



HAL
open science

Propriétés rhéophysiques d'un système micellaire viscoélastique : rhéoépaississement apparent et oscillations des contraintes

Houssain Azzouzi

► **To cite this version:**

Houssain Azzouzi. Propriétés rhéophysiques d'un système micellaire viscoélastique : rhéoépaississement apparent et oscillations des contraintes. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2005. Français. NNT : 2005METZ021S . tel-01752386

HAL Id: tel-01752386

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752386>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ PAUL VERLAINE METZ
UFR SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

THESE

Par

Houssain AZZOUZI

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université de Paul Verlaine Metz

Spécialité : Physique

**PROPRIÉTÉS RHÉOPHYSIQUES D'UN
SYSTÈME MICELLAIRE VISCOÉLASTIQUE:
RHÉOÉPAISSISSEMENT APPARENT ET
OSCILLATIONS DES CONTRAINTES**

Soutenue le 20 octobre 2005
Devant la commission d'examen

J.F. Tassin	Professeur, Université du Maine	Rapporteur
A. Ponton	Chargé de recherche CNRS, Université Paris 7	Rapporteur
H. Xu	Professeur, Université de Metz	Examinatrice
J.L. Bretonnet	Professeur, Université de Metz	Examineur
J.P. Decruppe	Professeur, Université de Metz	Directeur de thèse

Ecole Doctorale Lorraine de Physique et Chimie Moléculaires
Laboratoire de Physique des Milieux Denses

A mes parents

A mes sœurs

A la mémoire de mon grand père

Remerciements

Ma thèse s'est déroulée au sein du groupe Rhéophysique des Colloïdes du Laboratoire de Physique des Milieux Denses de l'Université de Paul Verlaine Metz.

J'ai eu la chance de travailler sous la direction de Jean-Paul Decruppe, à qui je voudrais exprimer toute ma gratitude, notamment pour l'attention et la confiance qu'il m'a accordé durant ces années de thèse.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement Messieurs Jean-François Tassin et Alain Ponton d'avoir accepté la charge d'être rapporteurs de se manuscrit, d'autant plus que je ne leur ai pas facilité la tâche en leur remettant le manuscrit bien tardivement. Je remercie également Monsieur Jean-Louis Bretonnet et Madame Hong Xu qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie tout particulièrement Sébastien Manéville qui a réalisé et exploiter numériquement les résultats d'expériences de vélocimétrie ultrasonore.

Un grand merci à Jean-Pierre Gobeau pour ces précieuses aides en informatique, sa disponibilité et son savoir faire, ainsi qu'Angela qui m'a facilité la tâche à de nombreuses reprises.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du LPMD, qui quotidiennement, de près ou de loin m'ont encouragé et soutenu. En particulier je remercie O. Pagess directeur du laboratoire, Aotmane, Olivier, Manu, Laurent, Jean-Claude, Jean-Luc.

Merci aussi à tous mes amis, Malék, Mustapha, Haddou, Smail, Hassan, Hanane, Abdelatif, Abderazzak, Teddy, Fatima, Fred, Mansour, Souad, Jalal, Driss.....

Enfin et surtout un énorme merci à mes parents et mes sœurs Drissia, Rita, Amina et Aziza, ainsi qu'à toute ma famille pour leur soutien de tout ordre au cours de ces longues années d'études.

Table des matières

Table des notations

8

Introduction générale **11**

Chapitre 1 **13**

Généralités et situation bibliographique

1 Généralités sur les systèmes micellaires	15
1.1 Molécules amphiphiles 15
1.2 Croissance micellaire : phases de micelles géantes 17
1.3 Fonctionnalités et importance économique	19
2 Phénomène de rhéoépaississement	20
2.1 Rhéologie	20
2.1.1 Définition	20
2.1.2 Influence de la géométrie	22
2.1.3 Influence de la température	23
2.2 Structure de la phase induite par le cisaillement	23
2.2.1 Biréfringence d'écoulement	23
2.2.2 Diffusion de la lumière résolue spatialement et cryofracture	24
2.3 Interprétations et théories	25
3 Ecoulements hétérogènes (Shear-banding)	27
3.1 Introduction	27
3.2 Mise en évidence expérimentale	28
3.2.1 Rhéologie	29

3.2.2	Biréfringence d'écoulement	30
3.3	Traitements théoriques	31
4	Bibliographie	33

Chapitre 2 **36**

Les techniques expérimentales

1	Rhéologie	
	38
	1.1 Appareils de mesure	
	...	38
	1.1.1 Rhéomètre à gradient imposé : RFS-3	
	.	38
	1.1.2 Rhéomètre à contrainte imposée CARRIMED-CSL 100	
	39	
	1.2 Géométries de mesure	
	...	40
	1.2.1 Cisaillement entre un cône et un plan	
	.	40
	1.2.2 Cisaillement entre deux cylindres coaxiaux	
	40	
	1.3 Protocoles de mesure	
	...	41
	1.3.1 Ecoulement permanent	
	...	41
	1.3.2 Ecoulement dynamique	
	...	42
	1.3.3 Ecoulement transitoire	
	...	42
2	Mesures optiques	
	43
	2.1 Biréfringence d'écoulement	
	..	43

2.1.1	Définition	43
2.1.2	Mise en évidence	43
2.2	Dispositif expérimental	45
2.2.1	Le banc de polarimétrie	45
2.3	Protocoles de mesure	47
2.3.1	Détermination de l'angle d'extinction	47
2.3.2	Détermination de l'intensité de la biréfringence	48
2.3.2	Visualisation de l'entrefer	49
3	Diffusion de Rayleigh	51
3.1	Mesure de la biréfringence d'écoulement par analyse de l'intensité diffusée ...	52
3.1.1	Développement théorique	52
3.1.2	Dispositif de mesure	52
3.2	Principe de mesure et résultats préliminaires	53
3.2.1	Détermination de l'intensité de biréfringence	53
3.2.2	Comparaison avec la méthode de Sénarmont	55
4	Mesures de vitesse en régime stationnaire	58

4.1	Présentation du dispositif expérimental	58
4.2	Principe de mesure	59
5	Présentation des échantillons	61
5.1	Le tensioactif	61
5.2	Les sels	62
5.3	Préparation des solutions	62
6	Bibliographie	64

Chapitre 3

65

Rhéoépaississement apparent et oscillations de la contrainte : étude rhéologique

1	Propriétés rhéologiques des solutions micellaires	67
1.1	Influence du sel sur la viscosité à gradient nul η_0	67
1.2	Comportement rhéologique des solutions en fonction de C_s	69
1.2.1	Région (I) : Rhéoépaississement	69
1.2.2	Région (II) : Rhéofluidification (1 plateau de contrainte)	70
1.2.3	Région (III) : Rhéofluidification et Rhéoépaississement (2 plateaux de σ)	72
1.2.4	Région (IV) : Rhéofluidification (aucun plateau de σ)	73
2	Etude du système CTAB/ NaSal (50/100 mmol)	75
2.1	Viscoélasticité linéaire	75
2.1.1	Détermination des paramètres viscoélastiques	75
2.1.2	Influence de la température	77
2.2	Ecoulement stationnaire	79

2.2.1	Mesures à gradient imposé	79
2.2.2	Mesures à contrainte imposée	81
3	Oscillation de la contrainte	83
3.1	Réponse transitoire dans le régime linéaire	83
3.2	Réponse transitoire dans le régime plateau	84
3.3	Réponse transitoire dans la partie rhéoépaississante	85
3.3.1	Oscillations de la contrainte tangentielle	85
3.3.2	Oscillations de la première différence des contraintes normales	89
3.3.3	Enregistrement de la réponse transitoire de σ sur des temps longs	90
4	Conclusion	92
5	Bibliographie	93

Chapitre 4 95

Oscillations de la contrainte étude par biréfringence d'écoulement et diffusion de la lumière

1	Biréfringence d'écoulement	97
1.1	Visualisation directe de l'entrefer	97
1.1.1	Phase induite par le cisaillement	97
1.1.2	Evolution de la phase induite en fonction de $\dot{\gamma}$	99
1.2	Variations temporelles de la biréfringence	101
1.2.1	Principe de mesure 101
1.2.2	Visualisation et exploitation des spectres de l'intensité diffusée	102

2 La lumière diffusée dans le domaine rhéoépaississant	105
2.1 Principe de mesure	105
2.2 Visualisation et exploitation des spectres de l'intensité diffusée	105
2.3 Discussion	107
3 Conclusion	110
4 Bibliographie	111

Chapitre 5

112

Oscillations de la contrainte étude par mesures de vitesse locale

1 Rhéologie en écoulement permanent	114
2 Profils de vitesse en écoulement de Couette	116
2.1 Profils de vitesse	116
2.1.1 La branche aux faibles taux de cisaillement $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C1}$	116
2.1.2 Le plateau de contrainte $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$	118
2.1.3 Taux de cisaillement supérieurs à 6 s^{-1}	121
3 Corrélation vitesse tangentielle - contrainte tangentielle	122
4 Conclusion	126
5 Bibliographie	137
 Conclusion générale	 128
Liste des figures	131
Résumé	135

Table de notations

CMC ₁	première concentration micellaire critique
CMC ₂	concentration de transition sphères/cylindres
C ₁₄ DMAO	oxyde de tétradecyldiméthylamine
CPCl	chlorure de cetylpyridinium
CTAB	bromure de cetyltriméthylammonium
CTAT	tosylate de cetyltriméthylammonium
FI	instabilités d'écoulement
NaNO ₃	nitrate de sodium
NaSal	salicylate de sodium
SIS	structures induites par le cisaillement
a_0	longueur de la chaîne aliphatique
$C(\tau)$	fonction de corrélation
χ	angle d'extinction
ΔE_{bouts}	excès d'énergie des bouts
Δn	intensité de la biréfringence
ΔT	intervalle entre l'émission de deux impulsions
δ	déphasage introduit par le milieu
e	largeur du gap d'une cellule de Couette
E_a	énergie d'activation
E_i	champ incident
E_d	champ diffusé
Φ^*	concentration de recouvrement
Φ^{**}	concentration de transition isotrope/nématique
ϕ_h	proportion du gap occupée par la bande-h
ϕ_l	proportion du gap occupée par la bande-l

$\phi(z)$	différence de phase entre les deux polarisations propres du milieu
G'	module de stockage
G''	module de perte
G_0	module élastique
γ	déformation
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement
$\dot{\gamma}_l$	taux de cisaillement dans la bande faiblement cisailée
$\dot{\gamma}_h$	taux de cisaillement dans la bande fortement cisailée
$\dot{\gamma}_C$	taux de cisaillement critique
$\dot{\gamma}_M$	taux de cisaillement macroscopique
η	viscosité apparente
η_0	viscosité à gradient nul
I	tenseur unité
k_1	vecteur d'onde incident
k_d	vecteur d'onde du champ diffusé
k_B	constante de Boltzmann
l	surface par tête polaire exposée à la phase aqueuse
$\langle L \rangle$	longueur moyenne des micelles
λ	longueur d'onde du rayonnement utilisé
n_1, n_2	indices principaux de réfraction
N_1	première différence des contraintes normales
n_r	tenseur des indices relatifs de réfraction des particules.
p	paramètre d'empilement
q	vecteur d'onde
r	distance entre la particule diffusante et le point où l'onde diffusée est observée.
R_i	rayon intérieur de la cellule de Couette
R_e	rayon extérieur de la cellule de Couette
σ	contrainte de cisaillement
σ_C	contrainte critique

σ_p	contrainte plateau
τ	retard
θ_0	angle incident
θ	direction de l'axe ultrasonore
t	temps de retour de l'impulsion
t_0	temps de retour de l'impulsion réfléchie en $x = 1$
$\delta\tau$	temps de décorrélation
τ_R	temps de relaxation de Maxwell
τ_{break}	temps de cassure/recombinaison
τ_{rep}	temps de reptation
θ_i	angle de diffusion
u	vecteur unitaire ($k_d = k_d u$)
v	vecteur vitesse
V_h	volume de la partie hydrophobe
ω	fréquence angulaire
ω	vecteur vorticité
Ω	vitesse de rotation du rotor
y	axe ultrasonore

Introduction générale

On sait depuis longtemps que les molécules de surfactants peuvent s'agréger en structures plus complexes appelées micelles; différentes formes de micelles sont observées en fonction des conditions thermodynamiques : micelles sphériques, bâtonnets rigides, longues micelles flexibles qui peuvent s'enchevêtrer pour former des réseaux viscoélastiques.

Le comportement rhéologique de ces solutions semidiluées ou concentrées de surfactant, présente dans certains cas des analogies avec celui des solutions de polymères. Mais ces solutions micellaires, souvent qualifiées de « polymères vivants », possèdent par leur structure dynamique (capacité de se casser et de se recombinaer), des caractéristiques particulières pour lesquelles le paramètre « temps » joue un rôle important.

La solution étudiée ici est le CTAB/ NaSal (50/ 100 mmol). Sa courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte caractéristique des écoulements hétérogènes. A l'extrémité droite du plateau la solution présente un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement. La réponse temporelle dans la partie rhéoépaississante a montré l'existence des oscillations régulières de la contrainte en fonction du temps. Ce phénomène singulier est observé pour la première fois sur des solutions micellaires à base de CTAB. A l'heure actuelle de nombreux points restent obscurs quant à la naissance de ces oscillations et à la nature de la phase induite responsable de ce phénomène.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à corrélérer les résultats fournis par la rhéologie, les observations de l'optique et les mesures de vélocimétrie afin de comprendre le phénomène des oscillations que présente notre système.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les solutions à base de molécules de surfactant. On précise pourquoi les molécules de détergent s'assemblent, suivant quels mécanismes physiques, et on décrit les différents types d'agrégats qu'elles peuvent former. On présente ensuite une synthèse des connaissances actuelles sur les phénomènes du rhéoépaississement et les écoulements hétérogènes rencontrés dans les solutions micellaires.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail : d'abord on présente les deux rhéomètres utilisés. Puis on décrit le banc de polarimétrie utilisé pour déterminer l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence ainsi que la visualisation directe de l'entrefer. Dans la troisième partie nous présentons une nouvelle méthode de mesure de la biréfringence induite par le cisaillement mise au point au cours de ce travail de thèse. Nous rappelons ensuite brièvement le principe d'expérience de mesure de vitesse locale en régime stationnaire. Nous décrivons finalement le tensioactif utilisé au cours de ce travail et les sels ajoutés suivi de la méthode de préparation.

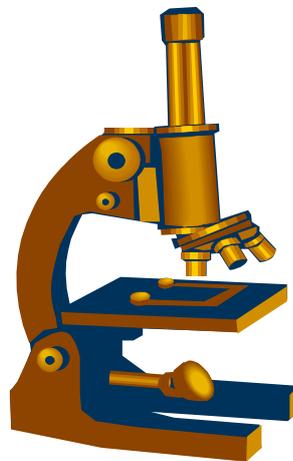
Dans le troisième chapitre nous étudions l'influence de l'ajout d'un sel organique sur la viscosité à gradient nul, On s'intéressera au système CTAB (50)/NaSal (100 mM) qui présente un rhéoépaississement apparent à l'extrémité droite du plateau de la contrainte, en mettant l'accent sur le phénomène des oscillations de la contrainte tangentielle et la première différence des contraintes normales en fonction du temps que présente notre solution soumise à des gradients de vitesse appartenant à la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement.

Dans la première partie du quatrième chapitre on s'intéressera à l'écoulement hétérogène dans la région plateau en effectuant des visualisations directes de l'entrefer de la cellule de Couette. Puis dans une seconde partie nous appliquerons la nouvelle méthode de mesure de la biréfringence pour mettre en évidence les oscillations de la biréfringence. Dans la dernière partie une visualisation globale du champ d'écoulement éclairé par une large nappe laser permet de suivre les variations de la turbidité de la solution. Nous présenterons enfin l'évolution de l'intensité diffusée dans une direction perpendiculaire à l'axe de vorticité en fonction du temps.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à des mesures de vélocimétrie en cellule de Couette. Cette méthode nous permet d'avoir accès aux vitesses d'écoulement locales, et donc elle nous permettra de vérifier l'hypothèse de glissement aux parois et finalement les observations d'optique.

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS ET SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE



Ce chapitre est organisé de la façon suivante :

Dans une première partie, on présente des généralités sur les solutions à base de molécules de surfactant. On précise pourquoi les molécules de surfactant s'assemblent et on décrit les différents types d'agrégats qu'elles peuvent former.

La seconde partie est consacrée au phénomène du rhéoépaississement dans des solutions micellaires. Nous mettrons l'accent sur l'identification des structures ou phases induites par le cisaillement par les techniques de biréfringence d'écoulement, diffusion de la lumière résolue spatialement et cryofracture.

On présente finalement une synthèse des connaissances actuelles sur les écoulements hétérogènes rencontrées dans les solutions micellaires.

1 Généralités sur les systèmes micellaires

1.1 Molécules amphiphiles

Les molécules de tensioactif ou molécules de surfactant sont constituées de deux parties antagonistes qui possèdent des affinités chimiques différentes : une tête polaire hydrophile compatible avec l'eau et une chaîne hydrocarbonée de longueur variable, plus au moins flexible suivant la nature des liaisons entre les atomes de carbone. Cette dernière est compatible avec les corps gras, elle est hydrophobe. Ces molécules sont dites amphiphiles (cf. figure 1.1).

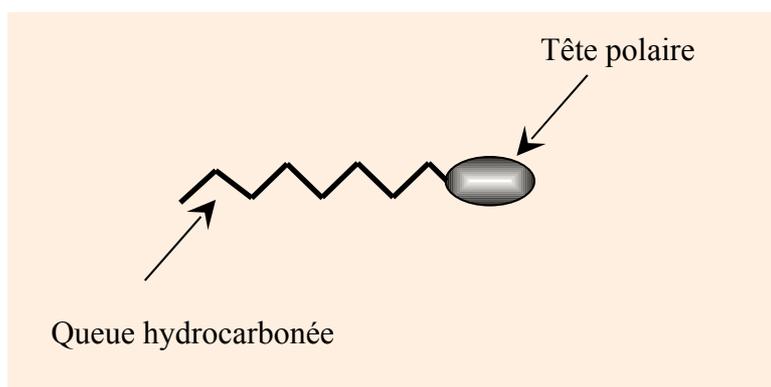


Figure 1.1: Schéma d'une molécule amphiphile

Ces molécules se classent en trois grandes catégories selon la caractéristique chimique de la tête: les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques), non ioniques et zwitterioniques.

Les molécules de la première catégorie peuvent libérer en solution, au niveau de leur tête polaire, un contre ion (cation ou anion). Elles se dissocient donc partiellement et acquièrent une charge en solution; les interactions moléculaires comporteront donc un terme de nature électrostatique. Le CTAB, bromure de cetyltriméthylammonium appartient à cette catégorie, il libère les ions CTA^+ et Br^- . Les solutions étudiées dans ce travail sont constituées de ce tensioactif.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, comme le $C_{12}E_5$, les molécules ne se dissocient pas en solution. Les tensioactifs zwitterioniques sont des molécules globalement neutres car elles possèdent à la fois un groupement basique sur la partie hydrophobe et un groupement acide sur leur partie hydrophile, comme par exemple le C_{14} DMAO.

Ces molécules placées dans une seule phase liquide tendent à s'organiser de façon à minimiser le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau ou leur partie lipophile et l'huile. Ces microstructures jouent un rôle majeur sur les propriétés des tensioactifs.

Le système à auto assemblage de tensioactifs le plus simple existant dans un liquide est la micelle. Dans l'eau, les micelles sont dites "directes" (cf. figure 1.2a) lorsque l'assemblage se constitue avec les têtes polaires du tensioactif orientées vers l'extérieur au contact de l'eau et les chaînes hydrocarbonées rassemblées au cœur hydrophobe de la micelle. A l'inverse, dans un corps gras ou une huile au contact de l'eau, des assemblages de micelles dites "inverses" (cf. figure 1.2b) se constituent. Les têtes polaires hydrophiles sont dirigées vers le cœur hydrophile de la micelle, et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif baignent dans le corps gras.

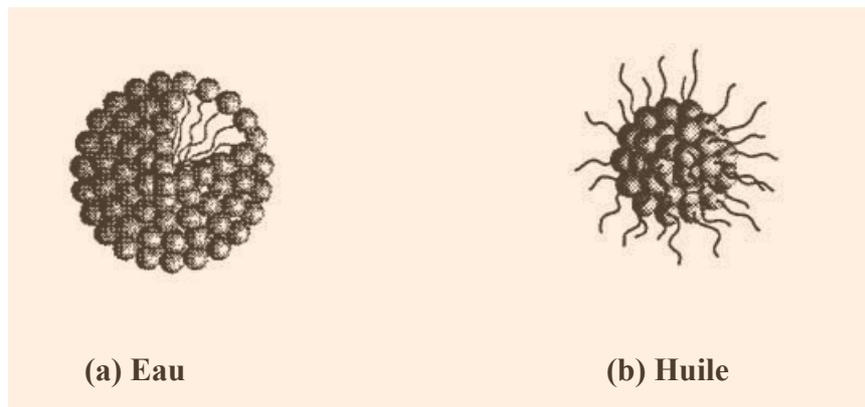


Figure.1.2: Structures organisées formées à partir de molécules tensioactives
(a) micelle sphérique directe; (b) micelle sphérique inverse

La morphologie d'agrégation dépend notamment de la géométrie du tensioactif. Cette géométrie est caractérisée par le paramètre d'empilement défini par :

$$p = \frac{V_h}{a_0 l} \quad (1.1)$$

V_h : volume de la partie hydrophobe.

l : longueur de la chaîne aliphatique.

a_0 : surface par tête polaire exposée à la phase aqueuse [1]

Paramètre d'empilement Critique ($p = V_h/a_0 l$)	Type de structure
$p < 1/3$	Micelle sphérique
$1/3 < p < 1/2$	Micelle cylindrique
$1/2 < p < 1$	Vésicule
$1 < p < 2$	Membrane

Tableau 1.1 : Les différentes structures possibles suivant la valeur du paramètre p

Grâce aux différentes grandeurs a_0 , v et l on peut connaître la structure suivant laquelle les molécules s'agrègent. Il en existe une grande variété dont une partie est décrite dans le tableau 1.1.

1.2 Croissance micellaire: phases de micelles géantes

Les micelles géantes résultent de l'auto-association spontanée de molécules de tensioactif sous forme d'agrégats localement cylindriques et flexibles. Leurs propriétés physiques sont liées d'une part à la flexibilité de ces structures unidimensionnelles et d'autre part au caractère réversible des structures [2,3].

Ces micelles présentent des analogies évidentes avec les polymères mais ce sont des « polymères vivants » qui ont la capacité de se couper et de se recombinaison. A la différence des polymères dont la taille est fixée par les conditions de synthèse, celle des micelles géantes n'est pas fixée a priori mais s'adapte aux conditions thermodynamiques.

La distribution des longueurs des micelles est une distribution d'équilibre contrôlée par la compétition entre l'entropie qui tend à multiplier le nombre d'agrégats et l'excès d'énergie des bouts ΔE_{bouts} associée à l'excès de courbure locale des extrémités hémisphériques de micelles qui favorise la croissance des agrégats. Un calcul thermodynamique statistique montre que la taille des micelles augmente avec la concentration en tensioactif Φ et avec l'énergie des bouts ΔE_{bouts} .

$$\langle L \rangle \propto \Phi^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta E_{bouts}}{K_B T}\right) \quad (1.2)$$

La longueur caractéristique des micelles géantes et la forme des agrégats micellaires évoluent avec la concentration Φ en tensioactif de la manière suivante (cf. figure 1.3) :

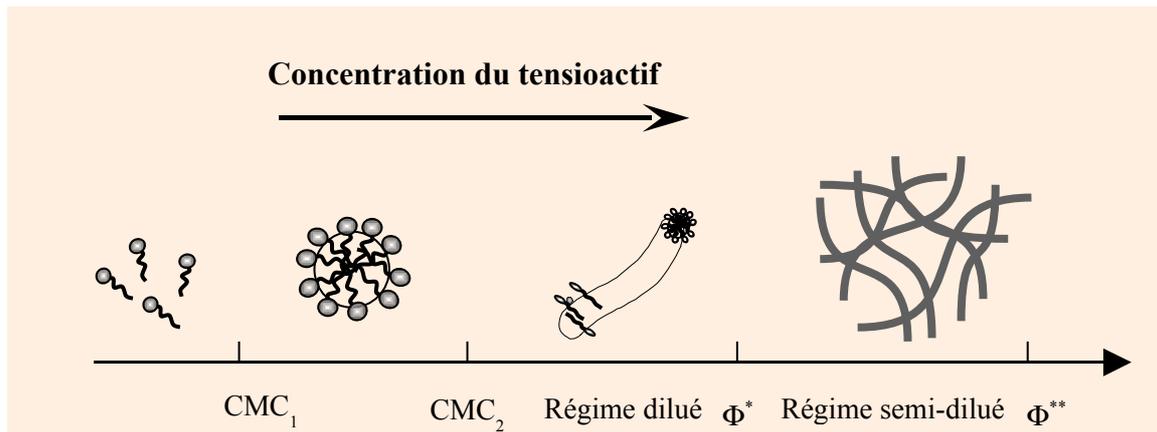


Figure 1.3: *Evolution de la forme des agrégats micellaires avec la concentration en tensioactif*

En solution diluée, la longueur caractéristique du système est le rayon de la micelle sphérique; puis, au fur et à mesure que Φ croît, la taille des agrégats croît; la croissance des micelles apparaît être le plus souvent unidimensionnelle en cylindres; cette croissance unidimensionnelle de la micelle n'est cependant pas une règle absolue car il y a possibilité de croissance bidimensionnelle en disques. Au delà d'une concentration de recouvrement Φ^* les micelles ne peuvent plus être considérées comme isolées, leurs interactions commencent à se manifester (cette zone intermédiaire est appelée semi-diluée). Dans cette zone de concentration les micelles s'allongent et s'enchevêtrent et le passage par Φ^* est marqué par un changement considérable des propriétés rhéologiques de la solution qui est un fluide visqueux simple en dessous de cette concentration et devient viscoélastique au-dessus. La

viscosité de la solution augmente fortement lorsque le système passe dans le régime des solutions semidiluées. Pour des concentrations au delà de Φ^{**} on parle de régime concentré.

1.3 Fonctionnalités et importance économique

Compte tenu de leurs effets aux interfaces et de la diversité des structures qu'ils peuvent prendre, les tensioactifs présentent différentes propriétés technofonctionnelles qui leur ouvrent la porte à des applications dans de nombreux domaines. A titre d'exemple le tableau 1.2 présente une liste de colloïdes d'usage courant.

Phase Dispersée	Milieu de dispersion	Nature	Exemples
Gaz	Liquide	Mousse	Mousses de détergents Mousses alimentaires (bière) – Mousses d'extinction
	Solide	Mousse Solide	Desserts – joints -isolants- Floteurs – solides poreux - zéolites
Liquide	Gaz	Aérosol	Sprays de parfumerie – Sprays industriels – Brouillard Fumées
	Liquide	Emulsion	Lait – Mayonnaise – Cosmétiques – Crèmes pharmaceutiques
	Solide	Emulsion Solide	Crèmes glacées – Biofluides Revêtements bitumineux
Macromolécules	Liquide	Fluide	Teintures – Eaux savonneuses-
Molécules Amphiphiles		Gel	Gelées – Colles – Cosmétiques- Biotechnologies
Solide	Gaz	Aérosol	Produits de traitement des plantes Vent de sable – Poussières volcaniques – Fumées industrielles
	Liquide	Sol Suspension	Colloïdes minéraux – Argiles – Boues – Peintures – Encres d'imprimerie – Pâte dentifrice Produits alimentaires
	Solide	Dispersion	Verre de rubis (or/verre) – Opales – perles – Plastiques pigmentés

Tableau 1.2 : *Exemples de colloïdes*

2 Phénomène de rhéoépaississement

2.1 Rhéologie

2.1.1 Définition

Le comportement rhéoépaississant d'une solution est caractérisé par une augmentation de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente, les anglais l'appellent « shear-thickening », on rencontre parfois en français le terme de « dilatant ».

Le comportement rhéoépaississant est assez rare, il se manifeste sur des amidons dans l'eau, dans des solutions tensioactives et certaines formulations de plastisols.

Les caractéristiques expérimentales des systèmes rhéoépaississants dépendent fortement de la nature du tensioactif. Néanmoins, en ce qui concerne la phase de départ, c'est à dire la phase au repos, nous pouvons relever les points communs suivants :

- Le rhéoépaississement est observable dans des solutions micellaires ayant une morphologie locale cylindrique formée à partir des surfactants cationiques avec un contre-ion fortement lié. Le contre-ion a une partie hydrophobe qui réagit comme un co-surfactant [4].
- Le rhéoépaississement est observé le plus souvent dans le régime dilué, lorsque les micelles cylindriques ne sont pas encore enchevêtrées (figure 1.3) [5, 6].
- La valeur du gradient de vitesse critique à partir duquel apparaît le rhéoépaississement dépend de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$\dot{\gamma} \sim \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

E_a : l'énergie d'activation [5, 7, 8, 9].

- La majorité des systèmes rhéoépaississants sont caractérisés par l'existence d'interactions électrostatiques entre colloïdes.

Le phénomène de rhéoépaississement a été étudié intensément depuis le début des années 1980 : par Gravsholt [1980], Rehage et Hofmann [1982], Rehage et al. [1986], Kalus et al. [1989], Hoffmann et al. [1991], Hu et al. [1993, Hu et Mathys [1995], Liu et Pine [1996], Portzl et Springer [1997], Boltenhagen et Pine [1998], Fisher [2000-2003].

Dans la littérature on peut rencontrer quatre types différents de rhéoépaississement. Nous les avons schématisé à la figure 1.4 :

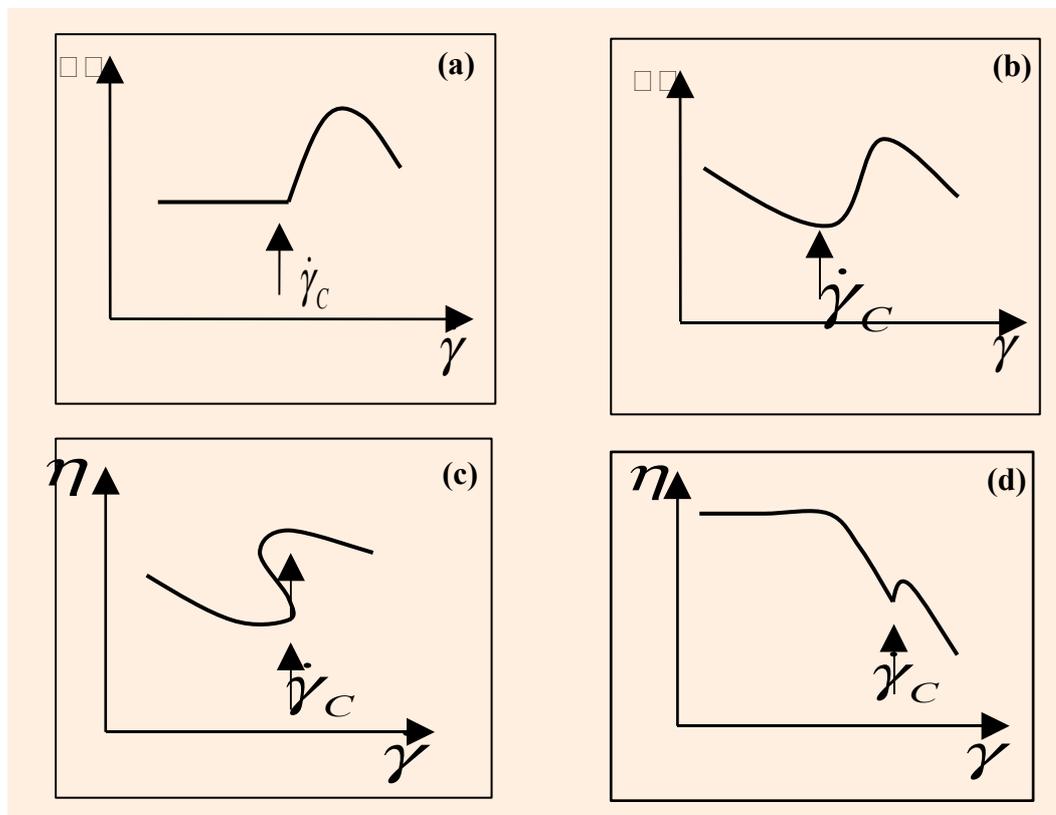


Figure 1.4 : Diagrammes représentant l'ensemble des transitions de rhéoépaississement tels qu'ils ont été rapportés dans la littérature [10].

- le premier type est rencontré le plus souvent dans la littérature, on le trouve pratiquement dans toutes les solutions micellaires à faibles concentrations. Après un plateau newtonien la viscosité apparente de la solution croît avec le taux de cisaillement (cf. figure 1.4.a), c'est la transition du rhéoépaississement qui s'accompagne de la formation de SIS (shear induced structures) [11, 13, 14, 15, 16, 17].

- Dans le deuxième type (figure 1.4.b), la transition du rhéoépaississement est précédée par une branche rhéofluidifiante. Plusieurs auteurs [6, 12, 18, 19, 20, 21] ont expliqué cette décroissance par le fait que la phase au repos est au départ viscoélastique.
- Le troisième genre est le moins rencontré dans la littérature (figure 1.4.c), la solution est rhéofluidifiante aux faibles taux, puis après un taux de cisaillement critique la viscosité augmente en montrant un comportement ré-entrant sous forme de « S ». Ce comportement a été observé par Boltenhagen et al. [22].
- le quatrième genre est représenté sur la figure 1.4.d ; après deux branches, newtonienne puis rhéofluidifiante, la viscosité de la solution croît (rhéoépaississement apparent) dans un étroit domaine de taux de cisaillement, ce type de comportement a été observé par Rehage et al. [23], et puis plus tard par Wheeler et al. [24] dans des solutions des micelles géantes semidiluées. Nous avons observé le même phénomène dans une partie des systèmes CTAB/NaSal étudiés dans ce travail de thèse et ce cas sera traité plus en détail dans le troisième chapitre.

2.1.2 Influence de la géométrie

L'influence de la géométrie de mesure sur la réponse mécanique est l'un des phénomènes remarquables de la transition du rhéoépaississement. Différents groupes ont remarqué que l'amplitude du rhéoépaississement augmente avec la taille de l'entrefer de la cellule de mesure [11, 26, 27].

En particulier Brun et Wunderlich [12] ont trouvé que la viscosité croît linéairement avec la largeur de l'entrefer de la cellule de Couette. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que la taille des structures micellaires augmente quand l'entrefer est plus grand, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité.

Hu et Matthys [26] ont trouvé que le temps d'induction défini comme le temps total nécessaire au système pour atteindre une viscosité apparente stationnaire, est approximativement inversement proportionnel à la largeur de l'entrefer pour une solution équimolaire (5/5 mM) du système TTAA/NaSal cisailé à 100 s^{-1} , et d'après Hu et al. cet effet de l'entrefer semble être la conséquence d'un glissement des SIS le long des parois de la cellule d'écoulement.

Par contre les études concernant l'influence de la dimension de l'entrefer d'une géométrie cône-plan sont plus limitées. Plus récemment Lee, Magda et leurs collaborateurs [27] en utilisant un rhéomètre Weissenberg R-17 et une géométrie cône-plan, ont observé une augmentation de la viscosité statique avec l'angle du cône pour des systèmes de CTAB/NaSal : le rhéoépaississement apparaît pour des vitesses de cisaillement plus faibles. Les valeurs de la première et la deuxième différence des contraintes normales N_1 et N_2 sont par contre très peu affectées par le changement de l'entrefer ou de l'angle du cône.

2.1.3 Influence de la température

La température est un paramètre de contrôle qui affecte profondément les propriétés des solutions rhéoépaississantes. En augmentant la température, la viscosité à gradient nul diminue. Le phénomène de rhéoépaississement et le gradient critique se déplacent vers des gradients plus élevés. [12, 28, 29]. Les mêmes propriétés ont été observées par Gamez-Corrales et al. sur des systèmes CTAT/H₂O et CPSal/H₂O. Néanmoins, il est intéressant de noter que, contrairement aux travaux cités précédemment [12, 28, 29], toutes les courbes d'écoulement se superposent dans le régime newtonien.

2.2 Structure de la phase induite par le cisaillement

Plusieurs travaux stipulent que le phénomène du rhéoépaississement dans les solutions diluées et semidiluées de tensioactif est le résultat de la formation de nouvelles structures induites par le cisaillement. Malgré toutes ces expériences et efforts théoriques, le caractère de ces structures reste imprécis et l'origine du rhéoépaississement observé dans des solutions micellaires reste inconnue. Dans ces travaux de nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour compléter les résultats de rhéologie.

