



HAL
open science

Transitions de phases induites par écoulement dans les systèmes de micelles géantes : étude optique et rhéologique

Sandra Lerouge

► **To cite this version:**

Sandra Lerouge. Transitions de phases induites par écoulement dans les systèmes de micelles géantes : étude optique et rhéologique. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ037S . tel-01775404

HAL Id: tel-01775404

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775404>

Submitted on 24 Apr 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 de Metz

THESE

pour obtenir le titre de
Docteur de l'UNIVERSITE DE METZ
Spécialité Physique

*Transitions de phases induites par écoulement
dans les systèmes de micelles géantes :
Etude optique et rhéologique*

par

Sandra LEROUGE

Soutenue le 14 décembre 2000 devant le jury composé de

H. REHAGE	Professeur-docteur, Universität Essen (Allemagne)	<i>Rapporteur</i>
J.F. TASSIN	Professeur, Université du Maine	<i>Président du jury</i>
P.D. OLMSTED	Docteur, Université de Leeds (Angleterre)	<i>Examineur</i>
L. NOIREZ	Chargée de recherche, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Saclay	<i>Examinatrice</i>
J.P. DECRUPPE	Professeur, Université de Metz	<i>Directeur de thèse</i>

G. PORTE	Directeur de recherche, Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
J.F. BERRET	Directeur de recherche, Université de Montpellier	<i>Invité</i>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2000 0475
Cote	S/M3 00/37
Loc	Magasin

Université de Metz

THESE

pour obtenir le titre de
Docteur de l'UNIVERSITE DE METZ
Spécialité Physique

*Transitions de phases induites par écoulement
dans les systèmes de micelles géantes :
Etude optique et rhéologique*

par

Sandra LEROUGE

Soutenue le 14 décembre 2000 devant le jury composé de

H. REHAGE	Professeur-docteur, Universität Essen (Allemagne)	<i>Rapporteur</i>
J.F. TASSIN	Professeur, Université du Maine	<i>Président du jury</i>
P.D. OLMSTED	Docteur, Université de Leeds (Angleterre)	<i>Examineur</i>
L. NOIREZ	Chargée de recherche, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Saclay	<i>Examinatrice</i>
J.P. DECRUPPE	Professeur, Université de Metz	<i>Directeur de thèse</i>
<hr/>		
G. PORTE	Directeur de recherche, Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
J.F. BERRET	Directeur de recherche, Université de Montpellier	<i>Invité</i>

Ce travail a été effectué au sein du groupe Rhéophysique des Colloïdes du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz.

La direction scientifique de cette thèse a été assumée par M. J.P. Decruppe qui m'a guidée durant ces trois années. Je tiens à le remercier très vivement pour tout ce qu'il m'a apporté, pour son enthousiasme communicatif, sa disponibilité de tous les instants et sa patience légendaire!

Je suis également reconnaissante à Messieurs H. Rehage, G. Porte, J.F. Tassin, P.D. Olmsted ainsi qu'à Mlle L. Noirez qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer au jury.

Un seul regret, l'éternelle ponctualité des avions qui n'a pas permis à Grégoire d'être présent. Dommage!

Un grand merci également à J.F. Berret pour tout ce qu'il a pu m'apporter au cours des nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues (et que j'espère, nous aurons encore). Dommage que tu n'aies pas pu être là!!!

Je remercie tout particulièrement Y. Serero pour sa précieuse collaboration et ses conseils au cours des expériences de rhéologie transitoire.

C'est l'ensemble du laboratoire, directeur, chercheurs, ingénieurs et techniciens que je remercie pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions, ainsi qu'Angela qui m'a grandement facilité la tâche à de nombreuses reprises.

Je tiens à remercier tous mes amis, Hervé, Eric, Véronique, Christophe, Valérie, Christelle, Amina, Aotmane, Adrien, Jean-Romain, Jean-Marc et plus particulièrement Laurent dont l'aide m'a été très précieuse et sans qui je n'aurais certainement pas pu soutenir à temps.

Enfin, un énorme merci à mes parents, à mes frères, mes grands-parents, à Michel et Evelyne ainsi qu'à toute ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes ces années.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv	
Cote	
Loc	

A mes parents

A mes frères

A toute ma famille

Table des matières

Abréviations et notations	v
INTRODUCTION	1
I GENERALITES ET SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE	3
1 Rappels préliminaires de rhéo-optique	4
1.1 Rhéologie : formalisme tensoriel	4
1.1.1 Déformation	4
1.1.2 Gradient de vitesse	4
1.1.3 Contrainte	5
1.1.4 Relation contrainte-déformation	6
a) Cas du fluide de Newton	6
b) Cas du solide de Hooke	6
c) Comportement intermédiaire : viscoélasticité	6
1.1.5 Modèle moléculaire classique	7
1.2 Anisotropie induite par l'écoulement	7
1.2.1 Introduction	7
1.2.2 Définitions et grandeurs mesurables	8
a) Biréfringence intrinsèque	8
b) Dichroïsme intrinsèque	10
c) Effets de forme	10
1.2.3 Bases théoriques : modèle de Kuhn et Grün	11
1.2.4 Loi tensio-optique	12
2 Systèmes micellaires	13
2.1 Molécules amphiphiles	13
2.2 Courbure spontanée	13
2.3 Phases de micelles géantes	13
3 Les écoulements non homogènes	15
3.1 Les travaux précurseurs	15
3.2 Instabilités d'écoulement dans les systèmes micellaires	17
3.2.1 Introduction	17
3.2.2 Mise en évidence expérimentale	19
a) Régime concentré : La transition isotrope/nématique	19
b) Régime intermédiaire et régime semi-dilué	21

	i) Rhéologie	21
	ii) Biréfringence d'écoulement	22
	iii) Résonance magnétique nucléaire	23
3.2.3	Traitements théoriques	25
3.2.4	Conclusion	26
II INSTRUMENTATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX		30
4	Méthodes optiques	31
4.1	Appareillage	31
4.1.1	Le polarimètre	31
4.1.2	La cellule de mesure	32
	a) Description	32
	b) Champ des vitesses	33
4.2	Protocoles de mesure	35
4.2.1	Lumière monochromatique cohérente (mode A)	35
	a) Régime stationnaire	35
	i) Détermination de l'angle d'extinction $\chi(\dot{\gamma})$	35
	ii) Détermination de l'intensité de la biréfringence $\Delta n(\dot{\gamma})$	36
	b) Régime transitoire	38
	i) Evaluation de $\chi(t)$ et $\Delta n(t)$ par la méthode d'Osaki	38
	ii) Modulation de la polarisation	41
	iii) Mesure d'absorption	42
4.2.2	Source de lumière blanche étendue (mode B)	42
	a) Observations qualitatives (en stationnaire ou transitoire)	42
	b) Mesures quantitatives	43
5	Rhéologie	45
5.1	Géométries de mesure	45
5.1.1	Mobile cône-plan	45
5.1.2	Double-entrefer	45
5.2	Appareils de mesure-Spécificités	46
5.3	Expériences	47
5.3.1	Régime dynamique	47
5.3.2	Écoulement permanent	48
5.3.3	Écoulement transitoire	48
6	Diffusion de la lumière aux petits angles	49
6.1	Principe	49
6.2	Configurations de mesure	50
7	Présentation des échantillons	52
7.1	Le tensio-actif	52
7.2	Les sels	52
7.3	La préparation	53
7.4	Résultats préliminaires	53
7.4.1	CTAB/NaNO ₃ /H ₂ O	53
7.4.2	CTAB/NaSal/H ₂ O	54

7.4.3	CTAB/KBr/D ₂ O	55
III RHEOLOGIE LINEAIRE ET NON LINEAIRE		58
8	Introduction	59
9	Viscoélasticité linéaire	60
9.1	Détermination des paramètres viscoélastiques	60
9.2	Influence de la température	62
10	Écoulement "stationnaire"	64
10.1	Mesures à contrainte imposée - Influence du temps de balayage	64
10.2	Mesures à gradient imposé - Comparaison avec les balayages en contrainte	65
10.3	Relation entre les propriétés linéaires et non linéaires - Loi de Cox-Merz	68
10.4	Conclusion	69
11	Étude du régime transitoire	71
11.1	Cas des faibles déformations (régime linéaire)	71
11.2	Étude des propriétés transitoires dans le domaine non linéaire	72
11.2.1	Rappels sur des modèles théoriques simples	72
a)	Modèle de Giesekus	72
b)	Modèle de Johnson-Segalman (J-S)	74
11.2.2	Comportement rhéologique du système CTAB (0.3 M)/NaNO ₃ (1.79 M)	74
a)	Présentation des résultats expérimentaux	74
b)	Analyse des données	77
i)	Cas où $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$ -Comparaison avec les modèles	77
ii)	Étude des processus de relaxation associés au régime plateau ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$)	78
iii)	Étude des dépassements de contrainte	83
c)	Comparaison avec l'échantillon de CTAB (0.3 M)/NaNO ₃ (0.405 M)	84
11.2.3	Comportement rhéologique du système CTAB (0.3 M)/KBr (0.3 M)	86
11.2.4	Comportement rhéologique de l'échantillon de CTAB (0.1M)/NaSal (0.08M)	88
12	Conclusion	90
IV RHEO-OPTIQUE ET RELATION AVEC LA RHEOLOGIE		94
13	Introduction	95
14	Biréfringence en écoulement stationnaire	96
14.1	Angle d'extinction et intensité de la biréfringence	96
14.2	Loi tensio-optique	98
14.3	Cas particulier du système CTAB/KBr	102
14.3.1	Mesures quantitatives	102
14.3.2	Visualisation directe du gap	104
14.3.3	Exploitation des spectres d'intensité	105

15 Comportement rhéo-optique transitoire	110
15.1 Régime des faibles déformations	110
15.2 Etude du régime non linéaire	113
15.2.1 Cas du système CTAB(0.3 M)/NaNO ₃ (1.79 M)	113
a) Mesures quantitatives de χ et Δn	113
i) Présentation des résultats expérimentaux	113
ii) Analyse des données : relation contrainte/biréfringence	116
b) Visualisation directe de l'entrefeuf entre P et A croisés	119
c) Intensité transmise résolue spatialement	122
d) Intensité transmise - Diffusion de la lumière	125
e) Conclusion	129
f) Comparaison avec la solution à $C_s = 0.405$ M	130
15.2.2 Cas du système CTAB(0,3 M)/KBr(0,3 M)	133
a) Présentation des résultats expérimentaux	133
b) Analyse des résultats	133
15.2.3 Cas du système CTAB(0,1 M)/NaSal(0,08 M)	136
16 Conclusion	141
CONCLUSION GENERALE	145
V Annexes	148
A Etats de polarisation de la lumière	149
A.1 Introduction	149
A.2 Formalisme de Jones	149
A.2.1 Vecteurs de Jones	149
a) Quelques états de polarisation d'intensité unité	150
b) Vecteurs de Jones orthogonaux et orthonormaux	150
c) Transformation d'un vecteur de Jones sous l'effet d'une rotation du système de coordonnées	150
d) Bases de vecteurs de Jones	151
A.2.2 Matrices de Jones	152
a) Formalisme général	152
b) Matrice de Jones de quelques systèmes optiques	153
A.3 Formalisme de Stokes	154
A.3.1 Vecteur de Stokes	154
A.3.2 Matrices de Mueller	154
a) Définition	154
b) Matrices de Mueller de quelques systèmes optiques	155
B Effets de bords dans les expériences de biréfringence d'écoulement	156
B.1 Effets de bords	156
B.2 Ordres multiples	157
Resumé	159

Abréviations et notations

BE	biréfringence d'écoulement
CPCI	chlorure de cétypyridinium
CTAB	bromure de cétyltriméthylammonium
DNPA	diffusion de neutrons aux petits angles
KBr	bromure de potassium
NaNO ₃	nitrate de sodium
NaSal	salicylate de sodium
RMN	résonance magnétique nucléaire
A	analyseur
a_0	surface de la tête polaire exposée à la phase aqueuse
$\overset{\sim}{\alpha}$	tenseur des polarisabilités électroniques
α_1	polarisabilité axiale
α_2	polarisabilité transverse
$\alpha_1(\dot{\gamma})$	proportion de phase "isotrope"
$\alpha_2(\dot{\gamma})$	proportion de phase induite
$\alpha_h(\dot{\gamma})$	proportion du gap occupée par la bande-h
$\alpha_{inter}(\dot{\gamma})$	proportion du gap occupée par la bande intermédiaire
$\alpha_l(\dot{\gamma})$	proportion du gap occupée par la bande-l
\tilde{B}	tenseur de mobilité
\tilde{C}	tenseur de Finger
C	coefficient tensio-optique
c	vitesse de la lumière
C_s	concentration en sel
CMC_I	première concentration micellaire critique
CMC_{II}	concentration de transition sphères/cylindres
χ	angle d'extinction (orientation moyenne des particules par rapport à la direction d'écoulement)
χ_M	valeur de l'orientation moyenne juste avant la relaxation sigmoïdale
χ_{os}	valeur de l'orientation moyenne à l'undershoot
χ_{st}	valeur de l'orientation moyenne à l'état stationnaire
\tilde{D}	tenseur des taux de déformations
D	coefficient de diffusion de la contrainte
d	espace annulaire de la cellule de Couette
$\Delta\alpha^0$	différence de polarisabilité de l'unité structurale d'une micelle vermiculaire
ΔE_{bouts}	excès d'énergie des bouts

