au niveau du galet lécheur avec le dépôt résultant sur fil après réception sur cône a pu révéler :

- X l'existence de pertes préférentielles en eau du fait de l'action mécanique des ailettes lors du bobinage expliquant ainsi que le dépôt sur fil n'a pas le même % d'eau que celui dans l'émulsion.
- X une évolution croissante de l'emport en fonction de l'inverse de la racine de la vitesse de passage du fil.

- X une augmentation de l'emport avec une vitesse croissante de rotation du galet ; cependant plus l'emport augmente (à vitesse de passage du fil constante), plus la part d'eau résultante dans le dépôt sur fil diminue.

Sur le plan industriel, la fabrication d'une émulsion à 47% d'eau a donné des résultats concluants en matière de stabilité dans le temps. Son application sur divers types types de fil a, par ailleurs, généré des tests qualité du fil positifs. La non sèche de la matière n'a pas eu d'incidence négative sur le glissant, la cousabilité ni la résistance thermique du fil.

En conclusion, nous retiendrons l'applicabilité de l'émulsion à 47% d'eau sur le core yarn poly-poly, le poly-coton requiert manifestement du fait de la fibre périphérique de coton un autre traitement si ce n'est en tout cas davantage de précautions.

VII. Etude de mouillabilité à l'interface huile-eau.....	160
VII.1. Variation du HLB du mélange de tensioactifs : influence sur le mouillage d'un film PET par l'huile silicone dans l'eau chargée de tensioactifs.....	160
VII.2. Expériences menées en tensiométrie sur monofilament.....	163
VII.2.1. Influence de la viscosité de l'huile	163
VII.2.2. Introduction des tensioactifs dans l'eau	165
VII.2.3. Introduction des tensioactifs dans l'huile.....	168

VII. Etude de mouillabilité à l'interface huile-eau

En parallèle de ces essais industriels, nous nous sommes préoccupés de définir le comportement de notre fil vis-à-vis des deux phases présentes dans l'émulsion selon des critères de mouillabilité. Pour des raisons simplificatrices, néanmoins, notre core yarn constitué de son âme filamentaire continue et de son enveloppe fibreuse a été remplacé par un matériau de même nature chimique mais de géométrie plus accessible. Ainsi, dans un premier temps, nous avons tenté de visualiser certaines propriétés sur film de PET (Polyéthylène Téréphtalate) puis l'utilisation de la balance Cahn nous a permis d'analyser l'affinité différentielle d'un monofilament de PET à l'interface huile-eau.

VII.1. Variation du HLB du mélange de tensioactifs : influence sur le mouillage d'un film PET par l'huile silicone dans l'eau chargée de tensioactifs

L'huile silicone utilisée dans le cadre de ces manipulations est de viscosité 1,24Pa.s. Pour des commodités d'écriture, nous désignerons par la suite les deux tensioactifs nonioniques par un code. Ainsi, le tensioactif à tendance hydrophile (HLB=16,4) sera noté THI et le tensioactif à tendance hydrophobe (HLB=6,4) appelé THO. Le mélange d'acides gras introduit dans certains cas apparaîtra sous l'appellation Ac.

Les concentrations de tensioactif envisagées sont au dessus des concentrations critiques micellaires, mesurées expérimentalement à partir de la mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution aqueuse en tensioactifs et de l'ordre de 0,33g.l⁻¹ pour le THO et de 0,13g.l⁻¹ pour le THI (cf. figure 105 et figure 106). Nous faisons varier les proportions relatives des tensioactifs entre eux, ce qui modifie en fait le HLB du mélange de tensioactifs. Certaines difficultés ont été néanmoins rencontrées au niveau des possibilités de variation de la concentration de la solution en tensioactifs. En effet, le tensioactif THO à caractère hydrophobe génère une turbidité de la solution incompatible avec une bonne visibilité des contours de la goutte.

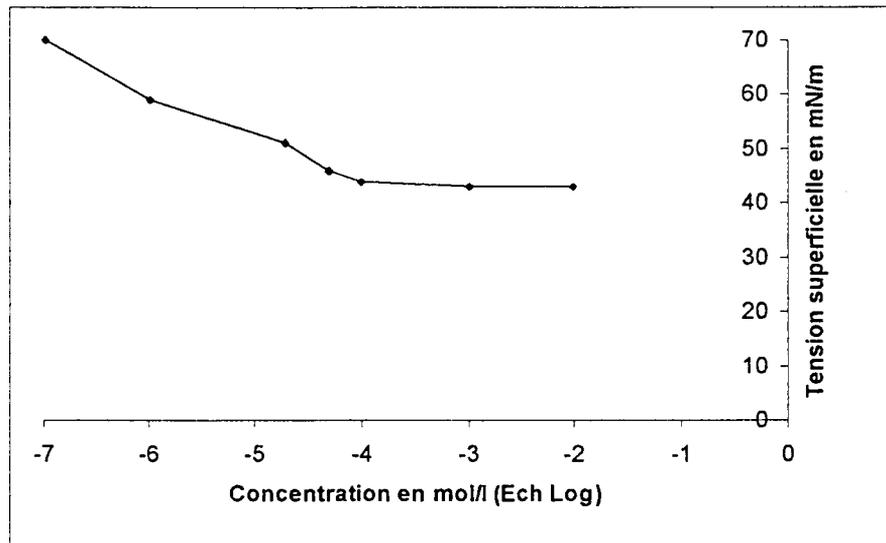


figure 105 Détermination expérimentale de la CMC du tensioactif THI.

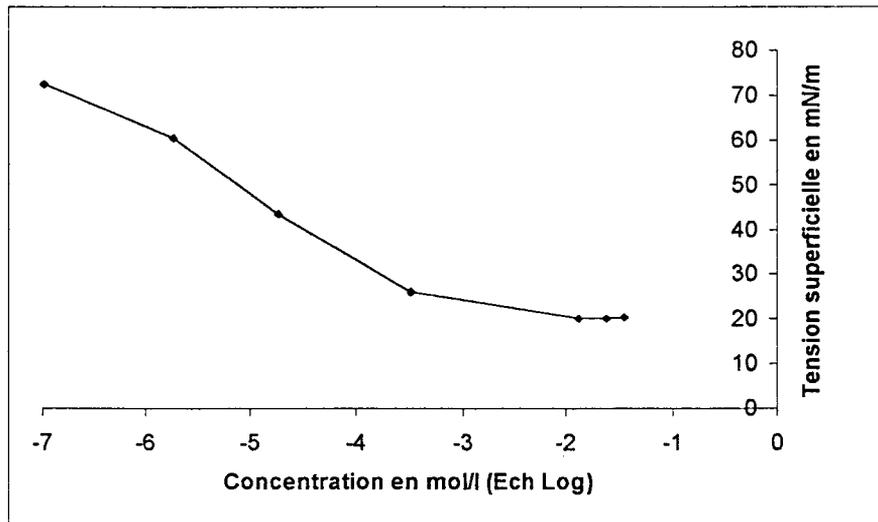


figure 106 Détermination expérimentale de la CMC du tensioactif hydrophobe THO.

Avant d'aborder les résultats expérimentaux, nous insisterons volontairement sur la définition de l'angle de contact interfacial mesuré ici dans le cas d'une goutte d'huile sur film : il s'agit de *l'angle que fait l'huile sur un film de PET* en présence d'eau chargée de tensioactifs. Plus tard, sur balance Cahn, l'angle de contact évalué sera celui *de l'eau sur un monofilament préalablement mis en contact avec l'huile*.

<i>Solution de tensioactifs</i>	<i>HLB</i>	<i>tension superficielle en mN/m</i>	<i>angle de contact interfacial en °</i>
1g/l THI	16,4	42	122
1g/l THI+0,5g/l THO	13	35	118,8
0,5g/l THI+0,5g/l THO	11,4	31,6	110
1g/l THI+0,5g/l THO+0,5g/l Ac	10,2	25	111
0,25g/lTHI+0,5g/lTHO	9,7	30,4	101,8
0,5g/lTHO	6,4	20	86,4

tableau 23 Angles de contact de l'huile sur le film de PET en présence d'eau en fonction des solutions de tensioactifs.