2.2.1 Biréfringence d'écoulement

Hoffmann et al. [5, 30] ont utilisé une cellule de type Couette constituée de deux cylindres coaxiaux pour leurs mesures de biréfringence d'écoulement; la lumière se propage parallèlement à l'axe de révolution des cylindres dans la direction de la vortacité. Ce type de configuration donne accès direct d'une part à l'angle d'extinction défini comme le plus petit

angle entre la direction d'écoulement et la direction moyenne que prennent les particules dans le milieu et d'autre part l'intensité de la biréfringence Δn qui est égale à la différence de deux des trois indices principaux de réfraction. Cette technique a été développée au sein de notre laboratoire (voir chapitre 2). Des mesures plus classiques [16,17] utilisent un faisceau incident dans la cellule de Couette parallèlement au gradient de vitesse.

Hu Y. et Wang S.Q. [8] ont fait appel à cette technique pour étudier une solution équimolaire CTAB/NaSal (1mM/1mM) à $T = 22.4$ °C. Les mesures de biréfringence ont révélé que le phénomène de rhéoépaississement résulte d'un autoassemblage des longues micelles induit par le cisaillement. La partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement montre une forte biréfringence.

Hartmann et al. ont choisi le système rhéoépaississant CTAB (0.05) / NaSal (0.016) [28] pour effectuer des mesures de biréfringence d'écoulement sous cisaillement. Ils ont observé que la partie rhéoépaississante est fortement biréfringente et que l'angle d'extinction décroît dès le début de l'augmentation de la viscosité et tend vers zéro indiquant une forte orientation des micelles dans la direction d'écoulement.

R. Gamez-Corrales [32] et al. ont effectué des mesures de biréfringence sur le système CTAT/D₂O à $T = 25$ °C en régime stationnaire et transitoire ainsi que des mesures qualitatives en visualisant l'entrefer de la cellule de Couette éclairé par une lumière blanche ; ces mesures ont montré que l'augmentation de la viscosité (la partie rhéoépaississante) est liée à l'émergence d'une phase très orientée et qui occupe tout l'entrefer ; cette observation relative à l'orientation a également été obtenue à partir d'expériences de diffusion de neutrons sous cisaillement, et cette nouvelle phase croît à partir du cylindre intérieur mobile.

Dans l'ensemble des travaux cités, la transition de rhéoépaississement est associée à une augmentation de la biréfringence d'écoulement au-dessus de $\dot{\gamma}_c$ et à une décroissance rapide de l'angle d'extinction χ vers zéro [30, 31] indiquant un fort alignement des particules dans la direction d'écoulement.

2.2.2 Diffusion de la lumière résolue spatialement et cryofracture

Boltenhagen et al. [22, 35, 36] ont mis en œuvre une nouvelle méthode de visualisation « Light scattering imaging technique ». Cette technique récente consiste à illuminer une partie

de l'entrefer de la cellule de Couette dans laquelle se trouve l'échantillon par un fin pinceau lumineux et à observer par une caméra CCD la lumière diffusée par le milieu en écoulement. Ces travaux ont concerné des systèmes CTAB/NaSal [33, 34] et des systèmes TTAA/NaSal [36,37]. L'analyse en parallèle des données rhéologiques et d'imagerie permet de conclure d'une façon claire que l'augmentation de la viscosité est due à l'apparition d'une nouvelle phase très élastique [35]. Ce régime est caractérisé par la coexistence de deux phases séparées par une interface cylindrique. Près du cylindre extérieur fixe la solution est moins visqueuse et similaire à la solution du départ (au repos). Près du cylindre intérieur une structure induite par le cisaillement (SIS) plus visqueuse a été observée. L'épaisseur de cette nouvelle phase croît avec la vitesse de cisaillement jusqu'à remplir tout l'entrefer.

Une autre technique relativement récente (la cryofracture) permet d'observer la structure des fluides. Cette technique consiste à extraire rapidement une partie de l'échantillon dans son état induit juste après l'arrêt du cisaillement (phase de relaxation) puis de la tremper à la température de l'éthane liquide. L'échantillon ainsi congelé est ensuite observé par microscopie électronique à transmission (MET). Les observations [38] ont révélé que la structure induite est constituée d'agrégats de taille micronique (bien plus grande que la taille moyenne d'une micelle à l'équilibre). Ces agrégats ont une texture de type éponge et contiennent plus de surfactant que la phase environnante; ces résultats sont en accord avec les observations d'imagerie laser et les résultats rhéologiques.

2.3 *Interprétations et théories*

Plusieurs travaux théoriques ont été développés pour expliquer les observations expérimentales.

En 1990 Turner et Cates [39, 40] ont suggéré un mécanisme de fusion : deux micelles peuvent fusionner si elles sont colinéaires car l'écoulement leur communique suffisamment d'énergie pour surmonter les répulsions électrostatiques. Cette approche est entièrement mécanique.

D'autres auteurs ont considéré que les interactions hydrodynamiques résultant du cisaillement sont responsables de l'augmentation du nombre des collisions entre les particules micellaires, ce qui favorise leur croissance et conduit à l'apparition de la phase induite. Bruinsma et al. [41] propose un processus de coagulation orthocinétique dans le cadre de cette même théorie.

Quelques années auparavant Wunderlich et al [31] et Kalus et al. [42] ont proposé que les micelles s'organisent dans des structures supramoléculaires dans la phase induite. D'autres auteurs ont suggéré un couplage entre les interactions électrostatiques et l'écoulement de cisaillement [20], cette théorie est rejetée pour les systèmes non ioniques. D'autres théories basées sur des considérations purement thermodynamiques tentent d'expliquer la croissance micellaire induite sous cisaillement [43, 44].

Plus récemment Barentin et Liu (2001) [45] ont suggéré un nouveau mécanisme pour comprendre le phénomène du rhéoépaississement dans les solutions micellaires diluées. Au-delà d'un taux de cisaillement critique une instabilité amène les micelles à s'agréger pour former des réseaux de paquets (networks of bundles) [31,41]. Ce travail théorique a conduit au résultat suivant : l'augmentation de la viscosité est attribuée à la gélation induite par le cisaillement donnant de longues micelles [47] ; cette gélation apparaît lorsque la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée pour surmonter la rotation Brownienne des micelles vermiculaires. Ils prédisent une valeur critique du gradient de vitesse de l'ordre de [25]:

$$\dot{\gamma}_c \sim D_r \sim \frac{k_B T}{\pi \eta L^3} \quad (1.3)$$

L : longueur des bâtonnets (micelles cylindriques)

η : viscosité de la solution

Plusieurs auteurs [5, 34, 46] ont cependant signalé que cette prédiction n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Ils proposent que la corrélation des interactions électrostatiques conduit à la formation de ces paquets instables [41]. On note que les SIS et les réseaux de paquets sont cohérents avec les images obtenues par la cryofracture (Freeze-fracture microscopy) [38]. Cependant il est difficile d'avoir une description claire des SIS à partir de ces expériences.

L'ensemble des résultats évoqués ci-dessus concernent le phénomène de rhéoépaississement ; cependant le mécanisme responsable de l'augmentation de la viscosité ainsi que la nature de la phase induite au-delà du gradient de vitesse critique dans les systèmes micellaires (et plus généralement dans les fluides complexes) restent obscures.

3 Les écoulements hétérogènes (Shear-banding)

3.1 Introduction

Le comportement des fluides complexes en écoulement a beaucoup été étudié aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental durant ces dernières décennies, mais il reste toujours mal compris. En effet les systèmes de tensioactifs comme les solutions de micelles géantes ou des phases lamellaires comprennent des arrangements et des structures dont la taille est très supérieure à la taille moléculaire. La présence de ces nombreuses échelles de longueur dans le liquide peut entraîner des interactions entre sa structure et son écoulement lorsque celui-ci est cisailé.

Une des manifestations les plus fréquentes de cette interaction est la présence de plateaux dans le rhéogramme ($\sigma, \dot{\gamma}$) qui représente la variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement (cas pour les micelles géantes en régime semi-dilué) (cf. figure 1.5).

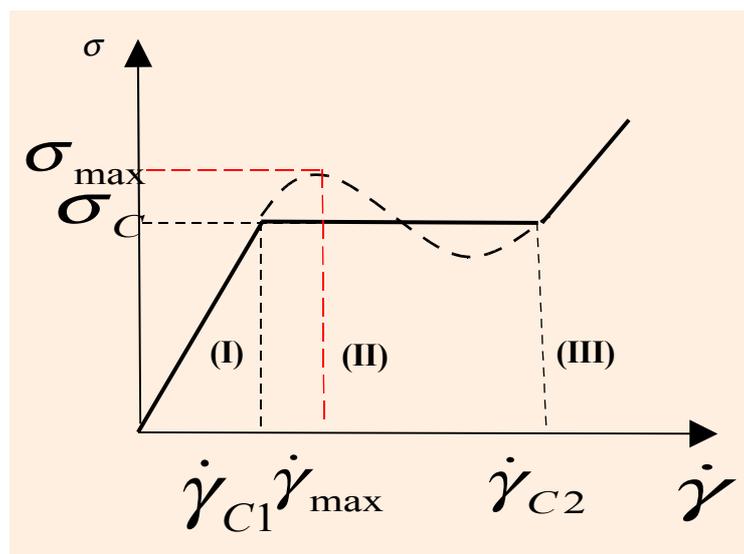


Figure 1.5 : Représentation schématique de la courbe d'écoulement non-monotone prédite par le modèle de Cates. La ligne en pointillés correspond à un écoulement instable.

La figure 1.5 peut être divisée en trois régions :

- **Région I** : pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C1}$, le fluide est dans sa phase isotrope, son comportement est sensiblement newtonien. La contrainte σ croît linéairement avec le cisaillement $\dot{\gamma}$.
- **Région II** : pour $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$, le fluide est fortement rhéofluidifiant et on observe un plateau de contrainte $\sigma = \sigma_C = cste$. Le système est constitué de deux phases, de viscosité différente soumises aux cisaillements locaux $\dot{\gamma}_{C1}$ et $\dot{\gamma}_{C2}$, et de fraction volumique α et $1 - \alpha$. Dans cette région la contrainte est uniforme seules les proportions α et $1 - \alpha$ varient avec $\dot{\gamma}$ de façon à donner le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \alpha \dot{\gamma}_{C1} + (1 - \alpha) \dot{\gamma}_{C2} \quad (1.4)$$

- **Région III** : pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$, une phase unique remplit la totalité du gap, son comportement est soit newtonien, soit des instabilités se développent dans la solution.

L'interprétation du plateau de contrainte a été clairement établie. A une contrainte unique, correspondent plusieurs taux de cisaillement donc plusieurs viscosités apparentes d'un même fluide. Une explication possible est de considérer que le cisaillement induit une transition de phase dans le liquide. De nombreux systèmes de polymères, de tensioactifs ou de cristaux liquides sont déjà connus pour subir des transitions de phase induites par le cisaillement.

Un plateau dans la courbe d'écoulement peut également être interprété comme une instabilité purement mécanique, l'alignement des structures moléculaires peut induire mécaniquement une valeur stationnaire de la contrainte [48]. Le fluide peut également glisser à la paroi, sa vitesse réelle est alors inférieure à celle que l'on souhaite imposer et la viscosité apparente est sous-estimée par rapport à la viscosité réelle.

3.2 Mise en évidence expérimentale

Les écoulements hétérogènes constituent une classe d'écoulements complexes et leur étude phénoménologique nécessite un accès aux arrangements microscopiques au sein du fluide, d'où la nécessité de conjuguer plusieurs techniques expérimentales telles que : la rhéologie, la diffusion de la lumière aux petites angles (DNPA) sous cisaillement, la biréfringence d'écoulement et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

3.2.1 *La Rhéologie*

Rehage et Hoffmann [49] furent parmi les premiers à observer un plateau de contrainte dans les solutions micellaires et en particulier dans le système CPCl (100 mmol) /NaSal(60 mmol), parfaitement maxwellien. Depuis les propriétés rhéologiques non linéaires de ce type de systèmes ont été étudiées d'une manière intensive.

Pignon et ses collaborateurs [50] ont mis en évidence l'écoulement hétérogène dans une suspension colloïdale de laponite en milieu aqueux. Ils ont utilisé une géométrie cône plan qui permet d'assurer une contrainte approximativement homogène dans le milieu. Aux faibles taux de cisaillement, ils ont observé une bande d'épaisseur de quelques tailles de particules qui oscille entre un état cisailé et un état non cisailé. En augmentant le taux de cisaillement la bande de cisaillement se stabilise, s'élargit jusqu'à occuper tout l'entrefer.

Un autre exemple de transition de phase sous écoulement a été observé par Chen et ses collaborateurs [51]. Un cristal colloïdal est cisailé dans une cellule de Couette. À partir d'un taux de cisaillement critique des bandes stables de structures différentes apparaissent. Ces bandes correspondent à la coexistence entre une structure cristalline et une structure polycristalline qui occupe tout le milieu à grands taux de cisaillement. Dans la structure cristalline, l'écoulement hétérogène est expliqué par un glissement plan- plan.

Salmon et ses collaborateurs [52] ont étudié un système docétyl sulfate d'octanol et eau salée. Ce type de système peut s'organiser en oignons à faible taux de cisaillement. Le système est cisailé dans une cellule de Couette. A faible gradient de vitesse les oignons sont désorganisés. A fort cisaillement la viscosité est plus faible et les oignons sont ordonnés (structure feuilletée). Dans une gamme de cisaillement intermédiaire, des bandes instables apparaissent, l'interface entre les bandes est perpendiculaire au gradient de vitesse et se déplace d'une manière chaotique. Une autre solution de tensioactif étudiée par Courbin et collaborateurs [53] conduit à une coexistence de phases où les oignons ont des diamètres différents.

Berret et al. [54, 55] ont en effet accumulé un grand nombre de données sur les solutions salées (0.5 M de NaCl) de CPCl/Sal et ont notamment montré que la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte unique sur une large plage de concentrations et de

températures avec parfois une remontée de σ aux forts $\dot{\gamma}$ [55, 56] conformément au modèle de Spenley.

En ce qui concerne l'écoulement transitoire peu d'auteurs se sont intéressés à la cinétique de formation des bandes de cisaillement :

- Berret et al. [54, 57] ont examiné soigneusement l'évolution transitoire de la contrainte. Elle comporte d'une part, une réponse purement mécanique qui se produit dans un temps de l'ordre de quelques temps de Maxwell et autre part, sur un temps bien supérieur au temps de Maxwell, une décroissance sigmoïdale vers la valeur plateau.
- Lerouge et al. [58] ont étudié les propriétés non linéaires des systèmes CTAB/NaNO₃ et CTAB/KBr en se focalisant plus particulièrement sur la cinétique de formation de l'écoulement hétérogène. Les résultats révèlent l'existence de deux mécanismes de relaxation et ces résultats concordent avec ceux de Berret [54, 57].
- Grand et al. [18, 49] ont trouvé des variations similaires de la contrainte en fonction du temps dans le même système mais dans un régime plus dilué.

3.2.2 Biréfringence d'écoulement

La biréfringence d'écoulement fait partie des techniques qui ont apporté des informations cruciales sur les écoulements hétérogènes. Elle a permis surtout pour la première fois de corroborer au moins en partie les prédictions du modèle de Spenley Cates et McLeish [47] décrivant le comportement non linéaire des systèmes semi dilués.

En effet, Decruppe et al. [59] ont étudié le système CTAB/H₂O en utilisant cette technique. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dispositif optique qui sera décrit en détail dans le

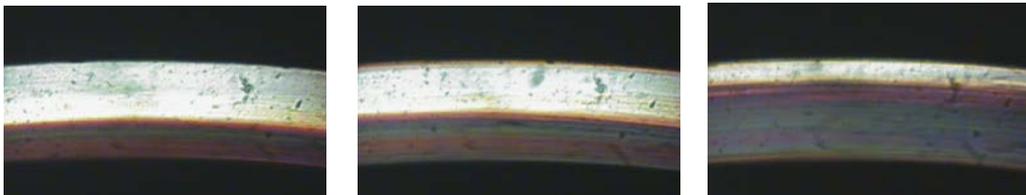


Figure 1.6 : Photos vues de dessus du gap de 1,5 mm avec une solution

de CTAB /NaSal (0.05/0.1 M) à 23 °C et en différents points appartenant au plateau de la courbe d'écoulement.

chapitre II. Des images de l'entrefer entre polariseurs croisés montrent clairement la coexistence de deux bandes de cisaillement. La bande adjacente à la paroi mobile est fortement biréfringente comme le montre la figure 1.6.

Très récemment Lerouge et al. ont utilisé cette technique pour comprendre la cinétique de formation des écoulements hétérogènes dans des systèmes CTAB/NaNO₃ et CTAB/KBr.

- Les mesures en régime stationnaire ont montré clairement la coexistence de deux bandes adjacentes aux parois de la cellule de mesure et homogènes en orientation ($\chi \approx 25^\circ$ et $\chi \approx 0^\circ$). Le système CTAB/KBr présente une structuration en bandes singulières : les deux bandes sont séparées par zone d'orientation intermédiaire.
- Les mesures en régime transitoire ont montré que la phase induite se forme en deux étapes : initialement il y a apparition d'une bande très fine du côté de la paroi mobile, puis croissance de cette bande.

Différents travaux se sont basés sur cette technique pour comprendre les écoulements hétérogènes : CTAC/NaSal/H₂O [59], CTAB/HBr/H₂O [61], CPCI/NaSal [55], et à chaque fois les visualisations de l'échantillon cisailé dans l'entrefer de la cellule de Couette ont montré que le plateau est bien associé à l'apparition des écoulements hétérogènes où le liquide se compose de deux bandes de propriétés rhéophysiques différentes.

3.3 Traitements théoriques

En parallèle à ces travaux expérimentaux, plusieurs travaux théoriques ont été développés afin de comprendre ce phénomène. Le modèle de Doï et Edwards basé sur le concept de reptation des polymères de De Gennes établit une équation constitutive qui prédit une courbe d'écoulement avec boucle [62] ; en effet lorsque le cisaillement augmente, les polymères s'orientent dans la direction d'écoulement. A partir d'un taux de cisaillement critique correspondant à l'inverse du temps de reptation, les chaînes sont alignées dans la direction de l'écoulement et génèrent moins de contribution à la contrainte. Celle-ci décroît jusqu'à un deuxième taux de cisaillement critique. La contrainte ne peut pas décroître indéfiniment

lorsque le taux de cisaillement croît et il existe forcément une deuxième branche où la contrainte redevient croissante. C'est alors la viscosité du solvant qui contribue à son augmentation.

Cates et ces collaborateurs ont élaboré un modèle [63, 64] qui se base uniquement sur des considérations élastiques : les micelles s'alignent dans l'écoulement, ce qui produit une diminution de la contrainte avec le cisaillement. Lorsque la cinétique de réaction est lente $\tau_{break} \gg \tau_{rep}$, la micelle a le temps de se désenchevêtrer avant de se casser, et c'est la reptation qui domine. Si au contraire $\tau_{break} \leq \tau_{rep}$ le modèle de Cates prédit un seul temps caractéristique qui intervient pour la relaxation de la contrainte :

$$\tau_R = \sqrt{\tau_{break} \tau_{rep}} \quad (1.5)$$

En effet en raison de coupures/recombinaisons, un segment perd la mémoire de la chaîne à laquelle il appartenait initialement et de sa position initiale sur celle-ci. Tous les segments relaxent alors de la même façon quelle que soit leur configuration initiale. En fait ce processus de réaction moyenne la distribution de longueur des chaînes de sorte que τ_R est indépendant des effets de polydispersité et la solution possède alors un caractère quasi-maxwellien.

D'autres travaux théoriques [65] utilisant le modèle de Johnson-Segalman ont essayé d'expliquer la cinétique complexe de la formation des bandes de cisaillement. En introduisant des termes de diffusion, ils ont élaboré un modèle de réaction-diffusion qui décrit l'écoulement hétérogène dans les solutions micellaires.

Par ailleurs Porte et al ont développé une interprétation des plateaux horizontaux basée sur un principe variationnel [66]. Les auteurs proposent une explication phénoménologique basée sur l'existence d'un potentiel effectif hors équilibre qui prend en compte l'énergie libre stockée par le matériau soumis au cisaillement. La contrainte critique est sélectionnée par la minimisation de ce potentiel, et le modèle interprète alors le plateau comme le signe d'une transition de phase « thermodynamique » hors équilibre induite par le cisaillement.

On cite enfin le travail numérique de Varnik et collaborateurs [67] qui montre des profils typiques de vitesses hétérogènes dans le cisaillement dans un liquide de Lennard-Jones ; on peut distinguer deux bandes de cisaillement, mais la position de l'interface entre les bandes n'est pas stable et peut effectuer des oscillations entre les parois confinantes.

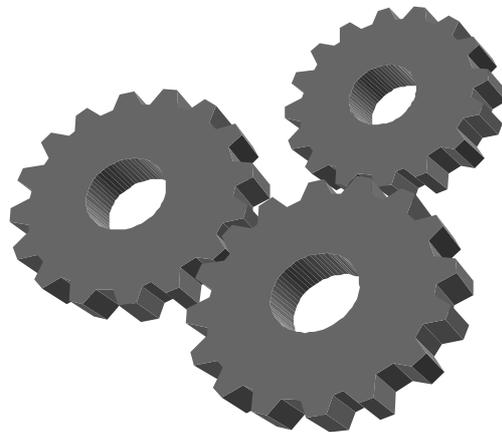
4 Bibliographie

- [1] Israelachvili J. N., *Intermolecular and surfaces forces*, (1997).
- [2] Porte G., Appell J., Poggi Y., *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3105.
- [3] Majid, L. j. *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 4064.
- [4] Rao U. r. K., Manohar C., Valaulikar B. S. and Iyer R. M., *J.Phys. Chem.*, **91** (1987) 3286.
- [5] Hoffmann S., Rausher A., H. Hoffman, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **95**, 153.
- [6] Liu C.-H and Pine D.J, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2121.
- [7] Mc Connel G. A., Lin M. Y., and Gast A., *Macromolécules.*, **28** (1995) 6754.
- [8] Tnford. C., *The hydrodynamic effect : Formation of micelles and biological membranes.* John Wiley & Sons, Inc., (1973).
- [9] Berret J. F., Appell J. and Porte G., *Langmuir* **9**, 2851 (1993).
- [10] Gamez-Corrales R., *Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II* (1999).
- [11] Hoffmann H., Platz G., Rehage H., Schorr W., and Ulbricht, *Ber Bunsenges. Phys.Chem.* **85** (1981) 255.
- [12] Wunderlich A. M., and Brunn P.O., *Colloid Polym.Sci.*, **267** (1989) 627.
- [13] Bewerdorff H., and Ohelendorf D., *Colloid Polym.Sci.*, **266** (1988) 941.
- [14] Linder P., Bewerdorff H., and Ohelendorf D., Heen R., Sittart P., Thiel H., Langowski., et al., *Progr. Colloid Polym.Sci.*, **81** (1990) 107.
- [15] Rehage H., and Hoffmann H., *Rheol.Acta.*, **21**, (1982) 561.
- [16] Oda R., Panizza P., Schmutz M., and Lequeux F., *Langmuir* **13**, (1997) 6407.
- [17] Oda R., Panizza P., Schmutz M., and Lequeux F., *Cahier de Rhéologie*, (1997) 101.
- [18] Rehage H., and Hoffmann H., *Mol.Phys.* **74** (1991) 933.
- [19] Myska J., and Stern P., *Colloid Polym.Sci* **272** (1994) 542.
- [20] Schmitt V., Scosseler S., and Lequeux F., *Europhys. Lett.* **30.**, (1995) 31.
- [21] Hu Y., Mathys E. F., *J. Rheol.*, **41**, (1997) 151.
- [22] Boltenhagen P, Hu YT, Matthys EF, Pine D. J., *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 2359.

- [23] Rehage H., Hoffmann H., and Wunderlich I., *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **90** (1986) 1071.
- [24] Wheeler EK, Fischer P, Fuller GG., *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, **75** (1998) 193.
- [25] Ohlendorf D., Interthal W., and Hoffmann H., *Rheol. Acta.*, **25** (1987) 468.
- [26] Hu Y. T. and Matthys E. F., *Rheol. Acta.*, **34** (1995) 450.
- [27] Lee J. Y., Magda J. J., Hu H. and Larson R.G., *J. Rheol.*, **46** (2002) 195.
- [28] Hartmann V. and Cressely R., *Colloid. Surf. A.*, **121** (1997) 151.
- [29] Ajdari A., *Phys. Rev. E*, **58** (1998) 6294.
- [30] Hoffman H., Hoffmann S., Rausher A., Kallus J., Prog J., *Colloid Polym. Sci.*, **84** (1991) 24-35.
- [31] Wunderlich I., Hoffmann H., and Rehage H., *Rheol. Acta.*, **26**, (1987) 532.
- [32] Berret JF, Gamez-corrales R, Séréro Y., Molino F., Linder P., *Europhys. Lett.*, **41** (1998) 605.
- [33] Berret JF, Gamez-corrales R, Oberdisse J, Walker L. M., Linder P., *Europhys. Lett.*, **41** (1998)677.
- [34] Gamez-Corrales R., Berret J.-F., Walker L. M. and Oberdisse J., *Langmuir*, **15** (1999) 6755.
- [35] Boltenhagen P., Yuntao Hu, Matthys E.F., Pine D.J., *Europhys. Lett.* **38** (1997) 389.
- [36] Hu Y. T., Boltenhagen P., Pine D. J., *J. Rheol.*, **42**(1998) 1185 (I).
- [37] Hu Y. T., Boltenhagen P., Pine D. J., *J. Rheol.*, **42** (1998)1209 (II).
- [38] Keller S.L., Boltenhagen P., Pine D.J., Zasadzinski J.A., *Phys. Rev. Lett.*, **80**,(1998) 2725.
- [39] Cates ME, and Turner MS., *Europhys. Lett.*, **11** (1990) 681.
- [40] Cates ME., and Turner MS: *J. Phys Condens. Matter.*, **4** (1992) 3719.
- [41] Bruinsma R., Welbart W. M., and Ben-Shaul A., *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 7710.
- [42] Klaus J., Hoffmann H., Chen S. H., Linder P., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4267.
- [43] Wang S. Q., *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8381.
- [44] Wang S. Q., *Macromolecules.*, **24** (1991) 3004.
- [45] Barentin C., and Liu A. J., *Europhys. Lett.*, **55** (2001) 432.
- [46] Oda R., Weber V., Linder P., Pine D. J., Mendes E., and Schosseler F., *Langmuir*, **16** (2000) 4859.
- [47] Doi M. And Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics* (1986) p.297.
- [48] Spensley N.A., Cates M.E., McLeeish T.C.B., *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 939.

Chapitre 2

LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES



- [49] Rehage H., and Hoffmann H., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 4712.
- [50] Pignon F., Magnin A., and Piau J.M., *J. Rheol.*, **40**, (1996) 573.
- [51] Chen L.B., Ackerson, B. J., and Zukoski C. F., *Journal of Rheology.*, **38**, (1994) 193.
- [52] Salmon J.B. *Thèse de l'université de Bordeaux 1*, 2003.
- [53] Courbin L., Panizza P., Salmon J.B., *cond-mat* (2003).
- [54] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., *J. Phys.II.* **4** (1994) 1261.
- [55] Berret J.F., Porte G., Decruppe J.P., *Phys. Rev.* **55** (1997) 1668.
- [56] Cappelere E., Cressely R., *Colloid Polym.Sci.*, **275** (1997) 4.
- [57] Berret J.F., *Langmuir* **13** (1997) 2227.
- [58] Lerouge S., Decruppe J. P., Berret J. F., *Langmuir*, **16** (2000) 6464.
- [59] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelere E., *Colloid Polym.Sci* **273** (1995) 346.
- [60] Makhloufi R., Decruppe J. P., Aït-Ali A., Cressely R., Cappelere E., *Europhys. Lett* **32** (1995) 235.
- [61] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelere E., *J. Phys.II* **7** (1997) 257.
- [62] Doi M., Edwards S. F., *The Theory of Polymer Dynamics* (1986), *Clarendon Press Oxford*.
- [63] Cates ME., *Macromolecules.*, **20** (1987) 2989.
- [64] Cates ME, and Turner MS., *J.Phys. Chem.*, **94** (1990) 371.
- [65] Lodge A. S., *Trans. Faraday Soc.* **52** (1956) 120.
- [66] G. Porte, Berret J.F., Harden J. L., *J. Phys.II* **7** (1997) 459.
- [67] Varnik F., Bocquet, Barrat J. L. *cond-mat* (2003).

Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées pour étudier les systèmes tensioactifs de ce travail.

Nous présentons tout d'abord les rhéomètres ainsi que les protocoles utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques linéaires et non linéaires de nos solutions.

Une deuxième partie est consacrée à la description du dispositif optique et des différentes procédures qui permettent de déterminer l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence ainsi que la visualisation directe de l'entrefer.

Dans la troisième partie nous présentons une nouvelle méthode de mesure de la biréfringence induite par le cisaillement, en analysant l'intensité de lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité de la cellule de Couette. La mise au point de cette méthode ainsi que les résultats obtenus ont fait objet d'une publication dans PRE, qui sera intégrée dans ce chapitre.

Nous rappelons ensuite brièvement le principe d'expérience de mesure de vitesse locale en régime stationnaire, avant de présenter le tensioactif utilisé au cours de ce travail et les sels ajoutés ainsi que la méthode de préparation.

1 Rhéologie

La rhéologie est une discipline qui traite de l'écoulement, des déformations des matériaux sous l'action de contraintes, son domaine d'étude devrait donc être très large. En réalité la rhéologie a des objectifs plus précis : devant l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides, la rhéologie a pour but de décrire et d'expliquer les propriétés de matériaux au comportement mal défini et intermédiaire entre celui du solide élastique parfait et celui du fluide newtonien.

C'est une discipline récente. Elle s'est constituée à partir de 1928 et s'est développée très rapidement depuis. Son intérêt est rendu chaque jour plus évident par l'apparition d'un nombre sans cesse croissant de substances au comportement complexe : pâtes, boues, suspensions, émulsions, polymères...etc.

1.1 Appareils de mesure

Dans le cadre de ce travail deux rhéomètres ont été utilisés : le Rheometric Scientific RFS3 et le CARRI-MED CSL 100.

1.1.1 Rhéomètre à gradient imposé : RFS-3

Le Rheometric Scientific (RFS3) fonctionne à gradient imposé (cf. figure 2.1a). La gamme de gradients de vitesse accessibles avec cet appareil est comprise entre $6,25 \cdot 10^{-3}$ et 625 s^{-1} pour la géométrie cône-plan dont nous disposons. Pour le mode oscillatoire il permet de travailler dans une gamme de fréquence entre 10^{-5} et 500 [rad /s] . Cet appareil fonctionne aussi en contrainte imposée mais il est plus performant en premier mode parce qu'il est conçu pour ce type de fonctionnement. Trois types de géométries sont disponibles cône-plan, plan-plan et géométrie de Couette. Dans ce travail de thèse nous avons plutôt utilisé la première géométrie

parce qu'elle permet d'avoir un gradient constant pour la totalité de l'échantillon placé entre le plan et le cône. Le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'une circulation d'eau avec une précision du 0.1 de °C.



(a)



(b)

Figure 2.1: Rhéomètres utilisés : (a) Rheometric Scientific RFS-3 équipé du dispositif cône-plan ; (b) CARRI-MED CSL 100 équipé du dispositif Couette.

1.1.2 Contrainte imposée : CARRIMED-CSL 100

Le CARRIMED-CSL100 fonctionne en contrainte imposée (cf. figure 2.1b), on applique un couple M au moteur et on mesure une vitesse angulaire Ω . Il permet de caractériser le comportement des échantillons en régime permanent et en régime dynamique. Il peut être muni de différents mobiles cône-plan ou bien d'une géométrie de Couette à double entrefer. Suivant les cellules

de mesure adoptées, on peut accéder à une gamme de gradients de vitesse comprise entre 10^{-6} et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, tandis qu'en mode oscillatoire, la pulsation peut varier de 10^{-2} à 250 rad/s.

Le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'un module Peltier intégré dans le plan pour la géométrie cône plan, par contre pour la géométrie double entrefer, la température est maintenue constante à l'aide d'une circulation d'eau.

1.2 Géométries de mesure

1.2.1 Cisaillement entre un cône et un plan

La substance est placée entre un plateau et un cône de révolution tronqué, de rayon R et d'angle α dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau (cf. figure 2.2a).

Lorsque l'angle α que fait la génératrice du cône avec le disque est suffisamment petit ($\alpha < 4^\circ$), on peut considérer que le profil de vitesse est linéaire entre le cône et le plateau et donc que le gradient de vitesse et la contrainte sont pratiquement constants dans l'espace compris entre le cône et le plateau [1], et cela quel que soit le comportement rhéologique de la solution :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (2.1)$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (2.2)$$

M : couple appliqué ou mesuré suivant le paramètre de contrôle utilisé (contrainte ou gradient imposé).

Cette géométrie a beaucoup d'avantages car elle ne nécessite que peu d'échantillon et la mise en température de l'échantillon est rapide (couches du fluide très minces).

1.2.2 Cisaillement entre deux cylindres coaxiaux

Ce type de géométrie (cf. figure 2.2b) est plus adapté pour mesurer les viscosités les plus faibles tels que les huiles, le sang, le plasma, les jus de fruits dans des domaines de cisaillement moyen. Il se compose d'un corps tournant en forme de cloche et d'un godet comportant un cylindre intérieur, il en résulte un doublement des surfaces de cisaillement ce qui double la sensibilité.

Les quatre rayons sont choisis de façon à ce que les gradients soient identiques dans les deux

entrefers : $\frac{R_2}{R_1} = \frac{R_4}{R_3}$,

Il vient donc :

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} = \Omega \frac{R_4^2 + R_3^2}{R_4^2 - R_3^2} \quad (2.3)$$

$$\sigma = \frac{M}{4\pi h} \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 (R_1^2 + R_3^2)} \quad (2.4)$$

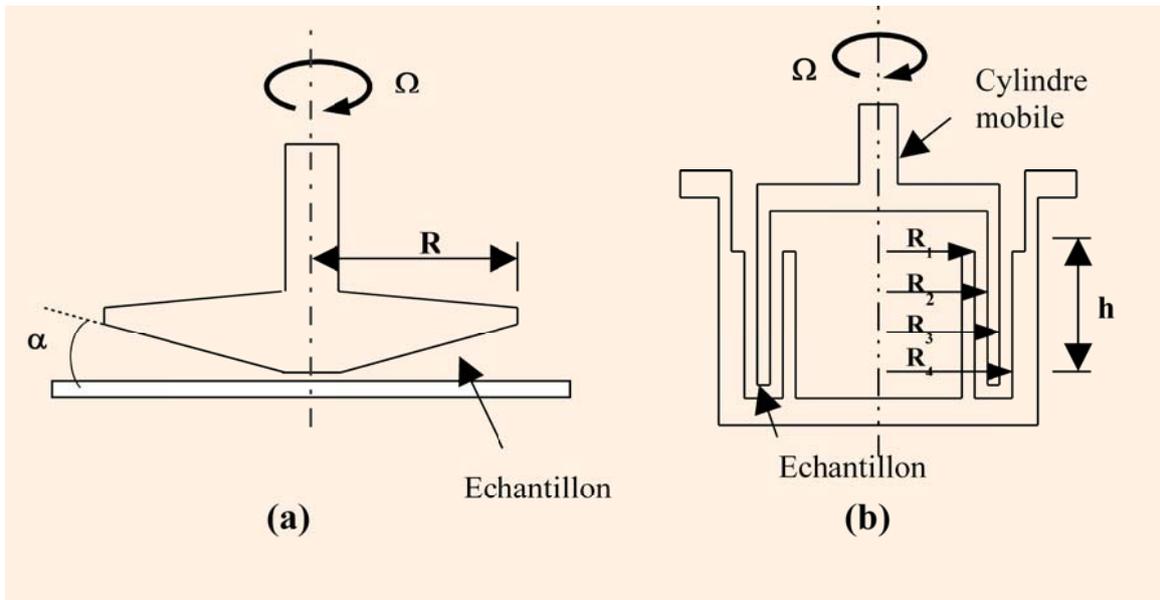


Figure 2.2 : Géométries de mesure : (a) Mobile cône-plan
(b) Double entrefer

1.3 Protocoles de mesure

1.3.1 Écoulement permanent

En écoulement permanent, on impose à l'échantillon une vitesse de déformation et on mesure la contrainte résultante ou réciproquement selon le mode de fonctionnement du rhéomètre utilisé. Lorsque l'équilibre est atteint, on peut accéder à la viscosité apparente de l'échantillon selon la relation :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.5)$$

L'étude de ces rhéogrammes ($\sigma = f(\dot{\gamma})$ et $\eta = f(\dot{\gamma})$) permet de déterminer les propriétés d'un fluide dans un domaine de sollicitations donné par exemple régime newtonien ou non

newtonien et notamment d'identifier les comportements rhéologiques de la substance type rhéofluidifiant et rhéoépaississant.