Δn	intensité de la biréfringence
$\Delta n'$	dichroïsme linéaire
Δn_M	valeur de la biréfringence juste avant la relaxation sigmoïdale
Δn_{os}	valeur de la biréfringence à l'overshoot
Δn_{st}	valeur de la biréfringence à l'état stationnaire
$\underline{\underline{\delta}}$	tenseur identité
δ	déphasage introduit par le milieu
δ'	extinction introduite par le milieu
\vec{E}	champ électrique
e	épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau incident
E_a	énergie d'activation
E_{sc}	énergie de scission
$\underline{\underline{F}}$	tenseur des déformations
ϕ	concentration massique
ϕ^*	concentration de recouvrement
ϕ^{**}	concentration de transition isotrope/nématique
G	module élastique
$G(t)$	fonction de relaxation des contraintes de cisaillement
$G(\gamma, t)$	fonction de relaxation non linéaire
G_0	module d'élasticité instantané
G'	module de stockage
G''	module de perte
γ	amplitude d'un saut de déformation en cisaillement simple
γ_{os}	déformation associée à l'overshoot de contrainte
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse
$\dot{\gamma}_{c1}, \dot{\gamma}_{c2}$	premier et second gradients de vitesse critiques
$\dot{\gamma}_{I/N}$	gradient critique à la transition isotrope/nématique
$\dot{\gamma}_M$	gradient de vitesse associé au maximum de la courbe d'écoulement (point spinodal)
$\dot{\gamma}_m$	gradient de vitesse associé au minimum de la courbe d'écoulement
$\dot{\gamma}_{to}$	taux de cisaillement au-delà duquel la loi tensio-optique tombe en défaut
η	viscosité apparente
η_0	viscosité à gradient nul
η^*	viscosité complexe
k_B	constante de Boltzmann
$\langle L \rangle$	longueur moyenne des micelles
l	longueur de la chaîne aliphatique
l_c	longueur de contour entre deux points d'enchevêtrement
l_k	longueur d'un segment de Kuhn ($=2l_p$)
l_p	longueur de persistance
λ	longueur d'onde du rayonnement utilisé
N_1	première différence des contraintes normales
N_2	seconde différence des contraintes normales
N_k	nombre de segments de Kuhn par molécule
$\underline{\underline{n}}$	tenseur des indices de réfraction
n	indice de réfraction moyen
n_i	indices principaux de réfraction
n_1	indice extraordinaire

n_2	indice ordinaire
ν	nombre de chaînes par unité de volume
\vec{P}	polarisation
P	polariseur
P	matrice de passage du repère lié à la particule au repère du laboratoire
p	paramètre d'empilement
p	pression
\vec{q}	vecteur de diffusion
ρ	masse volumique du fluide
\vec{R}	vecteur bout-à-bout d'une macromolécule
R_e	rayon extérieur de la cellule de Couette
R_i	rayon intérieur de la cellule de Couette
$S(\vec{q})$	facteur de structure
$\overset{\sim}{\sigma}$	tenseur des contraintes
σ_M	valeur de la contrainte juste avant la relaxation sigmoïdale
σ_{max}	contrainte tangentielle associée au maximum de la courbe d'écoulement
σ_{min}	contrainte tangentielle associée au minimum de la courbe d'écoulement
σ_{os}	valeur de la contrainte à l'overshoot
σ_p	contrainte plateau
σ_{pol}	contrainte portée par le polymère
σ_{st}	valeur de la contrainte à l'état stationnaire
σ_{xy}	contrainte tangentielle
T	température absolue
\tilde{T}	tenseur de contrainte totale
t_{os}	temps associé à l'overshoot de contrainte
τ_{break}	temps de cassure/recombinaison
τ_c	temps de Rouse le plus long
τ_{NG}	temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale
τ_R	temps de relaxation de la contrainte tangentielle
τ_{rep}	temps de reptation
τ_{Rouse}	temps de Rouse
v	volume occupé par la chaîne aliphatique
\vec{v}	vecteur vitesse
ω	fréquence angulaire
$\vec{\omega}$	vecteur de vorticité
ξ	longueur de corrélation

INTRODUCTION

Dans des conditions bien spécifiques de concentration, de température et de salinité, les molécules de surfactants s'agrègent en longues micelles vermiculaires flexibles qui peuvent s'enchevêtrer à la manière des polymères, conférant ainsi un caractère fortement viscoélastique aux solutions. Cependant, contrairement aux polymères dont la longueur est fixée par la synthèse, les micelles peuvent se casser et se recombinaison de façon réversible. Si les propriétés à l'équilibre des phases de micelles enchevêtrées sont relativement bien comprises, il n'en est pas de même du comportement sous écoulement.

Dans le domaine linéaire, ces fluides complexes se comportent comme des éléments de Maxwell décrits par un temps de relaxation unique τ_R . En 1987, Cates a élaboré un modèle microscopique qui relie ce temps terminal au désengagement des chaînes par reptation combiné aux processus dynamiques de coupures/recombinaisons. Ce modèle, étendu au domaine non linéaire, prévoit, dans le régime de concentration semi-dilué, un comportement non monotone de la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement. La partie décroissante (instable) de la courbe d'écoulement est alors associée à l'apparition d'un écoulement hétérogène en bandes de cisaillement. Expérimentalement, la signature mécanique d'un tel écoulement se traduit par la présence d'un plateau de contrainte dans la courbe $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

Malgré les nombreuses études menées sur ce type de systèmes aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique, certains aspects de ces instabilités d'écoulement restent encore mal compris, notamment les mécanismes à l'origine de la structuration en bandes. Cette dernière résulte-t-elle d'une instabilité mécanique pure ou bien d'une transition de phase hors équilibre?

Au cours de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à l'apparition de ces écoulements hétérogènes dans des solutions micellaires semi-diluées. L'objectif principal de notre approche a été de corréler les réponses rhéologiques et optiques afin d'étudier la cinétique de formation de ce type d'écoulement.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le premier présente quelques notions de rhéologie et d'optique et propose une synthèse des connaissances actuelles sur les écoulements hétérogènes dans les systèmes micellaires.

Le second chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales mises en oeuvre dans le

cadre de ce travail : on y décrit en détails le dispositif de mesure de biréfringence d'écoulement et les divers protocoles mis au point pour déterminer les propriétés optiques stationnaires et transitoires et on présente quelques résultats préliminaires concernant les solutions utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre traite du comportement rhéologique linéaire et non linéaire de chacun des systèmes et met plus particulièrement l'accent sur les propriétés transitoires.

Enfin, le quatrième chapitre illustre les comportements rhéo-optiques stationnaire et transitoire de ces solutions et tente de les corréler à la réponse rhéologique, notamment à l'aide des visualisations directes de l'entrefer de la cellule de mesure.

Chapitre I

GENERALITES ET SITUATION BIBLIOGRAPHIQUE

La première partie de ce chapitre est consacrée au rappel de quelques éléments de rhéologie et d'optique. Après avoir énoncé les définitions des principales grandeurs rhéologiques, nous exposons les notions fondamentales concernant différents types d'anisotropie optique induite par l'écoulement.

La seconde partie présente des généralités sur les systèmes de tensio-actifs et décrit notamment certaines propriétés des phases de micelles géantes.

Enfin, la dernière partie propose une synthèse des connaissances actuelles sur les transitions vers un écoulement non homogène rencontrées dans les solutions micellaires (bandes de cisaillement, transition isotrope/nématique...).

1 Rappels préliminaires de rhéo-optique

1.1 Rhéologie : formalisme tensoriel

1.1.1 Déformation

Considérons à un instant t' antérieur à la déformation un vecteur \vec{r}' appartenant à un élément de matière tridimensionnel représenté sur la figure 1.1.a. Après l'application d'une déformation arbitraire, ce vecteur subit une rotation et un étirement de sorte que ses nouvelles coordonnées à l'instant $t > t'$ sont données par \vec{r} . On définit alors le tenseur des déformations $\tilde{\tilde{F}}(t, t')$ qui relie \vec{r}' et \vec{r} tel que :

$$(\tilde{\tilde{F}})_{ij} = \frac{\partial r_j}{\partial r'_i} \quad (1.1)$$

Ainsi $\tilde{\tilde{F}}$ décrit les changements d'orientation et de forme cumulés entre les instants t' et t d'un petit élément de matière.

Dans le cas du cisaillement simple (Fig. 1.1.b.), $\tilde{\tilde{F}}$ est indépendant de la position de l'élément de volume dans l'échantillon et s'écrit :

$$\tilde{\tilde{F}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

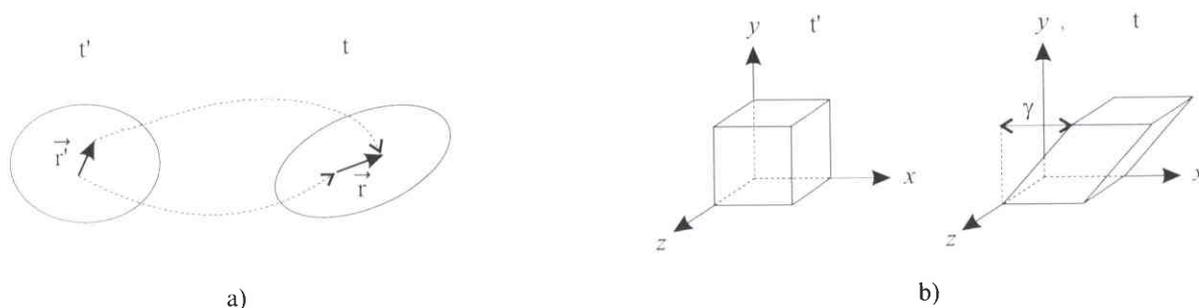


Figure 1.1: a) Effet d'une déformation arbitraire sur un vecteur quelconque d'un matériau tridimensionnel. b) Effet d'une déformation de cisaillement simple sur un cube unité.

1.1.2 Gradient de vitesse

Si on dérive l'équation 1.1 par rapport au temps on obtient :

$$\frac{\partial \tilde{\tilde{F}}}{\partial t} = \tilde{\tilde{F}} \vec{\nabla} \vec{v} \quad (1.2)$$

où $\vec{\nabla}\vec{v}$ est le tenseur des gradients de vitesse dont l'élément générique est donné par $(\vec{\nabla}\vec{v})_{ij} = \partial v_j / \partial r_i$. Les v_j sont les coordonnées de la vitesse d'un élément de matière à l'instant t . $\vec{\nabla}\vec{v}$ permet d'exprimer la variation de vitesse lorsqu'on passe d'un point à un autre de l'écoulement à un instant donné.

Si l'écoulement est de type cisaillement simple comme schématisé sur la figure 1.1.b, le tenseur des gradients de vitesse a pour expression :

$$\vec{\nabla}\vec{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

1.1.3 Contrainte

Si \vec{f} est la force par unité d'aire agissant sur une surface perpendiculaire à un vecteur unité arbitraire \vec{n} , alors :

$$\vec{f} = \vec{n} \cdot \tilde{\sigma} \quad (1.3)$$

$\tilde{\sigma}$ est appelé tenseur des contraintes et prend la forme donnée sur la figure 1.2.

En général, la ligne i du tenseur des contraintes représente la force par unité d'aire que le milieu extérieur exerce sur une face d'un cube unité, perpendiculaire à l'axe de coordonnée i .

Le principe de conservation du moment angulaire implique que $\tilde{\sigma}$ est symétrique, c'est-à-dire, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Dans le cas de la déformation de cisaillement simple de la figure 1.2, $\tilde{\sigma}$ est donné par :

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

où, σ_{xy} représente la contrainte tangentielle (ou contrainte de cisaillement), $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ et $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ la première et la seconde différence des contraintes normales respectivement.

L'état de contrainte ou contrainte totale \tilde{T} est égal au tenseur des contraintes auquel se superpose un terme de pression :

$$\tilde{T} = \tilde{\sigma} - p\tilde{\delta} \quad (1.4)$$

avec $\tilde{\delta}$ le tenseur identité.

Pour un matériau incompressible, seuls les gradients de pression affectent le mouvement du fluide. Ainsi tout tenseur isotrope constant peut être ajouté à \tilde{T} sans conséquence. Cela signifie que $\tilde{\sigma}$ est déterminé à un terme isotrope près et que l'état de repos est équivalent à un état de contrainte isotrope. C'est pourquoi, expérimentalement, on accède uniquement à N_1 et N_2 et non à σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} séparément.

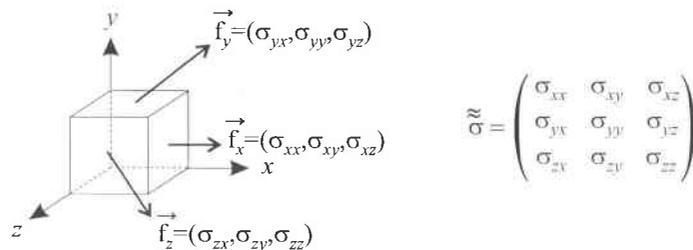


Figure 1.2: Expression générale du tenseur des contraintes

1.1.4 Relation contrainte-déformation

Par définition, le tenseur des déformations \tilde{F} contient des informations à la fois sur l'étirement et la rotation d'un matériau. Cependant, une rotation d'ensemble n'a pas d'influence sur l'état de contrainte et sa contribution doit être exclue de l'équation constitutive. C'est pourquoi on introduit le tenseur de Finger \tilde{C} qui ne prend en compte que la partie extensionnelle de la déformation :

$$\tilde{C} = \tilde{F}^t \tilde{F} \quad (1.5)$$

où l'exposant t indique la transposée.

Cet argument d'invariance par rotation s'applique également au tenseur des gradients de vitesse dont on extrait la partie symétrique \tilde{D} appelée tenseur des taux de déformation :

$$\tilde{D} = \frac{1}{2}[\vec{\nabla}\vec{v} + (\vec{\nabla}\vec{v})^t] \quad (1.6)$$

a) Cas du fluide de Newton

Un fluide newtonien satisfait à l'équation constitutive suivante : $\tilde{\sigma} = 2\eta\tilde{D}$
où η est la viscosité.

Ainsi, dès qu'une contrainte constante est appliquée, la déformation croît linéairement avec le temps et le matériau s'écoule indéfiniment.

b) Cas du solide de Hooke

Le tenseur des contraintes d'un matériau élastique dépend de la déformation : $\tilde{\sigma} = G\tilde{C}$
où G est le module élastique.

Pour un corps élastique, la déformation est instantanée et récupérable : il se souvient de son état "naturel" et y retourne dès que la contrainte est ramenée à zéro.

c) Comportement intermédiaire : viscoélasticité

Lorsqu'on soumet un matériau viscoélastique à une déformation instantanée, celui-ci stocke de l'énergie élastique et la dissipe sous forme visqueuse. L'équation constitutive la plus simple décrivant le comportement linéaire (aux faibles déformations) d'un tel matériau est celle établie par Maxwell en 1867 [1]. La représentation proposée pour un fluide viscoélastique est constituée par l'association en série d'un ressort de module d'élasticité G_0 et d'un piston de viscosité η_0 . La version dérivée de l'équation de Maxwell s'écrit sous forme tensorielle :

$$\tilde{\sigma} + \tau_R \frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial t} = -2\eta_0 \tilde{D} \quad (1.7)$$

avec

$$\tau_R = \eta_0 / G_0 \quad (1.8)$$

où τ_R est le temps de relaxation également appelé constante de temps, η_0 la viscosité à gradient nul et G_0 le module plateau qui caractérise l'énergie élastique stockée par le réseau sous l'effet d'une déformation.

Dans le cas d'un cisaillement simple, la résolution de cette équation conduit à une relaxation de la contrainte de cisaillement purement monoexponentielle.

1.1.5 Modèle moléculaire classique

Dans un système macromoléculaire, dilué ou concentré, la contrainte dépend des conformations adoptées par les molécules.

Considérons par exemple une chaîne flexible constituée par N_k segments rigides de longueur l_k (appelée longueur de Kuhn) librement joints (Fig. 1.3). On peut montrer qu'une telle chaîne possède un comportement gaussien [6] et agit comme un ressort (élasticité linéaire) de constante de raideur $3k_B T/N_k l_k^2$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue. Cette élasticité est de nature entropique : pour une chaîne sous tension (on augmente la distance bout-à-bout \vec{R}) le nombre de configurations permises est réduit.

L'expression du tenseur des contraintes pour une chaîne gaussienne est la suivante :

$$\tilde{\sigma} = 2k_B T \nu \beta^2 \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle \quad (1.9)$$

Ici, $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur la distribution des configurations hors équilibre et ν le nombre de chaînes par unité de volume.