Les angles de contact sont quasiment tous supérieurs à 90° et révèlent un non mouillage de l'huile sur le film en présence d'eau chargée de tensioactifs. L'angle évolue de façon linéaire avec le HLB (cf. figure 107). Par ailleurs, la tension superficielle de la solution de tensioactifs THI et THO décroît avec la valeur du HLB. Cependant deux cas de figure montrent l'influence prédominante du HLB sur la valeur de l'angle par rapport à celle de la tension superficielle. En effet, le mélange 0,5g/l THI, 0,5g/l THO et celui de 0,25g/l THI, 0,5g/l THO génèrent respectivement une tension superficielle de 31,6mN/m et de 30,4mN/m. Pourtant, l'écart entre les valeurs d'angle est de près de 8°. Autre exemple, celui du mélange 1g/l THI, 0,5g/l THO et 0,5g/l Ac et de la solution à 0,5g/l THO. Les deux ont une tension superficielle assez proche et pourtant les angles obtenus diffèrent de plus de 20°. La valeur d'angle la plus faible enregistrée correspond à la solution de THO seul. L'acide gras semble améliorer le mouillage. L'illustration est faite par l'ajout de l'acide au mélange 1g/l THI, 0,5g/l THO. Le mouillage semble donc être favorisé directement par le caractère hydrophobe de la solution de tensioactifs.

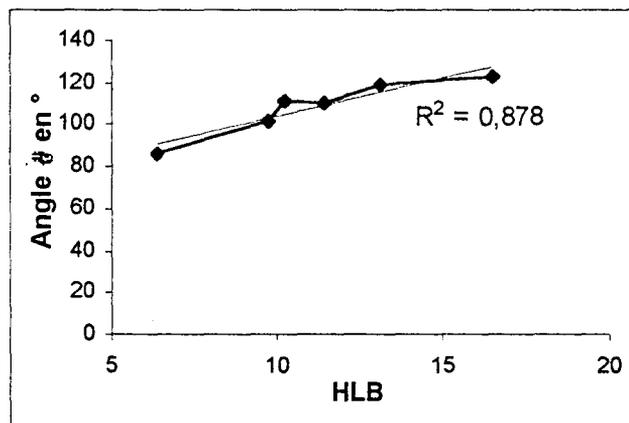


figure 107 Représentation de l'angle de contact interfacial en fonction du HLB du mélange de tensioactifs.

VII.2. Expériences menées en tensiométrie sur monofilament

VII.2.1. Influence de la viscosité de l'huile

Nous nous sommes dans un premier temps attachés à définir le comportement d'une huile très visqueuse ($\eta=4,32$ Pa·s) résultant du coupage d'une huile à 60000cst avec une huile à 1000cst en comparaison avec une huile de très faible viscosité ($\eta=0,11$ Pa·s). L'utilisation des silicones de viscosité différente génère alors deux allures de courbe distinctes même si la zone de franchissement de l'interface huile-eau est semblable. Cette dernière est caractéristique d'un mouillage hybride : à l'avancée, la perte de poids lors du franchissement de l'interface traduit un non mouillage ; à la reculée, le poids de liquide soulevé augmente, compense la perte accusée à l'avancée et surpasse même la valeur enregistrée à l'origine lors du contact avec l'huile silicone. Une courbe type de ce mouillage hybride a déjà été fournie dans le chapitre traitant des techniques expérimentales.

Par rapport à toute courbe de mouillage d'un solide par un liquide, celles concernant l'huile silicone très visqueuse présentent l'originalité d'une pente lors de l'immersion du monofilament dans l'huile, plus ou moins prononcée en fonction de la vitesse d'immersion et qui se retrouve symétriquement à l'émergence. La figure 108 illustre sur un même graphique l'allure des courbes en fonction de la vitesse de déplacement du plateau supportant les deux phases de liquide superposées.

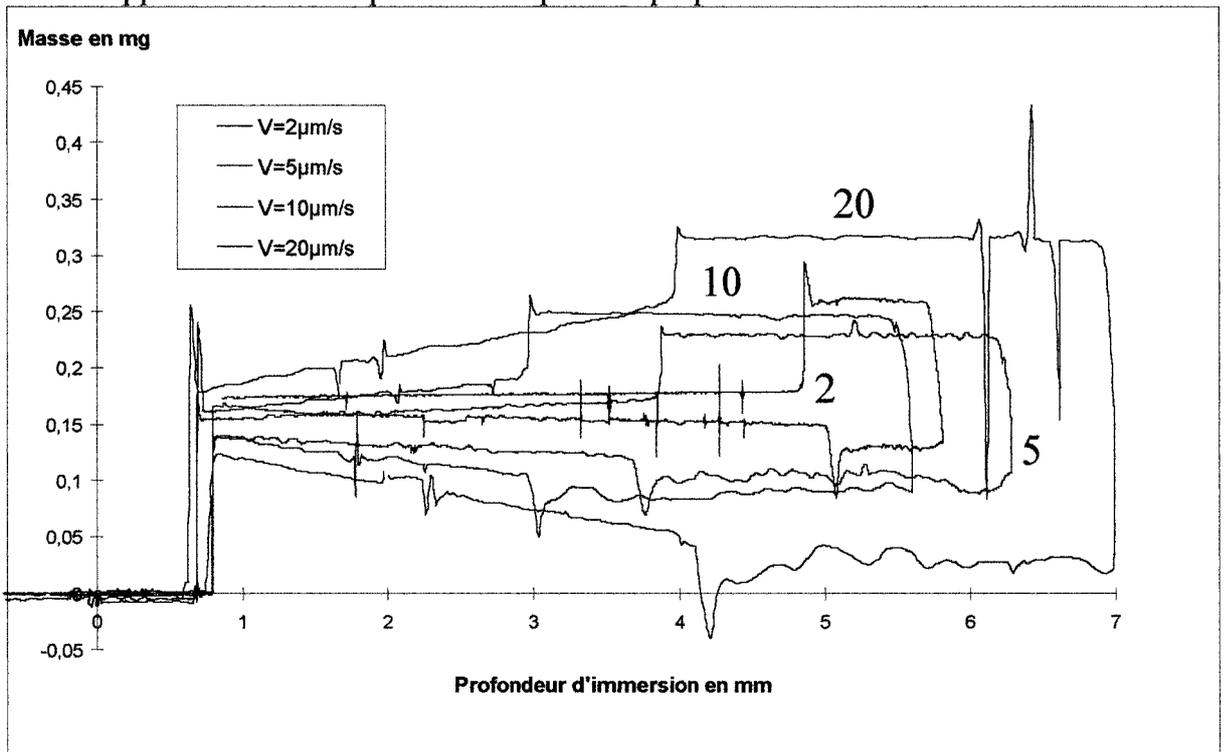


figure 108 Courbes tensiométriques du franchissement par un monofilament PET de l'interface huile-eau chargée de 1g/l THI, 0,5g/l THO et 0,5g/l Ac.

Ms. Lewandowski et Dupuis [61-62] se sont penchés sur le mouillage dynamique par des liquides visqueux et ont proposé d'inclure dans la force de mouillage une contribution visqueuse. Il en résulte pour la pente à l'immersion et à l'émersion l'ajout d'une composante fonction de la viscosité du fluide et du cisaillement entre le fluide et le filament.

Les expressions des pentes en mg/mm sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Pente}_{\text{immersion}} &= -A \times \rho - \frac{1}{g} \times \eta \times P \times \dot{\gamma} \\ \text{Pente}_{\text{émersion}} &= -A \times \rho + \frac{1}{g} \times \eta \times P \times \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (44)$$

où A désigne la section du filament, ρ la masse volumique du fluide, η sa viscosité, P le périmètre du filament et g la gravité. $\dot{\gamma}$ représente le cisaillement fluide-filament, s'exprime en s^{-1} et s'écrit sous la forme simplifiée qui suit :

$$\dot{\gamma} = \frac{U}{R \left[\ln \frac{R_1}{R} - 1 \right]} \quad (45)$$

où U représente la vitesse relative liquide/filament, R le rayon du filament et R_1 le rayon du récipient (dans notre cas 18,5 mm).