1.3.2 *Ecoulement dynamique*

Ce type d'expériences permet d'étudier le comportement viscoélastique de la solution et surtout caractériser les propriétés intrinsèques (temps de relaxation, détermination des modules)

En mode dynamique on soumet l'échantillon à une sollicitation périodique en appliquant une déformation sinusoïdale de la forme:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (2.6)$$

La réponse du matériau à cette déformation est une contrainte sinusoïdale de même fréquence de la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.7)$$

En rapportant l'expression de la contrainte à l'amplitude de la déformation γ_0 , l'équation (2.7) peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \omega t \cos \delta + \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \omega t \sin \delta \quad (2.8)$$

$$= G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

G' est appelé le module de conservation ou de stockage, il décrit les propriétés élastiques du milieu, et est proportionnel à l'énergie emmagasinée dans le matériau (énergie élastique). G'' est le module de perte, il correspond à la composante visqueuse du milieu, proportionnelle à l'énergie dissipée par frottement.

1.3.3 *Écoulement transitoire*

Cette méthode consiste à appliquer un taux de cisaillement constant à la solution initialement au repos et à enregistrer la réponse de la contrainte en fonction du temps. Ce type d'expérience permet de suivre la formation et la disparition de la phase induite sous

cisaillement dans les écoulements hétérogènes; elle permet aussi de déterminer la nature de la relaxation de la solution à la cessation du cisaillement.

2 Mesures optiques

2.1 Biréfringence d'écoulement

2.1.1 Définition

La biréfringence d'écoulement (effet MAXWELL) est la double réfraction qui apparaît lorsqu'un liquide pur ou une solution sont soumis à des forces de cisaillement. Les phénomènes de double réfraction s'expliquent en effet aisément par l'anisotropie optique de la plupart des molécules (leur polarisabilité varie suivant la direction considérée). Malgré cette anisotropie individuelle, un ensemble de molécules uniquement soumis à l'agitation brownienne présente cependant une isotropie optique car l'orientation des molécules est distribuée au hasard. Par contre, si les molécules se trouvent orientées dans une certaine direction, alors il apparaît une double réfraction. Dans les liquides ou les solutions, l'orientation préférentielle peut être produite par l'application de champs électrique (effet Kerr) ou magnétique (effet Cotton-Mouton) ou bien sous l'influence d'ondes acoustiques ou d'un gradient de vitesse d'écoulement.

2.1.2 Mise en évidence

En pratique, les observations de biréfringence d'écoulement sont effectuées en plaçant le liquide ou la solution entre deux cylindres coaxiaux, l'un des cylindres est fixe et l'autre est animé d'un mouvement de rotation. Il s'établit alors un gradient de vitesse dans le liquide. Lorsque l'espace entre les cylindres est suffisamment petit comparativement aux rayons des cylindres, le gradient de vitesse est sensiblement constant dans tout l'entrefer et normal aux parois. Le faisceau de lumière se propage parallèlement à l'axe des cylindres (Oz), donc perpendiculaire aux lignes de courant et au gradient de vitesse. La lumière passe d'abord à travers un polariseur, puis dans l'entrefer de la cellule de Couette et enfin à travers un

analyseur (polariseur et analyseur étant croisés). On étudie la polarisation de l'onde émergente.

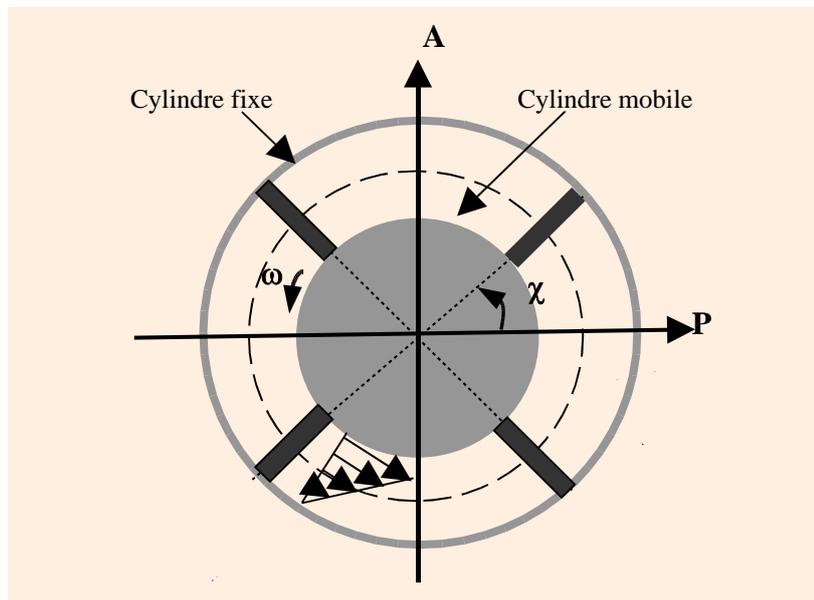


Figure 2.3: Visualisation de la croix isocline entre polariseurs croisés

Lorsque la solution est au repos la lumière est éteinte à la sortie de l'analyseur car les particules de soluté sont dans un état d'orientation aléatoire par suite du mouvement Brownien. Le milieu est donc globalement isotrope et l'ensemble du champ est sombre. Par contre lorsque l'un des cylindres est mis en rotation, la lumière réapparaît dans l'entrefer. En effet la vibration incidente se décompose suivant les deux lignes neutres du milieu et se propagent avec des vitesses différentes suivant ces deux directions. En général l'onde émergente est polarisée elliptiquement quand on recompose les deux vibrations déphasées. Ainsi un échantillon d'épaisseur e introduit un déphasage (ou retard optique) δ entre les composantes de cette polarisation projetée sur les axes propres.

$$\delta = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_1 - n_2) = \frac{2\pi e}{\lambda} \Delta n \quad (2.10)$$

Tout l'entrefer est éclairé sauf en quatre régions obscures qui forment les branches d'une croix appelée croix isocline (cf. figure 2.3). Ces branches sombres correspondent aux régions où les axes des particules sont parallèles à la direction de polarisation. En effet pour ces

régions le faisceau lumineux polarisé linéairement chemine sans que son état de polarisation soit affecté et il se trouve éteint par l'analyseur. Il est à noter que l'aspect des bras de la croix isocline dépend du gradient de vitesse.

En pratique, on accède à deux grandeurs importantes:

- L'angle d'extinction χ est défini comme le plus petit angle entre la direction d'écoulement et la direction moyenne que prennent les particules dans le milieu. Il dépend évidemment du gradient de vitesse. Il est important de noter que, plus le gradient de vitesse est élevé plus les particules s'orientent suivant la ligne de courant c'est-à-dire que l'angle d'extinction χ diminue avec $\dot{\gamma}$.
- L'intensité de la biréfringence Δn est égale à la différence entre les indices de réfraction associés à deux axes principaux du système. Elle dépend aussi du gradient de vitesse.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Le banc de polarimétrie

Le banc de polarimétrie conçu au laboratoire [2] et utilisé au cours de ce travail est schématisé sur la figure 2.4. Ce banc optique fonctionne en deux modes différents suivant la nature de la source de lumière incidente utilisée :

- **Mode laser He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$)** : le faisceau lumineux issu du laser traverse successivement un trou D_1 , un prisme à réflexion totale P_1 , un second diaphragme D_2 et une lentille L_1 ; il arrive ensuite sur un polariseur P qui définit l'état de polarisation de la lumière avant qu'elle passe dans l'échantillon. A la sortie de la cellule de Couette l'état de polarisation du faisceau émergent du milieu en écoulement est analysé à l'aide d'un second polariseur A . La propagation s'effectue parallèlement à l'axe des cylindres.
- **Mode lumière blanche** : la lumière blanche incidente traverse un collimateur puis est réfléchi par un prisme P_2 à réflexion totale vers l'étage de mesure constitué du polariseur, de la cellule de Couette et de l'analyseur.

Le détecteur (loupe, photodiode, caméra...) est choisi de manière appropriée en fonction des informations que l'on désire obtenir sur l'échantillon étudié.

Remarque : Toute expérience nécessite un positionnement optimum des différents éléments : la verticalité du faisceau ayant été établie préalablement, l'alignement et le centrage sont effectués à chaque étape par autocollimation (superposition des taches de retour et convergence des taches de sortie sur un point situé à l'infini).

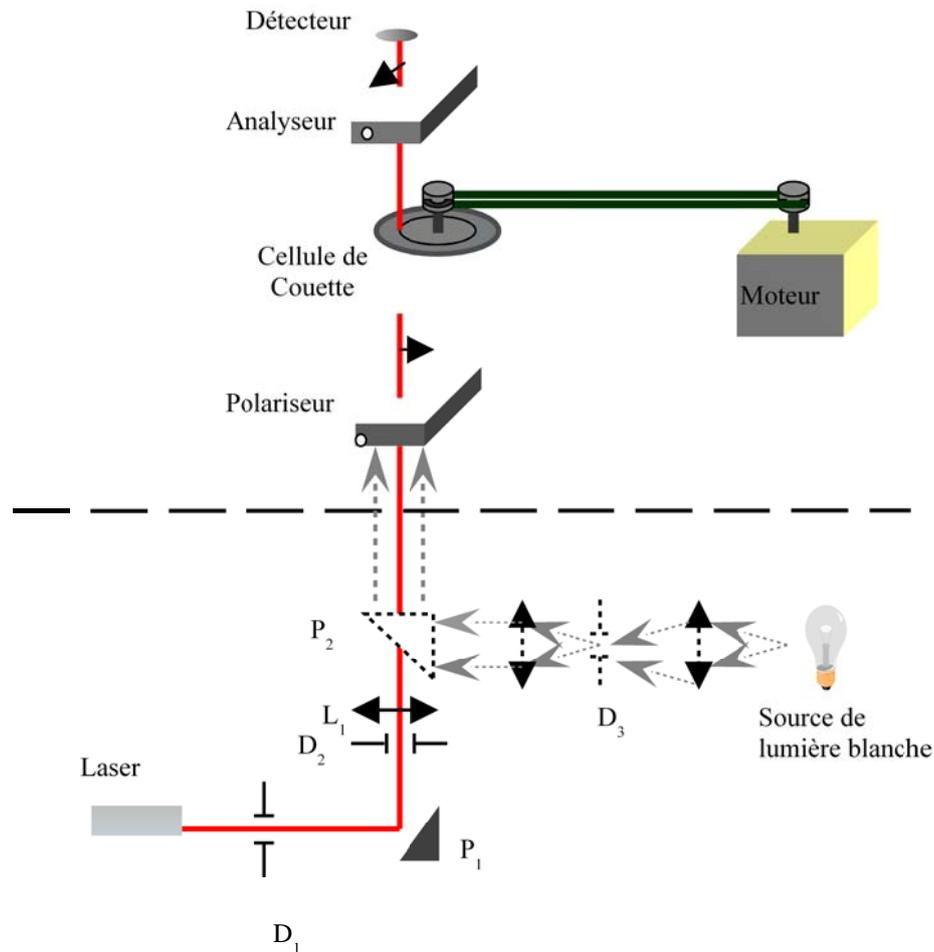


Figure 2.4: Schéma du banc de polarimétrie

Les expériences ont été effectuées dans la cellule de cisaillement simple de type Couette qui est constituée de deux cylindres concentriques en acier inoxydable de rayons intérieur R_i et extérieur R_e , l'ensemble étant relié à un thermostat à circulation d'eau. Différentes hauteurs de cellule peuvent être utilisées afin de varier l'épaisseur de liquide traversé (nous disposons au laboratoire des hauteurs: 10; 30; 50; 73 mm). Tous les résultats de ce travail sont donnés pour une hauteur de cellule égale à 10 mm.

Nous disposons de cylindres intérieurs de différents diamètres ce qui nous permet de faire varier l'entrefer (1, 1.5 et 2 mm). Le cylindre intérieur est mis en rotation au moyen d'un moteur à courant continu. On peut changer la vitesse par un jeu de réducteurs, de poulies et de courroies.

La rotation du cylindre intérieur provoque un écoulement de cisaillement pour lequel le gradient de vitesse pour un entrefer infiniment petit devant les rayons des cylindres R_i et R_e est donné par la relation suivante:

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{d} \quad (2.11)$$

ω : vitesse angulaire du cylindre intérieur.

d : largeur de l'entrefer.

2.3 Protocoles de mesure

Dans ce paragraphe nous allons présenter les différentes expériences réalisées au cours de ce travail pour l'étude optique du tensioactif en régime permanent.

2.3.1 Détermination de l'angle d'extinction

La détermination de l'angle d'extinction en régime permanent se fait à l'aide d'une méthode de zéro. Le polariseur P et l'analyseur A linéaires sont orientés respectivement à α et $\alpha + \frac{\pi}{2}$ avec la direction de l'écoulement. L'intensité de la lumière transmise après la traversée de la solution se trouvant dans l'entrefer de la cellule de Couette est donnée par l'équation [3]:

$$I_{\alpha} = \frac{I'}{2} \sin^2 \frac{\delta}{2} \sin^2(\chi - \alpha) \quad (2.12)$$

I' : l'intensité incidente.

Après s'être bien assuré que le polariseur et l'analyseur sont croisés (c'est-à-dire qu'à gradient de vitesse nul, la lumière transmise par le milieu est éteinte par l'analyseur), on effectue des

mesures pour différentes valeurs du gradient de vitesse. Pour chaque valeur on cherche l'extinction à l'œil à l'aide d'une lunette de visée. Celle-ci est réalisée lorsque l'ensemble polariseur et analyseur est tourné d'un angle α égal à l'angle d'extinction χ .

En général l'angle d'extinction est repéré par rapport à une origine arbitraire. En effet pour connaître la vraie valeur de χ on doit d'abord déterminer l'une des lignes neutres du milieu. Pour cela on effectue des mesures de α pour les deux sens de rotation du cylindre intérieur pour différentes valeurs du gradient de vitesse.

Les courbes $\alpha(\dot{\gamma})$ obtenues pour chaque sens de rotation sont symétriques par rapport à la ligne du courant (cf. figure 2.5), « l'ordonnée à l'origine » de l'axe de symétrie repérant la position de la direction d'écoulement par rapport à l'origine arbitraire. Cette valeur permet de faire une translation sur l'une des courbes $\alpha(\dot{\gamma})$ et d'obtenir l'évolution réelle de $\chi(\dot{\gamma})$.

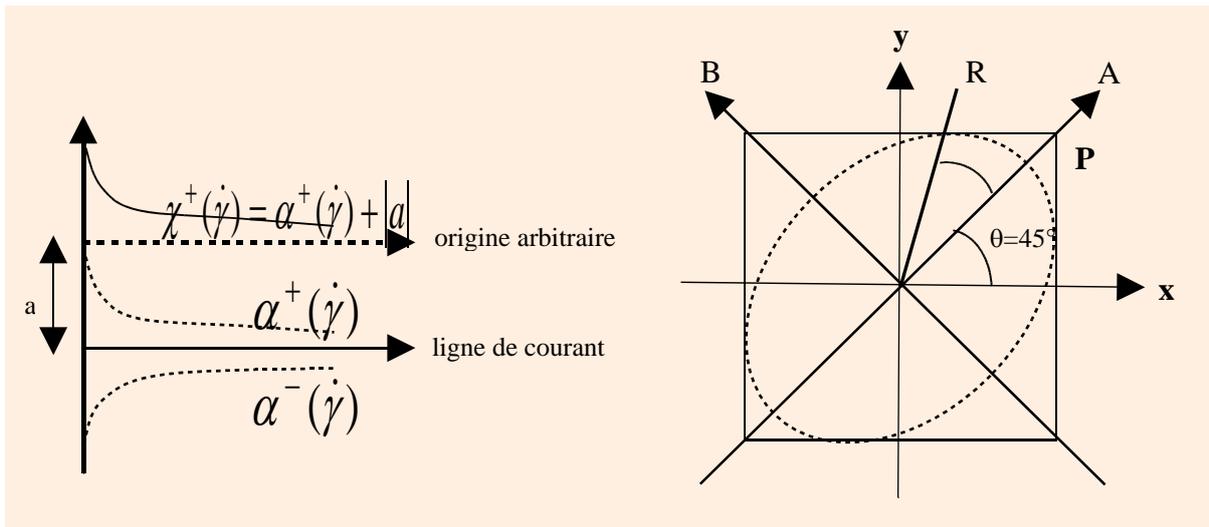


Figure 2.5: Détermination de la ligne de courant

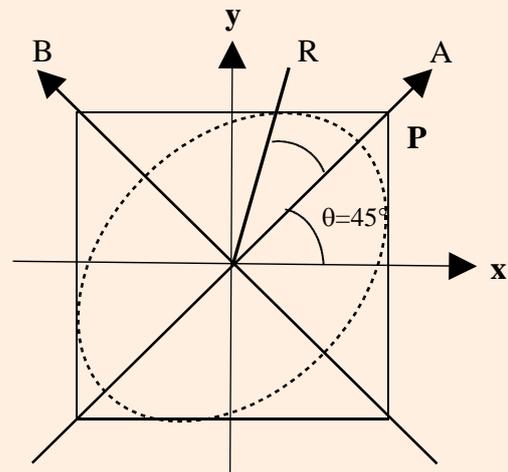


Figure 2.6: Méthode de Sénarmont

2.3.2 Détermination de l'intensité de la biréfringence

Après avoir déterminé l'évolution vraie de χ , on utilise la méthode de Sénarmont pour déterminer Δn . Dans cette méthode le polariseur est orienté à 45° de l'une des lignes neutres ; une lame quart d'onde dont l'axe principal est dirigé suivant OP est introduite entre la cellule et l'analyseur linéaire.

Au repos le polariseur et l'analyseur sont croisés, l'intensité de la lumière transmise par le montage est nulle. On met la solution en écoulement et on l'éclaire sous incidence normale par un faisceau laser de lumière monochromatique polarisée linéairement. Après traversée

de la solution la lumière est polarisée elliptiquement, le grand axe de l'ellipse étant confondu avec la direction de polarisation incidente OP (cf. figure 2.6).

L'ajout de la lame quart d'onde transforme la lumière elliptique en une lumière rectiligne de direction OR qui fait un angle ϕ avec la direction de polarisation OP.

δ : déphasage introduit par la solution.

L'intensité de la lumière après l'analyseur est calculée à l'aide du formalisme de Mueller. Il vient :

$$I = \frac{I'}{4}[1 - \cos(2\phi - \delta)] \quad (2.13)$$

ϕ : l'angle de rotation de l'analyseur seul.

Lorsque l'extinction est obtenue, on a $\phi = \frac{\delta}{2}$. On en déduit alors l'intensité de la biréfringence :

$$\Delta n = \frac{\lambda\phi}{\pi e} = \frac{\lambda\delta}{2\pi e} \quad (2.1)$$

λ : longueur d'onde de la vibration incidente

e : la distance parcourue par le faisceau lumineux à l'intérieur de l'échantillon.

2.3.3 Visualisation de l'entrefer

Le mode « lumière blanche » permet la visualisation globale du champ d'écoulement (cf. figure 2.7), l'entrefer de la cellule de Couette étant éclairé en lumière blanche. A l'aide d'une lentille on forme l'image du gap sur le capteur d'une caméra CCD couleur reliée à un ordinateur.

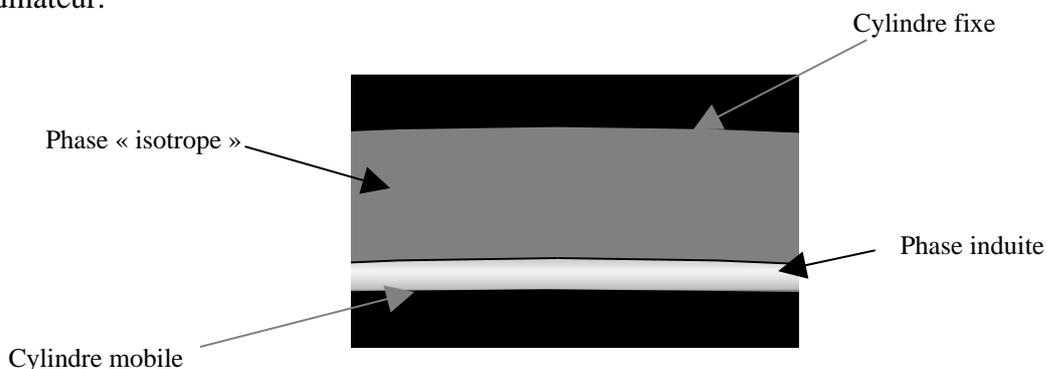


Figure 2.7: Visualisation de l'entrefer de la cellule de Couette

Cette technique de mesure est particulièrement appropriée pour l'étude des écoulements hétérogènes, car elle permet de suivre les changements microstructuraux qui se produisent dans la solution sous écoulement de cisaillement. Elle permet de suivre l'apparition de la phase induite, la formation de la structure en bandes ainsi que l'évolution de cette structure en fonction du gradient de vitesse.

3 Diffusion de Rayleigh

La diffusion est le processus par lequel une particule quelconque éclairée par une onde électromagnétique lui retire de l'énergie, qu'elle distribue dans l'espace. Pour qu'il y ait diffusion il faut que l'indice de réfraction de la particule soit différent de celui du milieu environnant, la particule joue donc le rôle d'une discontinuité optique pour l'onde incidente.

Le comportement en diffusion dépend fortement de la taille de la particule. Si sa taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde incidente, on a affaire à la diffusion de Rayleigh, du nom du physicien qui développa la première théorie de la diffusion par de très petites particules isotropes. Cette diffusion est proportionnelle au carré du volume de la particule et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde incidente ($\sim 1/\lambda^4$).

Cependant quand le diamètre de la particule est de l'ordre du dixième de la longueur d'onde les phénomènes observés en diffusion ne peuvent plus s'expliquer par la théorie de Rayleigh on a recours alors à la théorie de Mie. Et dans le cas des particules de grande taille par rapport à la longueur d'onde telles que les gouttes de pluie éclairées par la lumière visible, les lois de l'optique géométrique et de la diffraction permettent d'approcher de très près les résultats donnés par la théorie de Mie.

Il existe un autre type de diffusion dite diffusion de Raman dans laquelle la lumière diffusée présente des raies fines qui sont absentes du spectre de la lumière incidente, et dont l'apparition est liée aux niveaux énergétiques de vibration et de rotation de la molécule diffusante.

3.1 Mesure de la biréfringence par analyse de l'intensité diffusée

3.1.1 Développement théorique

Dans un milieu parfaitement homogène et transparent, une onde plane se propage dans la direction de son vecteur d'onde sans diffuser de la lumière. Cependant quand le milieu contient des particules ou des régions dont l'indice de réfraction est légèrement différent de celui du milieu, le milieu perd son homogénéité optique, la lumière se propageant suivant la direction du vecteur d'onde va être diffusée dans toutes les directions de l'espace suivant la théorie de Rayleigh.

Ce phénomène de diffusion est observé dans les solutions colloïdales qui deviennent anisotropes quand elles sont soumises à un champ d'écoulement capable de les orienter.

Les phénomènes de diffusion et de biréfringence sont le résultat de la polarisation du milieu sous l'action du champ incident E_i . La linéarité des équations de Maxwell permet de traiter les deux phénomènes séparément.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure de la biréfringence induite par analyse de l'intensité diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité. La mise au point de cette nouvelle méthode ainsi que les résultats obtenus ont fait objet d'une publication dans PRE (2005).

Nous avons montré que l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit de la manière suivante [4]:

$$\vec{E}_d = k_1^2 E_0 \frac{\exp(ik_1 r)}{4\pi r} [\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \vec{N}_1)] S \quad (2.15)$$

avec: $S = \int_V dx' \exp(-iq \cdot x')$

u est un vecteur unitaire dans la direction d'observation.

Lorsque N_1 est parallèle à u , E_d est nulle et ceci est à la base de la méthode de mesure.

3.1.2 Dispositif de mesure

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences de diffusion de Rayleigh est très voisin de celui décrit à la figure 2.2. La cellule de mesure (cf. figure 2.8) est une cellule de Couette dont le cylindre extérieur fixe est en verre transparent et le cylindre intérieur mobile en plastique noir afin d'éviter les réflexions parasites de lumière. La hauteur de la cellule est de 73 mm et la largeur de l'entrefer est de 1,5 mm.

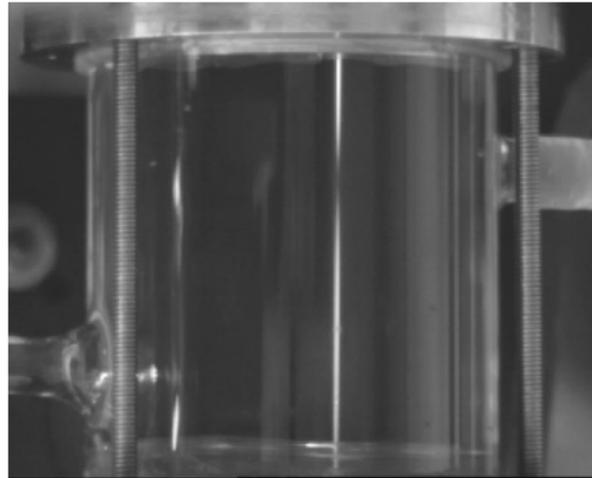


Figure 2.8 : *Cellule de mesure*

La température est maintenue constante comme précédemment à l'aide d'une circulation d'eau. Le faisceau laser traverse l'échantillon situé dans l'entrefer de la cellule parallèlement à l'axe des cylindres. Une caméra CDD enregistre la lumière diffusée une direction perpendiculaire à la vorticité.

3.2 Principe de mesure et résultats préliminaires :

3.2.1 Détermination de l'intensité de biréfringence

D'après la formule (2.15) quand N_1 est parallèle à u , l'intensité diffusée est nulle, donc pour un observateur regardant dans la direction de N_1 , il n'y a pas de lumière diffusée, un nœud de lumière apparaît, et cela dans le cas où la différence de phase est un multiple de π .

L'intensité de biréfringence est donnée par la relation suivante :

$$\Delta n = \frac{\phi(z)\lambda}{2\pi z} \quad (2.16)$$

λ : longueur d'onde de la lumière incidente

z : l'épaisseur de l'échantillon

$\phi(z)$: la différence de phase entre les deux polarisations propres du milieu

Un bon exemple de liquides anisotropes est les solutions micellaires qui présentent souvent une forte biréfringence sous écoulement [5]. Nous avons utilisé deux solutions biréfringentes de propriétés optiques connues afin de tester cette nouvelle méthode : une solution de CTAB/NaSal à 30/230 mmol et une solution de CTAB/NaNO₃ à 300/405 mmol.

Dans notre cas, la lumière incidente, avant l'entrée dans le milieu anisotrope peut être décomposée en deux vibrations linéaires qui oscillent en phase. Après la traversée d'une distance z , une différence de phase $\phi(z)$ apparaît entre les deux vibrations et la polarisation du champ incident E_i devient elliptique. Cependant pour $\phi = m\pi$ les deux vibrations sont linéaires et prennent une des deux directions suivantes :

$$n_i = u_1 \cos \alpha \pm u_2 \sin \alpha \quad (2.17)$$

u_1 et u_2 : vecteurs unitaires le long OX_1 et OX_2

α : angle que fait E_1 avec OX_1

Ce sont les directions des deux diagonales du rectangle contenant l'ellipse de polarisation et qui représentent les deux directions suivant lesquelles on observe les nœuds dans la lumière diffusée.

Sur la figure 2.9, on observe clairement des nœuds et des ventres correspondant à des différences de phases multiples de π . La direction des vibrations est donnée par l'équation (2.17). Le premier nœud est observé pour $\phi = \pi$ (voir partie gauche de la figure 2.9), le second correspond à $\phi = 2\pi$ (voir partie droite de la figure 2.9).

La différence de phase entre deux nœuds consécutifs apparaissant dans la direction d'observation est de 2π tandis que, entre deux nœuds observés dans la direction des deux diagonales du rectangle entourant l'ellipse, elle est de π .

En mesurant tout simplement la distance entre deux nœuds la biréfringence peut-être facilement déterminée à l'aide de l'équation (2.16).

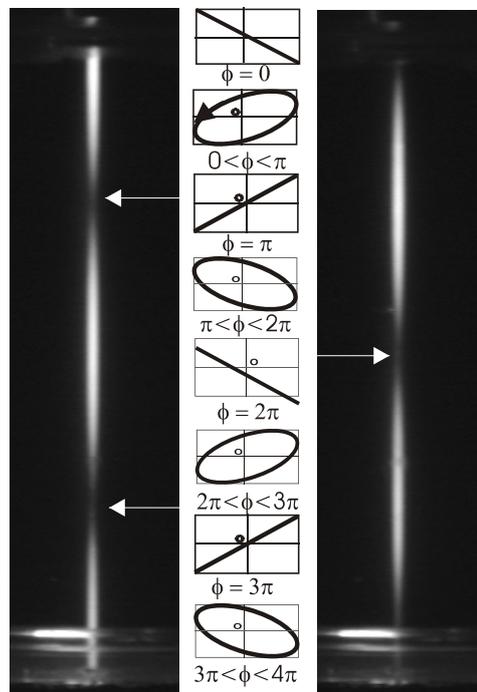


Figure 2.9 : Evolution de la polarisation d'une vibration incidente dans l'entrefer de la cellule de Couette et intensité diffusée dans deux directions dans le plan $(v, \nabla v)$. Des nœuds et des ventres correspondant à la différence de phase multiple de π sont clairement observés.

3.2.2 Comparaison avec la méthode de Sénarmont

La figure 2.10, montre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du taux de cisaillement dans la cellule de Couette. La lumière se propage du haut vers le bas. On remarque que la longueur d'un segment brillant qui sépare deux nœuds consécutifs devient de plus en plus courte en augmentant le taux de cisaillement ce qui prouve que la biréfringence croît avec le taux de cisaillement.

L'intensité de la biréfringence mesurée par la méthode de diffusion est comparée à celle mesurée par la méthode de Sénarmont [6] en fonction du gradient de vitesse sur la figure 2.11. Comme on peut le constater les mesures de l'intensité de biréfringence par la méthode de diffusion sont en bon accord avec les mesures réalisées par la méthode de Sénarmont.

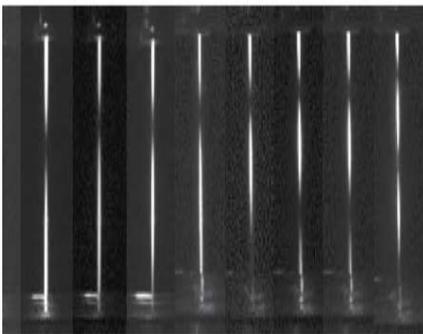


Figure 2.10 : Evolution des figures de diffusion en fonction de $\dot{\gamma}$

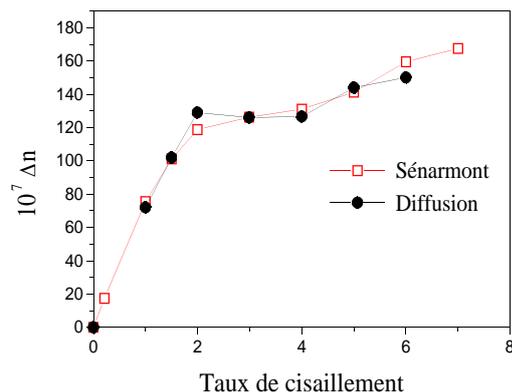


Figure 2.11 : Intensité de la biréfringence en fonction de $\dot{\gamma}$

Sur la figure 2.12, on montre les profils de diffusion obtenus avec la seconde solution (CTAB/NaNO₃) qui présente un écoulement en bandes de cisaillement. On cisaille à 20 s⁻¹ dans un entrefer de 1.5 mm, deux vues différentes du gap sont proposées.

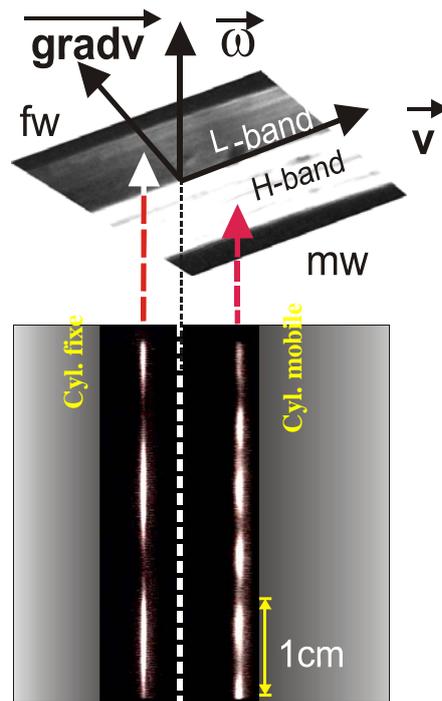


Figure 2.12 : Observation de l'entrefer la cellule de Couette : vue supérieure dans le plan $(V, \nabla V)$, vue inférieure dans le plan $(\omega, \nabla V)$.

Une vue dans le plan $(V, \nabla V)$: un large faisceau d'une lumière monochromatique polarisée linéairement éclaire tout le gap ; le liquide se sépare en deux bandes de propriétés optiques différentes comme prévues théoriquement [7] : une bande brillante localisée près de la paroi du cylindre mobile appelée « bande-h » et une bande moins brillante adjacente au cylindre extérieur fixe appelée « bande-l » [8].

Dans l'autre vue $(\omega, \nabla V)$, un laser est envoyé successivement à travers les deux bandes, afin de voir le profil de diffusion dans chacune des deux bandes.

Le faisceau laser se divise en plusieurs segments brillants séparés par des noeuds dans les deux couches. Cependant dans la bande-h du côté du cylindre mobile (voir côté droite de la figure 2.12), les segments sont plus courts et plus épais que ceux de la bande-l, ce qui montre que la biréfringence est nettement supérieure à celle de la bande-l.

Cette nouvelle technique permet de mesurer facilement la différence de phase qui s'établit dans une solution anisotrope sous écoulement sans avoir déterminé au préalable la ligne neutre comme cela est nécessaire dans la méthode de Sénarmont. En plus cette méthode permet de mesurer aisément et sans ambiguïté la biréfringence de la phase induite dans les écoulements en bandes de cisaillement. En effet le déphasage induit par le milieu en écoulement dépasse souvent π et la méthode de Sénarmont est incapable de distinguer les différents ordres de déphasage.

4 Mesures de vitesse en régime stationnaire

La technique de vélocimétrie ultrasonore repose sur l'étude des corrélations entre deux speckles d'ondes ultrasonores rétrodiffusés par le milieu en écoulement. Lorsqu'un matériau diffuse des ultrasons (au besoin, on l'ensemence par des particules de polystyrène de 5 microns de diamètre), le signal rétrodiffusé forme un speckle ultrasonore qui traduit la répartition des diffuseurs le long du faisceau ultrasonore. Par interprétation des corrélations entre les speckles obtenus par plusieurs tirs consécutifs, on remonte au profil de vitesse en 0.02 à 2 s avec une résolution spatiale de 40 microns environ. La résolution temporelle de la technique permet de réaliser des animations du champ de vitesse sur des durées de plusieurs heures. Cette technique est cruciale dans l'exploration de la dynamique des écoulements des fluides complexes dans les expériences de rhéologie car elle informe sur la dynamique du glissement et sur le mouvement des interfaces entre les bandes de cisaillement...

4.1 Présentation du dispositif de mesure

Les expériences de mesure de vitesse locale ont été faites au centre de recherche Paul Pascal à Bordeaux, sur un rhéo-velocimètre ultrasonore [9, 10, 11] (cf. figure 2.13).

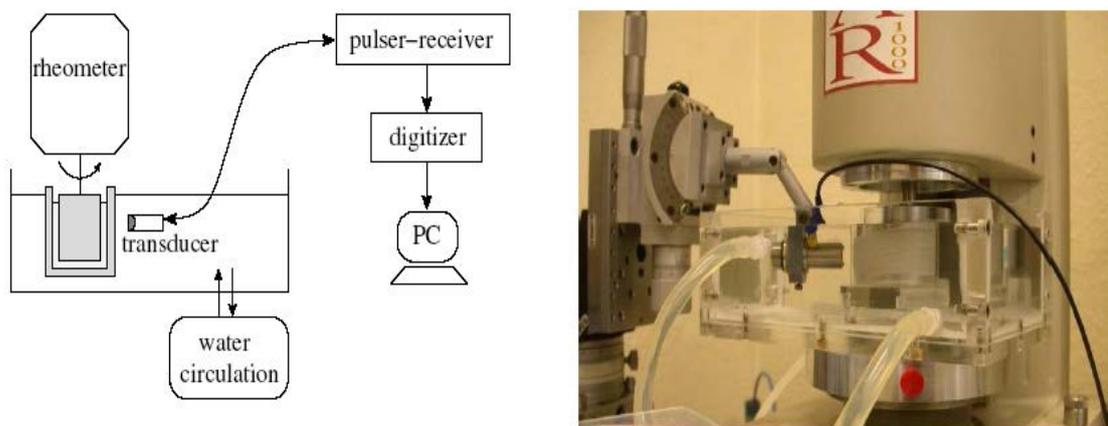


Figure 2.13 : Dispositif expérimental de vélocimétrie ultrasonore

Ce dispositif se compose de deux entités principales : un rhéomètre commercial (TA Instruments AR1000N) permettant d'effectuer des mesures dans une cellule de Couette et un système de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence.