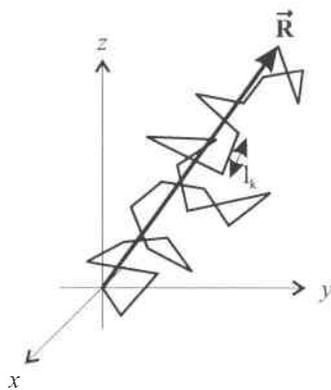


Figure 1.3: Représentation schématique d'une chaîne de Kuhn composée de N_k segments rigides de longueur l_k .

1.2 Anisotropie induite par l'écoulement

1.2.1 Introduction

La biréfringence d'écoulement résulte de la double réfraction qui apparaît dans des solutions de macromolécules soumises à des forces de cisaillement. Les phénomènes de double réfraction s'expliquent par l'anisotropie optique de la plupart des molécules, leur polarisabilité variant suivant la direction considérée. Malgré cette anisotropie locale de la répartition électronique, un milieu uniquement soumis à l'agitation brownienne est optiquement isotrope en raison de la distribution aléatoire de l'orientation des molécules (l'indice de réfraction est alors indépendant de la direction du champ électrique).

Par contre, l'application d'un champ extérieur (électrique - effet Kerr -, magnétique - effet Cotton-Mouton -, hydrodynamique - effet Maxwell -) capable d'orienter les molécules dans une direction préférentielle, induit une anisotropie optique, l'indice de réfraction du milieu étant décrit non plus par un scalaire mais par un tenseur.

D'une manière générale, ce tenseur est une grandeur complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\tilde{n} = \tilde{n}' - i\tilde{n}'' \quad (1.10)$$

La partie réelle \tilde{n}' , liée à la vitesse de propagation, modifie la phase de l'onde incidente et correspond à la biréfringence tandis que la partie imaginaire prend en compte l'absorption de la lumière. Il se peut que cette absorption possède également un caractère anisotrope, auquel cas l'atténuation de l'intensité transmise varie selon la direction de polarisation du champ électrique : le milieu présente alors du dichroïsme.

1.2.2 Définitions et grandeurs mesurables

a) Biréfringence intrinsèque

Elle est directement liée à l'anisotropie de polarisabilité des molécules et à leur orientation dans le milieu. Son signe est fonction de la structure chimique des unités moléculaires constituant le matériau.

Considérons une solution contenant des particules de forme anisotrope, par exemple des bâtonnets cylindriques (cf. Figure 1.4). L'application d'un gradient de vitesse induit généralement une biréfringence.

On obtiendrait le même phénomène avec des objets isotropes mais déformables.

On note $Oxyz$ et $OE_1E_2E_3$ les repères liés respectivement au laboratoire et à la particule.

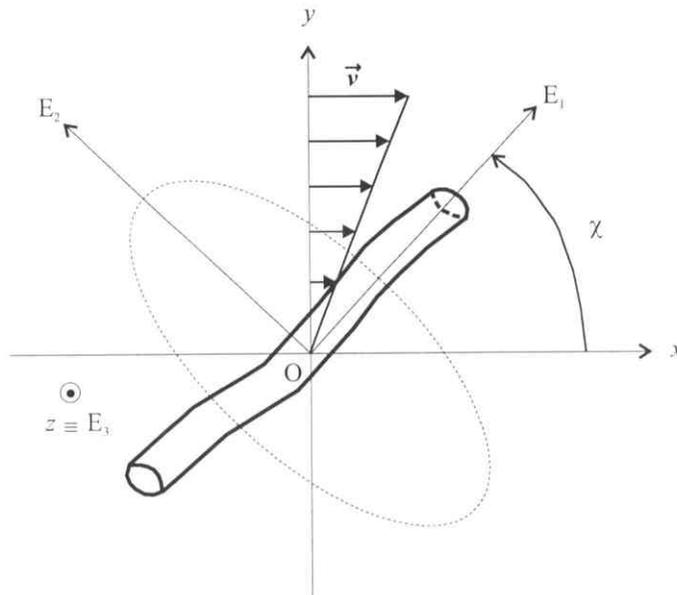


Figure 1.4: Définition des axes principaux du tenseur des indices de réfraction, de l'angle d'extinction et de la biréfringence.

La partie réelle \tilde{n}' du tenseur des indices de réfraction s'exprime dans le repère $Oxyz$ de la manière suivante :

$$\tilde{n}' = \begin{pmatrix} n_{xx} & n_{xy} & 0 \\ n_{xy} & n_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz} \end{pmatrix}$$

On peut diagonaliser le tenseur \tilde{n}' en le rapportant à ses axes principaux (ou lignes neutres), à savoir les axes de l'ellipsoïde des indices que l'on peut supposer confondus avec les axes géométriques de la particule. La matrice de passage P du repère $Oxyz$ au repère $OE_1E_2E_3$ est simplement la matrice de

rotation d'angle χ , angle qui caractérise l'orientation des axes principaux du tenseur des indices par rapport au trièdre de référence. \tilde{n}' diagonalisé s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix} = P^{-1} \tilde{n}' P = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{xx} & n_{xy} & 0 \\ n_{xy} & n_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

où n_1 , n_2 et n_3 sont les valeurs propres de \tilde{n}' et représentent les indices principaux du milieu.

Le tenseur \tilde{n}' définit la manière dont l'indice de réfraction d'un matériau, c'est-à-dire la vitesse relative d'un rayon qui traverse ce matériau ($v = c/n$), dépend de la direction de polarisation du faisceau. Ainsi des faisceaux polarisés dans des directions différentes ne se propagent pas à la même vitesse. La différence est faible mais en général aisément mesurable par les techniques ellipsométriques.

Supposons par exemple que la lumière incidente se propage suivant la direction de la vorticité (axe z). L'intersection du plan d'onde avec l'ellipso ide des indices est une ellipse dont les axes de longueurs n_1 et n_2 correspondent aux directions des vibrations linéaires qui se propagent sans modification dans le matériau mais à des vitesses diff erentes (c/n_1 et c/n_2 respectivement). Ainsi un échantillon d'épaisseur e introduit un déphasage (ou retard optique) δ entre les composantes de cette polarisation projetée sur les axes propres :

$$\delta = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_1 - n_2) = \frac{2\pi e}{\lambda} \Delta n \quad (1.11)$$

où λ est la longueur d'onde et Δn , l'intensité de la biréfringence.

Si la polarisation du champ électrique incident n'est pas dirigée suivant OE_1 ou OE_2 , la lumière   la sortie de l'échantillon sera elliptique (dans le cas le plus général).

Le retard optique induit donc une modification de l'état de polarisation. Une mesure de biréfringence est basée sur la caractérisation de cet  tat.

Remarque : Des choix diff erents de direction de propagation du rayon incident donneraient d'autres biréfringences.

Revenons à l'angle d'orientation χ . L'hypothèse de la superposition des axes de la particule et de l'ellipso ide des indices conduit à une définition "plus concrète" de l'angle χ également appelé angle d'extinction :

Lorsque la solution est soumise à un champ de cisaillement, les particules ont tendance à s'aligner selon la direction d'écoulement mais cette orientation est contrariée par le mouvement brownien qui tend à la rendre aléatoire. Il s'établit alors un équilibre statistique entre le cisaillement et l'agitation thermique, les objets faisant avec la ligne de courant un angle moyen χ , qui dépend de l'intensité du gradient de vitesse appliqué.

En pratique, cet ordre statistique peut être mis en évidence en cisillant l'échantillon dans une cellule de Couette placée entre polariseurs croisés (Fig. 1.5). L'éclairage est réalisé par un faisceau parallèle de lumière blanche se propageant suivant la direction neutre OE_3 , c'est-à-dire perpendiculairement au plan d'écoulement.

Lorsque le liquide est au repos, les particules de soluté sont dans un état d'orientation aléatoire par suite du mouvement brownien. Le milieu est globalement isotrope et l'ensemble du champ est sombre. Par contre, lorsque l'un des cylindres est mis en rotation, le champ d'écoulement est éclairé sauf en quatre zones qui forment les branches d'une croix appelée croix isocline. Ces bandes sombres correspondent aux régions où les axes des particules sont colinéaires aux directions de polarisation. En effet, pour ces régions, le faisceau lumineux polarisé linéairement chemine sans être affecté et se trouve éteint par

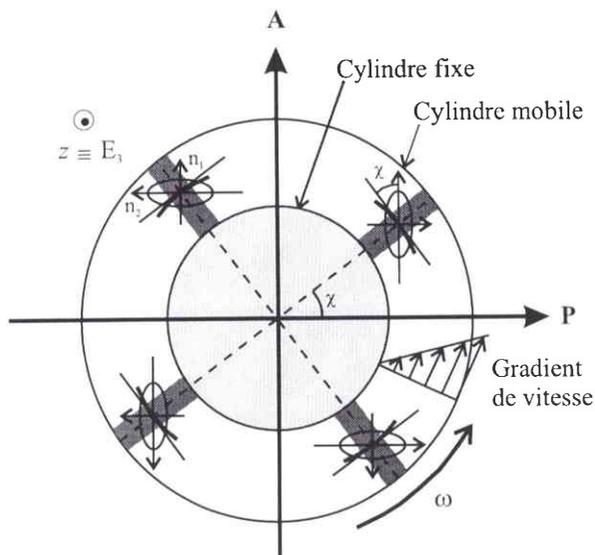


Figure 1.5: Visualisation de la croix isocline entre polariseurs croisés.

l'analyseur. Pour les objets n'étant pas situés dans les zones obscures, le vecteur champ électrique du faisceau incident fait un certain angle avec les axes de la particule (OE_1 et OE_2) : la lumière résultante est donc polarisée elliptiquement et ne peut être éteinte complètement par l'analyseur d'où l'apparence de clarté.

Ainsi une expérience de biréfringence d'écoulement consiste à déterminer deux grandeurs qui dépendent du gradient de cisaillement imposé :

- L'angle d'extinction χ correspondant au plus petit angle entre la croix isocline et la direction de polarisation et qui caractérise l'orientation moyenne des particules par rapport à la direction de l'écoulement.
- L'intensité de la biréfringence Δn égale à la différence des indices principaux du milieu.

b) Dichroïsme intrinsèque

Il est relié à l'absorption du rayonnement par les molécules. Ce phénomène se produit lorsque le matériau étudié n'est pas transparent à la longueur d'onde incidente, c'est-à-dire lorsque cette dernière est voisine d'une bande d'absorption correspondant à une vibration moléculaire.

c) Effets de forme

Il existe d'autres contributions à la biréfringence et au dichroïsme qui ne sont plus liées uniquement aux propriétés intrinsèques des objets en solution : ce sont les effets de forme [2, 3].

La biréfringence de forme est principalement due à la différence de polarisabilité entre le milieu environnant et les entités orientées dans l'écoulement, c'est-à-dire à l'écart d'indice optique entre le solvant et les molécules de soluté. Elle dépend notamment de la taille et de l'anisotropie de forme des particules en solution mais aussi des interactions dipolaires entre segments d'une même chaîne [5]. Cependant un système composé d'objets intrinsèquement isotropes (par ex. des sphères) peut présenter une biréfringence de forme si ces objets sont arrangés de manière anisotrope [2].

Sa contribution reste cependant négligeable dans les solutions semi-diluées et concentrées et lorsque les particules ont de petites dimensions devant la longueur d'onde utilisée.

Il est à noter que la biréfringence de forme est toujours positive pour des particules de forme prolongue.

Quant au dichroïsme de forme, sa présence est sensible aux mêmes facteurs que la biréfringence de forme. On l'associe généralement au phénomène de turbidité car il est lié à l'anisotropie de la lumière diffusée, due par exemple à des fluctuations de concentration dans la solution.

1.2.3 Bases théoriques : modèle de Kuhn et Grün

L'indice de réfraction d'un matériau est contrôlé par la polarisabilité des molécules qui le constituent et devient anisotrope lorsque des molécules polarisables sont orientées.

Lorsqu'on plonge un tel matériau dans un champ électrique \vec{E} de direction donnée, ce dernier produit une polarisation \vec{P} définie comme le moment dipolaire total du système par unité de volume : $\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E}$ où $\tilde{\alpha}$ est le tenseur des polarisabilités électroniques.

Considérons la chaîne flexible idéalisée sur la figure 1.3 et isolons un segment statistique i de cette chaîne, orienté suivant \vec{u}_i , c'est-à-dire suivant l'axe 1 du repère lié à ce segment (Fig. 1.6).

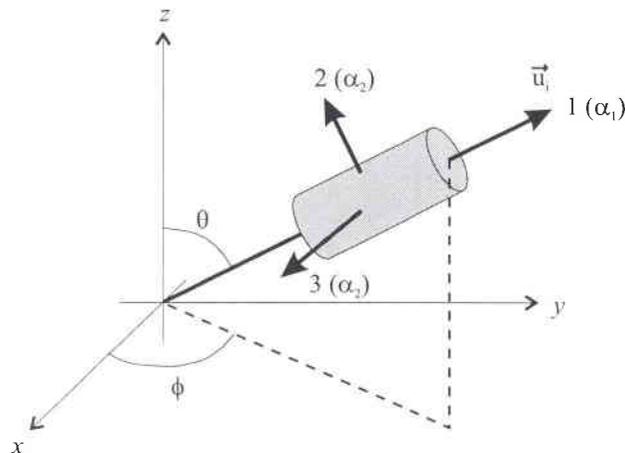


Figure 1.6: Bâtonnet de polarisabilité uniaxiale orienté suivant le vecteur \vec{u}_i .

On suppose par ailleurs que la polarisabilité des bâtonnets composant la chaîne est uniaxe de la forme :

$$\tilde{\alpha}_i = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix} = (\alpha_1 - \alpha_2)\vec{u}_i\vec{u}_i$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les polarisabilités axiale et transverses. La seconde égalité est obtenue en faisant abstraction de la partie isotrope du tenseur.

Si les bâtonnets sont identiques et totalement décorrélés en orientation, la polarisation de la chaîne entière est obtenue en sommant les contributions de chacun des segments et en moyennant sur toutes les configurations possibles de la chaîne :

$$\tilde{\alpha} = (\alpha_1 - \alpha_2) \sum_i \langle \vec{u}_i\vec{u}_i \rangle \quad (1.12)$$

En considérant que les segments de chaîne répondent à une statistique gaussienne, Kuhn et Grün

ont montré que la partie anisotrope de la polarisabilité totale par unité de volume s'écrit [6]:

$$\tilde{\underline{\alpha}} = \nu(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{2}{5} \beta^2 \langle \vec{R} \vec{R} \rangle \quad (1.13)$$

où ν est le nombre de chaînes par unité de volume, \vec{R} la distance bout-à-bout et $\beta^2 = 3/2N_k l_k^2$. Cette relation n'est valable que pour les faibles extensions de chaîne.

On utilise ensuite l'équation de Lorentz-Lorenz linéarisée pour exprimer le tenseur des indices de réfraction en fonction du tenseur des polarisabilités :

$$\tilde{n} = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{4\pi}{3} \tilde{\underline{\alpha}} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{2\pi}{45} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} 2\nu\beta^2 \langle \vec{R} \vec{R} \rangle \quad (1.14)$$

avec n l'indice moyen de la solution ($\Delta n = n_1 - n_2 \ll n$).