Nous avons calculé les pentes, dites théoriques, à l'immersion et à l'émersion que nous avons comparé avec les pentes déterminées expérimentalement sur les courbes de tensiométrie. L'ensemble de ces valeurs est rapporté dans le tableau 24.

vitesse U en $\mu\text{m/s}$	pente expérimentale		pente théorique	
	immersion	émersion	immersion	émersion
2	$-3,20 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$-1,19 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-3}$
5	$-6,30 \cdot 10^{-3}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$	$-2,48 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$
10	$-15,6 \cdot 10^{-3}$	$13,2 \cdot 10^{-3}$	$-4,62 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$
20	$-21 \cdot 10^{-3}$	$20,3 \cdot 10^{-3}$	$-8,89 \cdot 10^{-3}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$

tableau 24 *Pentes à l'avancée et à la reculée du mouillage et du démouillage d'un monofilament de PET avec l'huile silicone de viscosité 4,32 Pa.s.*

De toute évidence, un écart existe entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, le rapport entre les deux pouvant atteindre l'ordre d'un facteur trois. La contribution visqueuse introduite en théorie ne suffit pas à mettre en adéquation les valeurs théoriques et expérimentales, ceci même à vitesse réduite. Est-ce à dire que le cisaillement est de cette manière mal évalué et/ou sous-estimé ou qu'interviennent d'autres

facteurs que nous oublions d'intégrer dans l'expression de la pente? Demeurent en tout cas cette interrogation et la difficulté sous-jacente de l'exploitation du franchissement de l'interface dans de telles circonstances. En considérant toutefois, pour le calcul de l'angle de contact interfacial, les valeurs de masse qui correspondent à l'avancée au premier contact avant la dérive et à la reculée au dernier contact avant l'arrachement du film, nous avons extrait les valeurs suivantes comparables avec celles obtenues avec le silicone peu visqueux (0,11 Pa·s).

	vitesse relative filament/ liquide	$\cos \theta$ huile-eau-filament		θ huile-eau-filament en °		hystérésis de mouillage
		immersion	émersion	immersion	émersion	
$\eta=0,11$ Pa·s	5 μ m/s	-0,29	0,82	107,1	35	72,1
	20 μ m/s	-0,33	1	109,4	0	109,4
$\eta=4,32$ Pa·s	5 μ m/s	-0,43	0,85	115,7	31,2	84,4
	10 μ m/s	-0,57	0,96	124,8	16,7	108

tableau 25 Angles de contact de l'eau chargée de tensioactifs à raison de 1g/l THI, 0,5g/l THO et 0,5g/l Ac en présence d'huile silicone.

Pour ce qui est de l'étude de l'angle de contact à l'interface en fonction de paramètres tels que concentration en tensioactifs et positionnement de ces derniers dans l'une ou l'autre des deux phases non miscibles mises en contact avec le monofilament, nous avons pris le parti d'utiliser préférentiellement l'huile silicone de viscosité 0,11 Pa·s de manière à nous affranchir de dérives dues à la viscosité du silicone.

VII.2.2. Introduction des tensioactifs dans l'eau

Nous nous sommes intéressés d'une part à étudier l'effet de la variation de la concentration en tensioactifs sur l'angle de contact interfacial filament-huile-eau et d'autre part à comparer les angles obtenus à l'avancée comme à la reculée en régime dynamique avec ceux à l'équilibre en figeant le système à une même profondeur d'immersion et en enregistrant les éventuelles variations de masse.

		avancée		reculée		Hystérésis		
		v=5µm/s	v=20µm/s	v=5µm/s	v=20µm/s	v=5µm/s	v=20µm/s	
		Δm en mg	0,033	-0,0182	0,0476	0,0617	-0,01	-0,08
	0,75g/l THI 0,375g/l THO	$\cos\theta$	0,46	-0,24	0,66	0,79	-0,20	-1,02
	γ_{int} en mN/m	θ en °	62,6	103,7	48,4	38,3	14,2	65,4
		Δm en mg	0,0277	-0,0064	0,0477	0,0646	-0,02	-0,07
	0,5g/l THI 0,25g/l THO	$\cos\theta$	0,40	-0,08	0,69	0,82	-0,29	-0,91
	γ_{int} en mN/m	θ en °	66,5	94,9	46,7	34,6	19,8	60,3
		Δm en mg	-0,0129	-0,0182	0,0499	0,0617	-0,06	-0,08
	0,2g/l THI 0,1g/l THO	$\cos\theta$	-0,17	-0,22	0,67	0,71	-0,84	-0,92
	γ_{int} en mN/m	θ en °	100,0	102,7	47,8	45,1	52,2	57,6

tableau 26 Tableau récapitulatif des angles de contact obtenus à l'interface eau-filament en présence d'huile en fonction de la concentration et selon la vitesse du filament.

Le tableau 26 nous permet d'établir les constats suivants :

- ✓ à 20µm/s, les angles obtenus sont indépendants de la concentration en tensioactifs. Indiquant une situation de non mouillage par l'eau à l'avancée du fait de valeurs avoisinant les 100°, les angles à la reculée sont en revanche nettement plus faibles générant une hystérésis quasi constante d'une soixantaine de degrés.
- ✓ à 5µm/s, comparativement à 20µm/s, les angles à l'avancée sont inférieurs et les angles à la reculée supérieurs. Nous pouvons aisément concevoir qu'à vitesse plus lente, le liquide ait plus de temps pour mouiller la fibre ce qui génère des prises de poids plus importantes et donc des angles plus petits. A l'inverse, lors du démouillage, la perte de poids est d'autant plus facilement réalisable à vitesse lente ce qui génère des masses a priori plus faibles et ainsi des angles de contact plus élevés. Nous remarquerons cependant le cas atypique de la concentration à 0,2g/l THI et 0,1g/l THO. A cette concentration, les angles obtenus sont indépendants de la vitesse de passage du monofilament à l'interface.

De ces résultats, nous retiendrons toutefois celui extraordinaire du non mouillage du monofilament par l'eau chargée de tensioactifs en présence d'huile.

Une autre partie de l'étude a consisté à évaluer la cinétique de mouillage et de démouillage dans l'eau chargée de tensioactifs après passage dans l'huile. Les courbes suivantes

indiquent en fonction du temps l'évolution de la masse en mg enregistrée par la balance Cahn à position fixe.

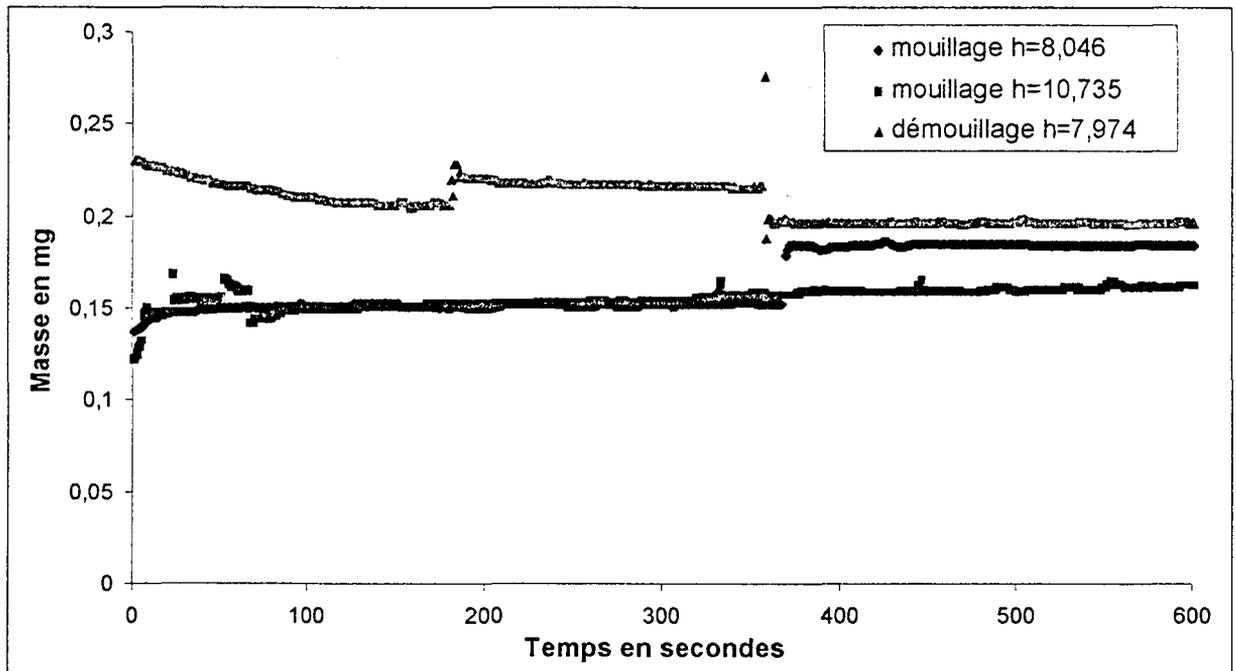


figure 109 Cinétique de mouillage et de démouillage pour un monofilament de PET ayant traversé à $20\mu\text{m/s}$ une interface huile-eau+0,2g/l THI+0,1g/l THO.