La cellule de Couette est en plexiglas de hauteur $h=30$ mm avec un rayon intérieur $R_i=24$ mm et un rayon extérieur fixe $R_e=25.07$ mm. Un transducteur (capteur) de distance focale 11.6 mm envoie des impulsions ultrasonores de fréquence 36 MHz et de largeur 1 ns avec une fréquence réglable entre 0 et 20 kHz.

L'ensemble cellule plus capteur est plongé dans un bain dont la température est contrôlée avec une précision de ± 0.1 °C.

4.2 Principe de mesure

Les impulsions ultrasonores arrivent sur le stator avec un angle $\theta_0 = 20^\circ$ comme on le voit sur la figure 2.14. Une petite fenêtre d'épaisseur 0.5 mm a été usinée dans le stator pour réduire l'atténuation des impulsions due à la traversée du plexiglas. Après avoir traversé le plexiglas, les impulsions pénètrent dans le fluide. Une fois dans le fluide, les impulsions sont rétrodiffusées par les particules de polystyrène en suspension quiensemencent l'échantillon étudié.

Le signal rétrodiffusé reçu par le capteur est ensuite échantillonné avec une fréquence de 500 MHz par une carte d'acquisition à haute fréquence (Acquiris DP235) et transféré ensuite sur l'ordinateur. L'aller retour du pulse est de l'ordre de 15 μ s.

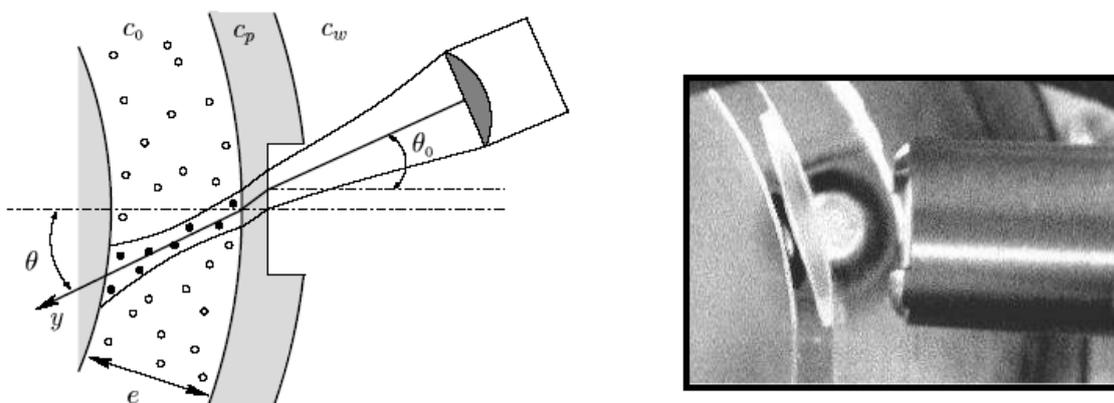


Figure 2.14 : dispositif expérimental du capteur et cellule de Couette. L'impulsion traverse respectivement l'eau, le plexiglas et l'échantillon avec les vitesses

c_0 , c_p et c_w , y est l'axe de propagation ultrasonore.

Le temps t de retour de l'impulsion ultrasonore peut être converti en position y dans le gap. La corrélation entre deux signaux rétrodiffusés successifs enregistrés et séparés de ΔT (Fig. 2.14) permet d'obtenir le temps $\delta\tau(t)$ lié au déplacement $\delta y(y)$ du centre diffusant par la

relation : $\delta y = \frac{c_0 \delta\tau}{2}$ dans l'hypothèse de la diffusion simple.

On retrouve ensuite la vitesse par la relation $v_y(r) = \frac{\delta y}{\Delta T}$ projetée selon y . La durée d'acquisition d'un profil de vitesse est ainsi de 0,2 à 2 s.

La résolution est obtenue grâce à la précision du transducteur (Panametrics PI 50-2) dont la fenêtre active de diamètre 6,3 mm présente une résolution spatiale dans les directions axiale et latérale de 30 et 65 μm respectivement.

5 Présentation des échantillons

5.1 Le tensioactif

Dans ce travail, nous avons utilisé un seul surfactant : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), commercialisé par ACROS et pur à plus de 99%. Sa masse molaire est de 364.45 g/mole. Sa formule chimique développée est la suivante :

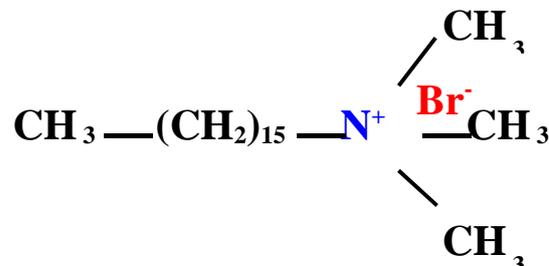


Figure 2.15 : Représentation de la molécule de CTAB

Ce tensioactif possède une chaîne aliphatique linéaire constituée de 16 atomes de carbone et une tête polaire cationique. Il a été choisi car même aux faibles concentrations dans l'eau, ce tensioactif s'autoassocie en micelles allongées localement cylindriques.

Le tableau ci-dessous montre quelques grandeurs physico-chimiques du CTAB en solution dans l'eau à 25 °C. Ces grandeurs sont la première et la seconde concentrations micellaires critiques notées CMC_I et CMC_{II} et la concentration de recouvrement ϕ^{**} .

	CMC_I	CMC_{II}	ϕ^{**}
C(M/l)	9.10^{-4}	0.3	0.6
ϕ (%)	0.03	11	22

Tableau 2.1 : Concentrations micellaires critiques notées CMC_I et CMC_{II} et la concentration de recouvrement ϕ^{**} du système binaire CTAB/H₂O à 25°C.

CMC_I : Concentration au-dessus de laquelle les tensioactifs s'associent en micelles sphériques.

CMC_{II} : Concentration au-dessus de laquelle les micelles sphériques précédemment formées deviennent localement cylindriques. A l'évidence $CMC_I < CMC_{II}$.

ϕ^{**} : Concentration de recouvrement au-dessus de laquelle les micelles allongées localement cylindriques précédemment obtenues sont considérées comme enchevêtrées.

5.2 Les sels

Un sel simple le nitrate de sodium ($NaNO_3$) de masse molaire $M=84.99$ g/mol. En solution les anions libérés par ionisation du sel se répartissent au voisinage des têtes chargées du tensioactif.

Un sel organique le salicylate de sodium ($NaSal$) commercialisé par Aldrich-Chimie, de masse molaire $M=160.11$ g/mol est représenté sur la figure 2.16 :

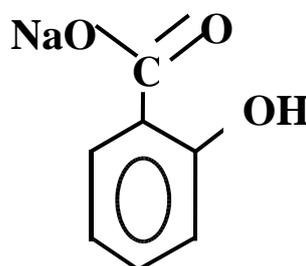


Figure 2.16 : Représentation de la molécule de Salicylate de Sodium ($NaSal$)

L'ion salicylate s'engage fortement au sein de la surface de la micelle [12, 13] et les groupes COO^- se dirigent vers l'extérieur de la micelle, tandis que les cycles aromatiques pénètrent dans le corps de celle-ci, stabilisant ainsi l'interface [14].

5.3 Préparation des solutions :

Les échantillons sont préparés avec de l'eau distillée, ils sont placés ensuite dans une étuve à environ 40 °C pendant une semaine jusqu'à la dissolution complète du surfactant.

Les solutions utilisées pour l'ensemble de ce travail sont homogènes et transparentes. Les concentrations sont exprimées le plus souvent en millimole par litre (mmol/l). Au cours de nos expériences, nous avons toujours vérifié que les solutions « fraîches » étaient complètement homogènes et transparentes.

Tous les résultats présentés par la suite correspondent à des expériences à la fin desquelles la solution est aussi claire qu'au début de la mesure (le produit n'avait ni moussé ni subi d'éjection de la cellule).

6 Bibliographie

- [1] Larson R. G, *Oxford University Press*, (1999).
- [2] Decruppe J. P., Hocquart R., Wydro T., Cressely R., *J. Phys. France*, **50** (1989) 3371.
- [3] Lerouge S., Decruppe J. P., Berret J. F., *Langmuir*, **16** (2000) 6464-6474.
- [4] Decruppe J. P., Lerouge S., and Azzouzi H., *Physical Review E* **71**, (2005) 011503.
- [5] Rehage H., and Hoffmann H., *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4712-4719.
- [6] H.de Senarmont, *Ann. Chim. Phys.* 73 337 (1840)
- [7] Spenley N. A., Cates M. E, and Mac Leish T. C.B., *Phys. Rev.Lett.* **71**, (1993) 939.
- [8] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappeleare E., *Colloid Polym.Sci* **273** (1995) 346.
- [9] Manneville S., Bécu L., and Colin A.. *Eur. Phys. J. AP*, **28** (2004)361.
- [10] Salmon J. B., Manneville S., Colin A., and Molino F., *Phys. Rev. Lett.*, **60**, (2003).
- [11] Salmon J. B., S.Manneville, Colin A., and Pouligny B., *Eur. Phys. J. AP*, **22** (2003).
- [12] Undrewood A. L., Anacker E. W., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2390.
- [13] Bachofer S. J., Simonis U., Nowicki T. A., *J. Phys. Chem.***95** (1991) 480.
- [14] Klaus J., Hoffmann H., Reizlein K., Ulbricht W., Ber Bunsenges., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 37.

Chapitre 3

RHÉOÉPAISSISSEMENT APPARENT ET OSCILLATIONS DE LA CONTRAINTE : ETUDE RHÉOLOGIQUE

L'organisation de ce chapitre est la suivante :

La première partie est consacrée à l'étude de l'influence de l'ajout d'un sel organique sur la viscosité à gradient nul, on décrira les différents comportements que présentent nos solutions dans la gamme des concentrations étudiées.

Dans la deuxième partie on déterminera les paramètres viscoélastiques d'une solution de CTAB (50)/NaSal (100 mM), et on présentera ensuite les courbes d'écoulement établies par les deux modes contrainte et gradient imposés.

Dans la dernière partie nous présentons plus particulièrement les résultats des mesures en mode transitoire. Nous nous sommes intéressés au phénomène des oscillations que présente la contrainte tangentielle et la première différence des contraintes normales en fonction du temps.

1 Propriétés rhéologiques des solutions micellaires

Dans le domaine des concentrations semi diluées, les micelles vermiculaires s'enchevêtrent pour former des réseaux viscoélastiques [1, 2, 3, 4] et ce changement de structure a une forte influence sur les propriétés rhéologiques de ces fluides. De nombreuses études expérimentales des propriétés rhéologiques de ces fluides complexes ont déjà été réalisées mais Rehage et ses collaborateurs ont été parmi les premiers [5, 6] à rendre compte des variations de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel ; ils ont étudié l'influence de sels de nature chimique différente sur les variations de la viscosité à gradient nul. Leurs études ont montré que la viscosité dépend fortement de la nature et de la concentration du sel ajouté au surfactant.

1.1 *Influence de la concentration en sel sur la viscosité à gradient nul η_0*

La courbe d'évolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel pour une température de 23 °C est présentée sur la figure 3.1, la concentration du surfactant CTAB est fixée à 50 mmol tandis que celle du sel, NaSal, varie entre 10 et 800 mmol. Les valeurs de la viscosité à gradient nul ont été obtenues par simple extrapolation des parties newtoniennes des courbes d'écoulement pour chaque concentration en sel.

La courbe présente deux maxima entourant un minimum. Pour une faible teneur en sel ($C_S \leq 10$ mmol), la viscosité est faible et proche de celle du solvant qui est l'eau. En augmentant la concentration en sel, la viscosité η_0 croit très rapidement jusqu'au premier maximum atteint pour une concentration $30 < C_S < 40$ mmol.

Au voisinage du premier maximum les valeurs de viscosité sont extraordinairement élevées pour une concentration en surfactant somme toute relativement peu élevée : $C_D \approx 2\%$ wt.

Le minimum intermédiaire est atteint pour $C_s=70$ mmol puis en accroissant encore C_s , η_0 croît à nouveau, passe par le second maximum puis diminue pour atteindre des valeurs proches de la viscosité de l'eau.

Ce comportement particulier de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel est semblable à celui observé par Rehage et ces collaborateurs sur le système CPyCl (0.1 M)/NaSal [5, 6, 7], ainsi que sur de nombreux autres systèmes tels que CTAB (0.1 M) en présence du NaSal étudié par Hartmann [8].

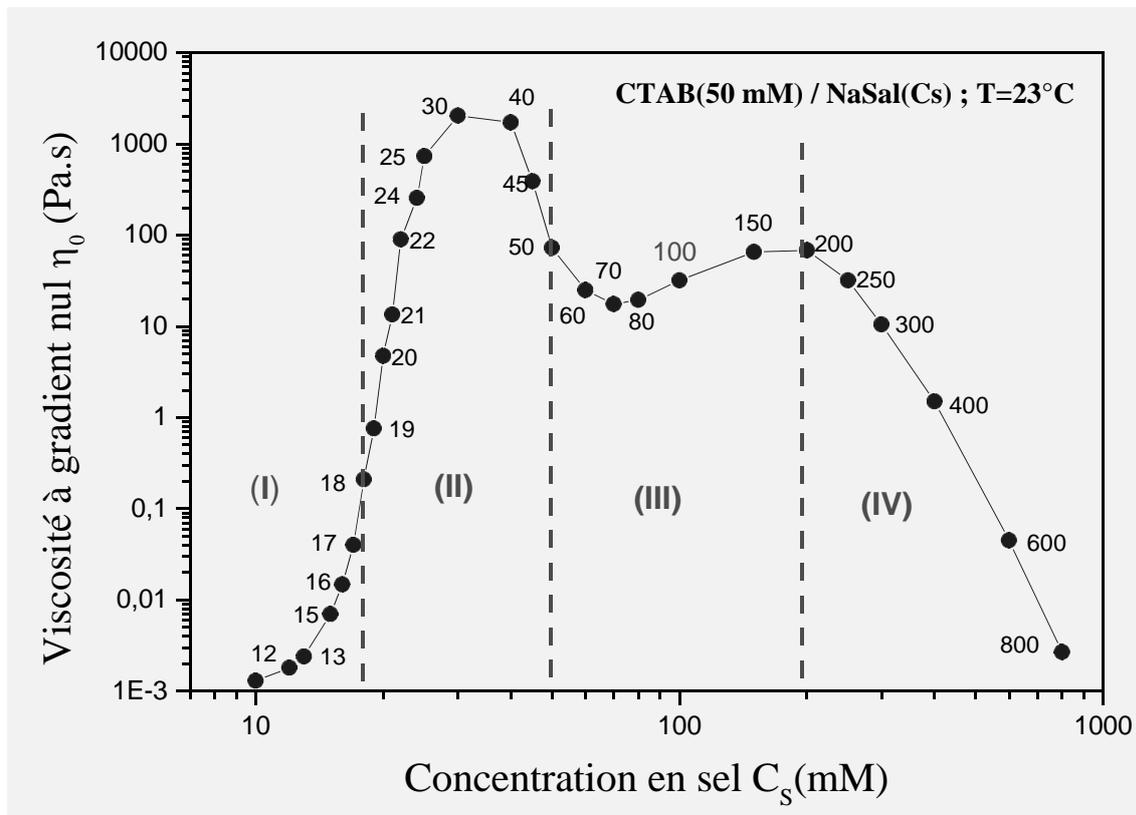


Figure 3.1 : Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel, la concentration en surfactant est fixée à 50 mmol et la température est de 23°C.

La partie croissante de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel peut être expliquée par l'augmentation de la longueur moyenne $\langle L \rangle$ des micelles due à l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires chargées des molécules du surfactant. Quand les micelles sont suffisamment longues, elles peuvent s'enchevêtrer fortement donnant une sorte de réseau temporaire induisant une grande viscosité de la solution.

Aux fortes concentrations en sel ($C_s > 200$ mM), la décroissance de η_0 n'est pas encore expliquée de façon totalement satisfaisante et sans ambiguïté. Certains auteurs admettent que cette décroissance est expliquée par la formation de connexions provenant de la fusion locale de micelles [10]. D'autres hypothèses proposent une simple réduction de la longueur des micelles [11, 12].

La courbe représentée sur la figure 3.1 peut être décomposée en quatre domaines correspondant à des solutions ayant des propriétés rhéophysiques très différentes.

1.2 Comportement rhéologique des solutions en fonction de C_s

1.2.1 Région (I) : Rhéoépaississement

Sur la figure 3.2, on présente les variations de la viscosité apparente (a) et de la contrainte tangentielle (b) en fonction du taux de cisaillement pour des solutions appartenant à la région (I). La température est maintenue à 23 ± 0.1 °C. La concentration en sel est comprise entre 10 et 18 mmol. Les courbes de cette région ont été établies dans la géométrie de Couette à double entrefer du CARRI-MED.

Les solutions de cette région présentent un comportement identique à celui présenté sur la figure 1.4 (I) du premier chapitre : aux faibles taux de cisaillement la viscosité est constante et la contrainte croît linéairement avec $\dot{\gamma}$, c'est le régime newtonien. A partir d'un taux de cisaillement critique, la viscosité apparente des solutions augmente de manière progressive, atteint une valeur maximale et puis diminue : c'est le phénomène de rhéoépaississement expliqué par la formation des structures induites par le cisaillement (SIS) [5].

En augmentant la concentration en sel, le phénomène de rhéoépaississement est déplacé vers des gradients de vitesse plus faibles : il apparaît pour un taux de 636 s^{-1} pour $C_s=10 \text{ mmol}$, de 11 s^{-1} pour $C_s=17 \text{ mmol}$, concentration limite au-delà de laquelle le rhéoépaississement disparaît au moins dans le domaine de cisaillement accessible par nos appareils de mesure.

On note aussi que les parties rhéofluidifiantes des différentes courbes sont relativement proches les unes des autres, pratiquement superposables. Ceci laisse supposer que les SIS sont sans doute structurellement proches.

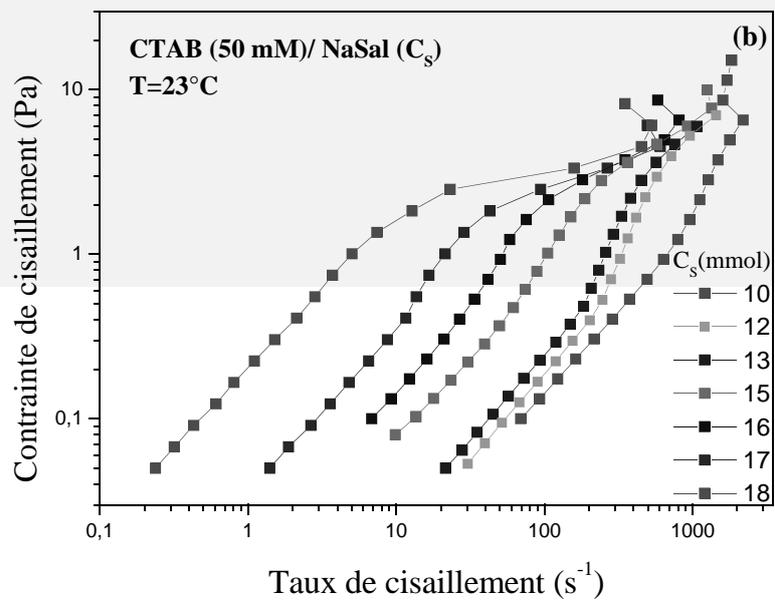
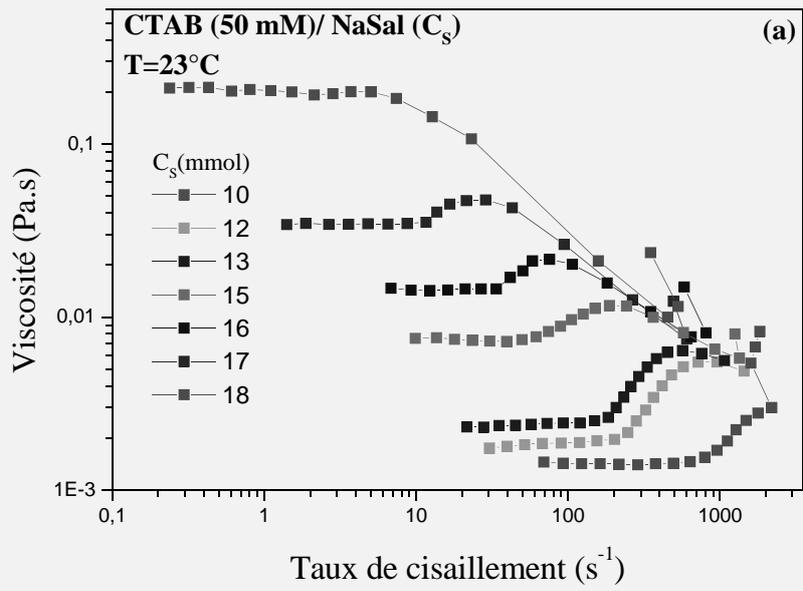
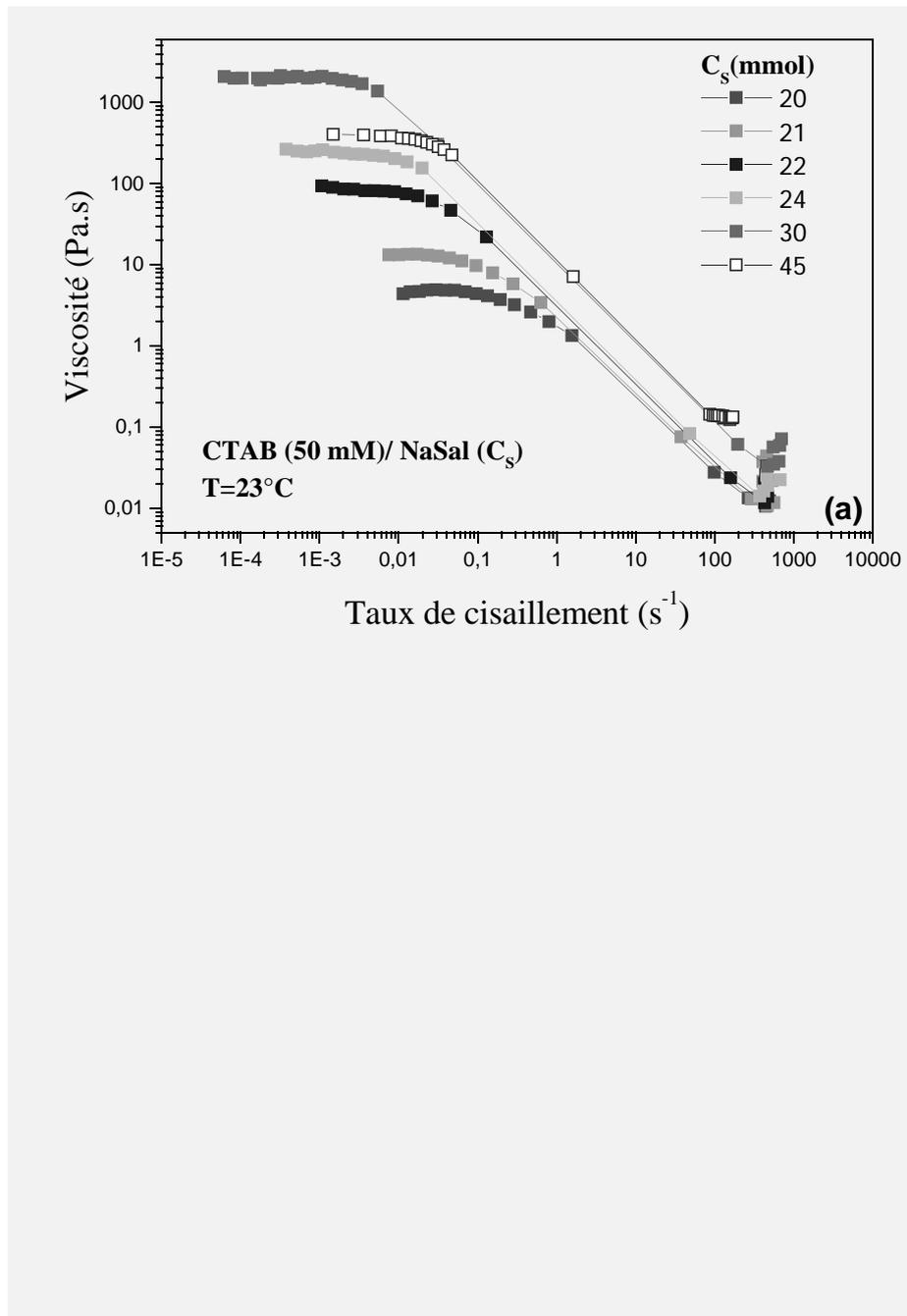


Figure 3.2 : viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 10 et 18 mmol.

1.2.2 Région (II) : Rhéofluidification (1 plateau de contrainte)

Sur les figures 3.3 a, b nous avons représenté l'évolution de la viscosité apparente η et de la contrainte tangentielle σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les solutions du domaine (II). Les résultats ont été obtenus à l'aide d'une géométrie cône-plan ($d=4$ cm ; $\hat{A}=4^\circ$) du CARRI-MED.



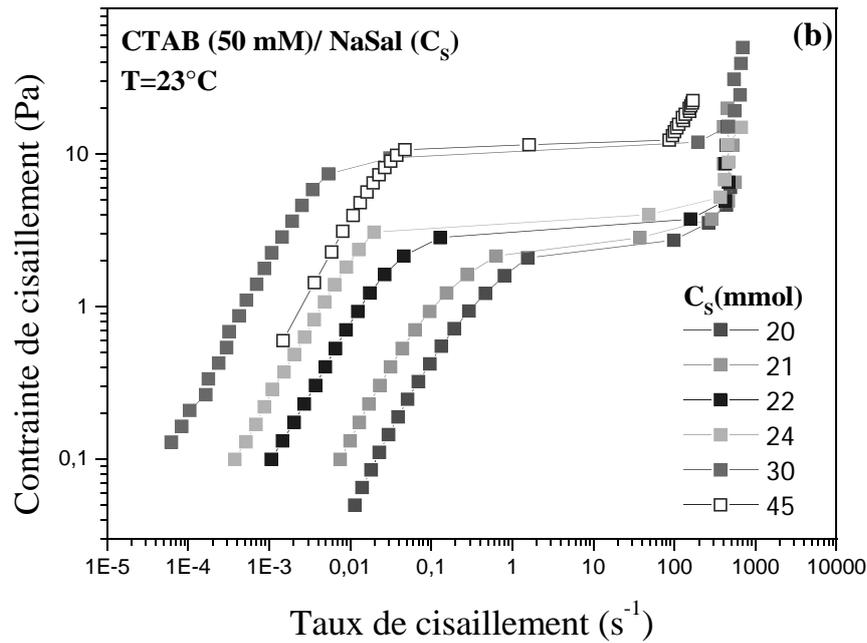


Figure 3.3 : viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 20 et 45 mmol.

Dans ce second domaine ($19 \leq C_s \leq 50$ mmol), la viscosité est constante aux faibles taux de cisaillement, le fluide à un comportement quasi newtonien. A partir d'un taux de cisaillement critique, η diminue rapidement, c'est la partie rhéofluidifiante de l'écoulement; un changement important de pente se produit dans la courbe de $\sigma = f(\dot{\gamma})$: la contrainte reste constante sur au moins deux décades de gradients de vitesse. Il s'agit du plateau caractéristique des écoulements hétérogènes [4, 9, 14, 16]. Nous reviendrons sur ce point en détail dans le chapitre 4.

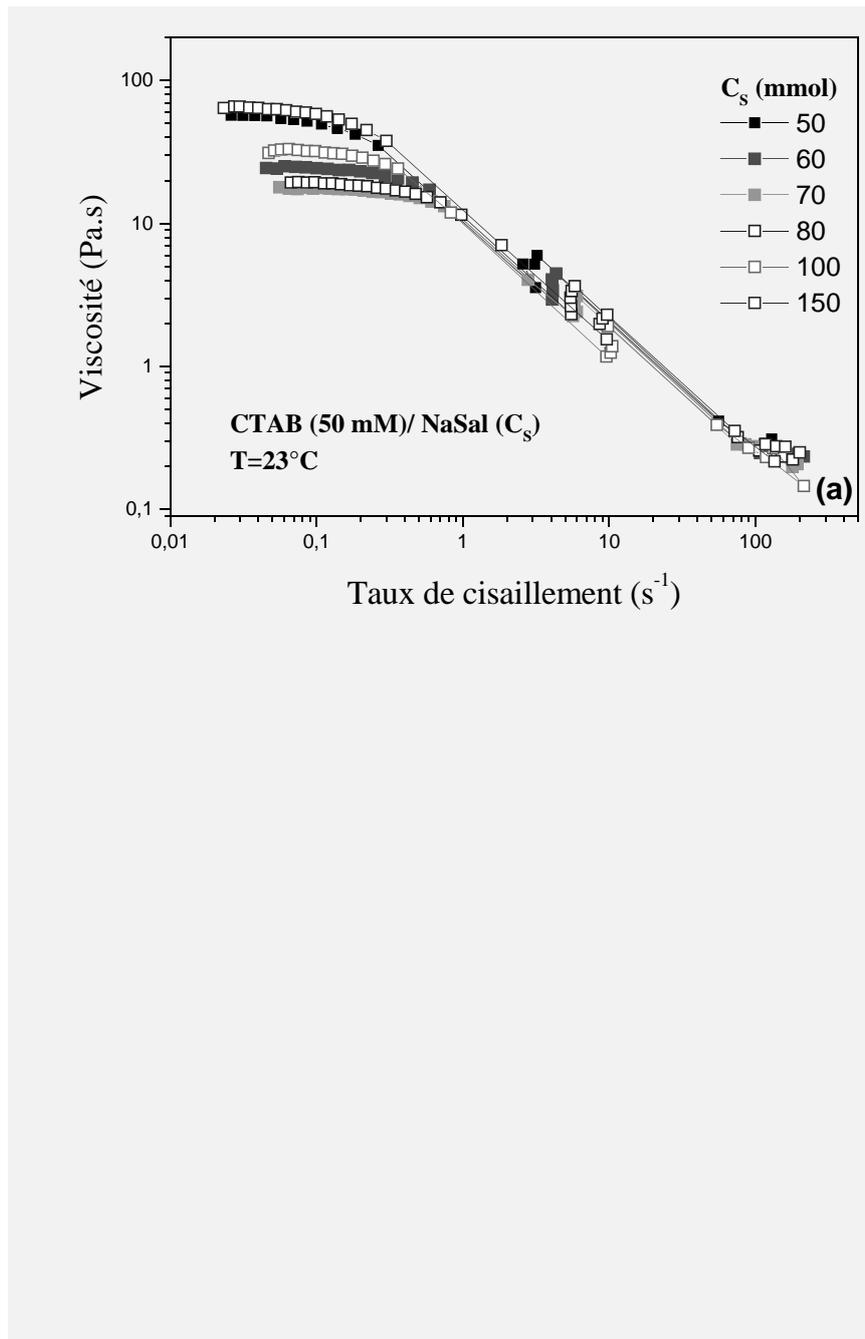
La rhéofluidification est le phénomène le plus courant dans les systèmes polymériques et micellaires; en général elle est la conséquence de l'orientation préférentielle des micelles suivant les lignes de courant ou de l'étirement des micelles enchevêtrées qui s'orientent dans la direction d'écoulement.

1.2.3 Région (III): Rhéofluidification et Rhéoépaississement (2 plateaux de σ)

Pour les solutions dont les concentrations en sel sont comprises entre 50 et 200 mmol (région III), on observe un rhéoépaississement semblable à celui de la figure 1.4d. du Chapitre 1.

La courbe d'écoulement présente un plateau caractéristique des écoulements hétérogènes comme précédemment. A l'extrémité droite du plateau et contrairement aux solutions du domaine (II) dont la viscosité diminue avec le taux de cisaillement, la solution présente un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement.

De la même manière, la courbe représentative des variations de la contrainte peut être divisée en plusieurs parties ; aux faibles taux de cisaillement σ croît de manière sensiblement linéaire avec $\dot{\gamma}$; le plateau de contrainte, signature d'un écoulement hétérogène apparaît ensuite entre deux taux critiques. A l'extrémité droite du plateau et dans un étroit domaine de $\dot{\gamma}$, σ croît rapidement avant l'apparition d'un second pseudo-plateau (en mode contrainte imposée) qui reste inexpliqué et dont la signification physique n'est pas éclaircie à l'heure actuelle. Ce phénomène sera étudié plus en détail dans le prochain paragraphe.



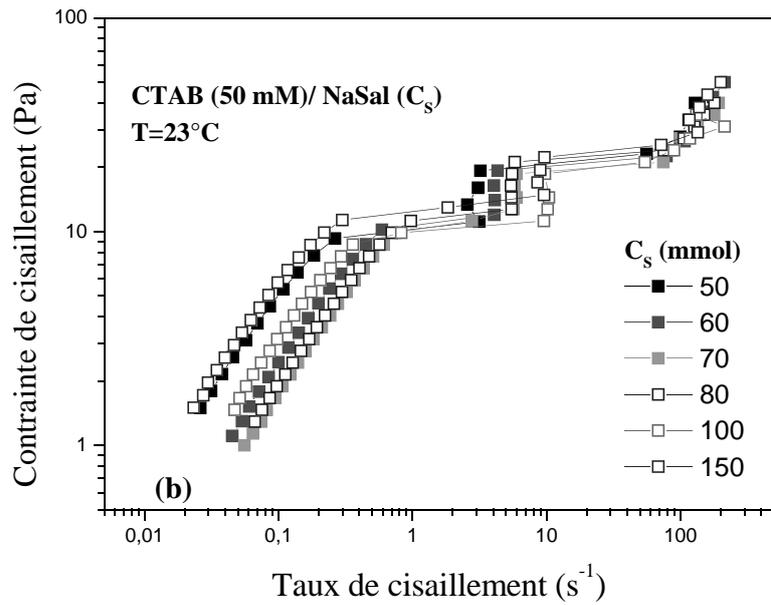


Figure 3.4 : viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 50 et 150 mmol.

1.2.4 Région (IV) : Rhéofluidification (aucun plateau de σ)

Pour des concentrations en sel plus élevées ($200 \leq C_s \leq 800$ mmol), les variations de la viscosité ou de la contrainte avec le taux de cisaillement suivent un profil plus classique : un

plateau sensiblement newtonien précède un domaine rhéofluidifiant. On peut remarquer une inversion de la concavité pour $C_S = 300$ et 400 mmol. Enfin pour $C_S = 800$ mmol, la solution est newtonienne dans tout le domaine de cisaillement étudié.

Peu d'études rhéophysiques concernant les solutions appartenant à ce domaine ont été réalisées à ce jour, y compris sur d'autres systèmes surfactant-sel présentant la même courbe $\eta_0(C_S)$.