Le tenseur des indices de réfraction est donc proportionnel au moment d'ordre 2 de la distribution des orientations du vecteur bout-à-bout \vec{R} .

1.2.4 Loi tensio-optique

Les équations (1.9) et (1.14) montrent que, si on s'affranchit des effets du solvant, le tenseur des contraintes et le tenseur des indices de réfraction sont tous deux proportionnels à $\langle \vec{R} \vec{R} \rangle$, autrement dit, ces deux tenseurs sont coaxiaux :

$$\tilde{n}' = C \tilde{\underline{\sigma}} \quad (1.15)$$

avec

$$C = \frac{2\pi}{45k_B T} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1.16)$$

C est appelé coefficient tensio-optique ou photoélastique et n représente l'indice moyen de la solution.

En exprimant \tilde{n}' et $\tilde{\underline{\sigma}}$ dans le même repère à l'aide de la matrice de changement de base P, on obtient la forme classique de la loi tensio-optique qui relie la contrainte de cisaillement σ_{xy} et la première différence des contraintes normales $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ à la biréfringence Δn et à l'angle d'extinction χ :

$$\Delta n \sin 2\chi = 2C \sigma_{xy} \quad (1.17)$$

$$\Delta n \cos 2\chi = C N_1 \quad (1.18)$$

Ces équations qui corrént les propriétés optiques et rhéologiques ont été établies dans un premier temps par Lodge [7] puis étendues par Doi et Edwards [8] aux solutions de cylindres rigides enchevêtrés. Elles restent valables tant que les chaînes répondent à une statistique de marche au hasard, c'est-à-dire dans le cas de faibles déformations. Cependant, des études expérimentales menées sur des systèmes de polymères [10] et de surfactants [3, 10] en régimes semi-dilué et concentré ont montré que la relation entre le tenseur des contraintes et celui des indices de réfraction restait linéaire même dans le domaine non-newtonien.

Par ailleurs la loi tensio-optique tombe en défaut si la contribution des effets de forme (diffusion...) n'est plus négligeable.

2 Systèmes micellaires

2.1 Molécules amphiphiles

Les agents tensio-actifs (ou surfactants) dont les représentants les plus connus sont les savons et les phospholipides, sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties possédant des affinités chimiques différentes : une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique hydrophobe (Fig. 2.1). En raison de cette dualité, ces molécules placées en solution aqueuse s'organisent réversiblement en structures diverses [12] qui fournissent simultanément aux deux parties de la molécule un environnement favorable : en effet, cette agrégation spontanée a pour effet d'optimiser le contact des têtes polaires avec l'eau pour laquelle elles ont une forte affinité alors que les queues hydrophobes rassemblées à l'état condensé liquide au coeur de l'objet [12] forment une région qui exclue le solvant.

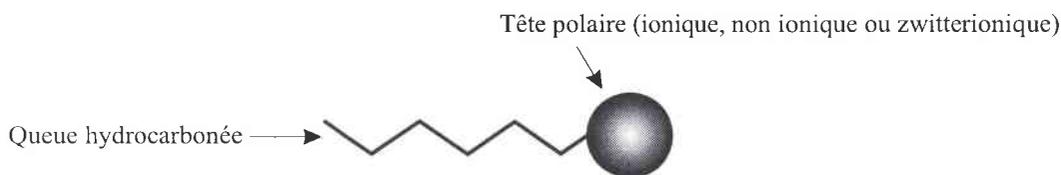


Figure 2.1: Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

2.2 Courbure spontanée

La courbure de l'interface et plus spécifiquement la morphologie des agrégats dépendent notamment de la géométrie du tensio-actif qui est caractérisée par le paramètre d'empilement $p=v/a_0l$ où v et l sont respectivement le volume et la longueur de la chaîne aliphatique et a_0 la surface par tête polaire exposée à la phase aqueuse. La valeur optimale a_0 résulte de la compétition entre l'attraction hydrophobe entre chaînes et les répulsions électrostatiques entre têtes chargées. En augmentant la valeur de p , on génère la séquence classique de morphologies locales d'agrégation [14] : sphérique ($p<1/3$), cylindrique ($1/3<p<1/2$) et plane ($1/2<p<1$).

La courbure du film interfacial et donc les transitions de forme sont contrôlées par l'ajustement de certains paramètres tels que la température, la concentration, la force ionique (l'ajout de sel permet d'écranter les répulsions électrostatiques ce qui réduit a_0 et donc la courbure), les cotensioactifs (alcools à chaîne courte)...

2.3 Phases de micelles géantes

Les micelles géantes sont des agrégats unidimensionnels localement cylindriques dont les propriétés physiques sont liées à leur flexibilité et à leur caractère réversible [15–18]. Malgré des analogies évidentes

avec les systèmes polymériques [16, 17] (par exemple les micelles géantes sont également caractérisées par une longueur appelée longueur de persistance l_p au-delà de laquelle elles sont considérées comme flexibles), il existe cependant des différences notoires.

En effet, contrairement aux polymères dont la dimension est fixée par les conditions de la synthèse, la taille des micelles fluctue au cours du temps en raison des processus de coupures/recombinaisons. La distribution d'équilibre des micelles est contrôlée par la compétition entre l'entropie de mélange qui tend à promouvoir la formation de petits agrégats et l'énergie de scission E_{sc} qui favorise la croissance micellaire.

Pour des micelles neutres ou fortement écrantées, E_{sc} est égale à l'énergie des bouts ΔE_{bouts} associée à l'excès de courbure locale des extrémités hémisphériques (comparée à celle du corps cylindrique). ΔE_{bouts} représente donc l'énergie nécessaire pour créer deux bouts de chaînes. La taille moyenne $\langle L \rangle$ des micelles croît avec la concentration en tensio-actifs ϕ et avec ΔE_{bouts} :

$$\langle L \rangle \sim \phi^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Delta E_{bouts}}{2k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Remarque : Dans le cas de micelles chargées, l'énergie des charges de surface favorise la scission des agrégats et donc diminue E_{sc} .

Lorsque la concentration augmente, les solutions de micelles vermiculaires présentent la même succession de régimes que les polymères (Fig. 2.2) :

- Régime dilué : à très faible concentration, les molécules de surfactant sont dispersées et ce, jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC_I) au-delà de laquelle des micelles sphériques puis cylindriques se forment. La longueur caractéristique du système est alors le rayon de la micelle (typiquement 20Å).
- Régime semi-dilué : il est compris entre la concentration de recouvrement ϕ^* où les micelles s'enchevêtrent (la viscosité de la solution augmente alors fortement) et la concentration ϕ^{**} où la longueur de corrélation ξ (longueur entre enchevêtrements) devient voisine de la longueur de persistance l_p (de l'ordre de 200Å).
- Régime concentré : la gamme de concentration s'étend au-delà de ϕ^{**} .

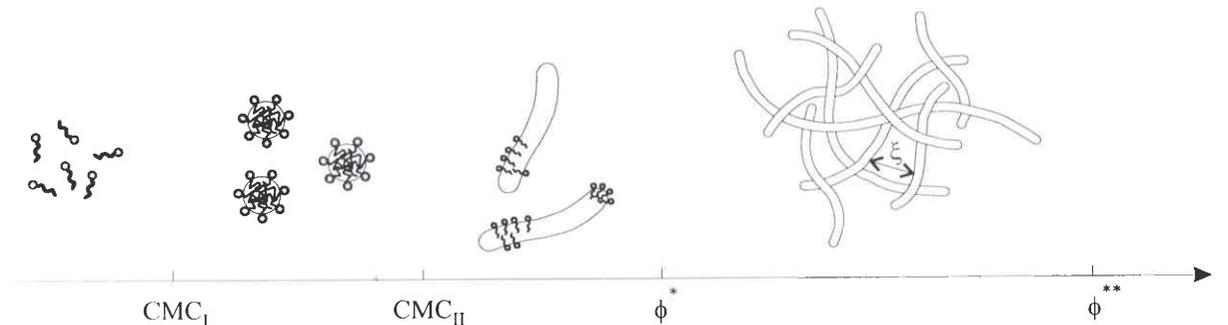


Figure 2.2: Influence de la concentration en surfactant sur la forme des agrégats micellaires.

3 Les écoulements non homogènes

3.1 Les travaux précurseurs

Le comportement rhéologique non linéaire des fluides complexes, dont les propriétés constitutives conduisent à une instabilité d'écoulement [19], ont suscité un intérêt considérable ces dernières années. En particulier, il existe une classe de fluides pour laquelle la relation entre la contrainte et la déformation n'est pas monotone : par exemple, à une contrainte donnée peuvent correspondre plusieurs valeurs de gradient de vitesse ou vice-versa.

Une telle équation constitutive a tout d'abord été établie par Doi et Edwards (DE) [20] dans le cadre de la modélisation des solutions de polymères flexibles enchevêtrés. Basée sur le concept de reptation développé par De Gennes [21] (chaque polymère est confiné dans un tube dont il ne peut s'échapper que par un mouvement de diffusion curviligne le long de son contour, le tube représentant les obstacles formés par l'ensemble des chaînes voisines), la théorie de DE prédit un maximum de la contrainte de cisaillement pour un gradient de l'ordre de τ_{rep}^{-1} (Fig. 3.1), τ_{rep} étant le temps mis par la chaîne pour se désengager de son tube initial.

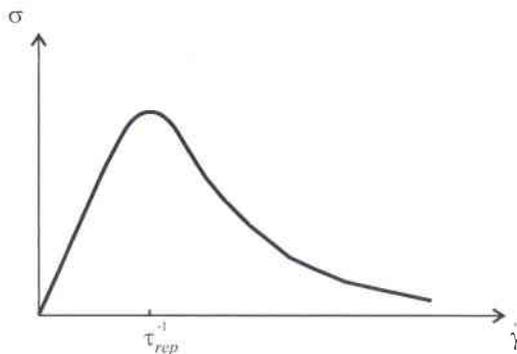


Figure 3.1: Relation constitutive prédite par le modèle de Doi et Edwards.

En effet, lorsque le cisaillement augmente, les particules s'orientent et la contrainte croît. Au-delà d'un gradient critique (τ_{rep}^{-1}) les chaînes s'alignent fortement dans la direction de l'écoulement et ne peuvent plus générer de contribution à la contrainte de cisaillement. L'origine moléculaire de la décroissance de σ au-delà de τ_{rep}^{-1} est donc la réduction des enchevêtrements due à cet alignement.

Cependant, pour des raisons physiques, ce comportement ne peut pas persister pour des gradients infiniment grands. En effet, à $\dot{\gamma}$ élevés, des processus dynamiques viennent contrecarrer cette décroissance et induisent l'existence d'une branche croissante de la contrainte de cisaillement.

McLeish et Ball [5] ont modifié le modèle de DE en y incluant un terme phénoménologique d'étirement qui tient compte de l'effet des modes de Rouse (temps de relaxation courts) et qui conduit à une remontée de la contrainte tangentielle à forts $\dot{\gamma}$, l'analyse ayant été réalisée en géométrie à capillaire.

Marrucci et al [23] puis Pearson et al. [24] ont également apporté des corrections au modèle initial du tube afin d'expliquer certains comportements (overshoots...) observés expérimentalement sur des solutions de polymères soumises à des forts cisaillements permanents ou dépendants du temps.

Pour pallier les déficiences des prédictions précédentes notamment en écoulement de cisaillement stationnaire, Cates, McLeish et Marrucci (CMM) [6] ont élaboré un modèle qui prévoit également une croissance de σ pour des $\dot{\gamma}$ suffisamment importants en raison de la relaxation des modes de Rouse d'une particule perpendiculairement à l'axe du tube : même si le tube est totalement aligné dans l'écoulement, la chaîne possède toujours une dimension finie de l'ordre du diamètre du tube. Cette extension transverse implique que différentes parties de la chaîne sont soumises à des vitesses différentes, ce qui peut induire un étirement non négligeable du polymère.

D'autres raisons peuvent être évoquées pour justifier l'existence de cette branche croissante de $\sigma(\dot{\gamma})$, notamment les fluctuations locales des particules ou bien une contribution dominante de la viscosité intrinsèque du solvant.

Le profil de la courbe d'écoulement ainsi corrigé est donné sur la figure 3.2 (trait épais). Il faut noter que ce comportement est celui d'un système monodisperse de polymères flexibles et qu'il reste valable pour tout système ne possédant qu'un seul temps de relaxation.

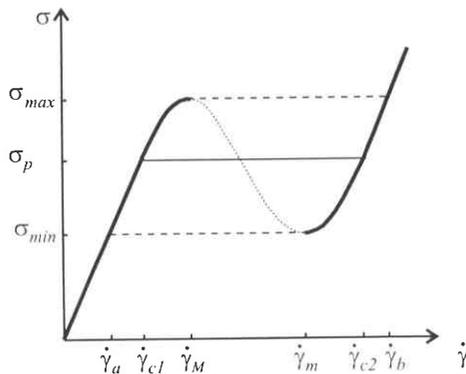


Figure 3.2: Relation constitutive issue du modèle de Cates, McLeish, Marrucci concernant les polymères flexibles.

La partie décroissante d'une telle courbe où la viscosité change de signe ($\partial\sigma/\partial\dot{\gamma} < 0$) est instable mécaniquement. Par conséquent, pour une contrainte donnée appartenant à $[\sigma_{min}, \sigma_{max}]$, il existe *a priori* trois valeurs possibles de taux de cisaillement dont seules deux sont accessibles physiquement, à savoir celles situées sur les branches croissantes de $\sigma(\dot{\gamma})$.

Ainsi, dans le modèle de CMM, lorsqu'un système est soumis à un gradient macroscopique compris entre $\dot{\gamma}_M$ et $\dot{\gamma}_m$, il évolue vers un état stationnaire où une région de forte viscosité supportant un gradient $\dot{\gamma}_{c1}$ coexiste avec une région plus fortement cisailée (à $\dot{\gamma}_{c2}$) mais plus fluide. Dans ce régime en bandes de cisaillement, la contrainte est uniforme dans tout le matériau et seules les proportions α_1 et α_2 de chacune des bandes varient avec $\dot{\gamma}$, de sorte que la moyenne des gradients $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ pondérée par α_1 et α_2 soit égale au gradient effectif appliqué :

$$\dot{\gamma} = \alpha_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{c1} + \alpha_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{c2} \quad (3.1)$$

avec

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (3.2)$$

Lorsque l'écoulement est hétérogène, la contrainte n'est pas déterminée par le cisaillement imposé $\dot{\gamma}$ mais peut, *a priori*, prendre n'importe quelle valeur entre σ_{min} et σ_{max} .