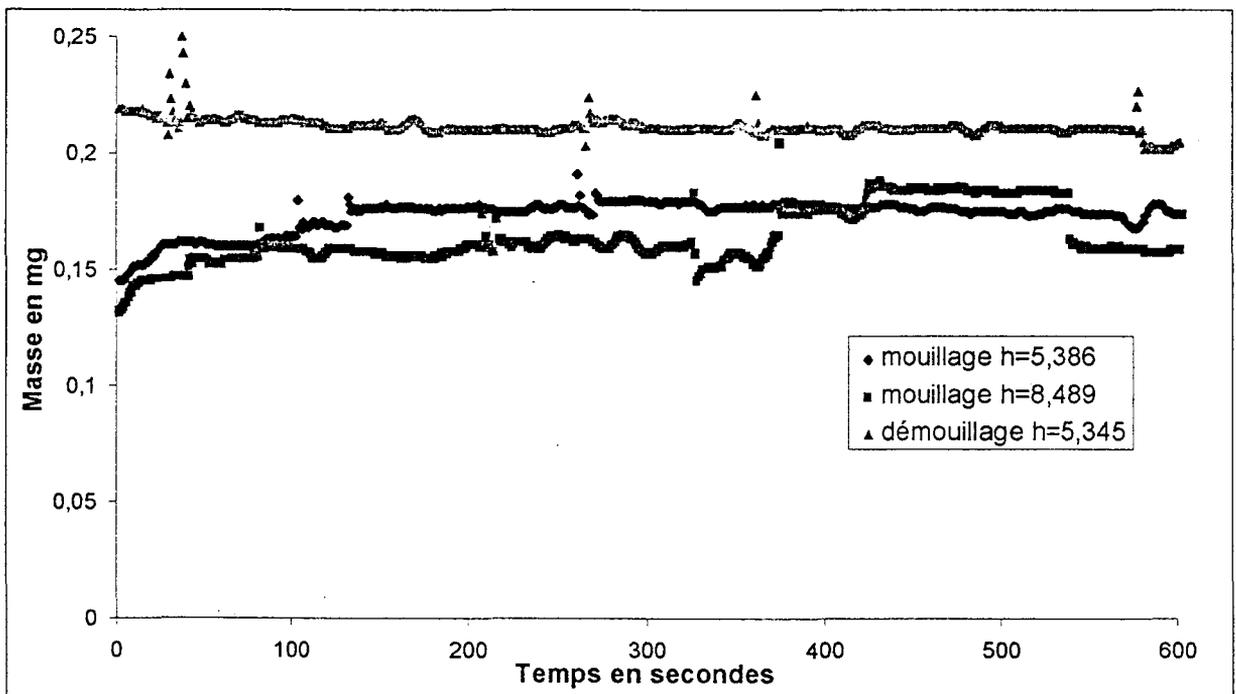


figure 110 Cinétique de mouillage et de démouillage pour un monofilament de PET ayant traversé à $20\mu\text{m/s}$ une interface huile-eau+0,5g/l THI+0,25g/l THO.

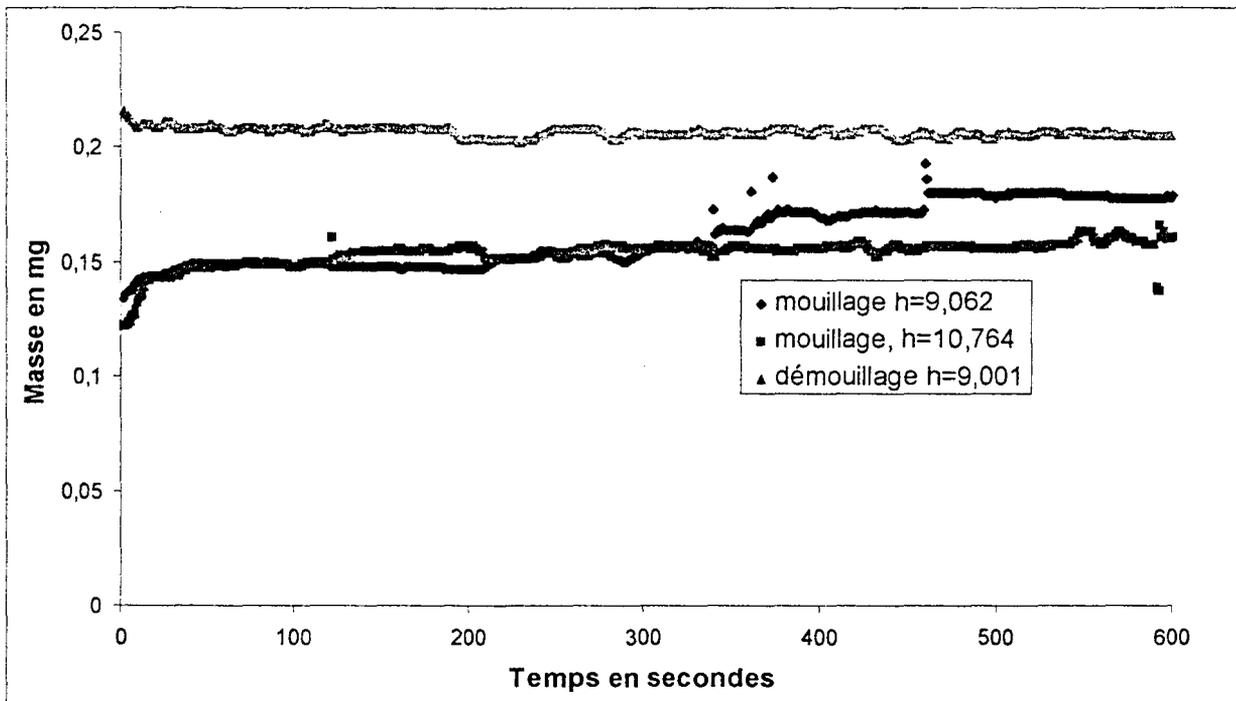


figure 111 Cinétique de mouillage et de démouillage pour un monofilament de PET ayant traversé à $20\mu\text{m/s}$ une interface huile-eau+ $0,75\text{g/l}$ THI+ $0,375\text{g/l}$ THO.

L'examen de ces courbes montre que pour toutes les concentrations passées en revue le mouillage est nettement plus accidenté que le démouillage. Nous remarquerons que plus la concentration en tensioactifs augmente, plus la cinétique de démouillage est rapide. La cinétique de mouillage apparaît quant à elle relativement rapide quelle que soit la concentration de tensioactifs.

VII.2.3. Introduction des tensioactifs dans l'huile

De la même façon que pour le cas de figure correspondant aux tensioactifs introduits dans l'eau, nous avons répertorié dans un même tableau les valeurs d'angle de contact à l'interface en fonction de la concentration en tensioactifs et ceci pour deux vitesses différentes, à 5 et à $20\mu\text{m/s}$. Ainsi, à l'examen du tableau 27, nous pouvons constater :

- ✓ la variation avec la concentration de la tension interfaciale, premier élément qui ne figure pas lorsque les tensioactifs sont introduits dans la phase aqueuse. La tension interfaciale du reste diminue lorsque la concentration en tensioactifs augmente.
- ✓ la variation avec la concentration de l'angle de contact de l'eau sur le monofilament en présence d'huile, à l'avancée comme à la reculée. L'angle de contact diminue lorsque la concentration en tensioactifs augmente et l'on peut dire finalement que les tensioactifs présents dans l'huile favorisent le mouillage par l'eau du monofilament.

✓ une concentration critique autour de 0,3g/l THI+0,15g/l THO, en deçà de laquelle l'angle à l'avancée à 5 μ m/s est supérieur à 90° et l'angle à la reculée supérieur à 30°. En revanche, au delà de cette concentration, l'angle à l'avancée est inférieur à 90° et l'angle à la reculée inférieur à 30°. Nous sommes donc selon la concentration en tensioactifs soit en situation de non mouillage par l'eau, qui se rapproche du cas de figure où les tensioactifs sont dissous dans l'eau soit en situation de mouillage. L'allure des courbes de tensiométrie affichées en figure 112 montre de manière plus évocatrice le passage d'une configuration à l'autre.