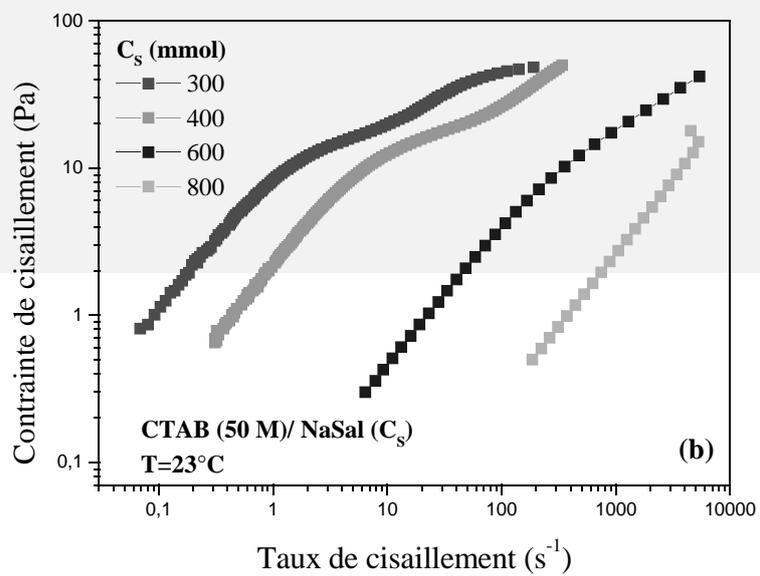
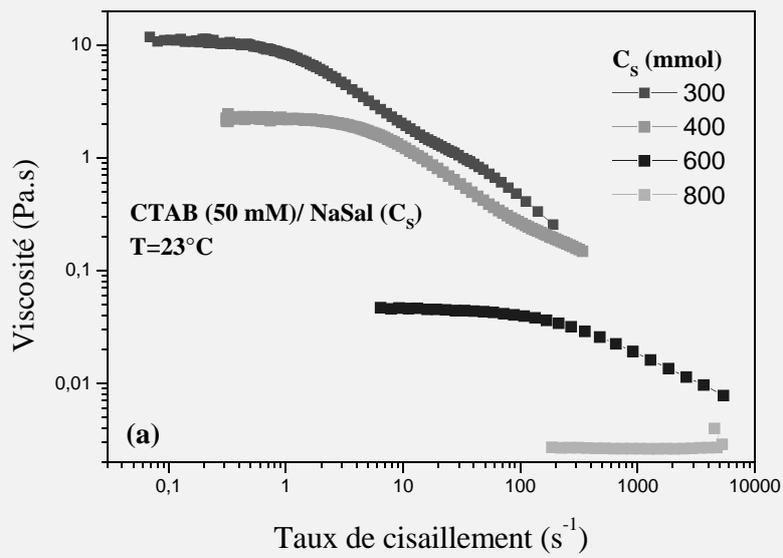


Figure 3.5 : viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 300 et 800 mmol

2 Etude du système CTAB/ NaSal (50/100 mmol)

La solution étudiée ici est le CTAB/ NaSal (50/ 100 mmol); la viscosité à gradient nul de cet échantillon appartient à la branche croissante de $\eta_0 = f(C_S)$ qui suit le minimum.

Le choix de cette solution s'est déterminé pour les raisons suivantes :

- D'abord parce qu'elle revêt un caractère maxwellien presque parfait à un seul temps de relaxation et qui cadre bien avec les prédictions théoriques de Spenley [15, 16].
- Ensuite, comme mentionné précédemment (§1.2.3), la solution présente un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement. Ce comportement est semblable à celui des solutions étudiées par Rehage et al. [17] et Fisher et Wheeler [18], ce qui permet une comparaison directe avec la littérature.
- Cette solution présente des oscillations de la contrainte tangentielle et de la première différence des contraintes normales. Ce comportement est observé pour la première fois sur des solutions à base de CTAB. Par ailleurs, les rares travaux expérimentaux menés jusque-là concernent un seul système, à savoir le CPyCL/NaSal.
- Il nous est apparu intéressant aussi de comparer les résultats rhéologiques avec ceux d'expériences de biréfringence d'écoulement, de diffusion de la lumière (§ chapitre 4), de mesures de vitesse (§ chapitre 5) et de tenter de corréler toutes ces informations.

2.1 Viscoélasticité linéaire

2.1.1 Détermination des paramètres viscoélastiques

Nous présentons les propriétés rhéologiques du système CTAB/NaSal (50/100 mmol) dans le régime linéaire. La solution est soumise à une déformation sinusoïdale et les mesures

effectuées permettent de déterminer le module de conservation G' qui décrit les propriétés élastiques de l'échantillon et le module de perte G'' proportionnel à la résistance visqueuse. Les mesures ont été réalisées à l'aide du rhéomètre RFS-3 travaillant à gradient imposé en utilisant une géométrie cône-plan. L'échantillon utilisé est frais et mis délicatement sur le plan du rhéomètre afin d'éviter tout précipité de la solution.

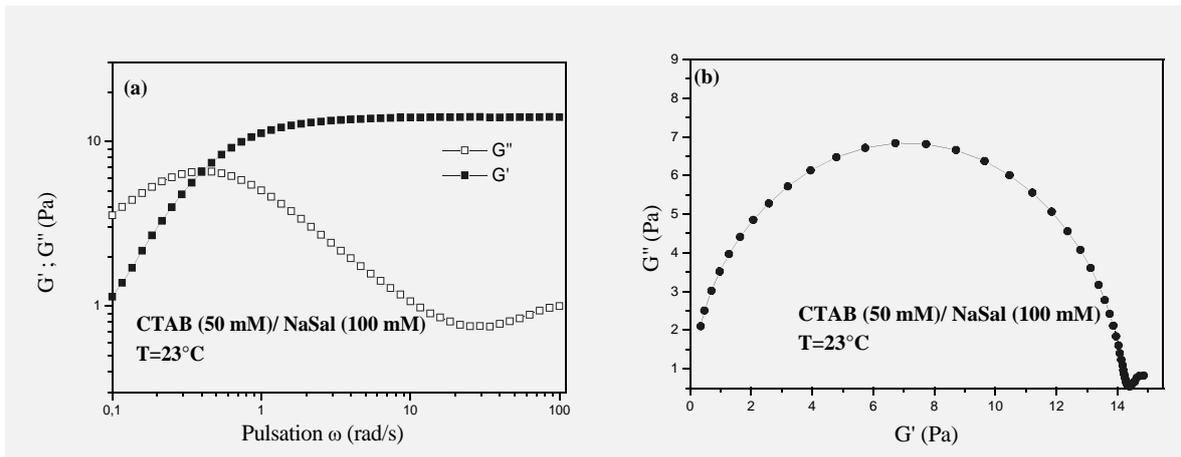


Figure 3.6: (a) Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω . (b) Tracé de Cole-Cole pour une solution de CTAB/NaSal (50/100 mmol).

La figure 3.6 (a) représente les variations des modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω à 23 °C. A basses fréquences (c'est-à-dire aux temps longs), le caractère visqueux prédomine sur le caractère élastique ($G'' > G'$) tandis qu'à plus hautes fréquences (temps courts), le module G' devient supérieur à G'' et sature à une valeur plateau G_0 , et c'est alors le comportement élastique qui domine.

Cette solution particulière se comporte comme un élément de Maxwell puisque le tracé en Cole-Cole : $G'' = f(G')$ donne un demi cercle parfait, et peut être décrite par deux paramètres, le temps de relaxation τ_R et le module plateau G_0 selon les relations suivantes :

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (3.1)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (3.2)$$

L'ajustement des courbes expérimentales avec les équations (3.1) et (3.2) permet de déterminer les paramètres viscoélastiques G_0 , τ_R et $\eta_0 = G_0 \tau_R$. Dans notre cas nous avons trouvé : $G_0=14$ Pa ; $\tau_R=2.5$ s et $\eta_0 = G_0 \tau_R=35$ Pa.s.

2.1.2 *Influence de la température*

Nous avons étudié l'influence de la température sur les paramètres viscoélastiques de notre solution. La figure 3.7 présente l'évolution des modules de stockage G' et de perte G'' pour

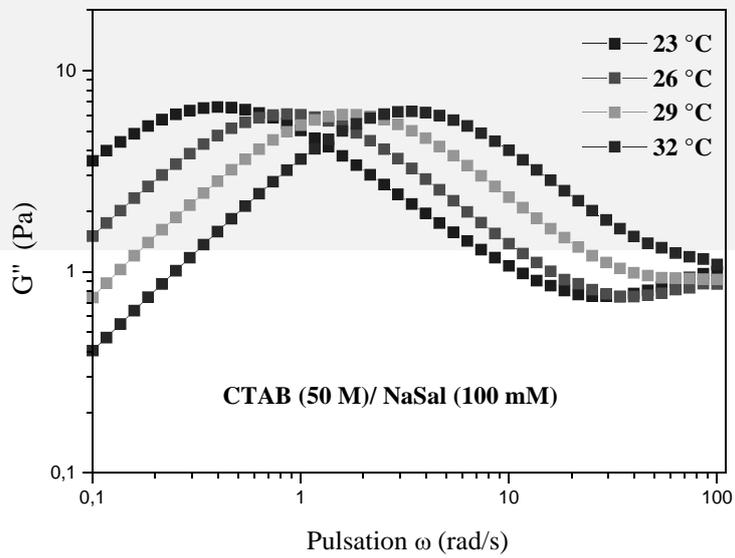
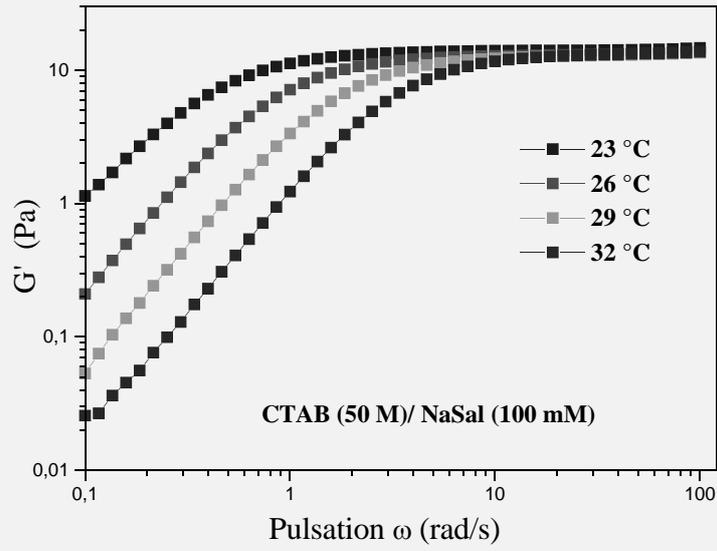


Figure 3.7: Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω pour quatre valeurs de température 23, 26, 29 et 32 °C.
quatre valeurs de température 23, 26, 29 et 32 °C.

Les spectres obtenus dénotent tous un comportement quasi-maxwellien; on constate aussi qu'aux basses fréquences G' augmente avec la température tandis qu'aux hautes fréquences le module plateau ne dépend pratiquement plus de T , comme prévu dans la littérature [19]. En effet selon la théorie de l'élasticité, G_0 dépend de la densité de chaînes élastiquement actives ν ($G_0 \sim \nu k_B T$), donc une augmentation de la température est compensée par une décroissance de ν , ce qui maintient G_0 constante.

Pour G'' on constate que le maximum n'est pas affecté par l'augmentation de la température mais il est déplacé vers les hautes fréquences lorsque T croît.

Sur la figure 3.8, nous présentons l'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température dans un système semi-logarithmique. La variation est linéaire, ce qui montre que le temps de relaxation τ_R suit une loi du type Arrhenius ($\sim \exp(E_a/k_B T)$). La pente de la droite qui relie les points expérimentaux nous renseigne sur l'énergie d'activation E_a associée aux processus dynamiques de coupures-recombinaisons et de reptation.

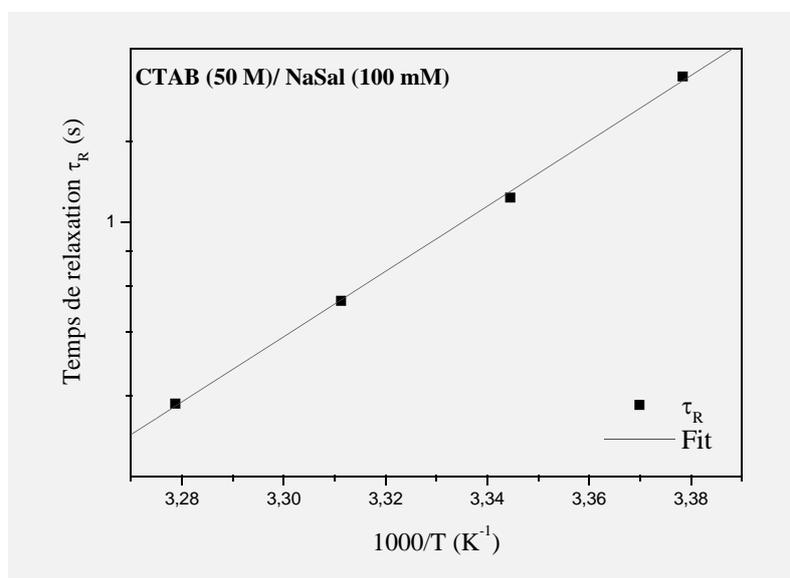


Figure 3.8 : Evolution du temps de relaxation τ_R en fonction de l'inverse de la température.
Mise en évidence d'une loi de comportement du type Arrhenius.

La viscosité à gradient nul diminue avec la température vu que $\eta_0 = G_0 \tau_R$, dont l'explication est donnée par une réduction de la taille des macromolécules.

2.2 Ecoulement stationnaire

2.2.1 Mesures à gradient imposé :

La figure 3.9 présente l'évolution de la viscosité apparente et de la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement à 23 °C. Les mesures ont été effectuées à l'aide du rhéomètre Rheometrics RFS-3 travaillant à déformation contrôlée muni d'une géométrie cône-plan de diamètre 50 mm et d'un angle de 2 radians et donnant un entrefer de 0.05 mm. L'échantillon frais est posé délicatement sur le plan du rhéomètre afin d'éviter tout cisaillement préalable.

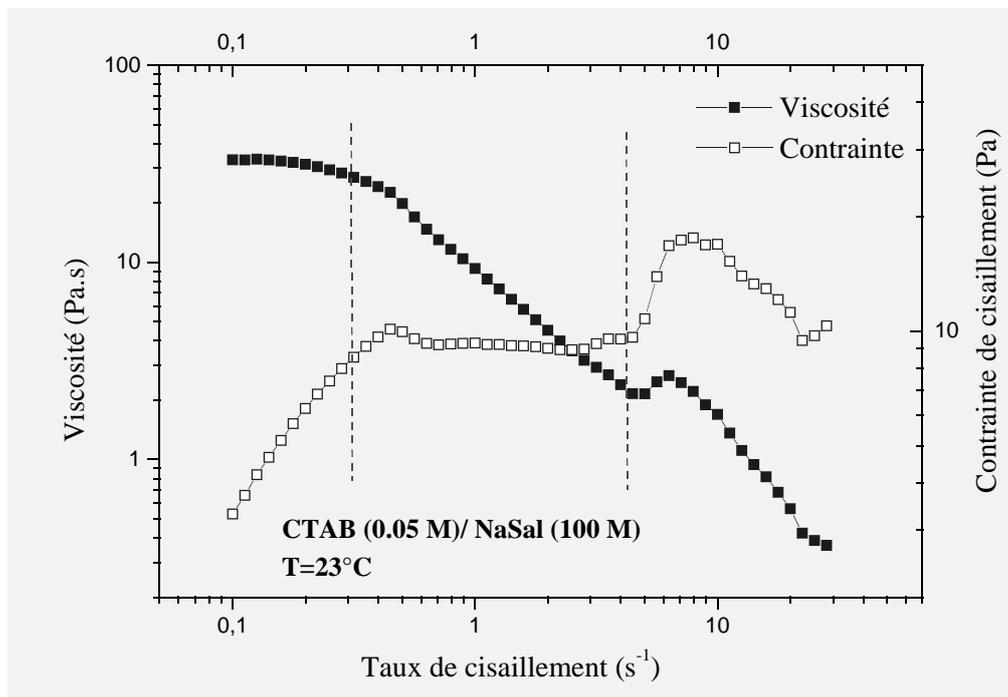


Figure 3.9 : viscosité apparente et contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement. Mesures effectuées à gradient imposé (RFS-3).

La courbe des variations de la viscosité apparente $\eta(\dot{\gamma})$ présente plusieurs caractéristiques intéressantes: un plateau pratiquement newtonien aux faibles taux de cisaillement, suivi par une rhéofluidification apparente (correspondant au plateau de contrainte), puis un rhéoépaississement dans un étroit domaine de gradients, passage par un maximum et finalement décroissance vers des valeurs plus faibles de la viscosité.

De la même manière la courbe d'écoulement peut être divisée en plusieurs régions. Aux faibles taux de cisaillement la contrainte σ croît linéairement avec $\dot{\gamma}$ (correspondant au régime newtonien). Puis au-dessus d'une valeur critique un changement de pente se produit dans la courbe de $\sigma = f(\dot{\gamma})$. La contrainte reste constante ($\sigma_p \approx 10$ Pa) sur pratiquement une décade de gradients de vitesse s'étendant entre les taux critiques $\dot{\gamma}_{C1} = 0.45$ et $\dot{\gamma}_{C2} = 4.5$ s⁻¹. Il s'agit du plateau caractéristique des écoulements hétérogènes. On reviendra sur ce sujet en détail dans le chapitre 4. A l'extrémité droite du plateau la contrainte tangentielle subit une croissance très rapide dans un étroit domaine de gradients, c'est le rhéoépaississement apparent. Passé le maximum à $\dot{\gamma}_{\max} \approx 8$ s⁻¹, la contrainte σ décroît rapidement mais au-delà d'un taux de 20 s⁻¹ le liquide est expulsé et les mesures deviennent discutables et non fiables.

Nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier le temps de mesure pour chaque point expérimental entre 1 min et 40 min afin de déterminer avec précision la contrainte plateau σ_p et les gradients critiques $\dot{\gamma}_{C1}$ et $\dot{\gamma}_{C2}$. Pour tous les essais nous avons trouvé un plateau de contrainte $\sigma_p \approx 10$ Pa limité par les deux gradients critiques $\dot{\gamma}_{C1} = 0.45 \pm 0.5$ et $\dot{\gamma}_{C2} = 4.5 \pm 0.5$ s⁻¹.

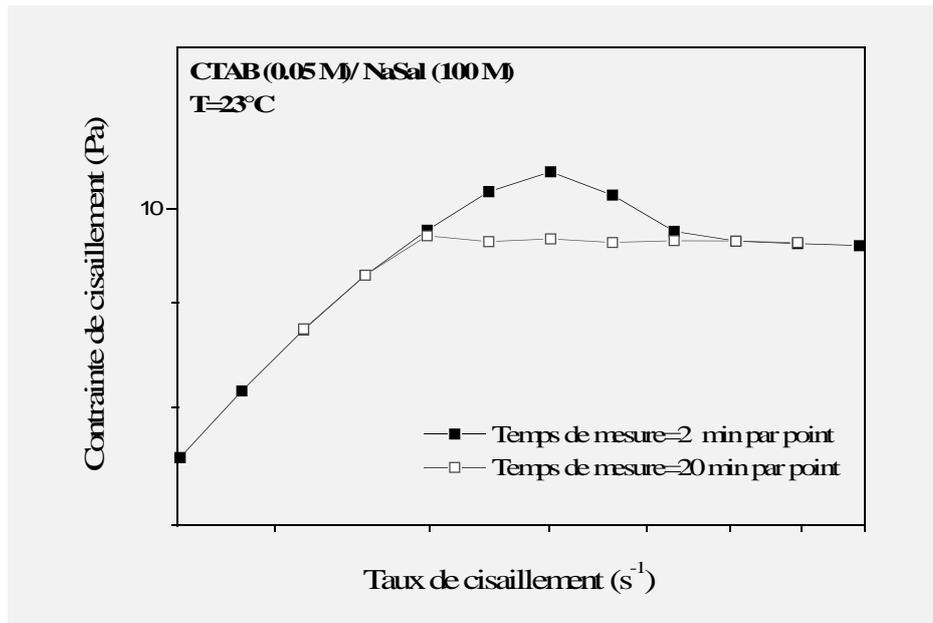


Figure 3.10 : Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillements pour deux différents temps de mesure par point.

Sur la figure 3.10 nous présentons l'évolution de la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement dans la région intermédiaire entre le régime linéaire et le régime plateau. La courbe en carrés pleins est une portion de la courbe d'écoulement présentée sur la figure 3.9, elle a été établie dans des conditions de balayage en gradient de vitesse avec un temps de mesure de deux minutes par gradient appliqué.

Sur cette courbe et juste avant le plateau, on observe que la contrainte augmente et dépasse légèrement la valeur plateau σ_p , en passant par un maximum $\sigma_{\max} = 10,43$ Pa qui correspond à $\dot{\gamma} = 0,5$ s⁻¹ : c'est le lieu d'états métastables du système micellaire. La courbe en carrés vides présente des points expérimentaux déterminés point par point en appliquant en mode transitoire un gradient de vitesse constant pendant un temps de mesure très long (40 min).

2.2.2 Mesures à contrainte imposée :

Sur la figure 3.11 nous comparons l'évolution de la contrainte tangentielle et de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement en mode contrainte et gradient imposé.

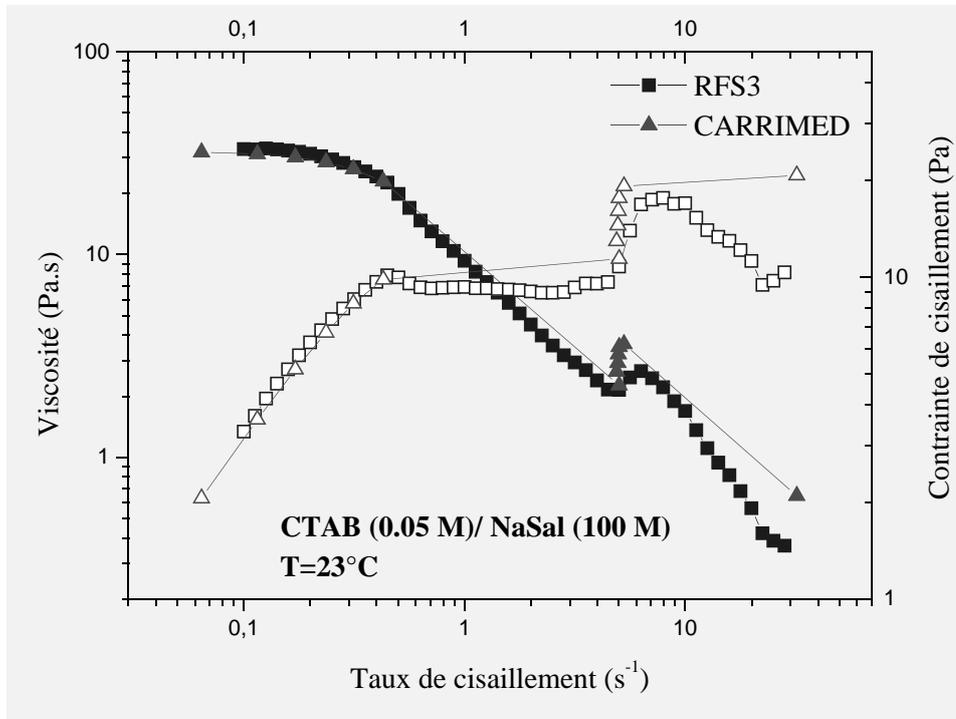


Figure 3.11 : viscosité apparente et contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement. Comparaison entre les mesures à gradient et à contrainte imposés.

- Dans la partie plateau de la courbe réalisée à contrainte imposée on ne trouve aucun point expérimental. Le système passe directement de la branche croissante inférieure (correspondant à la partie newtonienne de la courbe de viscosité) de la courbe d'écoulement à la branche croissante supérieure (correspondant à la partie rhéoépaississante de la courbe de viscosité) : la solution passe d'un état homogène de viscosité donnée à un autre état homogène mais beaucoup plus fluide.

- A l'extrémité de la branche supérieure de la courbe d'écoulement, la contrainte change à nouveau de pente et un second pseudo-plateau apparaît. Ce dernier est présent dans toutes les solutions de la région III de la courbe de viscosité à gradient nul en fonction de la concentration du NaSal (figure 3.1); ce pseudo-plateau est observé pour la première fois, il reste à vérifier que son apparition est une réalité physique caractéristique de nos systèmes ou bien s'il s'agit seulement d'un artefact de mesure.
- On observe aussi que le plateau de contrainte est légèrement au dessus du plateau mesuré à l'aide du RFS-3 ; cela est dû au mode d'échantillonnage de la contrainte : plus la contrainte croit, plus la différence entre deux valeurs successives s'élargie. On peut donc ramener le premier point de la deuxième branche croissante de la courbe d'écoulement établie à contrainte imposée sur le plateau en diminuant l'écart entre deux valeurs successives de la contrainte, ce qui a pour effet de diminuer la pente du pseudo-plateau.

3 Oscillation de la contrainte

Cette partie est consacrée à l'étude de la réponse transitoire de la solution micellaire du CTAB (50)/NaSal (100 mmol/l). La majorité des données est obtenue selon une même procédure qui consiste à appliquer à $t=0$ un gradient de vitesse à l'échantillon initialement au repos et à enregistrer l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps.

On présentera d'abord brièvement la réponse temporelle dans le domaine linéaire $\dot{\gamma} \leq 0.45 \text{ s}^{-1}$, et ensuite dans le régime plateau ($0.45 \leq \dot{\gamma} \leq 4.5 \text{ s}^{-1}$).

On consacrera une grande partie au comportement transitoire dans la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement.

3.1 Réponse transitoire dans le régime linéaire

La figure 3.12 montre le comportement transitoire de la contrainte de cisaillement tangentielle pour trois taux de cisaillement 0.1, 0.2 et 0.3 s^{-1} appartenant tous au régime newtonien de la courbe d'écoulement (figure 3.9), d'une solution « fraîche » de CTAB (50)/NaSal (100 mM). La température est fixée à 23 °C.

Immédiatement après le démarrage du cisaillement, et pour les trois taux imposés, la contrainte croît linéairement et d'une façon rapide avant d'atteindre une valeur stable au bout d'environ 20 s. Le même comportement a été observé pour d'autres systèmes de surfactants [20, 21, 22].

On note aussi que les valeurs des contraintes obtenues sont tout à fait cohérentes avec les valeurs établies à partir des mesures rhéologiques en régime permanent.

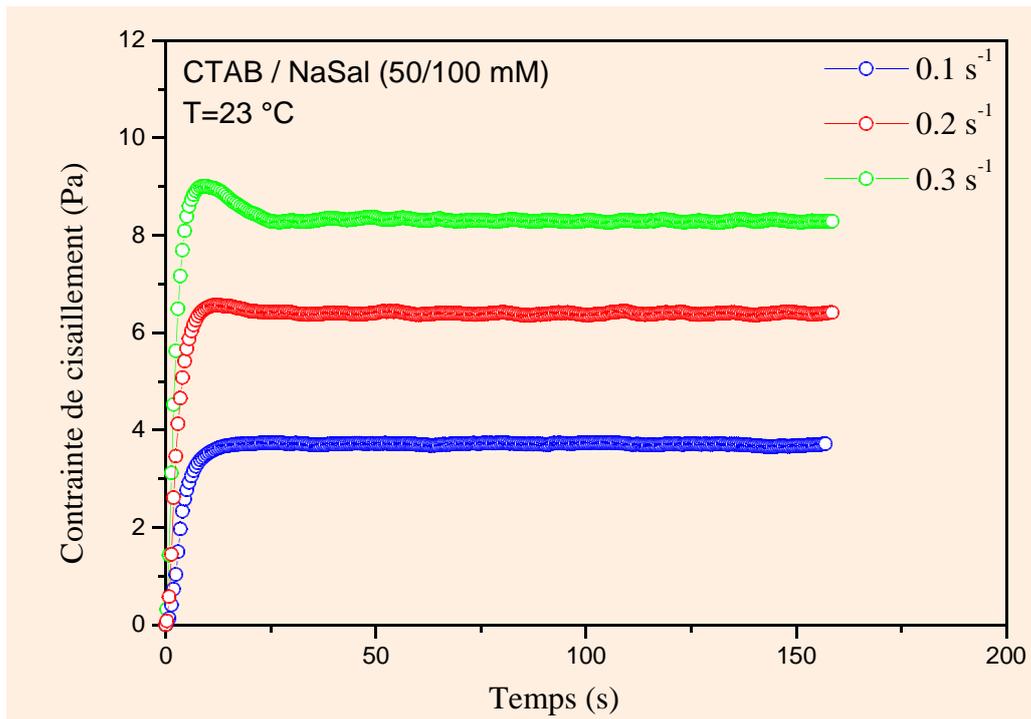


Figure 3.12 : Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB(50)/NaSal(100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C1}$.

3.2 Réponse transitoire dans le régime plateau

Sur la figure 3.13 nous avons représenté les variations de la contrainte tangentielle pour des taux de cisaillement appartenant à la région plateau $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$.

Pour les trois gradients de vitesse imposés, la contrainte subit un overshoot d'amplitude d'autant plus grande que le taux de cisaillement est important. Il traduit la réponse élastique du fluide à l'impulsion de cisaillement. L'overshoot est suivi par une relaxation rapide

accompagnée par quelques oscillations de faible amplitude; la contrainte tend vers la valeur plateau σ_p égale à 9.7 Pa, très sensiblement égale à la valeur plateau trouvée en régime permanent.

Ce type de comportement a déjà été observé par Berret et al. [20,23] pour une solution de CPCI/Sal dans l'eau salée, par Grand et ses collaborateurs [24] sur le même système mais pour des concentrations plus faibles, et plus récemment par Lerouge et al. sur deux systèmes CTAB (0.3 M) /NaNO₃(1.79 M) et CTAB(0.3 M) /NaNO₃(0.405 M) [25].

Le lecteur intéressé par une description plus détaillée de ce phénomène de relaxation particulier se référera aux articles de Berret [20], de S. Lerouge [3] et à son manuscrit de thèse [26].

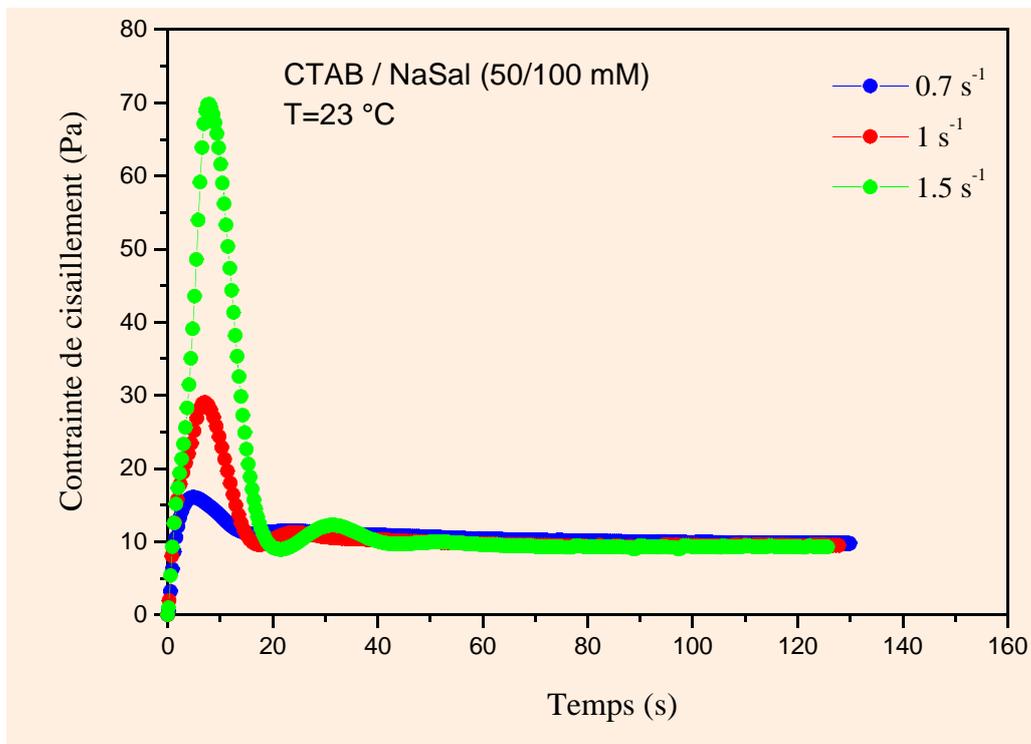


Figure 3.13 : Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB(50)/NaSal(100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués correspondent au régime plateau $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$.

3.3 Réponse transitoire dans la partie rhéoépaississante

3.3.1 Oscillations de la contrainte tangentielle

Nous présentons la réponse transitoire de la solution dans la région rhéoépaississante de la courbe d'écoulement ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$). Pour ce faire on impose un échelon de vitesse de déformation correspondant à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} appartenant à cette région. La réponse de la contrainte de cisaillement en fonction du temps est présentée sur la figure 3.14. La solution initialement au repos a été cisailée pendant 960 secondes. Les mesures ont été effectuées dans une géométrie cône-plan de diamètre 50 mm et d'un angle de 2 radians du RFS-3 à une température de 23 °C.

Aux temps courts, le comportement de la contrainte σ est identique à celui observé lorsque $\dot{\gamma}$ est choisi dans le plateau : overshoot, relaxation rapide comme habituellement...

Cette décroissance monotone est rapidement suivie par l'apparition d'oscillations de faible amplitude dans les variations de la contrainte. Au bout d'un temps d'induction d'environ 120 s, l'amplitude de ces oscillations croît considérablement et l'on observe des variations sinusoïdales régulières de σ et N_1 . Ces oscillations sont permanentes et existent toujours après quelques heures de cisaillement. On note que l'amplitude de l'oscillation est importante et peut couvrir jusqu'à trois décades (figure 3.14).

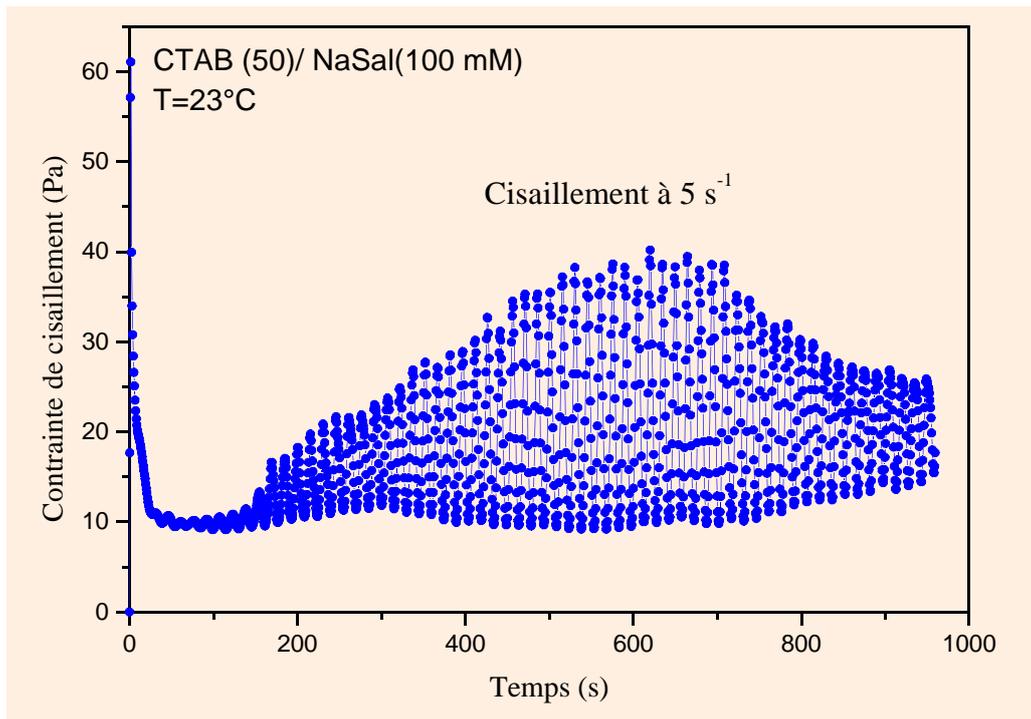


Figure 3.14 : Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB (50)/NaSal (100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués correspondent à la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$).

Le taux de cisaillement 5 s^{-1} appartient au début de la branche rhéoépaississante de la courbe d'écoulement, juste après le plateau de la contrainte où l'on s'attend à ce que la phase induite occupe tout l'entrefer; l'écoulement est alors homogène.

La longue période d'induction nous laisse supposer qu'une nouvelle structure ou un nouvel arrangement des micelles est une condition nécessaire à l'apparition de ces variations temporelles. Il semble néanmoins que cette nouvelle structure hypothétique soit instable et que sa création et destruction soient corrélées aux variations temporelles de la contrainte.

Ce phénomène singulier est observé pour la première fois sur des solutions micellaires à base de CTAB, les rares travaux expérimentaux menés jusque-là concernent un même et unique système, à savoir le CPyCL/NaSal.

Fischer [29] a repris le même système (40 mmol/l) à 27.5 °C. Des mesures de transitoire dans le régime rhéoépaississant dans une géométrie cône plan ont montré des oscillations de la contrainte tangentielle et de la première différence des contraintes normales avec une période entre $1.9 \pm 0.1 \text{ s}$.

En général, dans la littérature, quatre interprétations ont été proposées pour expliquer ce phénomène de dépendance temporelle de la contrainte : l'une invoque des fluctuations périodiques de la concentration de la SIS [27], la deuxième propose une instabilité élastique qui résulte du couplage entre la première différence des forces normales N_1 et les fluctuations de vitesse [30], dans la troisième c'est le couplage entre l'écoulement et la microstructure du fluide qui est responsable des variations périodiques de la contrainte [28]. La dernière est basée sur les instabilités de l'écoulement dues au glissement à la paroi (FI).

La compréhension des mécanismes qui entrent en jeu dans l'apparition d'oscillations dans la réponse temporelle nécessite la combinaison d'autres techniques de mesure ; ceci fera l'objet des deux prochains chapitres, où nous corrélons les résultats rhéologiques avec ceux d'expériences de biréfringence, diffusion de la lumière (§ chapitre 4) et de mesures de vitesse (§ chapitre 5).