CMM suggèrent que la contrainte dépend de l'histoire du cisaillement. Les scénarios proposés sont du type "top-jumping" (avec la présence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement pour $\dot{\gamma}_M < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_b$) et "bottom-jumping" selon le sens de variation du gradient imposé ($\dot{\gamma}$ croissant et décroissant respectivement) et supposent l'existence d'une hystérèse. En effet, si le taux de cisaillement croît à partir de 0, l'écoulement suit la branche stable de bas $\dot{\gamma}$ aussi longtemps que possible, c'est-à-dire jusqu'à $\dot{\gamma}_M$. Au-delà de $\dot{\gamma}_M$ la transition se produit avec l'apparition d'une phase cisailée à $\dot{\gamma}_b$, phase dont la proportion augmente avec $\dot{\gamma}$. Enfin, lorsque $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_b$, l'écoulement redevient uniforme, l'échantillon étant uniquement "constitué" par la phase (fluide) induite. Dans ce cas le critère de sélection de σ_p est indépendant du taux de cisaillement appliqué et $\sigma_p = \sigma_{max}$ ("top-jumping"). De la même façon, si $\dot{\gamma}$ décroît depuis $\dot{\gamma}_b$, l'écoulement reste homogène jusqu'à $\dot{\gamma}_m$ puis se sépare en bandes de cisaillement avant de retrouver finalement son état initial pour des $\dot{\gamma}$ inférieurs à $\dot{\gamma}_a$ ("bottom-jumping").

Le comportement non monotone de la contrainte tangentielle en fonction du gradient de cisaillement et par conséquent l'instabilité d'écoulement qui en résulte sont les arguments avancés [5] pour expliquer les discontinuités du champ des vitesses observées d'abord par Bagley et al [26] puis par Tordella et Vinogradov [27,28] lors de l'extrusion des polymères fondus et plus particulièrement "l'effet jet" (spurt effect). Cet effet, caractérisé par une forte augmentation du débit au-delà d'un gradient de pression critique, semble provenir de la transition d'un écoulement de Poiseuille classique vers un écoulement bouchon dans lequel une interface, sélectionnée par les conditions aux limites sur les contraintes normales, sépare une région fortement cisailée confinée contre la paroi du capillaire et une région plus faiblement cisailée située au centre (le bouchon).

Cependant, expérimentalement, plusieurs problèmes se posent :

- En dépit de l'application de cette théorie à la plupart des polymères, l'effet jet est rarement observé dans les systèmes polydispersés de masse moléculaire importante qui possèdent un large spectre de temps de relaxation.
- Par ailleurs, une autre explication a été proposée invoquant une instabilité de surface [29–31], c'est-à-dire un effet de glissement le long des parois et non une instabilité de "volume", ces deux images étant difficiles à discerner expérimentalement.

Par contre, en raison de leurs propriétés dynamiques, les systèmes micellaires présentent un comportement rhéologique extrêmement riche [16,17] qui en fait des candidats "idéaux" pour l'étude des instabilités décrites par les modèles évoqués ci-dessus.

3.2 Instabilités d'écoulement dans les systèmes micellaires

3.2.1 Introduction

Comme nous l'avons rappelé brièvement au paragraphe 2.3, en régime semi-dilué où les agrégats forment un réseau enchevêtré, les solutions micellaires montrent des propriétés très semblables à celles des systèmes polymériques, leur dynamique étant notamment contrôlée par les temps de relaxation des modes de Rouse et du mécanisme de reptation. Ces deux temps ne sont pas du même ordre de grandeur: aux temps courts, la relaxation de la contrainte est régie par les modes locaux de Rouse et correspond à la réorganisation d'une chaîne entre deux enchevêtrements tandis qu'aux temps longs, la relaxation est essentiellement liée au désengagement des chaînes par reptation (relaxation des enchevêtrements à des échelles supérieures à la dimension de la maille ξ). Cependant, contrairement aux polymères, les micelles se cassent et se reforment continuellement en un temps caractéristique noté τ_{break} , ces processus

spécifiques fournissant un mode supplémentaire de relaxation qui détermine la façon dont la solution va réagir à une sollicitation extérieure.

Cates et ses collaborateurs [32–34] ont alors élaboré un modèle microscopique combinant les mécanismes de reptation et de scission réversible.

Lorsque la cinétique de réaction est lente ($\tau_{break} > \tau_{rep}$), la micelle a le temps de se désenchevêtrer avant que le processus de coupure/recombinaison ne se produise et c'est la reptation qui domine la relaxation, alors représentée par une exponentielle étirée.

Par contre, dans l'hypothèse d'une cinétique de réaction rapide ($\tau_{break} \leq \tau_{rep}$), le modèle de Cates prédit qu'à basses fréquences, la relaxation de la contrainte est monoexponentielle avec un temps de relaxation terminal donné par :

$$\tau_R = \sqrt{\tau_{break}\tau_{rep}} \quad (3.3)$$

En effet, en raison des 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 ces processus de réaction moyennent la distribution de longueur des chaînes de sorte que τ_R est indépendant des effets de polydispersité (contrairement aux polymères), la solution possédant alors un caractère quasi-Maxwellien.

Remarque : Le temps de relaxation terminal ou temps de Maxwell peut également être défini au sens macroscopique (cf. Eq. 1.8).

Ce même modèle appliqué au régime non linéaire conduit dans le cas où $\tau_{break} \leq \tau_{rep}$ à une relation constitutive non monotone (identique à celle de la figure 3.2), autrement dit à une instabilité d'écoulement du type bandes de cisaillement. L'équation autocohérente établie pour la contrainte dans la référence [33] a été résolue numériquement par Spenley et al [34], moyennant certaines hypothèses telles que :

- Les taux de coupures/recombinaisons ne sont pas affectés par l'écoulement ($\dot{\gamma} < \tau_{break}^{-1}$).
- Les processus de rétraction [20, 35] sont supposés instantanés.

En théorie, la contrainte croît alors linéairement avec $\dot{\gamma}$ tant que $\dot{\gamma}\tau_R \ll 1$, présente un maximum $\sigma_{max} = 2G_0/3$ pour un gradient critique $\dot{\gamma}_M = 2.6\tau_R^{-1}$, puis décroît lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. Par analogie avec les solutions de polymères, la courbe d'écoulement possède également une branche croissante aux forts taux de cisaillement ($\dot{\gamma} > \tau_{Rouse}^{-1}$).

Expérimentalement, la partie décroissante (instable) de la courbe $\sigma(\dot{\gamma})$ est remplacée par un plateau (Fig. 3.3).

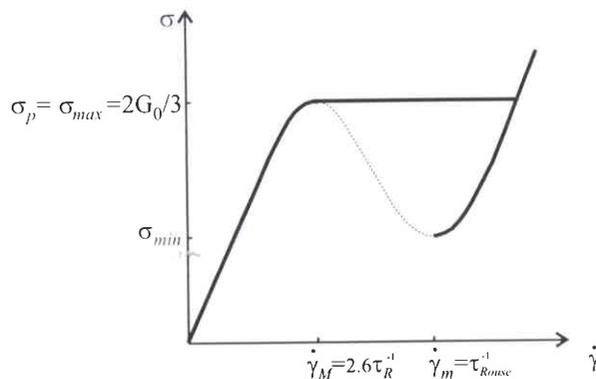


Figure 3.3: Prédiction du modèle de Spenley, Cates et McLeish pour les systèmes micellaires semi-dilués.

Les données obtenues par Rehage et Hoffmann [17] sur le système CPCl (100 mM)/NaSal (60 mM)/H₂O représentent la première observation (indirecte) d'un comportement non monotone de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse : leur courbe d'écoulement est en bon accord avec les prédictions du modèle de Spenley et al.

A partir de 1993, l'étude des propriétés non linéaires de ce type de systèmes et plus particulièrement la mise en évidence des écoulements en bandes de cisaillement va constituer un véritable challenge pour bon nombre d'expérimentateurs, les théoriciens n'étant d'ailleurs pas en reste.

3.2.2 Mise en évidence expérimentale

La conjugaison de plusieurs techniques expérimentales telles que la rhéologie, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sous écoulement, la biréfringence d'écoulement (BE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquées à ces systèmes "modèles" a permis d'établir l'existence d'écoulements stationnaires hétérogènes au-delà d'un taux de cisaillement critique.

Cependant, même si dans l'ensemble ces travaux ont été motivés par le modèle d'instabilité mécanique élaboré par Cates, de nombreux aspects concernant les écoulements non homogènes restent encore mal compris et différentes descriptions ont été proposées. Par exemple, certaines études expérimentales menées sur une large plage de concentration balayant à la fois le régime semi-dilué et le régime concentré ont conduit, comme nous allons le voir plus en détails par la suite, à une alternative autre que l'instabilité mécanique pure généralement invoquée pour expliquer la "rupture" de pente dans l'évolution de la courbe d'écoulement. Certains auteurs ont en effet remarqué la forte analogie avec les transitions de phase du premier ordre rencontrées dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique.

a) Régime concentré : La transition isotrope/nématique

La transition isotrope/nématique (I/N) induite par le cisaillement a d'abord été mise en évidence par Schmitt et al sur le système CPClO₃/NaClO₃/H₂O [36] puis par Berret et al sur le CPCl/Hex/NaCl (0.2 M) [37, 40], la concentration des solutions étudiées (de l'ordre de 30%) étant voisine de celle caractérisant le domaine de stabilité d'une phase nématique au repos. Dans les deux cas, les méthodes d'investigation utilisées sont la rhéologie non linéaire et la DNPA sous écoulement.

Dans ce régime concentré, les mesures de DNPA statiques ont montré que les micelles étaient fortement corrélées orientationnellement à courte distance. Ainsi, l'application d'un cisaillement, même modéré, peut induire une transition vers une phase nématique dans laquelle l'ordre orientationnel est à grande distance.

La transition est notamment caractérisée par les points suivants :

- Il existe un brusque changement de pente dans la courbe d'écoulement au-delà d'un gradient noté $\dot{\gamma}_{I/N}$ qui sépare le régime Newtonien du régime plateau.
- Pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{I/N}$, les spectres de diffusion de neutrons deviennent anisotropes avec l'émergence de deux maxima dont l'intensité croît au détriment de l'intensité isotrope lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.
- Pour des taux de cisaillement suffisamment élevés (supérieurs ou égaux à $\dot{\gamma}_{c2}$) le spectre de diffusion est semblable au spectre de l'échantillon nématique au repos préalablement orienté.

Il est à noter que ce type de comportement n'a été observé que dans quelques cas [36, 39], les mesures à haut gradient étant rendues difficiles en raison de la présence d'instabilités de surface entre l'air et l'échantillon.

Ces résultats ont été interprétés comme la signature d'une transition de phase I/N du 1^{er} ordre, avec l'apparition au-delà de $\dot{\gamma}_{I/N}$ d'une phase nématique plus fluide que la phase isotrope, la coexistence de

ces deux phases dont les proportions relatives varient avec $\dot{\gamma}$, conduisant à une contrainte plateau ou "quasi-plateau".

Berret et al [37, 40] ont montré que la concentration de chacune des phases varie également avec le gradient de vitesse, une conclusion suggérée par la "légère" pente présentée par la courbe $\sigma(\dot{\gamma})$ dans le domaine biphasique et étayée par l'observation en DNPA sous écoulement, d'un déplacement du pic de corrélation en fonction du gradient. Cette différence de concentration entre les deux phases est à l'origine d'un couplage entre la concentration et le cisaillement [40–42].

Cependant, la croissance de l'anisotropie avec $\dot{\gamma}$ observée en neutrons peut également être interprétée en terme d'alignement progressif des particules dans l'écoulement : les mesures de DNPA sous cisaillement ne permettent donc pas à elles seules d'affirmer l'existence d'une séparation de phase macroscopique.

Les expériences (in situ) de biréfringence d'écoulement menées par Decruppe et al [43] sur le système CTAB/H₂O ont confirmé sans ambiguïté la structuration en bandes de propriétés rhéo-optiques différentes.

- Les données stationnaires d'angle d'extinction et d'intensité de biréfringence présentent des évolutions similaires à celle de la contrainte avec l'émergence d'un brusque changement de pente pour un gradient critique très voisin de $\dot{\gamma}_{I/N}$.
- Les clichés de l'entrefer éclairé en lumière blanche (se propageant suivant l'axe neutre) et placé entre polariseurs croisés révèlent la coexistence de deux bandes, l'une fortement biréfringente adjacente à la paroi mobile, l'autre occupant le reste de l'espace annulaire (Fig.3.4).

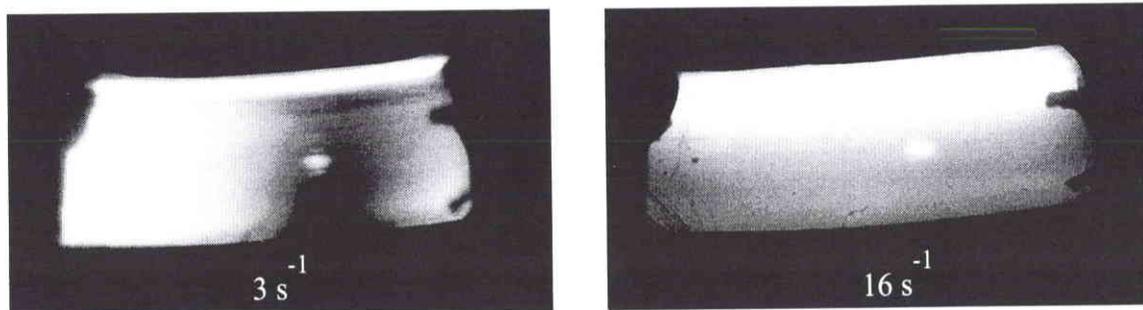


Figure 3.4: Clichés d'un échantillon de CTAB (0.6 M) dans l'eau, placé dans l'entrefer d'une cellule de Couette et observé entre polariseurs croisés. Ces photos sont tirées de la référence [43].

D'autres solutions concentrées [39, 44] dont le CPCl/Hex/NaCl [40], étudiées à l'aide de cette technique ont montré un comportement similaire.

Récemment, Berret et al [40] ont réexaminé les données de neutrons obtenues sur le système CPCl/Hex/NaCl (0.2M) en terme de degrés de liberté d'orientation et de translation. Ils en ont déduit un diagramme de phase dynamique (σ, ϕ) après avoir évalué la proportion et la concentration de chacune des phases en fonction du taux de cisaillement appliqué. Dès l'amorce de la transition, la phase nématique induite est déjà fortement orientée (le paramètre d'ordre est voisin de 0.66) et sa viscosité est 10 à 20 fois plus faible que celle de la phase isotrope.

b) Régime intermédiaire et régime semi-dilué

Les systèmes micellaires appartenant à ces deux domaines se caractérisent par l'absence de pics de corrélation dans le facteur de structure statique.

En régime semi-dilué, la variation de la viscosité à gradient nul η_0 avec la fraction volumique totale suit une loi d'échelle du type $\eta_0 \sim \phi^{7/2}$ [20,45]. Lorsque la viscosité s'écarte de cette loi, on entre dans le régime intermédiaire.

Si pour les solutions concentrées l'ordre prénématique semble être le "catalyseur" de la transition, il n'en est pas de même pour les systèmes semi-dilués dont la concentration est éloignée de celle de la phase nématique au repos. Cependant, comme nous l'avons mentionné en introduction de ce paragraphe 3.2.2, les travaux menés sur les solutions concentrées ont laissé entrevoir plusieurs interprétations possibles du régime plateau de la courbe d'écoulement.