		Δm en mg	avancée		reculée		Hystérésis	
			v=5 μ m/s	v=20 μ m/s	v=5 μ m/s	v=20 μ m/s	v=5 μ m/s	v=20 μ m/s
γ_{int} en mN/m	0,75g/l THI 0,375g/l THO	$\cos\theta$	0,75	0,60	1,08	0,92	-0,33	-0,32
	6,94	θ en °	41,4	53,3	0,0	23,4	41,4	29,9
		Δm en mg	0,0277	0,0271	0,0486	0,0520	-0,02	-0,02
γ_{int} en mN/m	0,5g/l THI 0,25g/l THO	$\cos\theta$	0,53	0,51	0,89	0,97	-0,37	-0,45
	7,73	θ en °	58,4	59,2	27,1	14,7	31,3	44,5
		Δm en mg	-0,0023	0,0278	0,0594	0,0631	-0,06	-0,04
γ_{int} en mN/m	0,3g/l THI 0,15g/l THO	$\cos\theta$	-0,03	0,39	0,87	0,85	-0,90	-0,47
	10,6	θ en °	91,9	67,4	29,9	31,4	62,0	35,9
		Δm en mg	-0,0038	0,0087	0,0658	0,0670	-0,07	-0,06
γ_{int} en mN/m	0,25g/l THI 0,125g/l THO	$\cos\theta$	-0,04	0,10	0,78	0,75	-0,83	-0,65
	12,5	θ en °	92,6	84,4	38,5	41,7	54,1	42,7
		Δm en mg	-0,0130	-0,0135	0,0511	0,0659	-0,06	-0,08
γ_{int} en mN/m	0,2g/l THI 0,1g/l THO	$\cos\theta$	-0,13	-0,13	0,48	0,62	-0,61	-0,75
	15,1	θ en °	97,4	97,6	61,3	51,7	36,1	45,9

tableau 27 Tableau récapitulatif des angles de contact obtenus à l'interface eau-filament en présence d'huile en fonction de la concentration et selon la vitesse du filament.

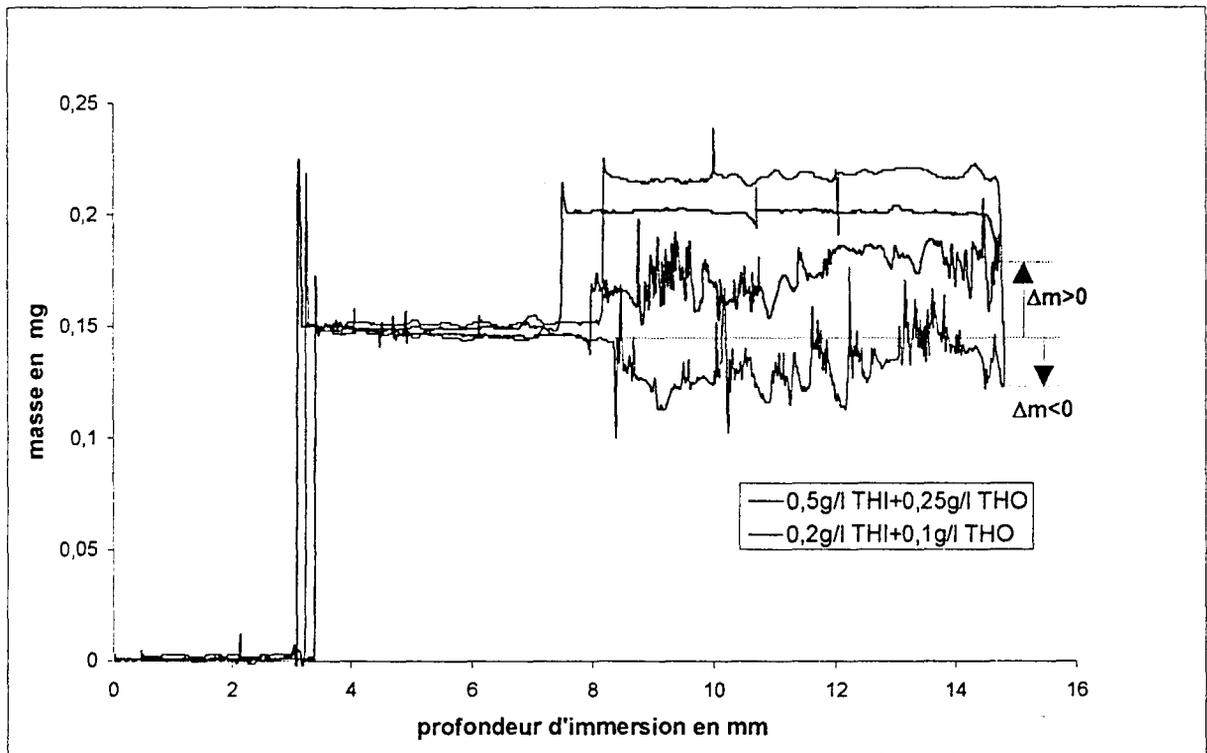


figure 112 Cycles de mouillage et de démouillage d'un monofilament traversant une interface huile eau à $20\mu\text{m/s}$, l'huile étant plus ou moins chargée en tensioactifs.

Intéressons-nous à présent aux cinétiques de mouillage et de démouillage. Les courbes affichées en figure 113 et figure 114 traduisent les cinétiques relevées pour la première pour une concentration en tensioactifs inférieure à la concentration critique précédemment mentionnée et pour la deuxième pour une concentration supérieure. Nous passons ainsi d'un mouillage rapide et quasi instantané, parfois accidenté et d'un démouillage relativement lent à un mouillage et un démouillage instantanés pour une concentration supérieure à la concentration charnière de $0,3\text{g/l THI}+0,15\text{g/l THO}$.

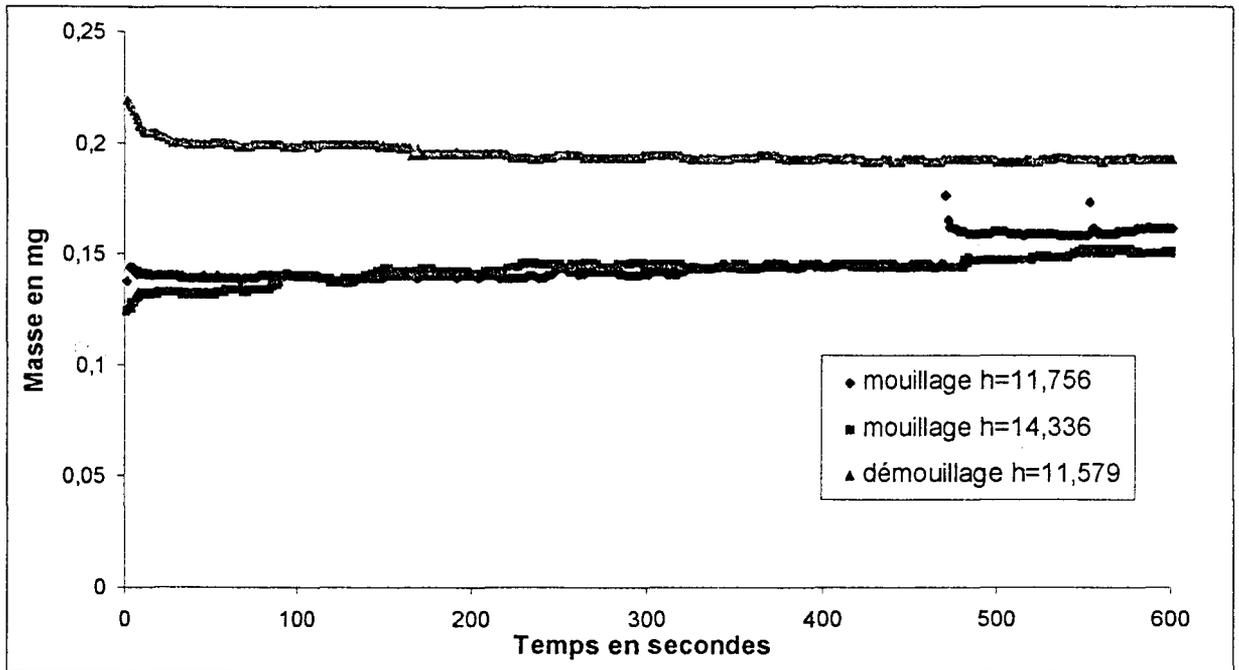


figure 113 Cinétique de mouillage et de démouillage pour un monofilament de PET ayant traversé à $20\mu\text{m/s}$ une interface huile+ $0,2\text{g/l}$ THI+ $0,1\text{g/l}$ THO -eau.