Un examen plus minutieux de la courbe après tracé sur une échelle de temps dilatée (cf. Fig. 3.15) nous permet d'extraire les remarques suivantes :

- Les oscillations sont régulières avec une période constante sur toute la durée de cisaillement. A 23 °C, nous trouvons une période $t \approx 15$ s. Cette période varie très peu avec le taux de cisaillement, elle est de 13,9 s à 10 s^{-1} ; mais nous n'avons pas trouvé de variations monotones de la période en fonction du taux de cisaillement. On note aussi que l'amplitude de ces oscillations est très importante et peut s'étendre sur trois décades ($10 < \sigma < 40 \text{ s}^{-1}$).

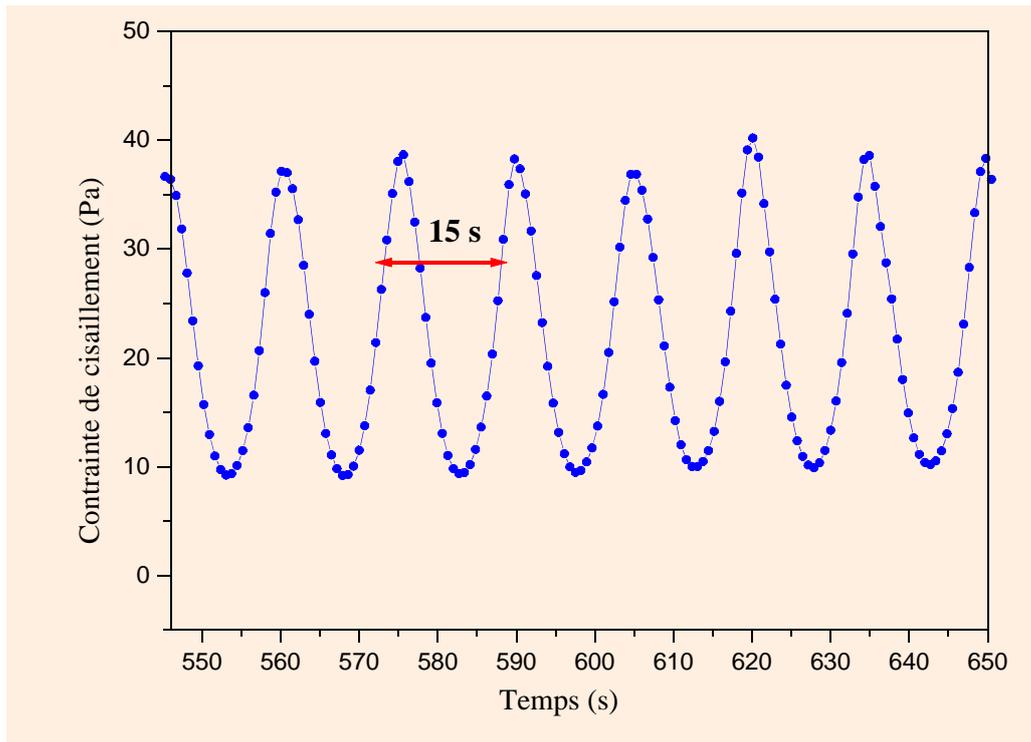


Figure 3.15 : Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps sur une échelle des temps étirée.

- Une caractéristique remarquable est l'importante différence qui existe entre les extrema d'une oscillation (Fig. 3.15). Alors que la partie inférieure de la courbe revêt la forme d'une sinusoïde presque parfaite, les variations de contrainte dans la partie supérieure sont plus irrégulières et la courbe admet un profil en dents de scie. Ce comportement particulier pourrait être expliqué par un phénomène de glissement à la paroi mobile où un décollement temporaire du fluide entraîne la relaxation de la contrainte ; σ décroît alors jusqu'à une valeur appartenant au plateau, l'écoulement redevient biphasique, la phase induite adhère à nouveau à la paroi mobile et la contrainte tangentielle peut à nouveau croître. La valeur minimale atteinte par σ au cours de ces variations périodiques est très sensiblement égale à la contrainte plateau σ_p .

Il va sans dire que nous avons vérifié que ces variations ne sont pas le fait des imperfections mécaniques du rhéomètre. Pour cela nous avons établi des courbes d'écoulement d'huiles silicone étalons et avons vérifié l'absence de toutes oscillations en examinant la réponse temporelle de la contrainte.

3.3.2 Oscillations de la première différence des contraintes normales

Sur la figure 3.16 nous présentons sur un même graphe l'évolution de la contrainte tangentielle σ et de la première différence des contraintes normales N_1 en fonction du temps sur une échelle des temps étirée pour un taux de cisaillement de 6.3 s^{-1} .

On constate que N_1 présente des oscillations de grande amplitude qui peuvent couvrir plusieurs dizaines de décades et de période identique à celle de σ .

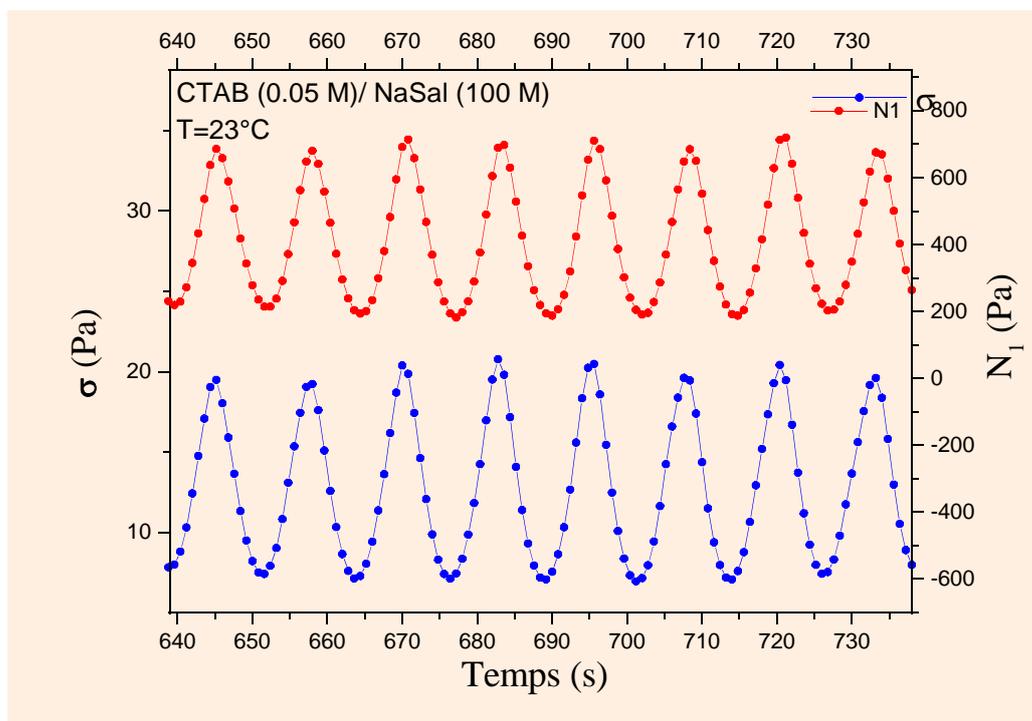


Figure 3.16 : variations temporelles de la contrainte tangentielle et la première différence des contraintes normales pour un temps de cisaillement de 6.3 s^{-1} .

Le comportement de N_1 montre que les propriétés élastiques de la solution sont modifiées de la même façon que les propriétés visqueuses. De plus la force normale oscille en phase avec la contrainte, les deux phénomènes sont donc causés par le même mécanisme qui implique un couplage entre les structures induites (SIS) par le cisaillement et les instabilités de l'écoulement (FI) [29].

3.3.4 Enregistrement de la réponse transitoire de σ sur des temps longs

Sur la figure 3.17, nous présentons les variations de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 5 s^{-1} . La solution est cisailée sur une durée assez longue (1800 s).

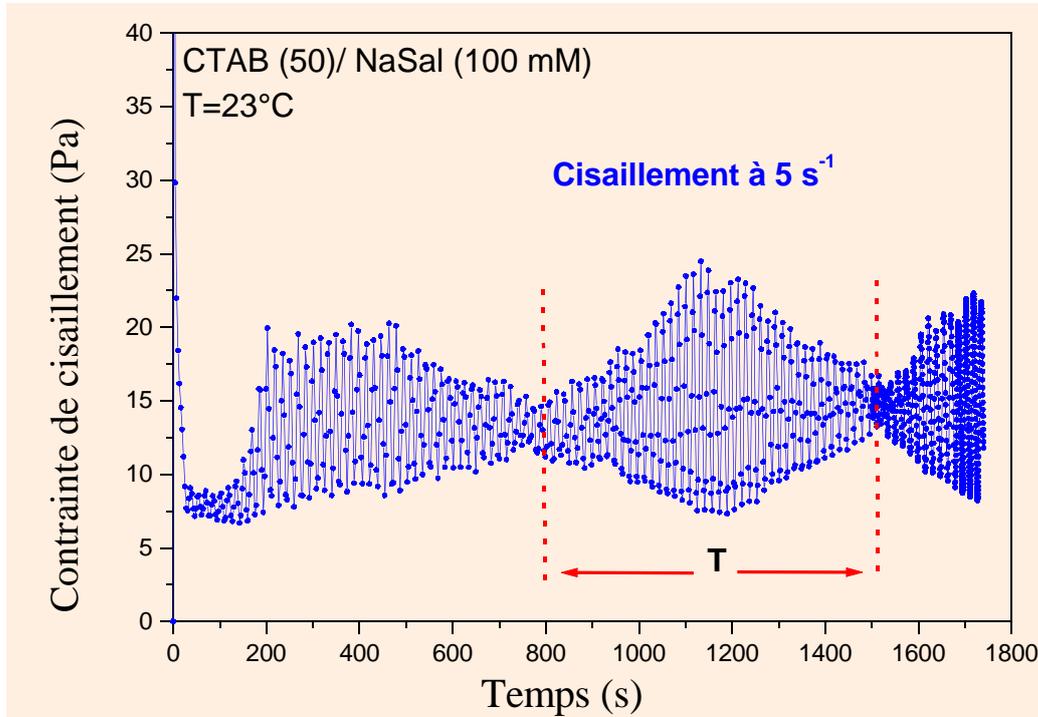


Figure 3.17 : Nœuds et ventres dans les variations de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour un cisaillement à 5 s^{-1} .

Le point le plus marquant de la figure 3.17, est la variation de l'amplitude des oscillations sous forme de battements avec des nœuds et des ventres bien définis avec une période de quelques centaines de secondes. Ce comportement est réminiscent du phénomène des battements qui résulte de l'interférence de deux vibrations de périodes voisines. Connaissant la période d'un battement (720 s) et celle de l'oscillation (15 s), on peut calculer les deux

périodes τ_1 , τ_2 des deux vibrations sinusoïdales qui forment les battements. Dans notre cas on trouve $\tau_1 = 14.6$ s et $\tau_2 = 15.3$ s.

Plusieurs expériences ont été réalisées sur des intervalles du temps très longs : le phénomène des battements a toujours été observé, mais avec un système de nœuds et de ventres plus au moins bien défini.

A ce stade de nos travaux, nous ne sommes pas en mesure de donner des explications définitives quant à ce comportement singulier. Il résulte probablement d'un couplage plus complexe entre la relaxation de la contrainte et les instabilités mécaniques périodiques dans la solution.

4 Conclusion

Nous nous sommes focalisé sur le système CTAB/ NaSal (50/ 100 mmol), qui revêt un caractère maxwellien presque parfait, à un seul temps de relaxation. La courbe d'écoulement, après un plateau parfait de contrainte, présente un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement autour de 5 s^{-1} .

L'étude de la réponse transitoire de la solution dans la partie rhéoépaississante de $\sigma = f(\dot{\gamma})$ a montré que la contrainte tangentielle σ et la première différence des contraintes normales N_1 oscillent en phase avec une période d'environ 15 s, constante sur toute la durée de cisaillement.

Une caractéristique remarquable est l'importante différence qui existe entre les extrema d'une oscillation. Alors que la partie inférieure de la courbe revêt la forme d'une sinusoïde presque parfaite, les variations de contrainte dans la partie supérieure sont plus irrégulières et la courbe admet un profil en dents de scie. Ce phénomène particulier pourrait résulter d'un phénomène de "stick-slip" à la paroi mobile où un décollement temporaire du fluide entraîne la relaxation de la contrainte.

Un autre comportement marquant quand le temps de cisaillement est plus long ($\geq 900 \text{ s}$), est la variation de l'amplitude des oscillations sous forme de battements avec des nœuds et des ventres bien définis, avec une période de quelques centaines de secondes. Ce comportement nous rappelle le phénomène des battements qui résulte de l'interférence de deux vibrations de périodes voisines.

L'apparition des oscillations pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$ nous permet de penser qu'une nouvelle structure ou un nouvel arrangement des micelles apparaît dans le fluide. Néanmoins des mesures complémentaires en associant d'autres techniques expérimentales comme la biréfringence d'écoulement, la diffusion de la lumière, vélocimétrie ultrasonore sont nécessaires pour obtenir des renseignements supplémentaires sur ce phénomène particulier d'oscillations.

5 Bibliographie

- [1] Cappeleare E., Cressely R., *Colloid Polym.Sci* **275** (1997) 4.
- [2] Berret J.F., *Langmuir* **13** (1997) 2227.
- [3] Lerouge S., Decruppe J. P., Berret J. F., *Langmuir*, **16** (2000) 6464.
- [4] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappeleare E., *Colloid Polym.Sci* **273** (1995) 346.
- [5] Rehage H., and Hoffmann H., *Mol.Phys.* **74** (1991) 933-973.
- [6] Rehage H., and Hoffmann H., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 4712-4719.
- [7] Khatory A., *Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg* (1993).
- [8] Hartmann V., *Thèse de Doctorat, Université de Metz* (1997).
- [9] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappeleare E., *J. Phys.II* **7** (1997) 257.
- [10] Lequeux F., *Eur. Phys. Lett.* **8** (1992) 675.
- [11] Cappeleare E., Cressely R., *Colloid Polym.Sci* **276** (1998) 1050.
- [12] Cappeleare E., Cressely R., *Rheol. Acta* **39** (2000), 364.
- [13] Makhloufi R., Decruppe J. P., Aït-Ali A., Cressely R., Cappeleare E., *Europhys.Lett.* **32** (1995) 235.
- [14] Berret J.F., Porte G., Decruppe J.P., *Phys. Rev.* **55** (1997) 1668.
- [15] Spenley N.A., Cates M.E., McLeeish T.C.B., *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 939.
- [16] Spenley N.A., Yuan X.F., Cates M.E., *J. Phys II* (1996) 6551.
- [17] Rehage H., Hoffmann H., and Wunderlich I., *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **90** (1986) 1071.
- [18] Wheeler EK, Fischer P, Fuller GG: *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, **75** (1998)193.
- [19] Cates M.E., Candau S.J., *J. Phys Condens. Matter.*, **2** (1990) 6869.
- [20] Berret J.F., *Langmuir* **13** (1997) 2227.
- [21] Humbert C., *Thèse de Doctorat, Université de Metz* (1998).
- [22] Shikata T., Hirata H., Takatori E., Osaki K., *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, **28** (1982) 171.

- [23] Berret J. F., Roux D.C., Porte G., *J. Phys II* **4** (1994) 1261.
- [24] Grand C., Arrault J., Cates M.E., *J. Phys II France* **7** (1997) 1071.
- [25] Lerouge S., *Thèse de Doctorat, Université de Metz* (2000).
- [26] Lerouge S., Decruppe J. P., Olmsted., *Langmuir*, **20** (2004) 11355.
- [27] Schmitt V., Lequeux F., Pousse A. and Roux D., *Langmuir*, **10** (1994) 955.
- [28] Fielding S.M., Olmsted P.D., *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 8084502-1.
- [29] Fischer P., Wheeler E. K., Fuller G. G., *Rheol. Acta* **41** (2002) 35.
- [30] Larson R.G., Shagfeh E.S.G., and Muller J., *J. Fluid. Mech.* **218** (1990) 573.

Chapitre 4

OSCILLATIONS DE LA CONTRAINTE : ETUDE PAR BIRÉFRINGENCE ET DIFFUSION DE LUMIÈRE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la courbe d'écoulement du système CTAB/NaSal (50/100 mM) montre un plateau horizontal qui s'étend entre deux taux de cisaillement critiques, ce plateau est caractéristique des écoulements hétérogènes. A l'extrémité droite du plateau, on observe un phénomène de rhéoépaississement apparent dans un intervalle étroit de taux de cisaillement. En écoulement transitoire, des oscillations de la contrainte tangentielle et de la première différence des contraintes normales sont enregistrées pour des taux de cisaillement appartenant à cette partie rhéoépaississante. Afin de tenter de comprendre ce phénomène, nous allons corréler les données rhéologiques avec celles d'expériences d'optique.

Dans une première partie on effectuera des visualisations directes de l'entrefer de la cellule de Couette entre polariseur et analyseur croisés. Ce type d'expérience permettra de mettre en évidence l'écoulement hétérogène dans la région plateau.

Dans une seconde partie nous appliquerons la nouvelle méthode de mesure de la biréfringence induite par le cisaillement pour mettre en évidence les oscillations de la biréfringence.

Dans la dernière partie et afin de suivre les variations de la turbidité de la solution, on effectuera une visualisation globale du champ d'écoulement éclairé par une large nappe laser. Nous présenterons ensuite l'évolution de l'intensité diffusée dans une direction perpendiculaire à l'axe de vortacité en fonction du temps.

1 Biréfringence d'écoulement

1.1 Visualisation directe de l'entrefer

1.1.1 Phase induite par le cisaillement

La cellule de Couette est placée entre polariseur et analyseur croisés et éclairée en lumière blanche. Pendant toute la durée de l'expérience la position du couple polariseur-analyseur reste fixe. A l'aide d'une lentille on forme l'image de l'entrefer sur la cellule photoélectrique d'une caméra CCD couleur reliée à un ordinateur. Cette configuration permet d'étudier l'apparition de la phase induite, la formation de la structure en bandes et de suivre l'évolution de cette structure en fonction du taux de cisaillement.

La figure 4.1 montre quelques photos de l'entrefer de la cellule de Couette, prises aux différents taux de cisaillement dans le plan $(v, \nabla v)$.

Initialement, le milieu est au repos entre polariseur et analyseur croisés, l'entrefer est totalement noir. Juste après le démarrage de l'écoulement, l'entrefer s'illumine fortement, indiquant une augmentation importante de l'intensité de la biréfringence. A 0.5 s^{-1} on distingue une petite bande localisée contre la paroi mobile, la largeur de cette bande croît avec le taux de cisaillement. Sur les clichés correspondant aux taux de cisaillement $0.5 \leq \dot{\gamma} < 4.5 \text{ s}^{-1}$, on voit clairement la présence de deux bandes fortement biréfringentes, par contre l'orientation moyenne des particules dans chaque bande est différente. La bande localisée près de la paroi mobile (cf. Fig. 4.2), appelée « bande-h », est fortement biréfringente; l'orientation moyenne des micelles y est proche de zéro, ce qui signifie que les micelles ont en moyenne leur grand axe dans la direction de cisaillement. Elle apparaît également très foncée car elle est également fortement diffusante. Tandis que dans la bande proche de la paroi fixe (bande-l), les molécules sont moins orientées que dans la phase induite, elle est donc moins fluide que la bande-h et supporte un taux de cisaillement plus faible.

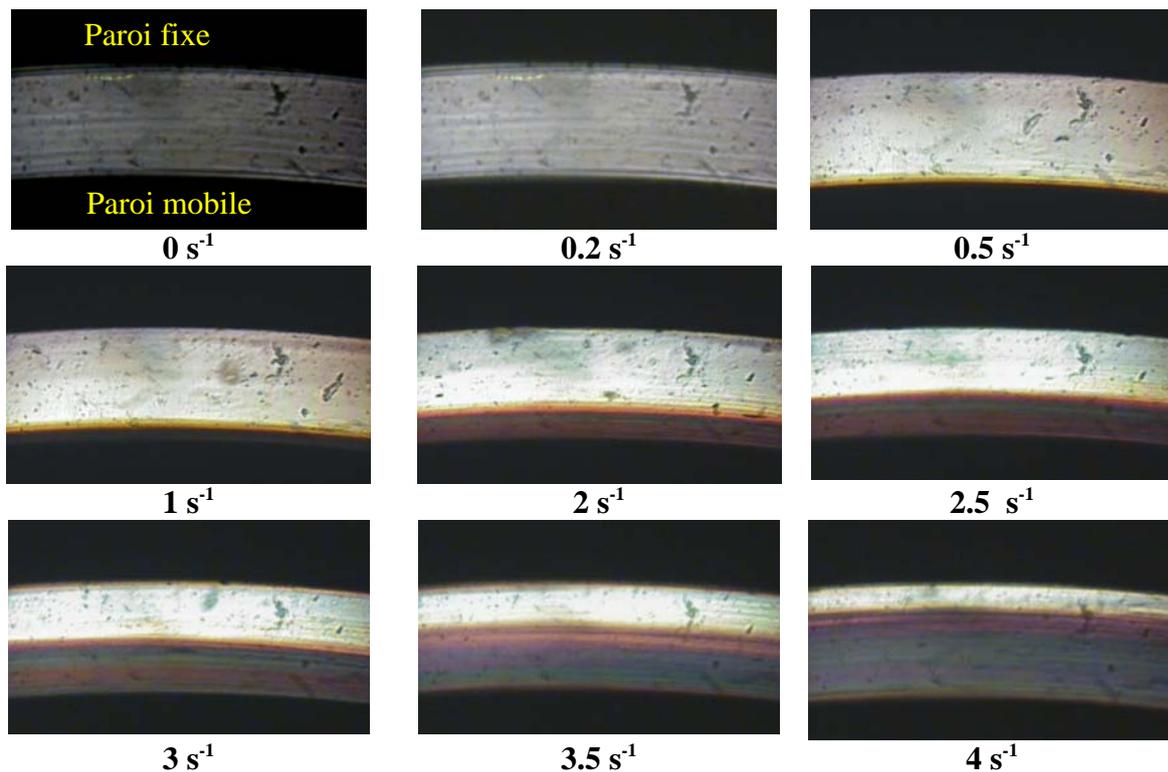


Figure 4.1 : Clichés de l'entrefer de la cellule de Couette placée entre polariseur et analyseur croisés. Mise en évidence de la structure en bandes de cisaillement

Rehage et al. [1] ont observé ce phénomène de shear-banding sur une solution équimolaire de CPyCL/NaSal et l'ont expliqué comme le résultat de l'alignement des micelles dans la phase nématique.

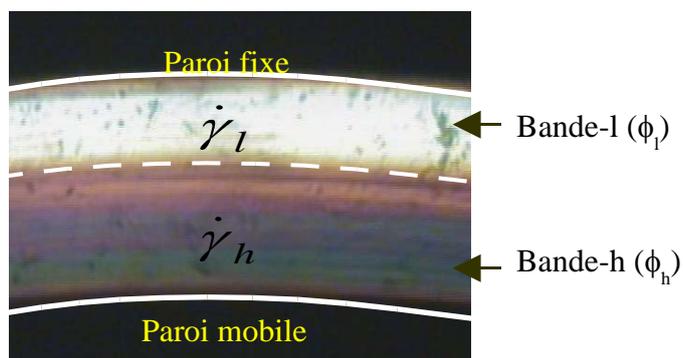


Figure 4.2 : Cliché de l'entrefer à 3.5 s^{-1} , montrant les proportions ϕ_l et ϕ_h qui correspondent respectivement aux deux bandes - l et -h.

1.1.2 Evolution de la phase induite en fonction de $\dot{\gamma}$

La courbe d'écoulement réduite au plateau de la contrainte, accompagnée de clichés pris à des taux de cisaillement appartenant à cette région est représentée sur la figure 4.4.

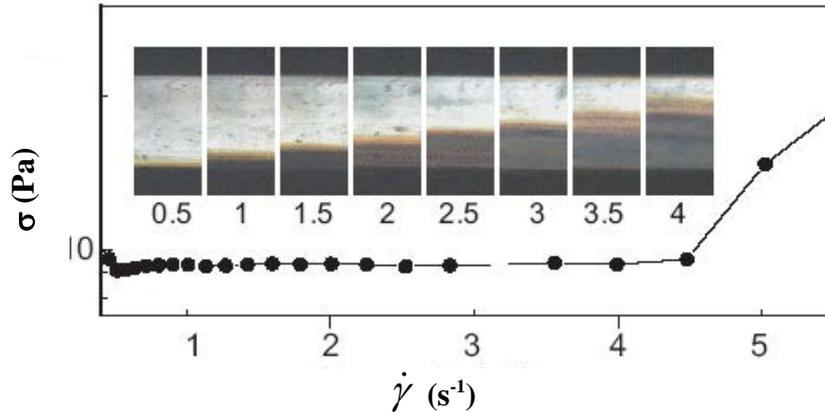


Figure 4.3 : Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement macroscopique. La série des clichés illustre la croissance de la largeur de la phase induite quand le taux croît dans la région plateau.

Lorsque le gradient augmente la proportion de la phase induite croît au détriment de la phase visqueuse ; elle semble occuper tout l'entrefer de la cellule de Couette pour des gradients de vitesse supérieurs à 4.5 s^{-1} . Quand l'écoulement hétérogène est installé, on peut calculer les proportions relatives de chacune des deux phases en présence dans la région plateau de la courbe d'écoulement en fonction du taux de cisaillement macroscopique imposé. Les proportions de chacune des phases sont simplement proportionnelles à la largeur de chaque bande. L'état de coexistence peut être décrit par l'équation suivante [2]:

$$\dot{\gamma}_M = \dot{\gamma}_l \phi_l + \dot{\gamma}_h \phi_h \quad (4.1)$$

$\dot{\gamma}_M$: gradient de vitesse macroscopique.

ϕ_l : proportion de phase correspondante à la bande-l, soumise au faible taux de cisaillement $\dot{\gamma}_l$.

ϕ_h : proportion de phase correspondante à la bande-h, soumise au fort taux de cisaillement $\dot{\gamma}_h$.

Puisque, $\phi_h + \phi_l = 1$, la proportion ϕ_h est calculée à partir de l'équation (4.1).

$$\phi_h = \frac{\dot{\gamma}_M - \dot{\gamma}_l}{\dot{\gamma}_h - \dot{\gamma}_l} \quad (4.2)$$

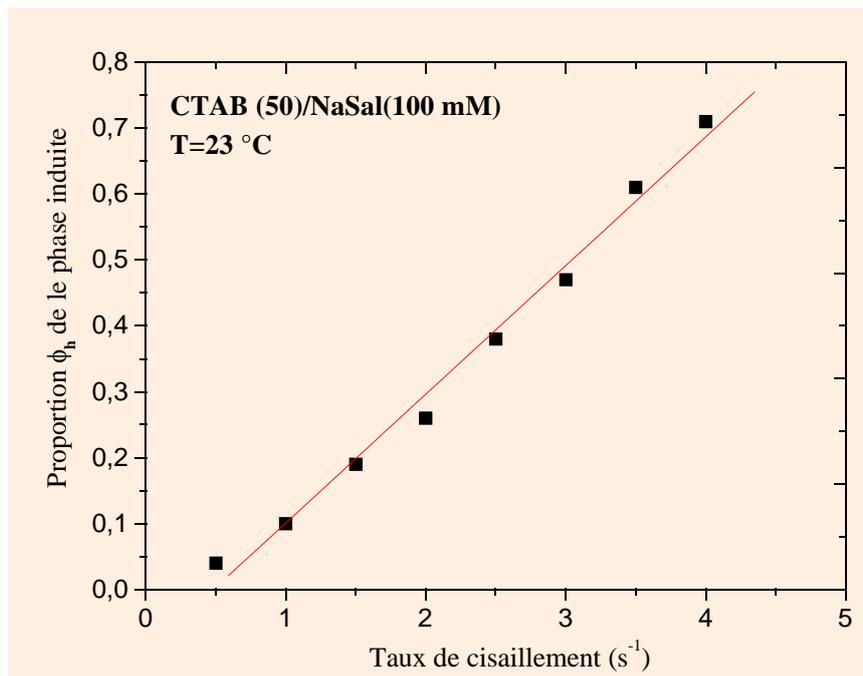


Figure 4.4 : Proportion ϕ_h de la phase induite en fonction du taux de cisaillement macroscopique. La ligne présente le fit linéaire.

A partir des conditions $\phi_h=0$ ou 1 , on peut calculer le taux de cisaillement au début et à la fin du plateau.

La variation de la largeur de la phase induite en fonction du taux de cisaillement est linéaire. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_l$ et la largeur du plateau peuvent être déduits de la pente de la courbe linéaire ci-dessus.

En utilisant l'équation de la régression linéaire, on trouve $\dot{\gamma}_l=0,48 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_h=4,65 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles déduites de la courbe d'écoulement établie en mode stationnaire.

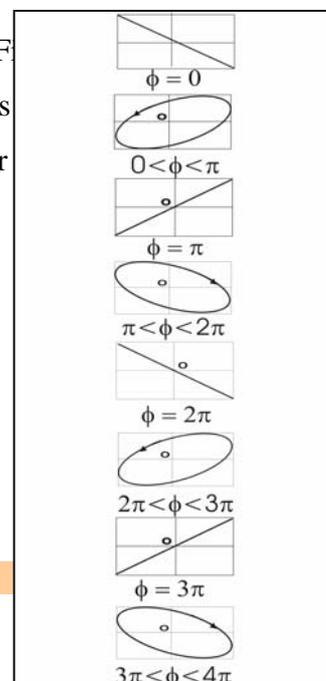
Ce liquide Maxwellien s'accorde avec les modèles théoriques de Cates [2], Spenley [3, 4]. Pour les taux de cisaillement appartenant au plateau de la contrainte, ils prévoient un écoulement en bandes de cisaillement : la solution se divise en deux bandes cisillées à deux taux différents $\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$, mais soumises à la même contrainte macroscopique σ_p .

1.2 Variations temporelles de la biréfringence

1.2.1 Principe de mesure

Nous avons mis en évidence à partir de la visualisation directe de l'entrefer, entre polariseur et analyseur croisés, l'existence de deux phases de propriétés optiques différentes dans la région plateau.

La phase induite est du côté de la paroi mobile (cf. Figure 4.3). Elle est turbide et diffuse fortement la lumière dans toutes les directions. Sa largeur augmente avec le taux de cisaillement et semble occuper une fraction constante du plateau pour des taux supérieurs au deuxième taux critique $\dot{\gamma}_{C2}$.



éfringente et augmente en pour des taux

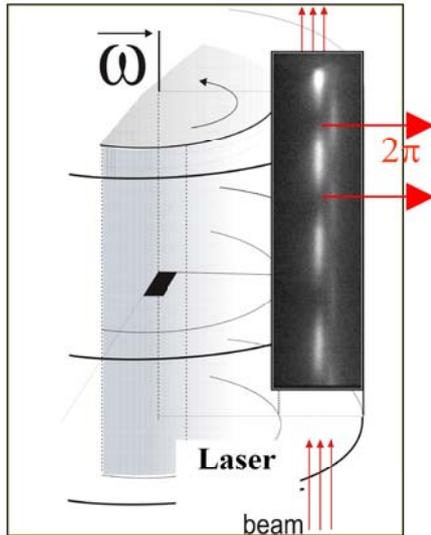


Figure 4.5 : Evolution de la polarisation d'une vibration incidente dans l'entrefer de la cellule de Couette et intensité diffusée dans deux directions dans le plan $(v, \nabla v)$. Des nœuds correspondant à un déphasage de $2k\pi$ sont clairement observés dans une direction donnée.

Les visualisations de l'entrefer à des taux de cisaillement appartenant à la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement ont montré que l'intensité de la lumière transmise par la phase induite présente des variations en fonction du temps.

Pour quantifier ces observations nous avons utilisé la nouvelle méthode de mesure de biréfringence qui consiste à analyser l'intensité diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité (chapitre 2 § 3).

La configuration expérimentale est présentée sur la figure 4.5. Un faisceau laser traverse la cellule parallèlement à l'axe des cylindres, à l'aide d'une caméra CCD on enregistre la lumière diffusée perpendiculairement à la vorticité.

Nous rappelons que l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit de la manière suivante [5]:

$$\vec{E}_d = k_1^2 E_0 \frac{\exp(ik_1 r)}{4\pi r} [\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \vec{N}_1)] S \quad (4.3)$$

avec: $S = \int_V dx' \exp(-iq \cdot x')$.

Quand N_1 est parallèle à u , l'intensité diffusée est nulle; pour un observateur regardant dans la direction de N_1 , il n'y a pas de lumière diffusée, un nœud de lumière apparaît, et cela dans le cas où la différence de phase est un multiple de π .

Sur la figure 4.6, on observe clairement des nœuds et des ventres correspondant à des différences de phases multiples de 2π . La différence de phase entre deux nœuds consécutifs apparaissant dans la direction d'observation est de 2π . En mesurant tout simplement la distance entre deux nœuds la biréfringence peut-être facilement déterminée à l'aide de

l'équation suivante : $\Delta n = \frac{\phi(z)\lambda}{2\pi z}$

1.2.2 Visualisation et exploitation des spectres de l'intensité diffusée.

Nous avons effectué les mesures à 5 s^{-1} , taux de cisaillement où la phase induite est sensée occuper tout l'entrefer. Comme nous l'avons souligné au paragraphe précédent, cette phase induite est très fortement biréfringente et diffusante.

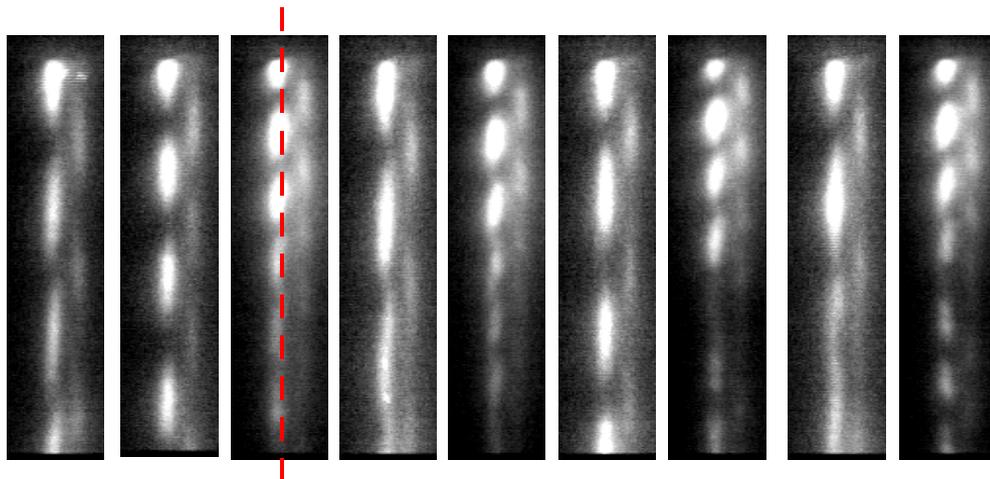


Figure 4.6 : Quelques images de l'entrefer régulièrement espacées dont le temps

extraites du film. Mise en évidence des variations régulières de l'intensité de biréfringence en fonction du temps.

Une série d'images régulièrement espacées dans le temps extraites du film est présentée sur la figure 4.7. L'observation qualitative des images montre clairement que la longueur d'un segment brillant qui sépare deux nœuds consécutifs varie d'un cliché à l'autre et cela d'une façon régulière et périodique. Ceci montre sans ambiguïté que l'intensité de la biréfringence varie régulièrement en fonction du temps.

On utilise ensuite une procédure de digitalisation le long d'une ligne verticale (parallèle à la vorticité) pour mesurer la distance qui sépare deux nœuds consécutifs. On en déduit l'intensité de la biréfringence. L'évolution de l'intensité de la biréfringence en fonction du temps est représentée sur la figure 4.8.

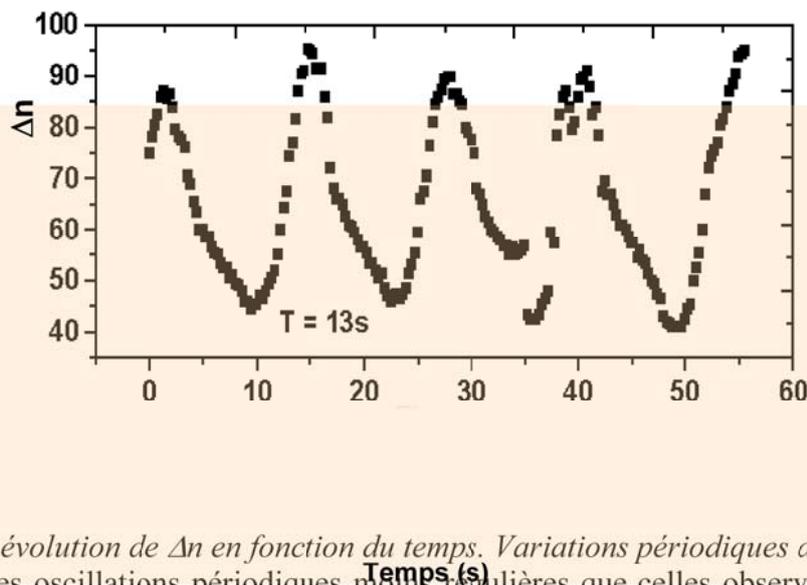


Figure 4.7 :  volution de Δn en fonction du temps. Variations périodiques de période 13 s. On constate des oscillations périodiques moins régulières que celles observées en rhéologie transitoire mais la période des variations est d'environ 13 s proche à celle trouvée précédemment (15 s).