Nous résumons ici les principaux résultats obtenus à l'aide de techniques complémentaires à savoir, la rhéologie, la biréfringence d'écoulement et la résonance magnétique nucléaire.

i) Rhéologie

• **Ecoulement stationnaire**

Rehage et Hoffmann [17] furent les premiers à mettre en évidence le plateau de contrainte sur un échantillon semi-dilué de CPCI/NaSal ($\phi \sim 4.5\%$) parfaitement Maxwellien.

Depuis, les propriétés rhéologiques non linéaires de ce type de systèmes ont été étudiées de manière intensive.

Berret et al [46,47] ont en effet accumulé un grand nombre de données sur des solutions salées (0.5 M de NaCl) de CPCI/Sal et ont notamment montré que la courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ présente un plateau de contrainte (unique) sur une large plage de concentration (la fraction volumique totale s'étend de 6 à 21%) [46] et de température [47] avec parfois une remontée de σ aux forts $\dot{\gamma}$ [46,48,49] conformément au modèle de Spenley [34]. La concentration et la température peuvent être utilisées comme paramètres de contrôle pour suivre les différents régimes d'écoulement rencontrés dans ces systèmes.

Pour chaque concentration ϕ , il existe une température critique T_c pour laquelle le plateau se réduit à un point d'inflexion : la transition est alors du second ordre. Ainsi, lorsque la température augmente, le caractère abrupt du changement de pente entre le domaine newtonien et le domaine plateau disparaît progressivement et au-delà de T_c , la solution ne présente plus de transition. Cette évolution de la courbe d'écoulement se rencontre également lorsqu'à une température donnée, la concentration décroît jusqu'à une valeur critique ϕ_c .

A l'aide de ces résultats et en utilisant des grandeurs sans dimensions ($\sigma^* = \sigma/G_0, \dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}\tau_R$ et $T^* = T - T_c(\phi)$), Berret et al ont construit un diagramme de phase dynamique composé de courbes maîtresses $\sigma^* = f(\dot{\gamma}^*)$ (cf. Fig. 6 de la référence [47]) : Des échantillons de fractions volumiques différentes mais étudiés à des températures T^* identiques, présentent la même courbe d'écoulement en unités réduites.

• **Ecoulement transitoire**

Jusqu'à présent, seuls quelques auteurs ont étudié la cinétique de formation des écoulements non homogènes en réponse à l'application d'un taux de cisaillement compris entre $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$.

En particulier, Berret et al [46,50] ont montré qu'au démarrage de l'écoulement, la contrainte tangentielle croît très rapidement avec le temps puis relaxe vers sa valeur stationnaire.

De ce profil de contrainte $\sigma(t)$ émergent deux processus de relaxation parfaitement distincts :

- D’une part, la réponse purement mécanique du fluide (l’overshoot et éventuellement des oscillations amorties) qui se produit sur une échelle de temps de l’ordre de quelques τ_R .
- D’autre part, une décroissance sigmoïdale vers la valeur plateau qui s’étend sur une échelle de temps bien supérieure au temps de Maxwell.

Une telle évolution en exponentielle étirée ($\sigma \sim \exp(-(t/\tau_{NG})^\alpha$ avec $\alpha = 2$), caractéristique d’un domaine de métastabilité, a été associée à un mécanisme de nucléation et de croissance unidimensionnelle d’une phase (nématique) induite (le modèle est exposé en détails dans les références [40, 46]).

La description par l’instabilité mécanique pure n’explique pas la totalité des comportements rencontrés, l’unicité du plateau (pas d’hystérèse) et la cinétique de relaxation lente étant plutôt compatibles avec la thermodynamique des transitions de phases statiques.

Ainsi, ces travaux suggèrent que, dans les systèmes de micelles géantes, l’instabilité mécanique pure existe mais qu’elle est précédée par la réponse métastable, c’est-à-dire par la transition thermodynamique vers un écoulement non homogène.

Remarque : Cette interprétation est renforcée par des résultats récents obtenus sur le système concentré CPCI/Hex/eau salée [51] dont les transitoires ont clairement révélé le passage du régime métastable pour lequel la réponse de la contrainte prend une forme gaussienne avec une pente nulle à l’origine, au régime instable (à des gradients plus élevés) où la relaxation de la contrainte suit une exponentielle simple (pente non nulle à l’origine).

Grand et al [17] ont également étudié le régime de métastabilité sur la solution originelle de Rehage et Hoffmann. Les profils de relaxation de contrainte en fonction du temps sont semblables à ceux mesurés par Berret et al, l’ajustement par la sigmoïde ayant cependant nécessité des valeurs d’exposant α plus élevées (2,2.3,3). De plus, contrairement à l’équipe de Montpellier, Grand trouve que le temps de relaxation τ_{NG} diverge pour un taux de cisaillement supérieur à $\dot{\gamma}_{c1}$. Leurs données obtenues à gradient et à contrainte imposés indiquent clairement l’existence, dans la courbe d’écoulement, d’une branche métastable sur laquelle le système peut rester indéfiniment ou non selon sa composition, ce qui écarte l’hypothèse du ”top-jumping” comme critère de sélection de la contrainte.

Plutôt qu’un mécanisme de nucléation/croissance, les auteurs invoquent le déplacement de l’interface d’une position à une autre dans l’entrefer de la cellule de mesure pour expliquer la cinétique de relaxation de la contrainte.

Soltero et al [53] ont trouvés des comportements semblables à ceux énoncés ci-dessus mais pour un autre système de tensioactif : le CTAT dans l’eau. En se basant sur la référence [50], leurs résultats penchent en faveur d’une transition isotrope/nématique induite par le cisaillement sans toutefois exclure la possibilité d’une instabilité mécanique. Le principal argument invoqué est la persistance de la turbidité des échantillons longtemps après la cessation de l’écoulement, tandis que contrainte et biréfringence relaxent en des temps bien plus courts.

ii) *Biréfringence d’écoulement*

L’utilisation de cette technique expérimentale a permis pour la première fois de corroborer au moins en partie les prédictions du modèle de Spenley, Cates et McLeish [34] décrivant le comportement non linéaire des systèmes semi-dilués. En effet, différentes solutions ont été étudiées par cette méthode (CTAC/NaSal/H₂O [54], CTAB/KBr/H₂O [55], CPCI/Sal/NaCl [47]) et dans chaque cas, la visualisation *in situ* de l’échantillon cisailé dans l’entrefer d’une cellule de Couette a montré que le plateau de

contrainte est bien associé à un écoulement hétérogène où le liquide se sépare en deux bandes (l'une sombre, l'autre brillante) dans lesquelles l'état d'orientation, la viscosité et le paramètre d'ordre semblent très différents (à la cessation de l'écoulement stationnaire, l'anisotropie de la phase "brillante"-induite relaxe beaucoup plus lentement que celle de la phase "sombre").

Ces bandes de biréfringence caractérisées par un alignement moléculaire différent ont été assimilées aux bandes de cisaillement prévues par la théorie de Cates. Cette correspondance repose sur plusieurs arguments :

- D'abord, le comportement de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement est semblable à celui de la contrainte tangentielle avec une évolution "progressive" (par opposition au caractère abrupt rencontré dans les systèmes concentrés) d'une saturation de l'anisotropie optique au-delà d'un gradient critique cohérent avec la valeur $\dot{\gamma}_{c1}$ obtenue en rhéologie.
- Ensuite, l'écoulement se structure en bandes uniquement pour des gradients macroscopiques imposés supérieurs à $\dot{\gamma}_{c1}$.
- Enfin, la proportion relative de la phase induite croît lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.

Cependant les clichés révèlent des propriétés diverses suivant les systèmes considérés. En effet, si pour le CTAC/NaSal et le CTAB/KBr, chacune des couches concentriques semble relativement homogène, il n'en est pas de même pour le CPCl/NaSal/NaCl pour lequel la bande induite apparaît extrêmement striée.

iii) Résonance magnétique nucléaire

Tout comme la biréfringence, cette technique développée par Callaghan [56] a l'avantage de fournir des informations sur les propriétés locales du milieu en écoulement. L'intérêt majeur réside dans le fait qu'elle donne directement accès au profil de vitesse et par voie de conséquence à la répartition spatiale des gradients locaux dans le gap de la cellule de mesure. Cette méthode est donc particulièrement appropriée pour l'étude des propriétés constitutives des systèmes micellaires présentant une instabilité d'écoulement.

Depuis 1996, l'équipe néo-zélandaise s'est essentiellement concentrée sur le comportement des solutions de CPCl/NaSal dans l'eau pure. Leurs investigations ont été menées à l'aide de différentes géométries de mesure (capillaire, Couette, cône-plan).

En écoulement à capillaire, Callaghan et al [49] puis Mair et al [57] ont observé une transition d'un écoulement Newtonien vers un écoulement bouchon qui se manifeste par l'apparition, au-dessus d'un gradient critique, d'une région étroite confinée contre la paroi et supportant un taux de cisaillement bien plus élevé que la région centrale. Cependant il est difficile d'affirmer catégoriquement que cette zone, s'étendant seulement sur 35 à 70 μm , résulte des propriétés constitutives intrinsèques du milieu plutôt que d'un effet de glissement le long des parois.

En fait, ce sont les expériences réalisées en cellule de Couette qui ont clairement démontré que les bandes de cisaillement observées provenaient d'un phénomène constitutif indépendant des effets de surface [57,58]. En géométrie Couette, la région de fort $\dot{\gamma}$ est également réduite à un seul pixel (30 μm) mais se développe "loin" du cylindre intérieur mobile (Fig. 3.5.a). Bien que ces mesures confirment l'existence des bandes de cisaillement postulées par McLeish et al [5], Cates et al [6] et Spenley et al [34], certains écarts à la théorie ont été constatés, notamment concernant le nombre de bandes observées.

L'écoulement est en effet composé de trois bandes avec une séquence de taux de cisaillement du type "medium/high/low" (Fig.3.5.a) :

- Une bande de profil quasi-newtonien occupant la majorité de l'espace annulaire et placée contre le cylindre fixe (de plus faible courbure).
- Une bande très étroite éloignée du cylindre mobile et cisailée à une valeur de $\dot{\gamma}$ compatible avec $\dot{\gamma}_{c2}$ obtenu en rhéologie.
- Une bande située dans la région de plus forte contrainte, adjacente à la paroi mobile et supportant un gradient de vitesse intermédiaire supérieur à $\dot{\gamma}_{c1}$.

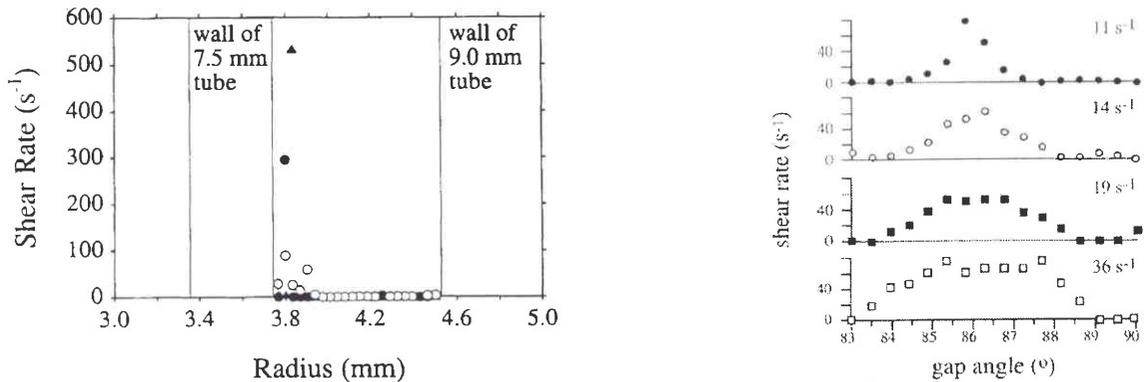


Figure 3.5: Profils de gradient de cisaillement obtenus par RMN sur le système CPCL (0.1 M)/NaSal (0.06M) a) en géométrie Couette b) en cône-plan. Ces figures ont été empruntées aux références [58] et [59] respectivement.

Cette structuration en trois bandes a également été mise en évidence par Britton et al [59–63] en géométrie cône-plan dans des conditions de quasi-uniformité de la contrainte mais contraste avec celle trouvée en Couette (Fig.3.5.b). La bande centrale cisailée à forts $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c2}$) est large et sa proportion augmente notablement avec le taux de cisaillement imposé, au détriment des régions de bas $\dot{\gamma}$ (subcritique), dont elle est séparée par deux interfaces d'épaisseur fixe. La séquence est cette fois du type "low/high/low".

Par ailleurs, un examen minutieux de la bande centrale a montré qu'elle comportait une région cisailée à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{c2}$, dont la position fluctue avec un temps de corrélation de l'ordre de 20 ms [62].

La structure de l'écoulement, en l'occurrence la position et la largeur des bandes, dépend de nombreux paramètres tels que la composition du système (concentration, salinité, impuretés...), la géométrie de mesure, le taux de cisaillement et surtout le temps d'observation (suivant la technique employée). Ces paramètres influent sur le temps de corrélation et donc sur la dynamique des bandes. Britton et al distinguent deux types de comportements [62] :

- Une migration lente avec une constante de temps de l'ordre de plusieurs secondes gouvernée par des effets de relaxation de contrainte.
- Une migration rapide (quelques dizaines de ms) résultant d'une instabilité interfaciale.

3.2.3 Traitements théoriques

L'ensemble des résultats évoqués ci-dessus montrent que certains aspects de l'instabilité d'écoulement rencontrée dans les systèmes micellaires (et plus généralement dans les fluides complexes) restent obscurs. La distribution géométrique et la structure des bandes sont notamment matière à conjecture et une question cruciale se pose : existe-t-il une sélection de la contrainte dans le domaine de gradients nominaux instable et si oui, quels sont les mécanismes qui déterminent cette sélection?

Selon la figure 3.2, une structure de bandes peut se développer pour toute valeur de contrainte comprise entre σ_{min} et σ_{max} . Cependant les expériences menées sur les systèmes "réels" [17, 47, 59] semblent indiquer que l'état stationnaire est associé à une contrainte bien définie et parfaitement reproductible. Cela implique que la phase induite supporte un taux de cisaillement unique dont la valeur est donnée par l'intersection entre la ligne de coexistence et la branche des hauts gradients.

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour justifier les observations expérimentales.

Rappelons que le modèle initial de Spenley, Cates et McLeish prévoit que la contrainte plateau correspond au maximum σ_{max} de la branche stable de bas $\dot{\gamma}$, ce qui n'est pas le cas au vu des données de Grand et al [17]. Par ailleurs, l'équation (3.1) informe sur la fraction volumique totale de chacune des phases en présence mais n'apporte aucune indication sur le nombre de bandes formées.

Depuis, de nombreux calculs analytiques et numériques basés sur des modèles présentant une instabilité constitutive (Doi, Johnson-Segalman...) ont été développés.