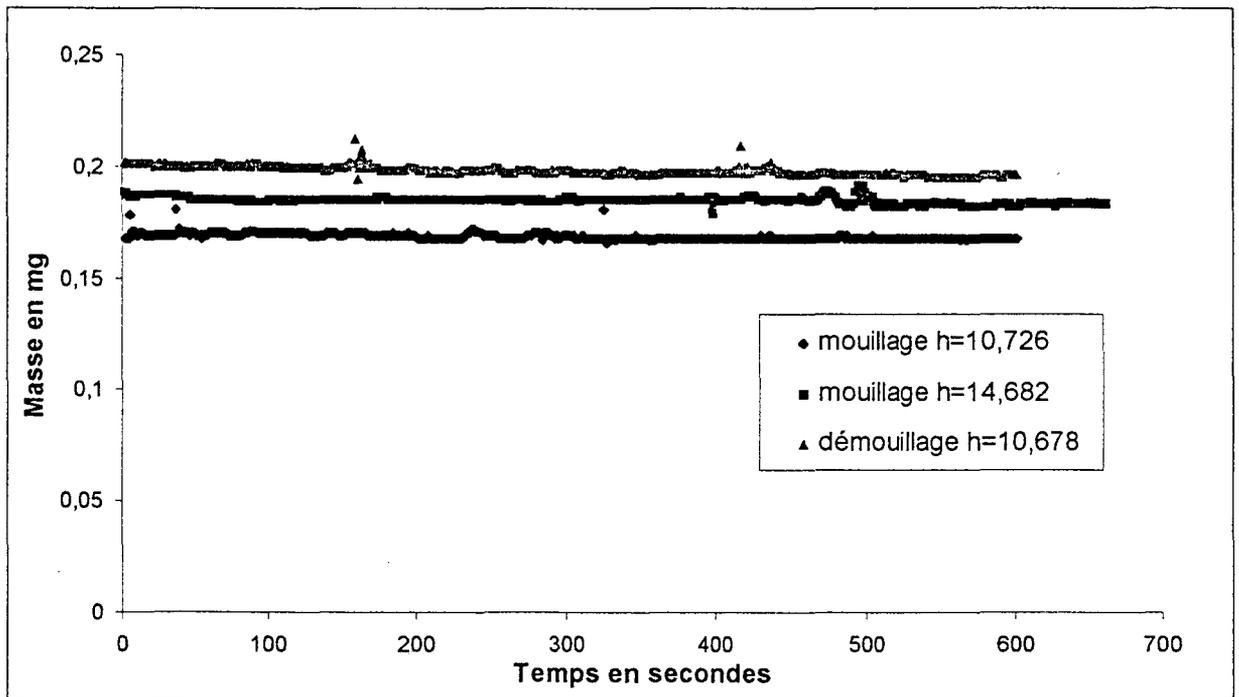


figure 114 Cinétique de mouillage et de démouillage pour un monofilament de PET ayant traversé à $20\mu\text{m/s}$ une interface huile+ $0,5\text{g/l}$ THI+ $0,25\text{g/l}$ THO -eau.

Cette étude de mouillabilité à l'interface huile-eau est venue compléter le souci que nous avons déjà manifesté vis-à-vis de l'affinité du galet pour l'une ou l'autre des phases présentes dans l'émulsion. La balance Cahn, malgré l'inconvénient majeur des vitesses

extrêmement faibles, a joué un rôle précieux dans la détermination du comportement de l'eau sur un monofilament préalablement mis en contact avec l'huile.

Le positionnement des tensioactifs dans l'une ou l'autre des deux phases, la variation de leur concentration ont pu mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres sur le mouillage à l'interface huile-eau-monofilament. Les résultats ont traduit un non mouillage par l'eau lorsque celle-ci contient les tensioactifs et un mouillage au delà d'une certaine concentration critique des tensioactifs lorsque ceux-ci sont dans l'huile. A l'équilibre, la tendance est à une non préférence entre l'eau et l'huile. Mais surtout, à la reculée, les angles de contact démontrent un parfait démouillage par l'eau.

Mais revenons sans plus tarder à l'objectif qui avait été décliné en prélude à ce rapport et qui peut se résumer en quelques mots : suppression d'une étape de séchage du fil après que celui-ci ait été traité par une émulsion, en respectant des critères de qualité essentiellement liés à sa cousabilité. Celui-ci a été atteint au moins pour le core-yarn polyester-polyester. Problème de sèche?, problème d'eau?, nous étions loin de prévoir que, sous de telles contraintes dynamiques, typiquement industrielles et contrairement aux prévisions annoncées par la littérature scientifique, l'inhomogénéité à petite échelle des émulsions n'est pas sans conséquence.

Nous avons en effet pu conclure sur un emport par le fil au niveau du galet croissant en fonction de la vitesse de rotation du galet et diminuant avec la vitesse de passage du fil. Même si un calcul de coefficients d'étalement respectifs de l'eau et de l'huile sur le galet a indiqué un étalement préférentiel de l'eau, d'un point de vue industriel, nous aurions aimé cerner davantage la nature du dépôt formé sur le galet. Il s'est révélé en tout cas que des pertes préférentielles en eau ont lieu sur le parcours entre le galet et le cône de réception, ceci du fait de l'action mécanique du système de bobinage.

L'étude complémentaire de mouillabilité sur monofilament de polyéthylène téréphtalate a pu mettre l'accent d'une part sur les hystérésis de mouillage conséquents et d'autre part sur la différence de comportement vis-à-vis de la concentration en tensioactifs selon le positionnement de ces derniers dans la phase aqueuse ou huileuse. L'examen des cinétiques de mouillage et de démouillage a dégagé là encore des tendances différentes selon que l'huile ou l'eau soit chargée en tensioactifs. Les grandes lignes du comportement du monofilament à l'interface eau-huile peuvent s'articuler en trois points : *au mouillage*, la présence des tensioactifs dans l'eau n'est pas favorable au mouillage par l'eau du monofilament enrobé d'huile et, dans le cas où les tensioactifs sont dissous dans l'huile, le mouillage nécessite le franchissement d'une concentration critique en tensioactifs. *A l'équilibre*, la tendance du mouillage non préférentiel par l'une ou l'autre des phases est exacerbée. *A la reculée*, en revanche, les angles de contact à l'interface dénotent un bon démouillage par l'eau mettant ainsi en exergue un mouillage hybride par excellence. Car finalement, si sélection il y a entre l'eau et l'huile au sein de notre émulsion, celle-ci apparaît, ainsi qu'a pu le témoigner le procédé de dépose sur fil, au niveau du démouillage.

Nous regretterons néanmoins de n'avoir pu conduire cette étude de mouillage avec les huiles silicones plus visqueuses contenues dans l'émulsion d'origine du fait de la difficulté d'exploitation des résultats expérimentaux, dont la dérive par rapport aux explications théoriques envisageables s'est fait ressentir. Nous avons eu néanmoins l'avantage d'aborder d'un point de vue industriel des phénomènes physico-chimiques s'opérant dans la réalité physique en des temps records, très éloignés des vitesses de mouillage abordées en laboratoire. L'étude actuelle du procédé de dépose de l'émulsion par léchage ne peut qu'attiser notre curiosité scientifique : l'envie est grande en effet de visionner qualitativement et quantitativement le parcours de ces deux phases entre le galet et le cône de réception...

CONCLUSION GENERALE

Sans doute ne serait-il pas inconsideré de souligner ici la complexité physico-chimique qui entoure l'application d'émulsions dans un cadre industriel. Nous avons décliné notre étude sur plusieurs axes autour d'un liquide biphasique, l'émulsion, et d'un solide, un fil core-yarn. Bien-sûr, le passage de l'un sur l'autre a impliqué l'introduction de paramètres dynamiques non négligeables liés à une dépose par léchage au sein de laquelle se sont combinées vitesse de passage du fil et vitesse de rotation du galet.