Wheeler et al. [6] ont observé des oscillations de la biréfringence sur une solution équimolaire de CPyCl/NaSal, les oscillations sont périodiques avec une période d'environ 1s. Ces oscillations apparaissent à une contrainte de cisaillement bien supérieure à celle qui convient à l'apparition des SIS [1]. Comme explication à ce comportement singulier, ils ont proposé que l'écoulement ne conduit pas seulement à la formation de SIS, mais aussi à la destruction de cette phase périodiquement comme le montre leurs visualisations de l'écoulement.

2 La lumière diffusée dans le domaine rhéoépaississant

2.1 Principe de mesure

Nous avons vu précédemment que la solution présente des variations périodiques de l'intensité de la biréfringence à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} . Afin de pouvoir suivre la variation de la turbidité de la solution en fonction du temps, dans le plan parallèle à l'axe de vorticité nous avons utilisé une cellule en verre transparente (Fig. 4.8).

A l'aide d'un filtre spatial et d'une lentille cylindrique, le faisceau laser est transformé en une large nappe de lumière parallèle à la vorticité. L'intensité de lumière diffusée est enregistrée à fréquence régulière (10 images/s) par une caméra CCD.

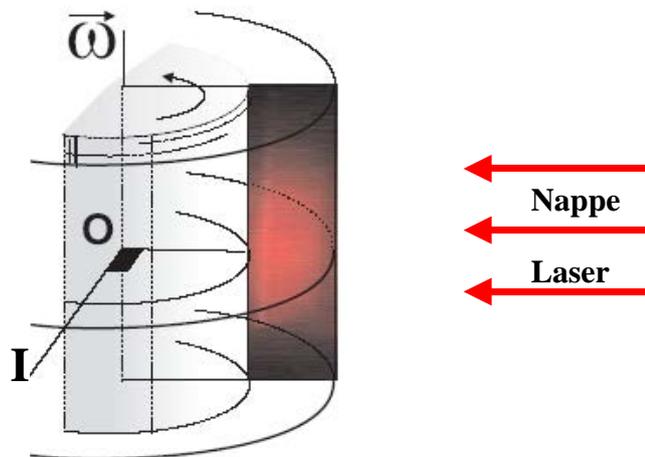


Figure 4.8 : Une large nappe de laser parallèle à la vorticité illumine l'entrefer de la cellule de Couette. L'intensité diffusée est enregistrée dans la direction OI .

2.2 Visualisation et exploitation des spectres de l'intensité diffusée.

Les expériences ont été réalisées à 5 s^{-1} pour comparer avec les mesures de rhéologie transitoire. Une série d'images régulièrement espacées dont le temps extraites du film est présentée sur la figure 4.9. Les clichés montrent clairement une variation périodique de

l'intensité diffusée au cours du temps. La ligne brillante observée du côté droit des photos n'est rien d'autre qu'un artefact dû à la réflexion de la lumière par la paroi interne de la cellule.

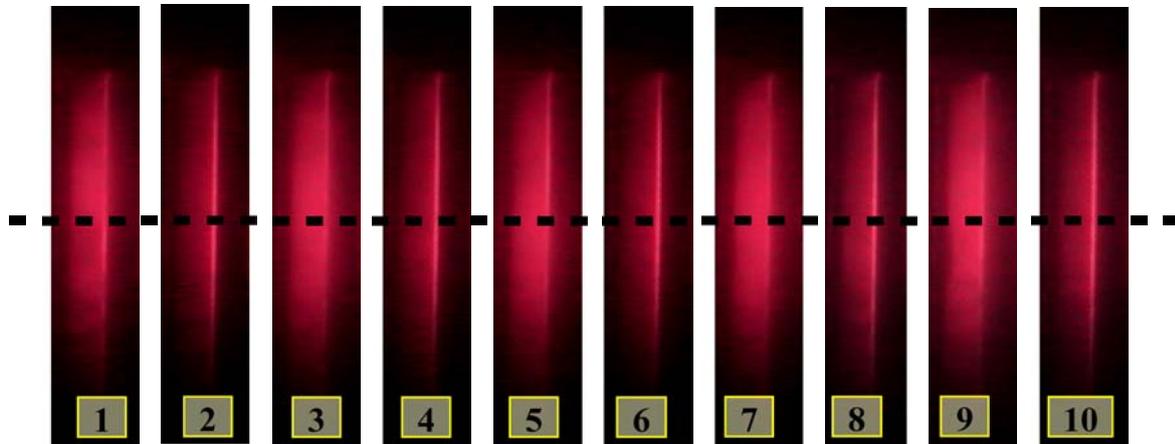


Figure 4.9 : *Quelques images de l'entrefer régulièrement espacées dont le temps extraites du film. La ligne en pointillés montre la direction dont laquelle la digitalisation a été effectuée pour chaque cliché.*

Afin de déterminer la période des variations de l'intensité diffusée, on choisit une série de photos régulièrement espacées dans le temps (2 photos par seconde) et on digitalise le long d'une ligne qui passe approximativement au centre de l'entrefer.

Les résultats de cette digitalisation sont présentés sur la figure 4.10 où l'intensité diffusée I_s est donnée en unités arbitraires. I_s varie périodiquement avec le temps, une simple analyse de Fourier montre une variation sinusoïdale avec une période de 13 s, proche de celle des oscillations des contraintes. La légère différence entre cette période et celle que nous avons trouvée par les mesures de rhéologie transitoire peut être expliquée par le fait que les expériences ont été effectuées dans deux géométries différentes.

Nous n'avons observé qu'une seule phase qui occupe tout l'entrefer; elle apparaît et disparaît régulièrement avec une période du même ordre de grandeur que celle de la contrainte, ce qui signifie que la variation de l'intensité diffusée I_s représente aussi les mesures quantitatives de la turbidité du liquide. Ceci est lié à la concentration des centres diffuseurs qui forment la phase induite par le cisaillement SIS. Ces variations périodiques observées dans les expériences de rhéologie et d'optique sont alors reliées aux fluctuations de concentration de la phase induite.

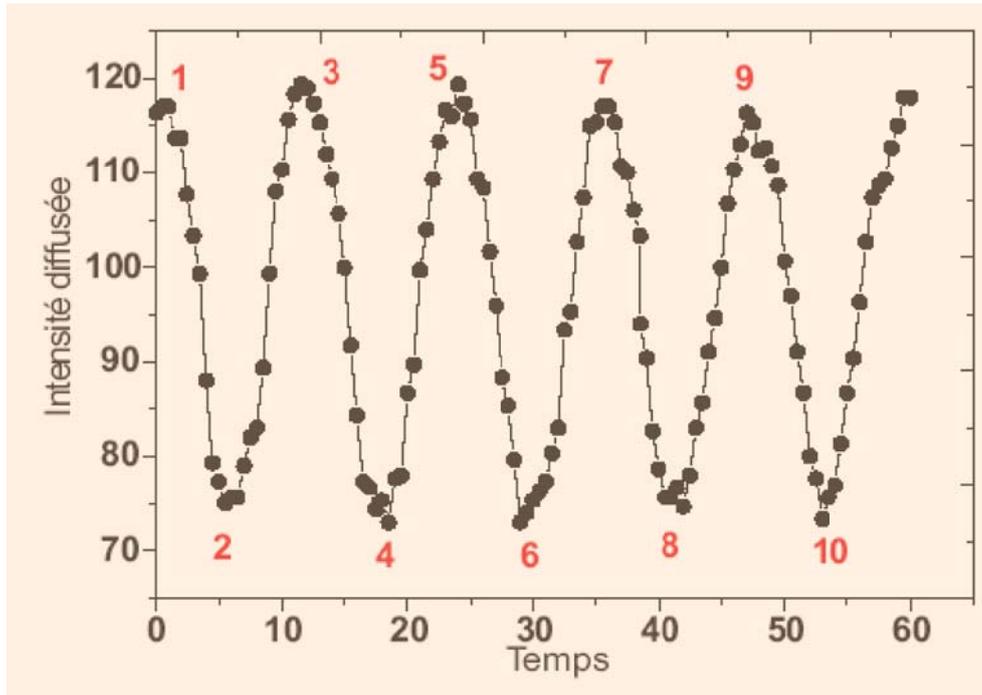


Figure 4.10 : intensité diffusée en fonction du temps. Les chiffres correspondent aux images présentées sur la figure 4.7.

2.3 Discussion

Quelques années auparavant, une approche théorique a été proposée par Schmitt et al. [8] pour comprendre les instabilités qui surgissent dans les écoulements des fluides complexes. Cette approche suppose un couplage entre écoulement et concentration micellaire qui pourrait causer des fluctuations aléatoires du taux de cisaillement et par conséquent de la contrainte de cisaillement. Le terme de couplage C est donné par la relation suivante :

$$C \approx \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \mu}{\partial \dot{\gamma}} \right]_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \left[\frac{\partial \tau_{12}}{\partial c} \right]_{c=c_0} \quad (4.4)$$

μ : potentiel chimique

c : concentration de la solution

Quand $C < 0$, la solution cisillée est plus visqueuse que la solution initiale et une couche peut se développer dans une direction perpendiculaire à la direction du taux de cisaillement ou à la vortécité selon le signe du coefficient de diffusion D :

$D < 0$: couches perpendiculaires à la vorticité

$D > 0$: couches perpendiculaires à la direction du gradient

Dans le cas de notre solution, nous observons bien un rhéoépaississement mais aucune couche dans une quelconque direction telle que définie précédemment : la turbidité diminue périodiquement dans tout le gap contrairement aux observations de Fisher qui fait état de bandes respectivement claires et turbides empilées dans la direction de la vorticité [11]. La différence principale entre notre échantillon et celui de Fisher est le temps de relaxation qui s'avère être beaucoup plus petit (~ 0.036 s); il a certainement une importante influence sur la relaxation de la contrainte.

Larson et al. [9] propose une approche théorique différente qui prédit l'émergence d'une instabilité élastique dans l'écoulement de Taylor-Couette. Ils ont trouvé qu'un second écoulement peut se développer et se superposer à l'écoulement simple quand le nombre de Deborah atteint une valeur critique, cela est dû seulement au caractère viscoélastique du fluide. Les expériences de rhéologie réalisées avec une solution de faible élasticité de polyisobutylene dans le polybutène ont confirmé l'existence d'un écoulement oscillatoire mais également d'écoulements toroïdaux empilés dans la direction de la vorticité, ce que nous n'observons pas avec notre solution.

Plus récemment une nouvelle approche a été proposée par Fielding et ses collaborateurs [10]. Ils ont présenté un couplage entre l'écoulement et la microstructure qui rend la branche à taux de cisaillement élevé instable dans un système présentant un shear-banding. Le degré de couplage peut être adapté en variant le temps de relaxation relié à la longueur moyenne n des

micelles suivant la relation : $\tau_n = \frac{n}{n_0}$.

Son modèle prévoit une large variété d'oscillations spatiotemporelles de l'écoulement, plusieurs régimes fortement dépendant du taux de cisaillement appliqué ont été soulignés. Bien que le temps de relaxation (0.45 s) utilisé dans leurs calculs soit beaucoup plus petit que le notre (2.5-2.8 s), quelques prévisions s'accordent bien avec nos résultats expérimentaux. En particulier les oscillations régulières de la contrainte de cisaillement observés à $19,2 \text{ s}^{-1}$, et l'enregistrement à 23 s^{-1} qui montre des nœuds et des ventres comme observés avec notre échantillon.

A l'extrémité du plateau la phase induite semble occuper presque la totalité de l'entrefer. Dans cette phase induite toutes les micelles sont pratiquement alignées dans la direction de l'écoulement donnant une faible viscosité apparente (η_m). Les oscillations apparaissent après un temps d'induction assez long, ce qui nous laisse supposer qu'une nouvelle structure ou un nouvel arrangement des micelles est une condition nécessaire à l'apparition de ces variations temporelles. Cette nouvelle structure hypothétique n'est pas stable et pendant les oscillations la contrainte chute régulièrement à une valeur faible σ_m proche de σ_p . En même temps la turbidité suit les mêmes variations périodiques, sa valeur minimale n'est pas nulle et reste inférieure à celle de l'extrémité du plateau. Ceci signifie que la solution n'est pas complètement transparente quand la contrainte relaxe jusqu'à σ_m . Elle contient toujours des SIS dispersées dans l'entrefer mais moins concentrées qu'à l'extrémité du plateau où la turbidité est plus grande.

Si la contrainte pouvait conserver sa valeur minimale pendant un temps plus long, une séparation de phase en deux bandes serait possible. Cette approche est confirmée par les expériences de transitoire dans des systèmes maxwelliens similaires [12, 13]. Il a été constaté que la SIS occupe tout le gap pendant la première étape de l'écoulement avant qu'une séparation en deux phases distinctes se produise.

Finalement nous considérons un simple glissement contre la paroi comme la cause de l'instabilité de la branche supérieure de la courbe d'écoulement.

Quand la contrainte atteint la valeur la plus basse de l'oscillation ($\sigma_m \sim \sigma_p$), le fluide est dans un état qui appartient au plateau et soumis à un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_e$ tel que $\dot{\gamma}_l < \dot{\gamma}_e < \dot{\gamma}_h$, mais $\dot{\gamma}_e$ est également plus petit que le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_M$ imposé par le rhéomètre, et par conséquent un glissement contre la paroi se produira périodiquement, dans ce cas le rhéoépaississement est un artefact dû au fait que le vrai taux de cisaillement moyen appliqué dans le volume est plus petit que le taux de cisaillement imposé.

En résumé, dans la littérature, quatre interprétations ont été proposées pour expliquer ce phénomène de dépendance temporelle de la contrainte : l'une invoque des fluctuations périodiques de la concentration des SIS [8], la deuxième propose une instabilité élastique qui résulte du couplage entre la première différence des forces normales N_1 et les fluctuations de

vitesse [9], la troisième propose un couplage entre l'écoulement et la microstructure [10]. La dernière est basée sur les instabilités de l'écoulement dues au glissement à la paroi (FI).

3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté de trouver une explication au phénomène d'oscillations que présente la contrainte quand la solution est cisailée dans la partie rhéoépaississante.

Les visualisations de l'entrefer entre polariseur et analyseur croisés dans la région plateau ont montré clairement que l'écoulement se fait en deux bandes de propriétés rhéophysiques différentes. Une bande-h (phase induite) du côté du cylindre intérieur mobile est fortement biréfringente et dont la proportion croît linéairement avec le taux de cisaillement. Elle est plus fluide que la bande adjacente au cylindre extérieur fixe (bande-l) qui supporte un taux de cisaillement plus faible

En utilisant la nouvelle méthode de mesure de l'intensité de la biréfringence par analyse de l'intensité de lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité de la cellule de Couette (§ chapitre 2), nous avons montré que l'intensité de la biréfringence varie périodiquement en fonction du temps avec une période de 13 s voisine de celle trouvée par la rhéologie transitoire.

Finalement, l'enregistrement de l'intensité de lumière diffusée par la solution cisailée à 5 s^{-1} et éclairée par une large nappe de laser dans un plan parallèle à la vorticité, montre clairement des variations sinusoïdales avec la même période que précédemment. Ces variations périodiques de I_s traduisent les variations de la turbidité de la solution qui sont liées aux fluctuations de concentration des centres diffuseurs qui forment la phase induite par le cisaillement.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène: couplage entre SIS et l'écoulement, fluctuation de concentration de la SIS ou le glissement. Cette dernière supposition sera vérifiée en mesurant les profils de vitesses dans la solution, c'est l'objet du cinquième chapitre.

4 Bibliographie

- [1] Rehage H., Hofmann H. and Wunderlich. Ber. Bunsenges I. *Phys. Chem.* **90** (1986) 1071.
- [2] Cates M.E., McLeish T.C.B. and Marrucci G., *Europhys. Lett.* **21** **4** (1993) 451.
- [3] Spenley N. A., Cates M. E., Mac Leish T.C.B., *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 939.
- [4] Spenley N.A., Yuan X.F., Cates M.E., *J. Phys. II* **6** (1996) 551.
- [5] Decruppe J. P., Lerouge S., and Azzouzi H., *Phys.Rev.E.* **71** (2005) 011503.
- [6] Wheeler E. K., Fischer P., Fuller G. G., *Non-Newtonien Fluid Mech.*, **75**(1998)193.
- [7] Fisher P., *Rheol. Acta.* **36** (2000) 234.
- [8] Schmitt V., Lequeux F., Pousse A. and Roux D., *Langmuir*, **10** (1994) 955.
- [9] Larson R.G., Shagfeh E.S.G., and Muller J., *J. Fluid. Mech.* **218** (1990) 573.
- [10] Fielding S.M., Olmsted P.D., *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 8084502-1.
- [11] Fischer P., Wheeler E. K., Fuller G. G., *Rheol. Acta* **41** (2002) 35.
- [12] Lerouge S., Decruppe J.P., Berret J.F., *Langmuir*, **16** (2000) 6464.
- [13] Lerouge S., Decruppe J. P and Humbert C., *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 5457.
- [14] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelere E., *Colloid Polym.Sci* **273** (1995) 346.
- [15] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelere E., *J. Phys.II* **7** (1997) 257.

Chapitre 5

MESURE DE VITESSES LOCALES DANS LA PARTIE RHÉOÉPAISSISSANTE

Nous avons déjà évoqué l'hypothèse que le glissement contre la paroi mobile peut conduire à des oscillations de la contrainte. Pour répondre à cette supposition, nous avons effectué des mesures des profils de vitesse (MPV) à l'aide d'une technique de vélocimétrie ultrasonore qui repose sur l'étude des corrélations entre deux speckles d'ondes ultrasonores rétrodiffusés par le milieu en écoulement. Cette méthode nous permet d'avoir accès aux vitesses d'écoulement locales et permet donc une caractérisation quantitative du glissement aux parois.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante :

Dans une première partie nous étudions le comportement rhéologique du système CTAB/NaSal (50/100 mM) ensemencé par des particules de polystyrène indispensables dans ce type d'expériences.

On présente ensuite les profils de vitesse locale mesurés dans les trois régions de la courbe d'écoulement : la branche linéaire correspondant aux faibles taux de cisaillement, le plateau de contrainte et enfin, l'étroite région dans laquelle se produit le rhéoépaississement juste à l'extrémité du plateau.

On terminera par une comparaison entre les profils de vitesse et les variations de la contrainte qui sont enregistrés simultanément en fonction du temps afin de corréler les oscillations de σ et de la vitesse locale V .

1 Rhéologie en écoulement permanent

Les expériences de vélocimétrie ultrasonore ont été réalisées au centre de recherche Paul Pascal à Bordeaux par Sébastien Manneville.

L'acquisition des profils de vitesse par diffusion ultrasonore nécessite d'ensemencer l'échantillon avec des particules de polystyrène ou de verre (sphères rigides de quelques μm de diamètre) à faible concentration (1 % wt) afin d'augmenter le contraste du fluide aux ondes ultrasonores. Dans tout ce qui suit on appellera S_2 la solution qui contient des particules et S_1 la solution sans particules.

Pour vérifier une éventuelle influence des particules sur les propriétés rhéologiques de notre solution nous avons effectué des mesures classiques de rhéologie. Sur la figure 5.1 nous comparons les courbes d'écoulement des deux solutions S_1 et S_2 . Les deux courbes d'écoulement ont été réalisées en mode gradient imposé. Sur la courbe qui correspond à la solution S_2 , les barres d'erreur présentent l'ordre de grandeur des oscillations qui apparaissent et augmentent dans la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement.

Sur la figure 5.1 on voit clairement que les comportements rhéologiques des deux solutions S_1 et S_2 sont les mêmes : une branche linéaire pour les faibles taux de cisaillement, un plateau de contrainte qui caractérise le shear-banding suivi d'un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement.

La première branche se termine au premier taux critique $\dot{\gamma}_1$ qui est pratiquement le même pour les deux solutions : $0.45 \pm 0.05 \text{ s}^{-1}$ pour S_1 et 0.5 s^{-1} pour S_2 . Cependant on remarque que le plateau de contrainte qui correspond à la solution S_2 est légèrement en dessus de celui de la solution S_1 .

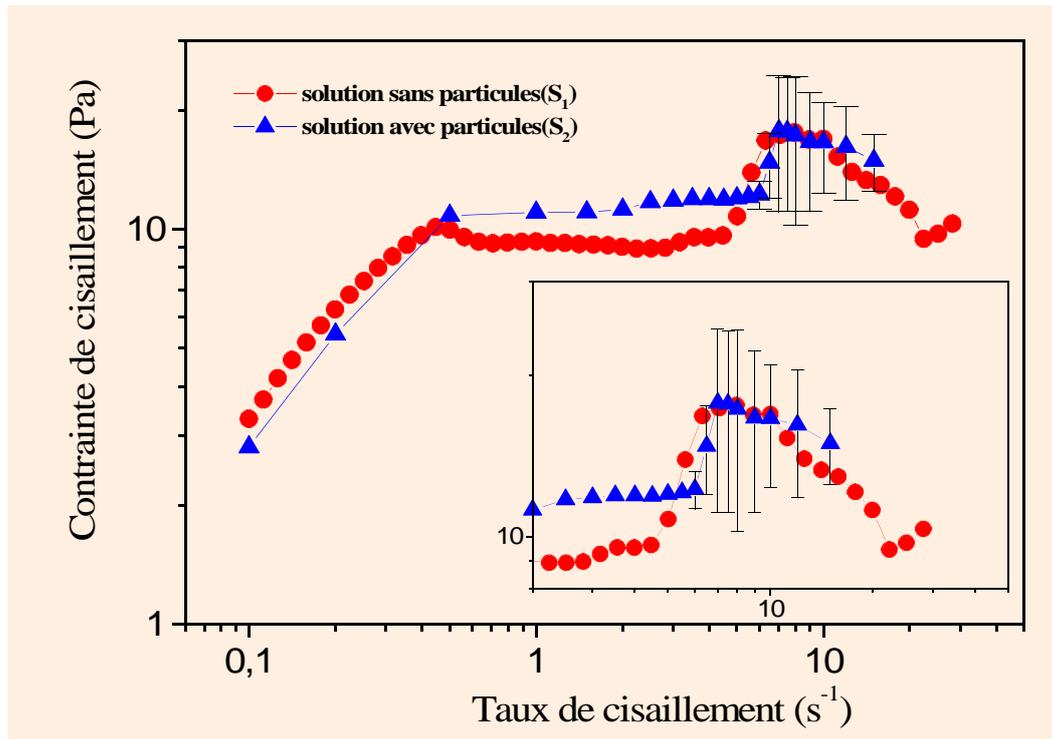


Figure 5.1 : Courbes d'écoulement des deux solutions : sans particules (S_1) et avec particules (S_2). Mesures effectuées à gradient imposé.

C'est la conséquence de l'inhomogénéité de la contrainte due à la courbature des cylindres de la cellule de Couette. En effet la contrainte locale $\sigma(r)$ est inversement proportionnelle au carré de la distance r de l'axe des cylindres selon la relation suivante :

$$\sigma(r) = \sigma_1 \frac{R_1^2}{r^2} \quad (5.1)$$

Les expériences sur la solution S_1 ont été réalisées à l'aide d'une géométrie cône-plan dans laquelle on peut considérer que la contrainte et le gradient de vitesse sont homogènes et constants dans tout l'entrefer d'où l'absence de pente sur la courbe d'écoulement de S_1 .

La seule différence qu'on peut noter entre les deux courbes concerne le deuxième taux critique on trouve $4.75 \pm 0.25 \text{ s}^{-1}$ pour S_1 et 6 s^{-1} pour S_2 . La présence des particules pourrait en être la cause.

2 Profils de vitesse en écoulement

Des profils de vitesse sont construits à partir de MPV (mesures ponctuelles de vitesse) effectuées par la technique de la diffusion ultrasonore. Les taux de cisaillement macroscopiques utilisées sont identiques à ceux utilisés en rhéologie; on distinguera donc trois régions d'étude : la branche linéaire correspondant aux faibles taux de cisaillement, le plateau de contrainte et enfin, l'étroite région dans laquelle se produit le rhéoépaississement juste à l'extrémité du plateau.

2.1 Profils de vitesse

2.1.1 La branche aux faibles taux de cisaillement :

Sur les figures 5.2.a et 5.2.b apparaissent les profils de la vitesse tangentielle pour les taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}_M = 0.1$ et 0.2 s^{-1} appartenant à la branche linéaire qui précède le plateau de contrainte.

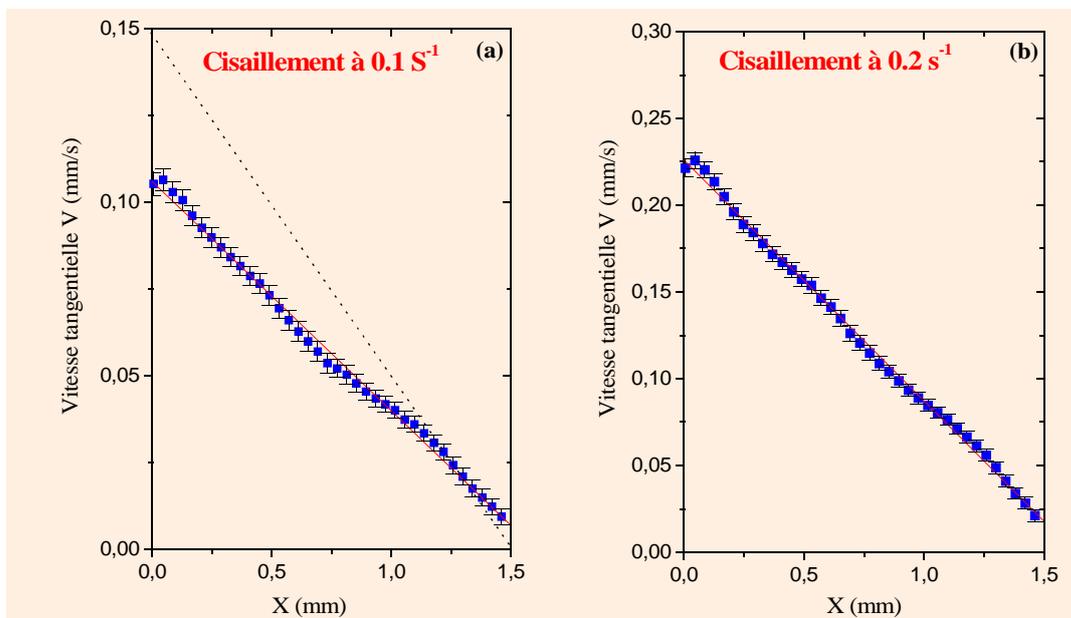


Figure 5.2 : Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement 0.1 et 0.2 s^{-1} appartenant à la partie newtonienne de la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$.

Les vitesses V (mm/s) sont tracées en fonction de la position radiale x (mm) dans l'entrefer. Les abscisses $x=0$ et $x=1.5$ indiquent respectivement la position du rotor et celle du stator. L'ordonnée maximale sur l'axe des ordonnées représente la valeur de la vitesse tangentielle V du cylindre mobile imposée par le dispositif d'entraînement qui correspond au taux de 0.1 s^{-1} .

La ligne en pointillés joignant les points (1.5, 0) et (0, 0.15) représente le profil attendu dans le cas d'un liquide newtonien pour lequel :

$$V = Ar + \frac{B}{r} \quad (5.2)$$

$$\text{Avec } r = R_1 + x, \quad A = \frac{\Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{\Omega_1 R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}.$$

Les indices 1 et 2 font référence respectivement aux cylindres intérieur et extérieur.

Le profil théorique est linéaire, aux faibles taux de cisaillement, la dimension finie de l'entrefer a peu d'influence sur la distribution de vitesse dans l'entrefer.

La première caractéristique importante immédiatement observable dans les profils est l'existence de glissement aux deux parois : la vitesse y est différente des valeurs attendues qui sont 0.15 mm/s en $x = 0$ et 0 en $x = 1.5 \text{ mm}$.

Le même phénomène est observé pour 0.2 s^{-1} avec une amplitude égale. Appelons v_{S1} et v_{S2} les vitesses de glissement respectivement aux parois mobile et fixe.

$$v_{S1} = V_M - v_1 \quad (5.3)$$

$$v_{S2} = v_2 \quad (5.4)$$

Des écarts à la vitesse théorique de l'ordre de 30% sont observés au niveau du rotor. Néanmoins l'allure générale de la courbe $V(x)$ est linéaire bien que de petites déviations à la linéarité soient observées dans le centre du gap ($0.5 \langle x \rangle$) ; le caractère non-newtonien du fluide peut en être la cause. Si l'on fait abstraction de ces écarts pour effectuer une régression linéaire, le taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_e$, réellement subi par le fluide, peut être estimé. Il vient :

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}_M &= 0.1 \text{ s}^{-1} & \dot{\gamma}_e &= 0.065 \text{ s}^{-1} \\ \dot{\gamma}_M &= 0.2 \text{ s}^{-1} & \dot{\gamma}_e &= 0.14 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Vu le pourcentage de glissement, il n'est donc pas surprenant de trouver des variations importantes dans les taux effectifs. Par contre, ce qui peut l'être, est l'importance de glissement observé dans ce domaine newtonien.

Des comportements similaires ont été observés par Salomon [1] dans des solutions de phases lamellaires et Leger dans des fluides simples [2, 3, 4].

2.1.2 *Le plateau de contrainte* $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$:

Le plateau de contrainte s'étend approximativement entre 0.5 et 6 s⁻¹; les profils de vitesse tangentielle, $V(x)$, ont été déterminés pour des taux de cisaillement couvrant l'ensemble de cet intervalle, ils sont tracés sur les figures 5.3.a à 5.3.i.

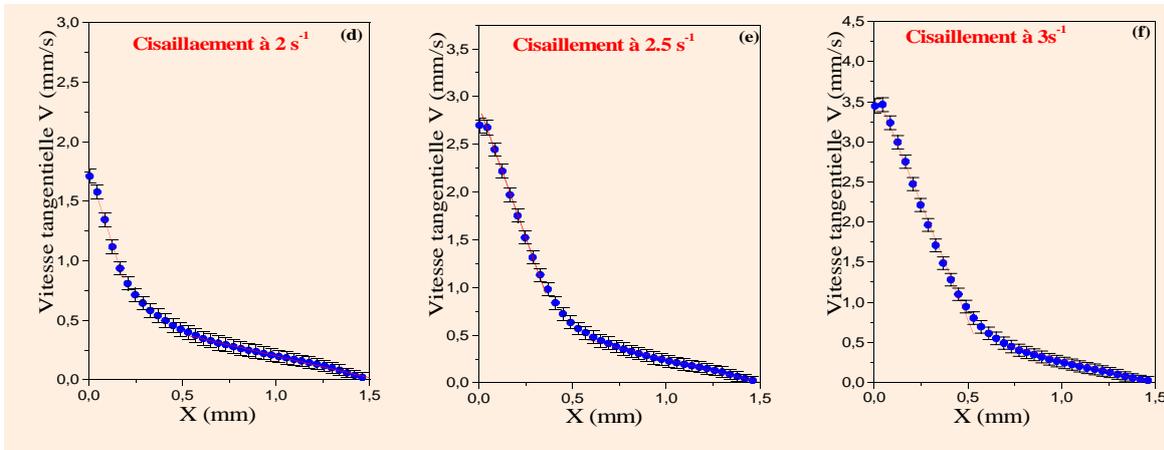
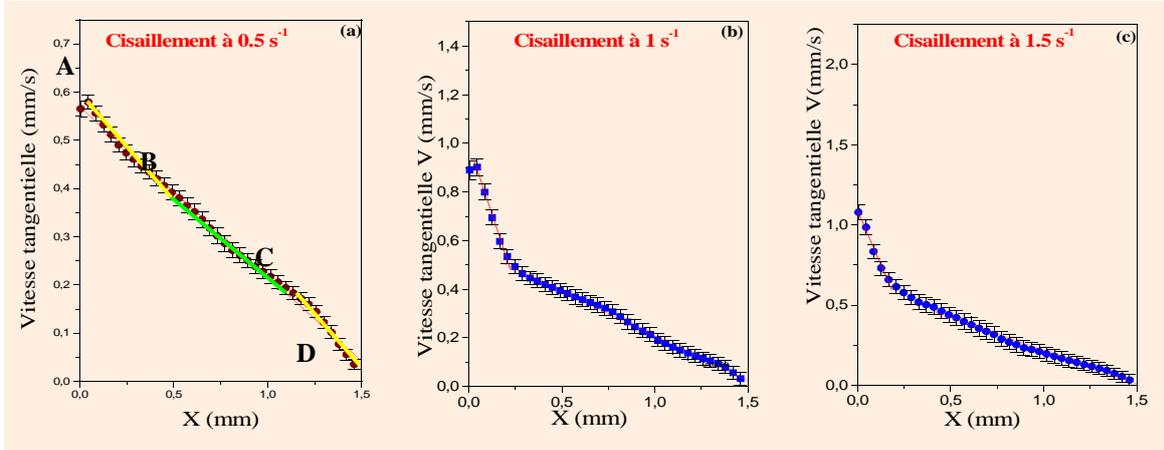
D'une manière générale, pour tous les taux de cisaillement étudiés, on observe du glissement plus au moins important à la paroi mobile; au voisinage du cylindre fixe par contre, la vitesse est proche de zéro excepté peut être pour le taux de 0.5 s⁻¹ qui correspond au début du plateau. Ce profil présente par ailleurs une particularité intéressante (cf. figure 5.3.a) : il apparaît comme une ligne brisée formée de trois segments AB, BC et CD. Les segments AB et CD situés au voisinage des parois sont très sensiblement parallèles au profil théorique (diagonale discontinue) correspondant à $\dot{\gamma}_M = 0.5 \text{ s}^{-1}$. Par suite du glissement à la paroi mobile, la pente du segment BC, donc le taux de cisaillement est plus faible ($\approx 0.35 \text{ s}^{-1}$). Il apparaît donc que, pour ce gradient particulier, l'écoulement s'effectue en trois bandes : une bande centrale cisailée plus faiblement que les deux couches limites où l'écoulement est très proche du profil théorique.

L'émergence de la phase induite de faible viscosité au début du plateau conduit à des instabilités mécaniques probablement à l'origine de ce comportement singulier.

Les figures suivantes de 5.2.b à 5.2.f représentent des profils de vitesse pour des taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}_M$ choisis sur le plateau entre 1 et 6 s⁻¹; le taux de glissement

2. PROFILS DE VITESSE EN ÉCOULEMENT

croît rapidement pour atteindre 50 % à 1.5 s^{-1} (cf. Fig. 5.3.c) puis décroît lentement pour n'être plus que 3 % à $\dot{\gamma}_M = 6 \text{ s}^{-1}$ (cf. Fig. 5.3.i).



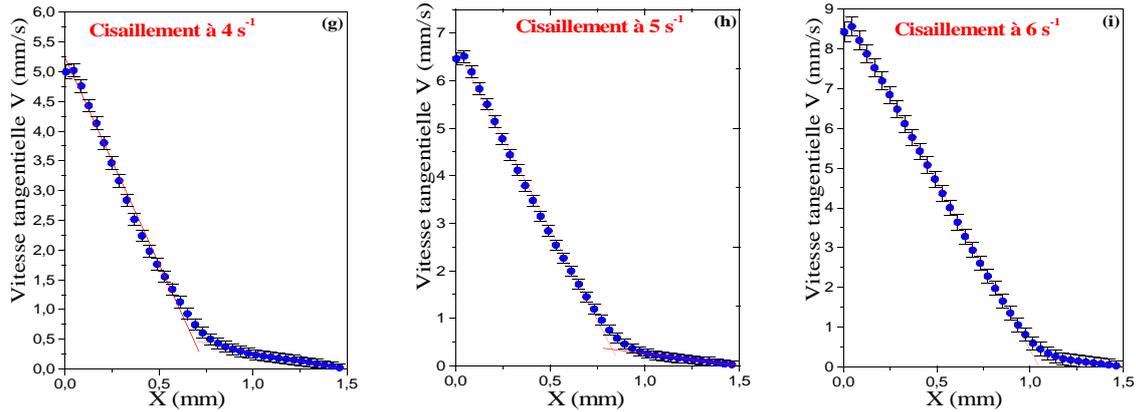


Figure 5.3 : Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement entre 0.5 et 6 s^{-1} appartenant à la région plateau de la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$.