En particulier, Spenley et al [64], Espanol et al [65] puis Greco et Ball [66] ont montré que la contrainte de coexistence est déterminée de manière unique. Néanmoins, les profils de vitesse obtenus dépendent fortement des conditions initiales. Ainsi, la distribution spatiale des deux phases varie d'un traitement théorique à l'autre. Par exemple, d'après les calculs de Spenley et al, la position des bandes est indéterminée tandis que ceux d'Espanol et al suggèrent une structure en deux bandes, la bande cisailée à fort $\dot{\gamma}$ étant adjacente à une paroi. Dans les deux cas, les simulations ont été réalisées en géométrie plane.

Greco et Ball considèrent que la brisure de symétrie nécessaire à la séparation de phase est introduite "artificiellement" pour un écoulement entre plans parallèles. Leurs calculs ont été menés en cellule de Couette classique, c'est-à-dire en incluant les effets géométriques, la courbure des cylindres fournissant alors une brisure de symétrie "naturelle". Lorsque le gap est suffisamment petit ($\Delta\sigma/\sigma \leq 2\%$), l'écoulement peut évoluer vers une structure en trois bandes.

Cependant très récemment Olmsted et al [67] ont montré que la solution stationnaire obtenue à partir des calculs précédents dépend de l'histoire de l'écoulement. Par ailleurs, la distribution spatiale du taux de cisaillement prédite par ces modèles locaux standards est discontinue de sorte que l'interface entre les bandes est infiniment étroite [64]. Pour lever la dégénérescence, il est nécessaire d'imposer un critère de sélection supplémentaire [68].

Certains auteurs ont introduit une contribution non locale à la contrainte [64, 67-70] d'expression $D\nabla^2\sigma_{pol}$ (σ_{pol} est la contrainte portée par le polymère et D a la dimension d'un coefficient de diffusion) qui conduit à une interface de largeur finie et assure la sélection et la reproductibilité de la contrainte de coexistence. Une interface stationnaire correspond à un équilibre entre les processus de relaxation et de diffusion de la contrainte à l'intérieur de cette interface. Lu et al [68] ont montré que la présence d'impuretés affecte notablement ces processus et modifient par conséquent la valeur plateau. À l'aide de ces modèles de diffusion-réaction, Radulescu et al [71] suggèrent que la cinétique de relaxation aux temps longs observée en rhéologie est contrôlée par le déplacement d'une ou plusieurs interfaces

(selon la géométrie utilisée) dans le gap de la cellule de mesure.

Une autre approche reposant sur un principe variationnel a été considérée par Porte et al [72] pour justifier l'unicité du plateau et la cinétique de nucléation/croissance. 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 à un cisaillement constant. La contrainte est sélectionnée par la minimalisation de ce potentiel et le modèle prévoit que l'instabilité mécanique est précédée par une transition thermodynamique.

3.2.4 Conclusion

Fisher et Callaghan ont très récemment publié un article [27] traitant des propriétés rhéologiques et optiques d'une solution concentrée de CTAB (20%) dans l'eau préalablement étudiée par Capellaere et al [39]. Les investigations ont été menées en cellule de Couette de gap 1 mm et de courbure identique à celle utilisée par le groupe messin, la motivation étant de comprendre les différences entre les visualisations en biréfringence où les bandes apparaissent larges et les observations de RMN où la bande induite est très étroite. La méthode adoptée leur permet d'accéder à deux paramètres, l'un sensible à l'ordre orientationnel, l'autre fournissant le profil des vitesses.

Leurs résultats sont étonnants et montrent qu'*a priori*, pour ce système, il n'existe pas de corrélations évidentes entre les bandes de biréfringence et les bandes de cisaillement : pour un gradient de vitesse donné, l'échantillon se sépare en deux phases (isotrope/nématique) d'orientations différentes occupant approximativement la moitié du gap, ce qui est tout à fait cohérent avec les clichés de la référence [55]. Cependant la répartition spatiale de l'orientation contraste complètement avec le profil des vitesses (cf. Fig. 2.3 de la référence [27]), la bande de fort $\dot{\gamma}$ étant confinée sur un seul pixel ($\simeq 70\mu m$). De plus, contrairement aux interprétations données jusque-là, la phase nématique induite est ici la phase de plus forte viscosité!

Les travaux expérimentaux et théoriques montrent ainsi que les mécanismes de formation d'un écoulement hétérogène et les facteurs qui déterminent la structure de cet écoulement sont extrêmement complexes.

Bibliographie

- [1] Maxwell J.C., Phil. Trans. Roy. Soc. **49** (1867), A157.
- [2] Lodge T.P., *Rheo-Optics : Flow Birefringence, Rheology, Principles, Measurements and Applications*, Minneapolis, VCH Publishers, Inc., (1994), 379.
- [3] Jerrard H.G., *Theories of Streaming Double Refraction* Chem. Rev. **59** (1959).
- [4] Fuller G.G., *Optical Rheometry of Complex Fluids* (1995), N.Y., Oxford University Press.
- [5] Copic M., J. Chem. Phys. **26** (1957), 1382.
- [6] Kuhn W., Grün F., Kolloid Z **101** (1942), 248.
- [7] Lodge A.S., Trans. Faraday Soc. **52** (1956), 120.
- [8] Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **74** (1978), 418.
- [9] Janeschitz-Kriegl H., *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer-Verlag, (1983).
- [10] Shikata T., Dahnan S.J., Pearson D.S., Langmuir **10** (1994), 3470.
- [11] Humbert C., Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1998).
- [12] Tanford C., *The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley & Sons, Inc. (1973).
- [13] Söderman O., Walderhaug H., Henriksson U., Stilbs P., J. Phys. Chem. **89** (1985), 3693.
- [14] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **72** (1976), 1525 ; Israelachvili J.N., Marcelja S., Horn R.G., Quart. Rev. Biophys. **13** (1980), 121 ; Israelachvili J.N., *Physics of Amphipiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, V. Degiorgio et M.Corti eds, North Holland, Amsterdam, (1985) ; Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, N.-Y., (1985).
- [15] Porte G., Appell J., Poggi Y., J. Phys. Chem. **84** (1980), 3105.
- [16] Cates M.E., Candau S.J., J. Phys. Condens. Matter. **2**, (1990), 6869.
- [17] Rehage H., Hoffmann H., J. Phys. Chem. **92** (1988), 4217 ; Rehage H., Hoffmann H., Mol. Phys. **74** (1991), 933.
- [18] Magid L.J., J. Phys. Chem. B **102** (1988), 4064.
- [19] Larson R.G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Boston, (1988).
- [20] Doi M., Edwards S.F., *The Theory of Polymer Dynamics* (1986), Clarendon Press Oxford.

- [21] De Gennes P.G., J. Chem. Phys. **55** (1971), 572.
- [22] McLeish T.C.B., Ball R.C., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **24** (1986), 1735 ; McLeish T.C.B., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **25** (1987), 2253.
- [23] Marrucci G., Grizzuti N., Gazz. Chim. Ital., **188** (1988), 179.
- [24] Pearson D., Herbolzheimer E., Grizzuti N., Marrucci G., J. Polym. Sci. B **29** (1991), 1589.
- [25] Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G., Europhys. Lett., **21** (1993), 451.
- [26] Baglay E.B., Cabot I.M., West D.C., J. Appl. Phys., **29** (1958), 109.
- [27] Tordella J.P., *Rheology Theory and Applications* (1969), N.-Y., Eirich Eds Academic Press.
- [28] Vinogradov G.V., Malkin A. Ya., Yanouskii yu.G., Borisekova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V., J. Polym. Sci. **10** (1972), 1061 ; Vinogradov G.V., Rheol. Acta **12** (1973), 273.
- [29] Piau J.M., Kissi N.El., Tremblay B., J. Non-Newt. Fl. Mech. **34** (1990), 145.
- [30] Ramamurthy A.V., J. Rheology **30** (1986), 337.
- [31] Kalika D.S., Denn M.M., J. Rheology **31** (1987), 815.
- [32] Cates M.E., Macromolecules **20** (1987), 2989.
- [33] Cates M.E., J. Phys. Chem. **94** (1990), 371.
- [34] Spenley N.A., Cates M.E., McLeish T.C.B., Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 939.
- [35] Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **74** (1978), 1789, 1802, 1818 ; **74** (1979), 32.
- [36] Schmitt V., Lequeux F., Pousse A., Roux D., Langmuir **10** (1994), 955 ; Schmitt V., Thèse de Doctorat (1995).
- [37] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., Lindner P., Europhys. Letters **25** (1994), 521.
- [38] Roux D., Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (1995).
- [39] Cappelaere E., Berret J.F., Decruppe J.P., Cressely R., Lindner P., Phys. Rev. E **56** (1997), 1869.
- [40] Berret J.F., Roux D.C., Lindner P., Eur. Phys. J. B **5** (1998), 67.
- [41] Schmitt V., Marques C.M., Lequeux F., Phys. Rev. E **52** (1995), 4009.
- [42] Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Phys. Rev. E **56** (1997), 55.
- [43] Decruppe J.P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelaere E., Colloid Polym. Sci. **273** (1995), 346.
- [44] Cappelaere E., Thèse de Doctorat (1996).
- [45] Cates M.E., J. Phys. **49** (1988), 1593.
- [46] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., J. Phys. II **4** (1994), 1261.
- [47] Berret J.F., Porte G., Decruppe J.P., Phys. Rev. E **55** (1997), 1668.

- [48] Cappelaere E., Cressely R., Colloid Polym. Sci. **275** (1997), 4.
- [49] Callaghan P.T., Cates M.E., Rofe C.J., Smeulders J.B.A.F., . Phys. II **6** (1996), 1375.
- [50] Berret J.F., Langmuir **13** (1997), 2227.
- [51] Berret J.F., Porte G., Phys. Rev. E **60** (1999), 4268.
- [52] Grand C., Arrault J., Cates M.E., J. Phys. II France **7** (1997), 1071.
- [53] Soltero J.F.A, Bautista F., Puig J.E., Manero O., Langmuir **15** (1999), 1604.
- [54] Makhloufi R., Decruppe J.P., Aït-Ali A., Cressely R., Europhys. Letters **32** (1995), 253.
- [55] Decruppe J.P., Cappelaere E., Cressely R., J. Phys. II France **7** (1997), 257.
- [56] Callaghan P.T., *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy* (1991), Oxford University Press.
- [57] Mair R.W., Callaghan P.T., J. Rheology **41** (1997), 901.
- [58] Mair R.W., Callaghan P.T., Europhys. Lett. **36** (1996), 719.
- [59] Britton M.M., Callaghan P.T., Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4930.
- [60] Britton M.M., Callaghan P.T., J. Rheology **41** (1997), 1365.
- [61] Britton M.M., Callaghan P.T., Magn. Reson. Chem. **35** (1997), 37.
- [62] Britton M.M., Callaghan P.T., Euro. Phys. J. B **7** (1999), 237.
- [63] Britton M.M., Mair R.W., Lambert R.K., Callaghan P.T., J. Rheology **43** (1999), 897.
- [64] Spenley N.A., Yuan X.F., Cates M.E., J. Phys. II France **6** (1996), 551.
- [65] Espanol P., Yuan X.F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **65** (1996), 93.
- [66] Greco F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **26** (1997), 57.
- [67] Olmsted P.D., Radulescu O., Lu C.Y.D., J. Rheology **44** (2000), 257.
- [68] Lu C.Y.D., Olmsted P.D., Ball R.C., Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 642.
- [69] Olmsted P.D., Goldbart, Phys. Rev. A **41** (1990), 4578 ; Olmsted P.D., Goldbart, Phys. Rev. A **46** (1992), 4966.
- [70] Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Phys. Rev. E **56** (1997), 55.
- [71] Radulescu O., Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Rheol. Acta **38** (1999), 606 ; Radulescu et al, *Proceedings of the IVth Liquid Matter Conference*, Grenade (1999), p 11-18.
- [72] Porte G., Berret J.F., Harden J.L., J. Phys. II **7** (1997), 459.
- [73] Fischer E., Callaghan P.T., Europhys. Lett. **50** (2000), 803.

Chapitre II

INSTRUMENTATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre pour étudier les systèmes de tensio-actifs de ce travail.

La première partie est consacrée à la description du dispositif de mesure de birefringence d'écoulement et des divers protocoles mis au point pour déterminer les propriétés optiques en écoulement stationnaire et en écoulements transitoires, en insistant plus particulièrement sur ces derniers qui constituent l'un des axes principaux de cette étude.

Dans la seconde partie, nous exposons succinctement les spécificités des appareils utilisés en rhéologie (rhéomètres, géométries de mesure...) et les procédures qui permettent la détermination des propriétés mécaniques linéaires et non linéaires.

Nous rappelons ensuite brièvement le principe d'une expérience de diffusion de lumière aux petits angles avant de donner les principales grandeurs physico-chimiques qui caractérisent nos échantillons.

4 Méthodes optiques

4.1 Appareillage

4.1.1 Le polarimètre

On a représenté sur la figure 4.1 le schéma synoptique du polarimètre conçu au laboratoire [1] et utilisé au cours de ce travail. Ce banc optique possède deux modes principaux de fonctionnement, notés A et B suivant la nature de la source de lumière incidente choisie, à savoir respectivement un laser He-Ne ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) et une lampe de lumière blanche couvrant la totalité du spectre visible. Nous montrerons l'intérêt de ces deux configurations dans le paragraphe 4.2 en donnant notamment une liste non exhaustive des mesures optiques réalisables dans chacun des cas.

En mode A, le faisceau monochromatique issu du laser traverse un trou D_1 puis est dirigé par un prisme à réflexion totale P_1 sur un diaphragme D_2 suivi d'une lentille L_1 . Il arrive ensuite sur un ensemble d'éléments optiques constituant un générateur d'état de polarisation (PSG selon la dénomination adoptée par G.G. Fuller [2]) qui définit la polarisation de la lumière avant la transmission à travers l'échantillon.

A la sortie du PSG, la lumière traverse la solution placée dans l'entrefer d'une cellule de Couette à cylindre intérieur tournant. La propagation s'effectue parallèlement à l'axe des cylindres, c'est-à-dire dans la direction de la vorticité. L'état de polarisation du faisceau émergeant du milieu en écoulement est ensuite analysé à l'aide d'un arrangement adéquat d'éléments optiques formant l'analyseur d'état de polarisation (PSA [2]). L'intensité du faisceau ainsi analysé est alors reçue par un détecteur.

Toute expérience d'optique nécessite un positionnement optimum des différents éléments. La verticalité du faisceau ayant été établie préalablement, ceux-ci sont ajoutés un   un sur le banc ; 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 fixe situé à l'infini).

La lentille L_1 permet de former l'image du diaphragme D_1   l'intérieur de la fente de sortie de l'entrefer, évitant ainsi les réflexions le long des parois de la cellule. Le diaphragme D_2 sert à "nettoyer" les bords du faisceau laser dont le diamètre est d'environ 0.5 mm.

En mode B, la lumière blanche incidente se propage à travers une lentille L_2 , un trou D_3 , puis à nouveau une lentille L_3 avant d'être réfléchie par un prisme P_2 vers l'étage de mesure qui comprend comme précédemment le PSG, la cellule, le PSA et le détecteur.