L'émulsion à l'origine de notre étude présente l'originalité de voir dispersées dans l'eau deux constituants huileux : une huile silicone et une paraffine solide à température ambiante. Nous l'avons vu au travers des diagrammes de phases : la diversité des structures, la zone réduite de mélanges fluides à température ambiante, le crémage de la paraffine ont été autant de signes d'un système eau-huile-tensioactifs complexe. En complément, le rôle de l'acide gras introduit avec les tensioactifs a pu être ressenti à la fois sur le plan macroscopique et sur le plan microscopique. Les diagrammes quaternaires associant paraffine et silicone ont fait apparaître une structure originale biréfringente de contour hexagonal alliant vraisemblablement les deux constituants. Ces mêmes diagrammes quaternaires ont confirmé la difficulté du crémage de la paraffine et ont également décrit une zone d'émulsion mixte de silicone et de paraffine.

Bien-sûr, l'information supplémentaire que nous avons obtenue concerne les possibilités de diminution du pourcentage d'eau dans l'émulsion : vérifiées par la méthode d'établissement des diagrammes de phase à partir de tubes scellés avec ses limites (faible quantité, agitation réduite, introduction simultanée de tous les ingrédients, bref sans l'aspect optimisation du process), nous ne pouvions que présumer du bon valoir de cette information ensuite dans un procédé industriel de fabrication affiné.

La prospection vers des pourcentages d'eau plus faibles a amené des contraintes rhéologiques en terme de stabilité de l'émulsion proprement dite et en terme d'adéquation avec le système de dépose industriel par rouleau lécheur. Si les émulsions concentrées ainsi obtenues manifestent toutes un caractère rhéofluidifiant indéniable, il s'est avéré difficile de mettre à profit cette propriété sur le plan expérimental en faisant intervenir agitation et dispersion forcées. Néanmoins, des émulsions stables et applicables (précisons-le sur le système de dépose envisagé) ont été définies et l'une d'elles à 47% d'eau a été par ailleurs fabriquée de manière industrielle pour cautionner sans équivoque sa stabilité et son applicabilité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ***Grenzflächenchemische Grundlagen der Präparation von Textilfaserstoffen***
I.Grosse, H.-J. Jacobasch, *Tenside Surf. Det.*, 31, 377-384, 1994
- [2] ***The science and applications of emulsions-an Overview***
Jacob Israelachvili, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 91, 1-8, 1994
- [3] **Emulsions, Micro-émulsions et Emulsions multiples**
Jean Poré, *Les Editions Techniques des Industries des Corps Gras*, 1992
- [4] **Interfacial Phenomena**
J.T. Davies and E.K Rideal, 2nd Edition, *Academic Press*, London, 1963
- [5] **Emulsions and Emulsion Technology**
K. J. Lissant, Vol.6, *Dekker*, New York, 1974
- [6] ***The Correlation between the Dissolution State of Nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant***
Kozo Shinoda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 4-9, 1967
- [7] ***The Solubilization of Water in Nonaqueous Solutions of Nonionic Surfactants***
Kozo shinoda, T.Ogawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 56-60, 1967
- [8] ***The Effect of Mixing of Oils and of Nonionic Surfactants on the Phase Inversion Temperature of Emulsions***
Haruhiko Arai, Kozo Shinoda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 25, 396-400, 1967
- [9] ***The Stability of O/W Type Emulsions as Functions of Temperature and the HLB of Emulsifiers : The Emulsification by PIT-method***
Kozo Shinoda and Hiroshi Saito, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.30, N°2, June 1969
- [10] ***Effects of Molecular Weight Distribution of Nonionic Surfactants on Stability of O/W Emulsions***
Yoshihiro Saito, Takatoshi Sato, Ichiro Anazawa, *JAOCS*, Vol.67, N°3, 1990
- [11] **Basic Principles of Colloid Science**
D. H. Everett, *Royal Society of Chemistry Paperbacks*, 1988

- [12] ***Stabilization of Dodecylbenzene in Water Emulsions with Nonionic Emulsifiers***
N.Pilpel, P.Pithayanukul, and A.C. Ojo-Osagie, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.127, N°2, 1989
- [13] ***Formation of oil-in-polyethylene glycol/water emulsions***
Shlomo Magdassi, *J.Dispersion Science and Technology*, 9, 391-399, 1988
- [14] ***A light scattering study of the influence of polyethylene Glycol on the droplet size and the interdroplet interaction in a water-in-oil microemulsion***
L.M.Gan, S.C.Ng, S.P.Ong, C.H. Chew, L.L.Koh, *Colloid & Polymer Science*, 267, 1087-1095, 1989
- [15] ***Action of emulsifiers during homogenisation of O/W emulsions***
L.Djakovic, P.Dokic, P.Radiojevic, I.Sefer and V.Sovili, *Colloid & Polymer Science*, 265, 993-1000, 1987
- [16] ***Partial coalescence in oil-in-water emulsions 1. Nature of the aggregation***
K.Boode, P. Walstra, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 81, 121-137, 1993
- [17] ***Flow behavior of O/W emulsions stabilized by a sucrose ester with high HLB***
Gallegos C., Partal P., Guerrero A., *Recueil du Congrès Mouillage, adhésion, interfaces, 1^{er} congrès mondial de l'émulsion*, volume 2, 1993
- [18] ***Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions IV. An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions***
H. M. Princen and A. D. Kiss, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.128, N°1, Mars 1989
- [19] ***Concentrated Emulsions. 3. Studies on the Influence of Continuous-Phase Viscosity, Volume Fraction, Droplet size, and Temperature on Emulsion Viscosity***
Ashok K.Das, Doble Mukesh, V.Swayambunathan, Dilip D.Kotkar, and Pushpito K.Ghosh, *Langmuir*, 8, 2427-2436, 1992
- [20] ***Rhéologie des Emulsions Concentrées d'huile de silicone dans l'eau. I Détermination de la loi rhéologique d'une émulsion concentrée (65% en poids) après correction des effets de glissement.***
A. Ouchène, D. Quemada, P. Perrot, *Les Cahiers de Rhéologie*, Vol.XI, 1, Février 1993
- [21] ***Rhéologie des Emulsions Concentrées d'huile de silicone dans l'eau. II effet de la concentration et de la viscosité de l'huile silicone sur la loi rhéologique***
A. Ouchène, D. Quemada, P. Perrot, *Les Cahiers de Rhéologie*, Vol.XIII, 3, Mai 1995

- [22] ***Four key parameters to control bitumen emulsion viscosity***
Chaverot P., Cheneviere P., *Recueil du Congrès Mouillage, adhésion, interfaces, 1^{er} congrès mondial de l'émulsion*, volume 2, 1993
- [23] ***Correlation of rheological properties of an oil in water emulsion with manufacturing procedures and stability***
U.T. Lashmar, J. Beesley, *International Journal of Pharmaceutics*, 91, 59-67, 1993
- [24] ***The Aqueous Phase Behavior of Surfactants***
Robert G. Laughlin, Academic Press, 1994
- [25] ***The Microscopy of the Liquid Crystalline Neat and Middle Phases of Soaps and Synthetic Detergents***
F.B. Rosevear, Miami Valley Laboratories, The Procter and Gamble Company, Cincinnati, Ohio, *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol.31, 1954
- [26] ***The Effect of Temperature on the Phase Equilibria and the Types of Dispersions of the Ternary System Composed of the Ternary System Composed of Water, Cyclohexane, and Nonionic Surfactant***
K.Shinoda, H.Saito, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 70-74, 1968
- [27] ***Microemulsions and solubilization by nonionic surfactants***
S.Friberg and I.Lapczynska, *Progr. Colloid & Polymer Sci.*, 56, 16-20, 1975
- [28] ***The influence of Surfactant HLB and the Nature of the Oil Phase on the Phase Diagrams of Nonionic Surfactant-Oil-Water Systems***
Issa Lo, Alexander T.Florence, Jean-Paul Treguier, Monique Seiller, and Francis Puisieux, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.59, N°2, 1977
- [29] ***Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water, Mesophase structures and Partial Miscibility (cloud points)***
D.John Mitchell, Gordon J.T.Tiddy, Loraine Waring, Theresa Bostock, Malcolm P.McDonald, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 79, 975-1000, 1983
- [30] ***Emulsions à base d'huile de silicone : préparation et stabilité***
Thèse soutenue en Novembre 1988 par Jean Lucien Razakarison à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
- [31] ***Stabilisation d'émulsions "huile dans eau" par formation de multicouches de tensioactifs : cas des huiles de silicone***
Jacques Rouvière, *Informations Chimie*, N°325, 158-164, 1991