Cependant le glissement, n'empêche pas le shear-banding et l'émergence des deux phases de viscosités différentes. Les taux de cisaillement locaux $\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$, effectivement supportés par le fluide dans les deux couches peuvent être estimés à partir des profils de vitesse (Tableau 5.1).

$\dot{\gamma}_M \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6
$\dot{\gamma}_l \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.36	0.41	0.63	0.48	0.53	0.6	0.51	0.6
$\dot{\gamma}_h \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2.3	2.7	4.97	5.53	5.82	6.93	7.68	8.47
% de glissement	38	50	41	28	23	16	12	3

Tableau 5.1 : $\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$ et pourcentages de glissement correspondant des taux de cisaillement entre 1 et 6 s^{-1} mesurés à partir des profils de vitesse.

Le taux critique moyen $\dot{\gamma}_{lm}$ déduit des différents $\dot{\gamma}_l$ est égal $0.52 \pm 0.08 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle déduite de la courbe d'écoulement (cf. Fig. 5.1).

Il n'est pas de même pour le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_h$ dans la bande de faible viscosité. $\dot{\gamma}_h$ croit de manière monotone avec $\dot{\gamma}_M$ tandis que le taux de glissement décroît pour atteindre environ 3 % à 6 s^{-1} . Rappelons que 6 s^{-1} correspond à l'extrémité du plateau de contrainte de la courbe d'écoulement, mais le profil de vitesse montre qu'il existe encore deux bandes de cisaillement.

A $\dot{\gamma}_M = 6 \text{ s}^{-1}$, les points expérimentaux sont suffisamment bien répartis de part et d'autre des deux segments de droite pour qu'il soit raisonnable d'utiliser une procédure de régression linéaire afin de calculer les taux de cisaillement réels dans chaque bande.

Il vient alors :

$$\dot{\gamma}_h = 8.5 \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{\gamma}_l = 0.6 \text{ s}^{-1}$$

Les proportions des deux phases ϕ_l et ϕ_h peuvent être facilement évaluées à partir du profil des vitesses et l'on peut alors vérifier la règle de levier pour recalculer $\dot{\gamma}_M$.

$$\dot{\gamma}_M = \dot{\gamma}_l \phi_l + \dot{\gamma}_h \phi_h \quad (5.3)$$

$$\dot{\gamma}_M = 5.9 \text{ s}^{-1}$$

Résultat en excellent accord avec la valeur calculée (6 s^{-1}) à partir de la vitesse imposée. Il semble donc que 6 s^{-1} ne soit pas l'extrémité réelle du plateau qui n'est pas atteinte car l'écoulement en deux bandes de vient instable. Nous verrons que les variations temporelles de σ et N_1 confirment cette hypothèse et que des oscillations régulières se développent.

2.1.3 Taux de cisaillement supérieurs à 6 s^{-1}

Les figures 5.4.a, 5.4.b et 5.4.c, montrent quelques exemples de profil de vitesse tangentielle dans la région du rhéoépaississement. L'étendue des barres d'erreur montre que l'écoulement subit d'importantes fluctuations. L'interprétation physique de ces profils devient difficile. Néanmoins on peut remarquer que le glissement à la paroi mobile existe toujours et que le profil d'écoulement en deux bandes est remplacé par une variation monotone de la vitesse dans l'entrefer.

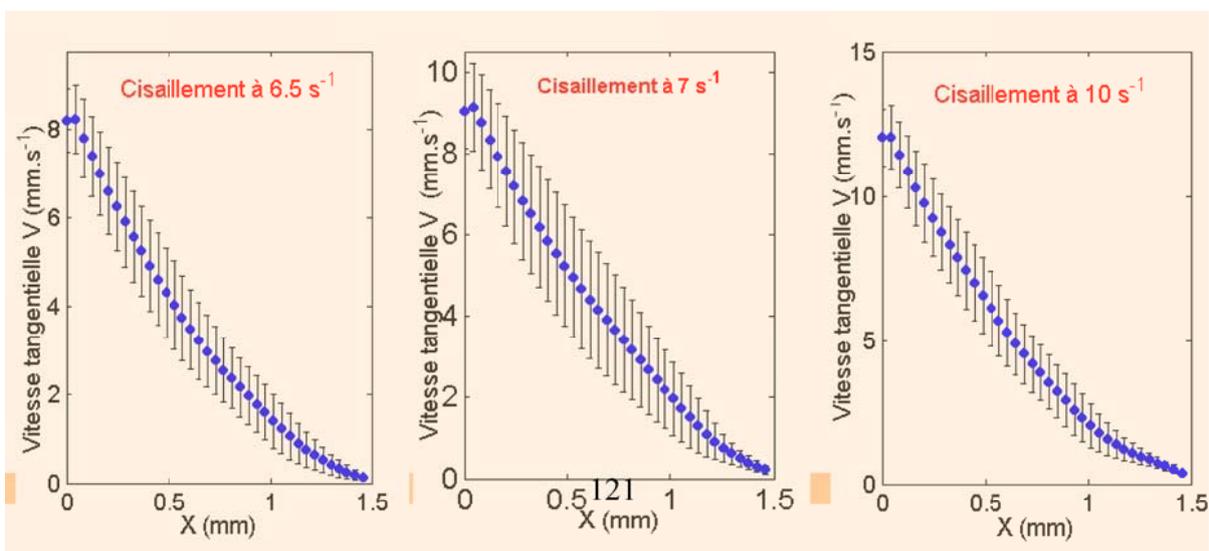


Figure 5.4 : *Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement supérieurs $6 s^{-1}$ correspondant à la partie rhéoépaississante de $\sigma(\dot{\gamma})$.*

3 *Corrélation vitesse tangentielle - contrainte tangentielle*

Nous avons émis l'hypothèse que les variations périodiques de la contrainte tangentielle σ pouvaient résulter d'un glissement périodique aux parois. Il apparaît donc intéressant d'enregistrer simultanément les variations temporelles de la vitesse V et de la contrainte σ .

On a rapporté sur la figure 5.5 les variations de $\sigma(t)$ et de $V(t)$; La vitesse est moyennée sur trois points de mesure au voisinage du cylindre mobile (**rotor**) en $x=0.15$ mm. Comme vu précédemment, la contrainte varie dans le temps et des oscillations régulières de grande amplitude apparaissent pendant l'écoulement. Le profil temporel de la vitesse est beaucoup plus irrégulier, il est néanmoins possible d'y déceler des fluctuations périodiques.

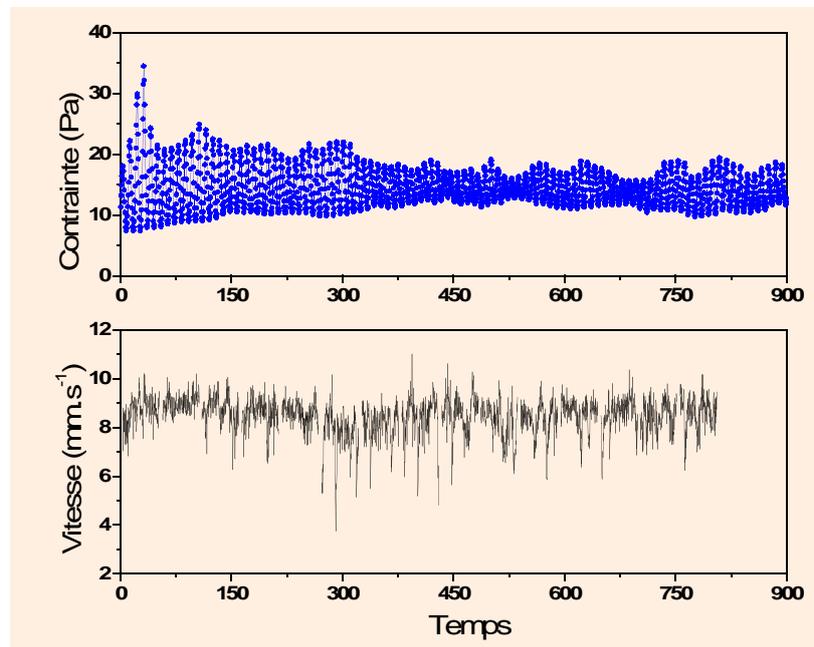


Figure 5.5 : *Corrélation des oscillations de la contrainte et de la vitesse tangentielle pour un taux de cisaillement de 7 s^{-1} au voisinage du rotor.*

En dilatant l'échelle des temps, il devient possible de rechercher les corrélations éventuelles entre les variations de σ et celles de V ; les maxima notés A à H coïncident approximativement avec des minima de la vitesse.

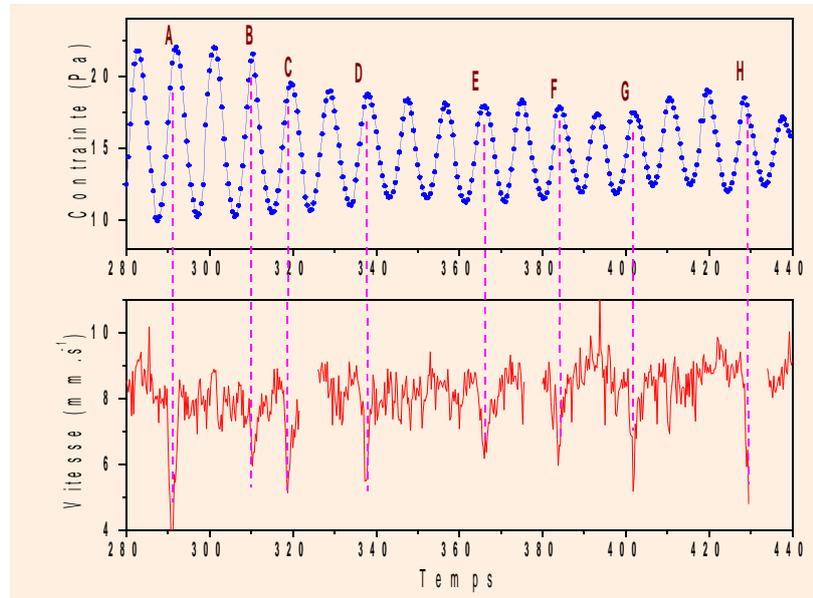


Figure 5.6 : *Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($280 < t < 440 \text{ s}$).*

En sélectionnant un second intervalle de temps (cf. Fig. 5.7 ; $620 < t < 670 \text{ s}$) couvrant environ cinq périodes de la contrainte, on retrouve quatre corrélations maximum de contrainte-minimum de vitesse.

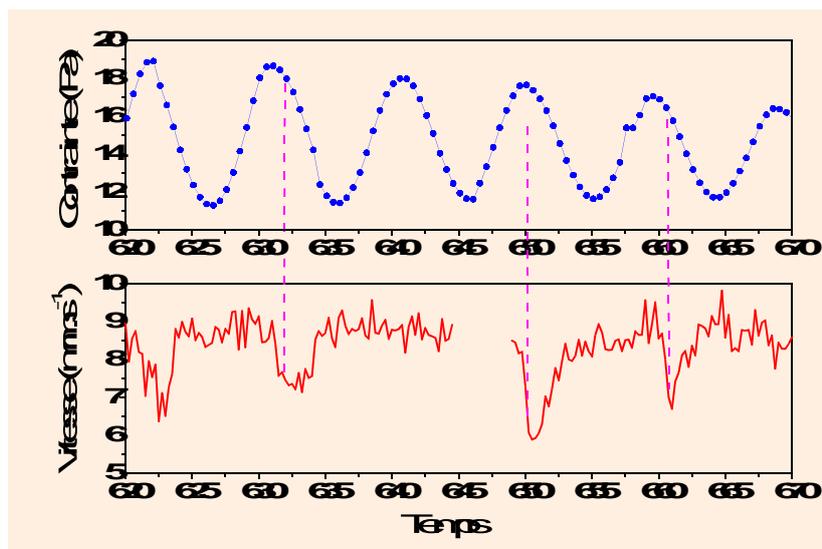


Figure 5.7 : Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($620 < t < 670 \text{ s}$).

Il est néanmoins facile de trouver un intervalle de temps où les corrélations sont moins évidentes (cf. Fig. 5.8); on remarque aisément qu'un maximum de $\sigma(A)$ peut coïncider avec une vitesse constante ou même avec un maximum de la vitesse (B).

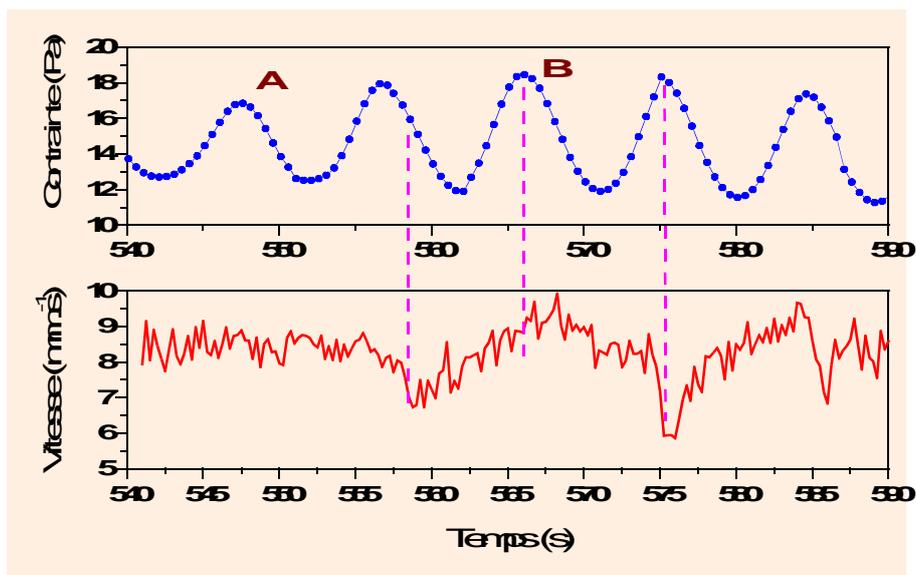


Figure 5.8 : Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($540 < t < 590 \text{ s}$).

La même étude a été réalisée au voisinage de la paroi fixe (**stator**) en $x=1.35$ mm ; la vitesse tangentielle y est proche de zéro ; des corrélations chute de vitesse -maximum de la contrainte σ peuvent être trouvées : ce sont les extrema A à E de la figure 5.9, mais aussi des coïncidences entre les maxima de V et de σ (pics A et B de la figure 5.10).

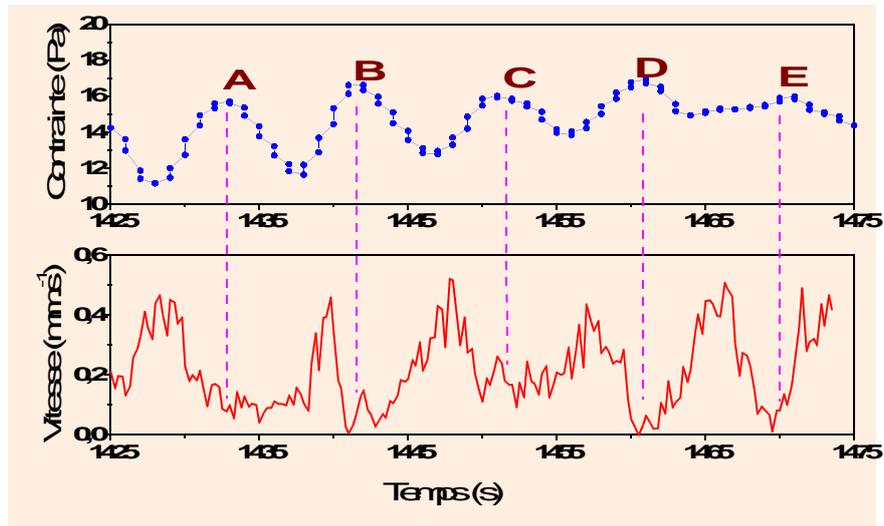


Figure 5.9 : Evolution de σ et de V près du stator à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($1425 < t < 1475$).

D'une manière générale, en examinant les courbes de $\sigma(t)$ et $V(t)$ sur un intervalle de temps long (≈ 800 s), le taux de corrélation $\sigma_{\max} - V_{\min}$ ne dépasse pas 40 %. Il apparaît donc difficile d'attribuer de manière certaine les oscillations de la contrainte au seul glissement à la paroi mobile.

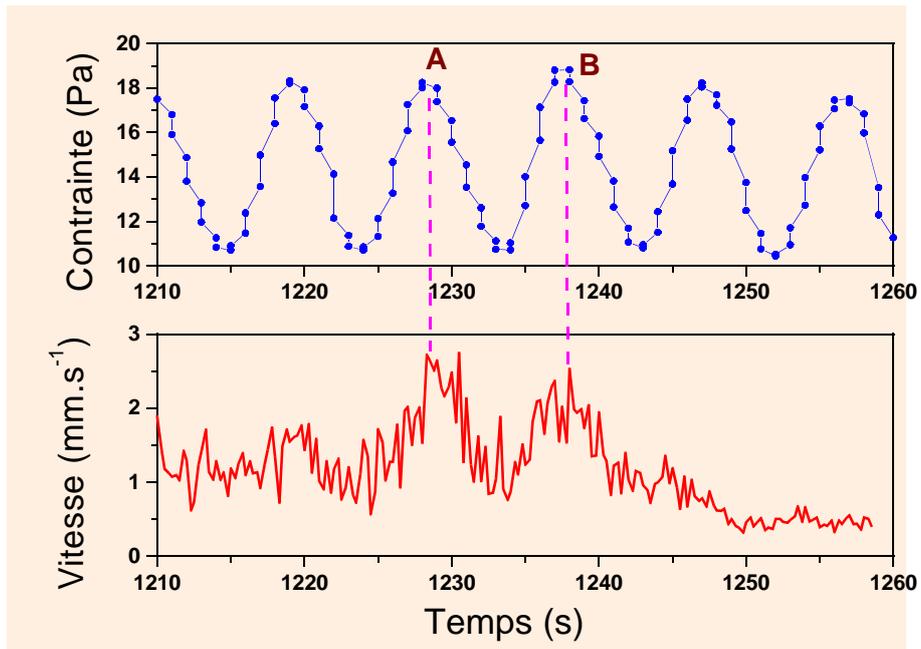


Figure 5.10 : Evolution de σ et de V près du stator à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($1210 < t < 1260\text{ s}$).

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les profils de vitesse du système CTAB/NaSal (50/100 mM). Des mesures de vélocimétrie ultrasonore nécessitent d'ensemencer l'échantillon avec des particules. Des expériences classiques de rhéologie nous ont permis de vérifier que la présence de ces particules n'influencent pas le comportement rhéologique de notre système.

Les mesures des profils de vitesse nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

Une première conclusion semble claire est la présence du glissement contre les deux parois de la cellule. Il atteint des valeurs importantes dans le domaine linéaire et au début du plateau. Les mesures dans la région plateau montrent clairement la présence de l'écoulement hétérogène en deux bandes de cisaillement, et nous avons pu déterminer les gradients de vitesse effectifs supportés par chacune des deux bandes. Dans la partie rhéoépaississante l'étendue des barres d'erreur devient très importante ce qui montre que l'écoulement subit d'importantes fluctuations.

Enfin nous avons vérifié que l'évolution de la vitesse locale subit des variations périodiques importantes au voisinage de la paroi mobile, mais moins régulières que celles de la contrainte tangentielle. Par ailleurs en comparant des variations de la contrainte avec celles de la vitesse tangentielle la V sur une échelle du temps étirée, on a pu déceler d'éventuelles corrélations entre σ et V ; en effet on a pu constater que le maximum de la contrainte coïncide souvent avec le minimum de vitesse ; il semble donc que la solution glisse périodiquement sur le cylindre mobile ; mais cette corrélation n'est pas toujours évidente. Nous ne pouvons pas donc trancher et dire que les oscillations de σ et V sont la conséquence du glissement aux parois.

5 Bibliographie

- [1] Salmon J. B., Manneville S., and Colin A., *Eur. Phys. E.*, **68** (2003).
- [2] Pit R., Hervet H., and Léger L., *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000).
- [3] Churaev N. V., Sobolev V. D., and Somov A. N., *J. Colloid. Int. Sci.*, **97** (1984).
- [4] Pit R., Hervet H., and Léger L., *Tribo. Lett.*, **7** (1999).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a eu pour objet principal l'étude du comportement rhéologique et rhéoptique singulier d'une solution de micelles géantes soumise à un écoulement de cisaillement. Les micelles géantes sont formées à partir des molécules d'un tensioactif : le bromure de cetyltriméthylammonium mélangées à un sel organique, le salicylate de sodium (NaSal) dans un solvant simple, l'eau. Les concentrations utilisées sont telles que la solution appartient au régime semi-dilué.

Au cours de ce travail, nous avons présenté, décrit et tenté de corréler les résultats expérimentaux issus de plusieurs techniques différentes : la rhéologie à contrainte et à gradient imposés, la biréfringence d'écoulement, la diffusion de lumière et la vélocimétrie ultrasonore. Nous avons développé et mis au point une nouvelle technique de mesure de la biréfringence d'écoulement par analyse de la lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité ; cette méthode a été utilisée avec profit pour l'étude de l'anisotropie optique de notre échantillon.

Une partie de ce travail a été consacrée à l'étude rhéologique en régime permanent d'un ensemble de solutions contenant toutes la même quantité de surfactant mais une proportion croissante de sel.

Une caractéristique importante d'une solution viscoélastique est sa viscosité à gradient nul η_0 . Les variations de η_0 en fonction de la concentration en sel [NaSal] sont comparables à d'autres résultats rencontrés dans la littérature : η_0 ([NaSal]) n'est pas une fonction monotone de [NaSal], mais présente deux maxima de part et d'autre d'un minimum. Les extrema délimitent plusieurs régions de l'espace dans lesquelles, les solutions ont un comportement rhéologique tout à fait particulier.

Nous avons choisi une solution qui appartient au domaine III (cf. Fig. 3.1) ce domaine pour en étudier les propriétés. Il s'agit de la solution CTAB/NaSal (50/ 100 mmol).

La rhéologie dynamique a montré que ce liquide a un caractère maxwellien presque parfait avec un seul temps de relaxation τ_R voisin de 2.5 s. La courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ présente un

plateau caractéristique des écoulements hétérogènes limité par deux taux de cisaillement critiques. Ce plateau est le lieu des états d'équilibre entre deux phases de viscosité différentes supportant des taux de cisaillement différents. C'est le phénomène classique du shear-banding.

L'originalité de cette solution par rapport aux nombreux systèmes qui ont le même comportement apparaît à l'extrémité du plateau : la contrainte croît rapidement alors que le taux macroscopique $\dot{\gamma}_M$ reste pratiquement constant, du moins jusqu'à ce que σ atteigne une valeur maximale ; il s'ensuit que la viscosité apparente croît dans cet intervalle et la solution devient rhéoépaississante.

La réponse transitoire de la contrainte tangentielle σ et de la première différence des contraintes normales N_1 dans la partie rhéoépaississante est périodique : σ et N_1 oscillent en phase avec une période voisine de 15 s ; l'écoulement devient donc instable à l'extrémité droite du plateau de contrainte contrairement au comportement classique d'autres systèmes maxwelliens pour lesquels σ croît d'une manière monotone au-delà du deuxième taux critique qui termine ce plateau. C'est le comportement particulier qui nous a incité à mettre en œuvre des techniques complémentaires afin de comprendre l'origine de ces oscillations.

La biréfringence d'écoulement est l'une de ces techniques, elle permet la visualisation directe des écoulements hétérogènes sur le plateau et apporte des informations fondamentales quant à l'orientation moyenne des micelles dans l'écoulement. Nous avons utilisé ce système fortement biréfringent pour développer et parfaire une nouvelle technique de mesure de l'intensité de biréfringence d'écoulement Δn par analyse de l'intensité lumineuse diffusée dans une direction perpendiculaire à la vorticité. On a aussi pu montrer que Δn oscille avec une période très voisine de celle mesurée en rhéologie. Il en est de même de la turbidité de la solution qui varie dans le temps avec la même période ; nous pourrions en conclure que la concentration d'une phase fortement diffusante varie périodiquement dans le temps.

Dans la littérature, quatre interprétations ont été proposées pour tenter d'expliquer ce comportement singulier.

1. instabilité élastique dans l'écoulement de Taylor Couette due au seul caractère élastique du fluide. Ce modèle prédit l'existence de rouleaux toroïdaux empilés selon la vorticité. Nous n'observons pas ce type d'écoulement.

2. couplage entre écoulement et concentration micellaire qui prévoit l'apparition de bandes alternativement turbides et claires. Nous n'observons pas de bandes alternativement turbides et claires.
3. couplage écoulement-microstructure qui conduit à une grande variété de phénomènes périodiques.
4. instabilités d'écoulement dues au glissement aux parois.

C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons déterminé les profils de vitesse à l'aide d'une technique récente développée au CRPP et qui repose sur l'étude des corrélations entre speckles ultrasonores. Cette technique très fine permet d'établir des profils de vitesse avec une résolution spatiale d'environ 40 μm et temporelle comprise entre 0.02 et 2 s.

Elle nous a apporté des informations capitales quant au comportement de l'échantillon sous écoulement. Le glissement à la paroi mobile et, dans une moindre mesure à la paroi fixe semble être une constante de cet échantillon ; il atteint des valeurs importantes dans le domaine linéaire et au début du plateau ; néanmoins il n'empêche pas l'apparition de shear-banding et la règle du levier semble même bien respectée à l'extrémité du plateau.

Dans l'étroit intervalle de cisaillement où la solution est rhéoépaississante, la vitesse tangentielle au voisinage du cylindre mobile subit des variations périodiques importantes ; un minimum de la contrainte coïncide souvent avec un maximum de la contrainte, il semble donc que la solution glisse périodiquement sur le cylindre mobile. Mais cette corrélation n'est pas absolue et il arrive qu'un maximum de la vitesse ou une vitesse constante coïncident avec un maximum de la contrainte.

Nous nous pouvons pas donc affirmer avec certitude que les oscillations de σ et N_1 résultent du glissement périodique à la paroi mobile comme pouvaient le laisser supposer les fluctuations de la phase turbide. Le problème reste donc ouvert.

Liste des figures

1.1	<i>Schéma d'une molécule amphiphile</i>	15
1.2	<i>Structures organisées formées à partir de molécules tensioactives (a) micelle sphérique directe; (b) micelle sphérique inverse</i>	16
1.3	<i>Evolution de la forme des agrégats micellaires avec la concentration en tensioactif</i> ...	18
1.4	<i>Diagrammes représentant l'ensemble des transitions de rhéoépaississement tels qu'ils ont été rapportés dans la littérature[10]</i>	21
1.5	<i>Représentation schématique de la courbe d'écoulement non-monotone prédite par le modèle de Cates. La ligne en pointillés correspond à un écoulement instable</i>	27
1.6	<i>Photos vues de dessus du gap de 1,5 mm avec une solution de CTAB /NaSal (0.05/0.M) à 23 °C et en différents points appartenant au plateau de la courbe d'écoulement</i>	30
2.1	<i>Rhéomètres utilisés : (a) Rheometric Scientific RFS3 équipé du dispositif cône-plan ; (b) CARRI-MED CSL 100 équipé du dispositif Couette</i>	49
2.2	<i>Géométries de mesure : (a) Mobile cône-plan (b) Double entrefer</i>	41
2.3	<i>Visualisation de la croix isocline entre polariseurs croisés</i>	44
2.4	<i>Schéma du banc de polarimétrie</i>	46
2.5	<i>Détermination de la ligne de courant</i>	48
2.6	<i>Méthode de Sénarmont</i>	48
2.7	<i>Visualisation de l'entrefer de la cellule de Couette</i>	49
2.8	<i>Cellule de mesure</i>	53
2.9	<i>Evolution de la polarisation d'une vibration incidente dans l'entrefer de la cellule de Couette et intensité diffusée dans deux directions dans le plan $(v, \nabla v)$. Des nœuds et des ventre correspondant à la différence de phase multiple de π sont clairement observés</i>	55
2.10	<i>Evolution des figures de diffusion en fonction de $\dot{\gamma}$</i>	56

2.11	<i>Intensité de la biréfringence en fonction de $\dot{\gamma}$</i>	56
2.12	<i>Observation de l'entrefer la cellule de Couette : vue supérieure dans le plan $(V, \nabla V)$; vue inférieure dans le plan $(\omega, \nabla V)$; m_w et f_w sont respectivement les parois mobile et fixe</i>	56
2.13	<i>Dispositif expérimental de vélocimétrie ultrasonore</i>	58
2.14	<i>Dispositif expérimental du capteur et la cellule de couette. L'impulsion traverse respectivement l'eau, le plexiglas et l'échantillon avec les vitesses c_0, c_p et c_w, y est l'axe de propagation ultrasonore</i>	59
2.15	<i>Représentation de la molécule de CTAB</i>	61
2.16	<i>Représentation de la molécule de Salicylate de Sodium (NaSal)</i>	62
3.1	<i>Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel, la concentration en surfactant est fixée à 50 mmol et la température est de 23°C</i>	68
3.2	<i>Viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 10 et 18 mmol</i>	70
3.3	<i>Viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 20 et 45 mmol</i>	71
3.4	<i>Viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 50 et 150 mmol</i>	73
3.5	<i>Viscosité apparente (a) et contrainte (b) en fonction du taux de cisaillement d'une solution micellaire de CTAB de concentration 50 mmol, en présence du NaSal dont la concentration varie entre 300 et 800 mmol</i>	74
3.6	<i>Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω</i>	76
3.7	<i>Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω pour trois valeurs de température 20,23, et 27 °C</i>	77
3.8	<i>Evolution du temps de relaxation τ_R en fonction de l'inverse de la température. Mise en évidence d'une loi de comportement du type Arrhenius</i>	78
3.9	<i>Viscosité apparente et contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement. Mesures effectuées à gradient imposé (RFS-3)</i>	79

3.10 <i>Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillements pour deux différents temps de mesure par point</i>	80
3.11 <i>Viscosité apparente et contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement. Comparaison entre les mesures à gradient et à contrainte imposés</i>	81
3.12 : <i>Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB(50)/NaSal(100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C1}$</i>	84
3.13 : <i>Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB(50)/NaSal(100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués correspondent au régime plateau $\dot{\gamma}_{C1} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{C2}$</i>	85
3.14 : <i>Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour le système CTAB (50)/NaSal (100 mM) à 23 °C. Les taux de cisaillement appliqués correspondent à la partie rhéoépaississante de la courbe d'écoulement ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{C2}$)</i>	86
3.15 : <i>Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps sur une échelle des temps étirée</i>	88
3.16 : <i>variations temporelles de la contrainte tangentielle et la première des contraintes normales pour un temps de cisaillement de 6.3 s^{-1}</i>	89
3.17 : <i>Nœuds et ventres dans les variations de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour un cisaillement à 5 s^{-1}</i>	90
4.1 : <i>Clichés de l'entrefer de la cellule de Couette placée entre polariseur et analyseur croisés. Mise en évidence de la structure en bandes de cisaillement</i>	98
4.2 : <i>Cliché de l'entrefer à 3.5 s^{-1}, montrant les proportions ϕ_l et ϕ_h qui correspondent respectivement aux deux bandes $-l$ et $-h$</i>	98
4.3 : <i>Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement macroscopique. La série des clichés illustre la croissance de la largeur de la phase induite quand le taux croît dans la région plateau</i>	99
4.4 : <i>Proportion ϕ_h de la phase induite en fonction du taux de cisaillement macroscopique. La ligne présente le fit linéaire</i>	100
4.5 : <i>Evolution de la polarisation d'une vibration incidente dans l'entrefer de la cellule de Couette et intensité diffusée dans deux directions dans le plan $(v, \nabla v)$. Des nœuds et des ventres sont clairement observés</i>	101

4.6 : Quelques images de l'entrefer régulièrement espacées dont le temps extraites du film. Mise en évidence des variations régulières de l'intensité de biréfringence en fonction du temps	103
4.7 : évolution de Δn en fonction du temps. Variations périodiques de période 13 s	103
4.8 : Une large nappe de laser parallèle à la vorticité illumine l'entrefer de la cellule de Couette. L'intensité diffusée est enregistrée dans la direction OI.....	105
4.9 : Quelques images de l'entrefer régulièrement espacées dont le temps extraites du film. La ligne en pointillés montre la direction dont la digitalisation a été effectuée pour chaque cliché.....	106
4.10 : intensité diffusée en fonction du temps. Les chiffres correspondent aux images présentées sur la figure 4.7	107
5.1 : Courbes d'écoulement des deux solutions : sans particules (S_1) et avec particules (S_2). Mesures effectuées à gradient imposé.....	115
5.2 : Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement 0.1 et 0.2 s^{-1} appartenant à la partie newtonienne de la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$	116
5.3 : Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement entre 1 et 6 s^{-1} appartenant à la région plateau de la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$	119
5.4 : Profils de vitesse correspondant à des taux de cisaillement entre supérieurs 6 s^{-1} appartenant à la partie rhéoépaississante de $\sigma(\dot{\gamma})$	121
5.5 : Corrélation des oscillations de la contrainte et de la vitesse tangentielle pour un taux de cisaillement de 7 s^{-1} au voisinage du rotor	122
5.6 : Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($280 < t < 440$ s).....	123
5.7 : Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($620 < t < 670$ s).....	123
5.8 : Evolution de σ et de V près du rotor à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($540 < t < 590$ s).....	124
5.9 : Evolution de σ et de V près du stator à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($1425 < t < 1475$).....	124
5.10 : Evolution de σ et de V près du stator à 7 s^{-1} sur une échelle des temps étirée ($1210 < t < 1260$ s).....	125

Tableau 1.1 : *Les différentes structures possibles suivant la valeur du paramètre p *
17

Tableau 1.2 : *Exemples de colloïdes*
19

Tableau 2.1: *Concentrations micellaires critiques notées CMC_I et CMC_{II} et la concentration de recouvrement ϕ^{**} du système binaire CTAB/H₂O à 25°C*
61

Tableau 5.1: *$\dot{\gamma}_l$ et $\dot{\gamma}_h$ et pourcentages de glissement correspondant des taux de cisaillement entre 1 et 6 s⁻¹ appartenant à la région plateau mesurés à partir des profils de vitesse . . .* **120**

Résumé

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques et optiques des solutions micellaires viscoélastiques. Nous nous sommes focalisé sur une solution de CTAB/NaSal (50/100 mM). La courbe d'écoulement, après un plateau de contrainte caractéristique des écoulements hétérogènes, présente un rhéoépaississement apparent dans un étroit domaine de taux de cisaillement. L'étude de la réponse transitoire sous cisaillement a montré que la contrainte tangentielle σ et la première différence des contraintes normales N_1 oscillent en phase. L'objectif principal de ce travail est de corréler les résultats de rhéologie, les observations d'optique et les mesures de vélocimétrie pour tenter d'apporter des informations sur les mécanismes à l'origine de ces variations périodiques de la contrainte en fonction du temps. L'observation directe de l'entrefer de la cellule de Couette éclairée par une large nappe de laser perpendiculaire à la vorticité, montre clairement des variations de la turbidité de la solution avec la même période que celle de la contrainte. Ces variations périodiques sont liées aux fluctuations de concentration de la phase induite par le cisaillement (SIS). Néanmoins des mesures complémentaires de vitesses locales ont montré clairement la présence de glissement aux parois de la cellule de Couette. Dans le régime rhéoépaississant les vitesses locales présentent des fluctuations périodiques ce qui pourrait être la cause des oscillations de la contrainte.

Mots clés

Micelles

Rhéologie

Biréfringence d'écoulement

Rhéoépaississement

Oscillations de contrainte

Glissement aux parois

Abstract

We have studied rheological and optical properties of viscoelastic micellar solutions. We focus on a specific solution of CTAB/NaSal (50/100 mM), which shows, apparent shear-thickening in a narrow range of shear rates after a perfect plateau of shear stress characteristic of shear-banding. In this regime, in phase oscillations of the shear stress and of the first normal stress difference are recorded in a shearing device operating under controlled strain. The main goal of this work consists in finding correlations between rheological responses, optical observations and ultrasonic velocimetry measurements in order to bring information on the mechanism which leads to the formation of these time periodic variations of shear stress. The direct observation of the annular gap of a Couette cell in a direction perpendicular to a plane containing the vorticity shows that the turbidity of the whole sample also undergoes time dependent variations with the same period as the shear stress; these variations are related to a periodic variations of the concentration of shear induced structures (SIS). However local velocity measurements reveal clearly the presence of slip at the walls of the Couette cell. In the shear-thickening regime, velocities present periodic fluctuations which probably induce shear stress oscillations.

Keywords

Micelles
Rheology
Flow birefringence

Shear-thickening
Shear stress oscillations
Wallslip