- [32] ***Rheological and X-Ray Studies on Nonionic Surfactant Emulsions Involving Hydrocarbon or Silicone Oil***
J. Rouvière, J.L. Razakarison, J. Marignan and B. Brun, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.133, N°2, 1989
- [33] ***Lubrication of synthetic fibers with surfactants—a complex surface-chemical process at the phase boundary solid-liquid***
I. Grosse/ H.-J. Jacobasch, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 101, pp 135-140, 1996
- [34] ***Elastohydrodynamic Lubrication With O/W Emulsions***
D.Zhu, G. Biresaw, S.J. Clark, T.J. Kasun, *Transactions of the ASME*, Vol.116, April 1994
- [35] ***Observations of liquid Droplet Behavior and Oil Film Formation in O/W Type Emulsion Lubrication***
T.Nakahara, T.Makino, K.Kyogoku, *Transactions of the ASME*, Vol.110, April 1988
- [36] ***EHD Film Formation and Starvation of Oil-in-Water Emulsions***
D.C. Barker, G.J. Johnston and H.A. Spikes, T.F. Bünemann, *Tribology Transactions*, Vol.36, 4, 565-572, 1993
- [37] ***Lubrication of Aluminum Rolling by Oil-in-Water Emulsions***
Steven R.Schmid, William R.D.Wilson, *Tribology Transactions, Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, Vol.38, 2, 452-458, 1995
- [38] ***A Method to Study the Mechanism of Lubrication of an O/W Emulsion in Cold Rolling Aluminum Using H₂¹⁸O, SIMS and TOF-SIMS***
R.A. Reich, J.M. Epp and R.P. Festa, *Lubrication Engineering, Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, Vol. 50, 1, 31-35
- [39] ***Film Thickness at Elastohydrodynamic Conjunctions Lubricated with Oil-in-Water Emulsions***
Kimura Y. and Okada K., *Proc. I. Mech. E., Tribology—Friction, Lubrication, and Wear Fifty Years On*, C176/87, pp 85-90, 1987
- [40] ***Lubrication Mechanisms for Oil-In-Water Emulsions***
Steven R.Schmid, William R.D. Wilson, *Lubrication Engineering*, February 1996
- [41] ***A Mixed Flow Model for Lubrication with Emulsions***
W.R.D. Wilson, Y. Sakaguchi, S.R. Schmid, *Tribology transactions*, Vol.37, 3, 543-551, 1994
- [42] ***Grenzflächenchemische Grundlagen der Präparation von Textilfaserstoffen***
I.Grosse, H.-J. Jacobasch, *Tenside Surf. Det.*, 31, 377-384, 1994

- [43] **Phénomènes de mouillage lors de l'écrasement d'une goutte d'émulsion**
Prunet-Foch B., Legay-Desesquelles F., Vignes-Adler M., Delmotte C., *Recueil du Congrès Mouillage, adhésion, interfaces, 1^{er} congrès mondial de l'émulsion*, volume 2, 1993
- [44] **Influence des Caractéristiques Physico - chimiques de la fibre de polyester et de l'Ensimage sur les Interactions fibres - ensimages : diffusion - répartition - cohésion**
Thèse soutenue par Didier Muller en Juin 1992 devant l'Université Claude Bernard - Lyon I
- [45] **Characterisation of Textile Lubricants by HPLC, Part III : Investigation of Emulsions**
C.D.Taylor, H.A.Anderson, and D.L. Brydon, *J.Text.Inst.*, 85, N°1, 1994
- [46] M. Rosch dans **Nonionic Surfactants**, Marcel Dekker, New York, 1967
- [47] **Studies on Abrasion of Sewing Threads with Scanning Electron Microscopy**
V.G. Munshi, S.D. Pai and A.V.Ukidve, *Textile Research Journal*, 52, 776-779, 1982
- [48] B. S. Gupta, **Frictional Behavior of Fibrous Materials**, dans **Polymer and Fiber Science Recent Advances**, Chap. 24
Raymond E. Fornes, Richard D. Gilbert, editors ; Herman F. Mark, honorary editor, 1992
- [49] **Rheology of oil - water - surfactant fluids in ultrathin films**
Israelachvili J., Giasson S., *Recueil du Congrès Mouillage, adhésion, interfaces, 1^{er} congrès mondial de l'émulsion*, volume 2, 1993
- [50] **Frictional Coefficient and Boundary Lubrication of Synthetic Fibers (I) - Effect of Chain Length of Lubricant -**
Kyu Sung Kim and Hyun Hok Cho, *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, Vol. 25, N° 4, August 1988
- [51] **Détermination de l'énergie de surface de polymères par mouillabilité**
J. Schultz, A. Carre et H. Simon, *Double Liaison, Chimie des Peintures*, N°322, Juillet Août 1982
- [52] **Wettability of Hydrogels I.Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate)**
Frank J. Holly and Miguel F. Refojo, *Jour. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 9, 315-326, 1975
- [53] **Study of the oil/water interface with ionic and non ionic surfactants by means of dynamic Wilhelmy Balance**
D'antona P., Del Gaudio L., Tinucci L., *Recueil du Congrès Mouillage, adhésion, interfaces, 1^{er} congrès mondial de l'émulsion*, volume 2, 1993

[54] ***Fibres et capillaires mouillés***

Thèse soutenue par David Quéré en Octobre 1989 devant l'Université de Paris VI

[55] ***Le mouillage dynamique d'une fibre***

Thèse soutenue par Alain De Ryck en Juin 1994 devant l'Université de Paris VI

[56] ***Capillarity-controlled entrainment of liquid by a thin cylindrical filament***

B. J. Carroll, J. Lucassen, *Chem. Eng. Sci.*, 28, 23-30, 1973

[57] ***Making Van der Waals films on Fibers***

D. Quéré, J.-M. di Meglio, F. Brochard-Wyart, *Europhys. Lett.*, 10, 335-340, 1989

[58] ***Liquid spreading***

L. Leger, J.F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.*, 55, 431-486, 1992

[59] ***Frenkel's method and the spreading of small spherical droplets***

G McHale, S M Rowan and M I Newton, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 27, 2619-2623, 1994

[60] ***The spreading of small viscous stripes of oil***

G McHale, M I Newton, S M Rowan and M Banerjee, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 28, 1925-1929, 1995

[61] ***Dynamic measurements of surface tension of solutions of polyisobutylene in mixtures of polybutene oil and Decalin***

F.Y. Lewandowski and D. Dupuis, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 52, 233-248, 1994

[62] ***Etude de solutions de polymère de masse élevée : rhéologie et dynamique du mouillage***

Thèse soutenue par Fan Yan Lewandowski en Juillet 1994 devant l'Université de Haute Alsace

[63] ***Influence of Spinning Parameters on Core Yarn Sheath Slippage and Other Properties***

Menghe Miao, Yan-Lai How, and Sau-Yee Ho, Institute of Textiles & Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, *Textile Research Journal*, 66(11), 676-684, November 1996

[64] ***Interaction of oil droplets with silica surfaces***

N.V. Churaev, A.P. Ershov..., *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 97-112, 1994

[65] *Friction and Lubrication of Synthetic Fibers Part VII : Effect of Guide Temperature*

M.J. Schick, *Textile Research Journal*, Novembre 1980

[66] *Lubricity and sewability of silicone oiled Polyester sewing thread*

Onoue M., Kawai Y., *Sen'i Gakkaishi*, N°38, 235-237, 1982

[67] *Developments in Automatic Control of Sewing Parameters*

A.M. Rocha, M.F. Lima, F.N.Ferreira, and M.D. Araujo, *Textile Research Journal*, 66 (4), 1996

[68] *Contribution à l'étude des émulsions*

F. Lachampt, R.M. Vila, *Parfumerie, Cosmétiques, Savons*, vol.10, N°9, 1967

[69] *Contribution à l'étude des émulsions*

F.Lachampt, R.M.Vila, *Parfumerie, Cosmétiques, Savons*, vol.12, N°5, 1969