Le jeu de lentilles L_2 et L_3 et le trou sont placés de façon à obtenir un faisceau de lumière parallèle, l'image de la source étant formée à l'infini.

Dans chaque cas (A ou B), les éléments optiques formant le PSG et le PSA, ainsi que la nature du détecteur (oeil, photodiode, caméra...) doivent être choisis de manière appropriée en fonction des informations que l'on désire obtenir sur l'échantillon étudié (cf. paragraphe 4.2).

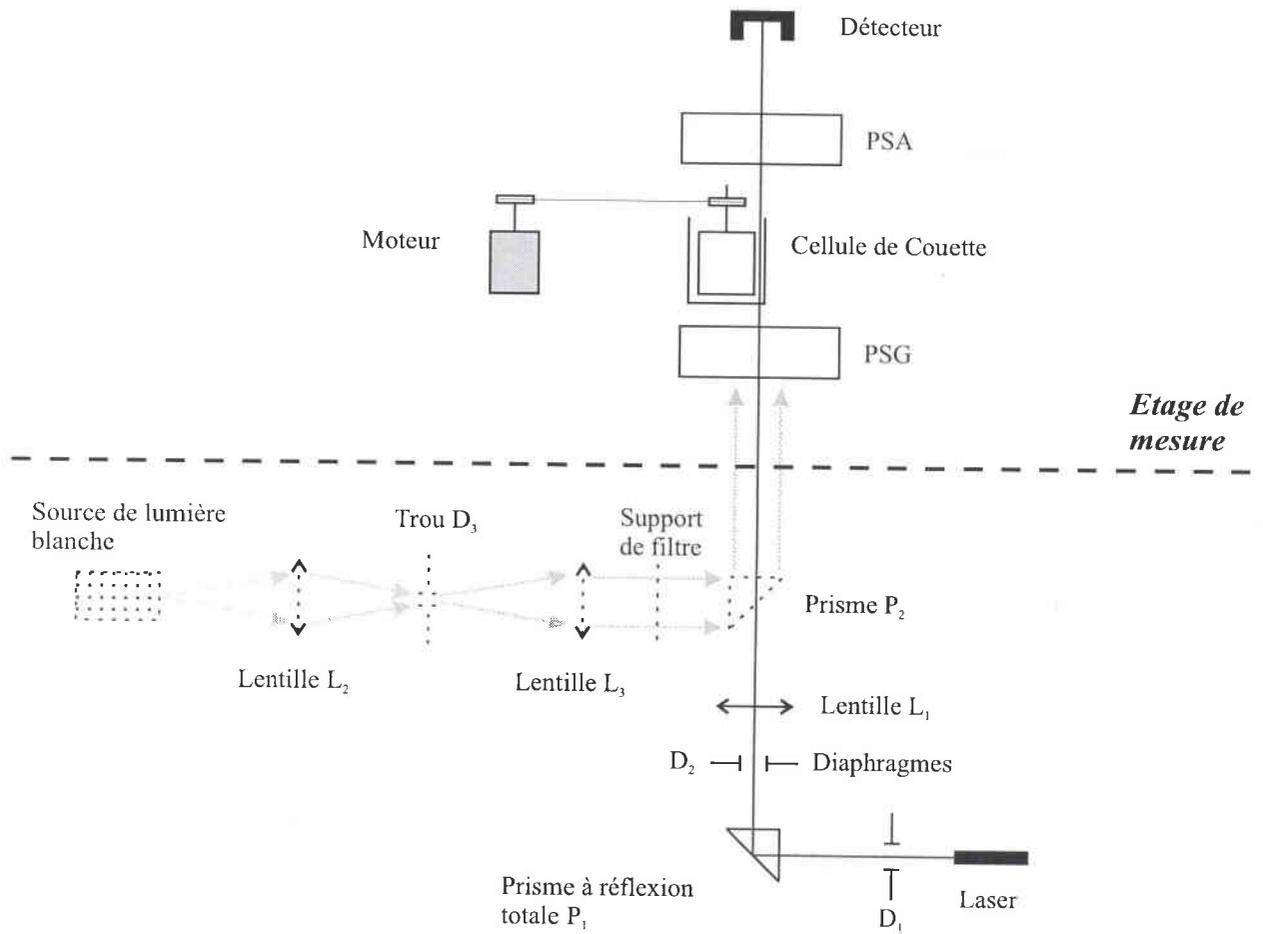


Figure 4.1: Banc de polarimétrie utilisé pour les mesures de biréfringence

4.1.2 La cellule de mesure

a) Description

Toutes les expériences ont été effectuées dans la cellule de cisaillement simple de type Couette représentée sur la figure 4.2.

L'échantillon est placé dans le gap constitué par deux cylindres coaxiaux en acier inoxydable, de rayons intérieur et extérieur R_i et R_e respectivement. Le centrage est assuré par des dispositifs d'encastrement (palier en téflon, couvercle) et par des roulements à billes. Chaque élément (couvercle, cylindre extérieur, fond) est entièrement thermostaté à l'aide d'un bain à circulation d'eau. La cellule est rendue totalement étanche par l'utilisation de joints toriques et à lèvres. Elle est disposée sur une table de translation XY, ce qui permet, lorsque le diamètre du faisceau laser est bien inférieur à la taille du gap, de réaliser des mesures localisées dans le champ d'écoulement.

Les glaces de fermeture ont été soigneusement collées sur leurs supports (le fond du cylindre extérieur pour la glace inférieure et un support amovible pour la fenêtre supérieure) en essayant de limiter au maximum les contraintes afin d'éviter les biréfringences parasites. Leur positionnement s'effectue également par autocollimation.

Nous disposons au laboratoire de cellules de hauteurs différentes offrant ainsi une large gamme de chemins optiques (10, 30, 50 et 73 mm) pour étudier des échantillons de biréfringence diverse. Tous les résultats de ce travail ont été obtenus pour une épaisseur de liquide traversée égale à 10 mm étant

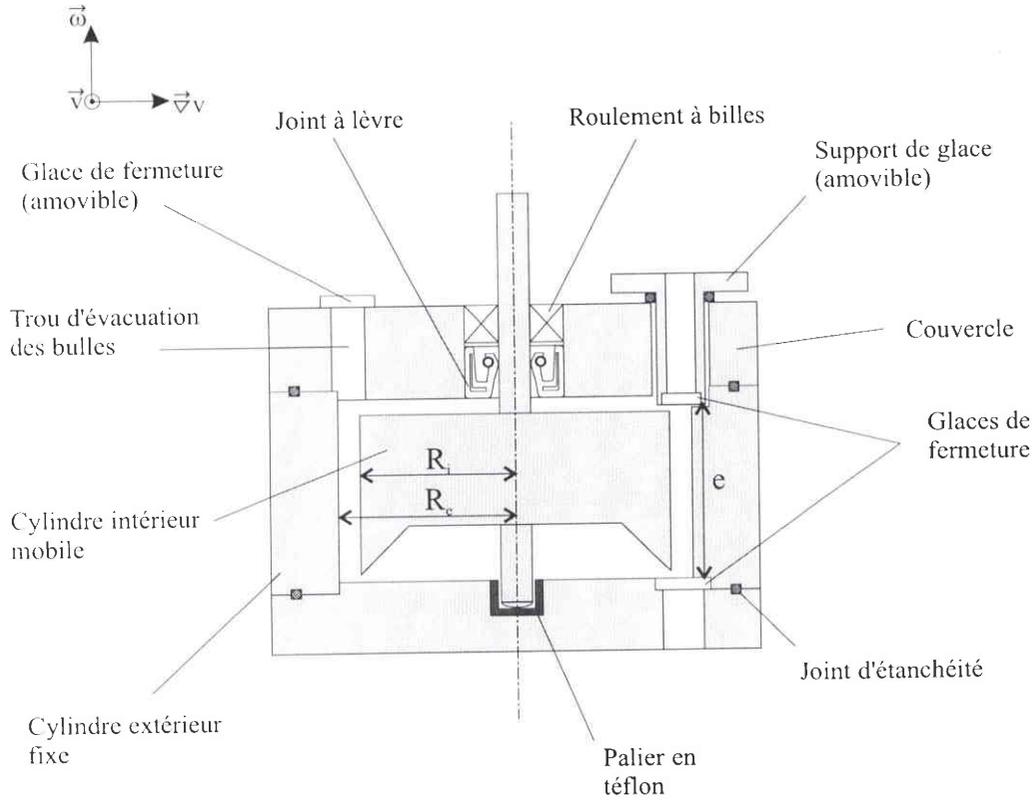


Figure 4.2: Cellule de mesure de type Couette

donné le caractère fortement biréfringent de nos solutions.

Il nous est également possible de modifier la dimension de l'entrefer (0.5, 1, 1.5, 2 mm), ce qui peut présenter un intérêt dans le cas d'écoulements non homogènes spatialement.

Le cylindre intérieur est mis en rotation au moyen d'un moteur à courant continu asservi en vitesse, par l'intermédiaire d'un jeu de réducteurs, de poulies et de courroies permettant de faire varier le gradient de vitesse sur une large plage (10^{-2} à 1500 s^{-1}).

b) Champ des vitesses

La rotation du cylindre intérieur de la cellule de Couette produit un écoulement de cisaillement pour lequel le gradient de vitesse à une distance r de l'axe de symétrie, prend la forme :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{2\omega R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} \quad (4.1)$$

où ω est la vitesse angulaire du cylindre intérieur.

Cette relation, obtenue en résolvant les équations régissant le mouvement d'un fluide newtonien en coordonnées cylindriques et en tenant compte des conditions aux limites, montre qu'en raison d'un effet de courbure, le taux et par conséquent la contrainte de cisaillement ne sont pas homogènes dans le gap. Elle reste approximativement valable pour des liquides non newtoniens à condition que la différence $1 - R_i/R_e$ reste suffisamment petite et que la vitesse de rotation ne varie pas trop rapidement.

Dans la limite d'un entrefer infiniment étroit, petit devant R_i et R_e , l'équation 4.1 conduit à la formule classique :

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{d} \quad (4.2)$$

où d est la largeur de l'entrefer.

La variation relative de la contrainte de cisaillement par rapport aux valeurs mesurées sur le cylindre intérieur pour la cellule utilisée au cours de ce travail ($R_i=23.5$ mm et $R_e=25$ mm) est d'environ 11.6%.

Nous avons évoqué l'expression du champ des vitesses pour plusieurs raisons:

- D'abord, d'un point de vue purement pratique, l'hétérogénéité du champ de cisaillement inhérent au système de cylindres coaxiaux peut être une cause d'erreurs lors d'expériences de biréfringence d'écoulement. Des mesures d'angle d'extinction et d'intensité de biréfringence en fonction du gradient de vitesse effectuées au centre du gap pour différents diamètres du cylindre intérieur mobile sur le système CTAB/KBr [3] ont montré qu'une variation raisonnable de la dimension de l'espace annulaire n'affectait pas les mesures d'une manière notable.

- De plus, en cellule de Couette à cylindre intérieur tournant, il existe un gradient critique, en général assez élevé et dépendant de la viscosité du milieu, au-delà duquel se produit une instabilité de Taylor, se traduisant par l'apparition dans l'entrefer de tourbillons étagés sur la hauteur de la cellule. Ce type d'instabilité est caractérisé par le nombre de Taylor [4] égal au rapport des forces centrifuges et des forces visqueuses :

$$T = \frac{4\omega^2 R_i^2 d^4 \rho^2}{(R_e^2 - R_i^2)\eta^2 r^2} \quad (4.3)$$

où ρ est la masse volumique du fluide et η la viscosité.

Dans la limite d'un entrefer étroit, on peut considérer que l'écoulement est plan et ainsi donner une valeur moyenne de $\dot{\gamma}$ à l'aide de l'équation 4.1 :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{2}(\dot{\gamma}(R_e) + \dot{\gamma}(R_i)) = \omega \frac{R_e^2 + R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \quad (4.4)$$

Il est alors possible d'exprimer la vitesse angulaire de rotation ω en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, ce qui conduit pour T à :

$$T = \frac{4\dot{\gamma}^2 (R_e^2 - R_i^2) R_i^2 d^4 \rho^2}{(R_e^2 + R_i^2)\eta^2} \quad (4.5)$$

Le seuil de formation des tourbillons de Taylor correspond à une valeur critique égale à 3390. Le gradient critique se déduit alors aisément à partir de l'équation 4.5. Dans un rhéogramme du type $\eta=f(\dot{\gamma})$, le domaine de Taylor se caractérise par un comportement rhéoépaississant, c'est-à-dire par une remontée subite de la viscosité apparente en fonction de $\dot{\gamma}$.

Pour toutes les solutions étudiées ici, l'apparition d'une transition de phase, dont la séquence est newtonienne/rhéofluidifiante, se produit pour des cisaillements bien inférieurs à la valeur critique du régime de Taylor, et ne semble donc pas perturbée par la présence d'écoulements secondaires.

- Par ailleurs, la forme du profil des vitesses de fluides complexes dont la courbe d'écoulement présente un point d'inflexion (cf. chapitre I) a été sujet à de nombreuses spéculations théoriques pour les géométries telles que les capillaires [5] ou la cellule de Couette [6–9] où la contrainte varie. Le comportement du gradient de vitesse n'est plus gouverné par l'équation 4.1 ; l'écoulement devient fortement non homogène (au-delà de l'hétérogénéité due à la courbure de la cellule) et se structure en bandes de cisaillement. Cependant, la plupart de ces prédictions théoriques d'un écoulement en bandes de cisaillement stable sont basées sur l'existence d'une contrainte uniforme. En ce sens, l'hétérogénéité du champ d'écoulement en cellule de Couette complique notablement la modélisation des effets du type "shear-banding". Par exemple, la position et la répartition des bandes de cisaillement pourraient dépendre de la variation relative de la contrainte tangentielle dans le gap [7].

4.2 Protocoles de mesure

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre pour l'étude optique des systèmes de tensio-actifs de ce travail en régimes permanent et transitoire.

En fonction des renseignements que l'on désire obtenir sur ces systèmes, il est possible de jouer sur la nature de la source de lumière incidente (lumière monochromatique [mode A] ou lumière blanche [mode B]) ainsi que sur les éléments optiques composant le générateur (PSG) et l'analyseur (PSA) d'états de polarisation. Chaque élément est décrit par une matrice de Mueller appropriée (cf. annexe A) qui prend en compte ses propriétés intrinsèques ainsi que son orientation par rapport à la ligne d'écoulement de sorte que le vecteur de Stokes de la lumière reçue par le détecteur s'écrit [2]:

$$S = M_{PSA} \cdot M \cdot M_{PSG} \cdot S_0 \quad (4.6)$$

où S_0 est le vecteur de Stokes de la lumière incidente, M la matrice caractérisant le milieu en écoulement, et M_{PSG} et M_{PSA} les matrices associées au PSG et au PSA respectivement.

4.2.1 Lumière monochromatique cohérente (mode A)

a) Régime stationnaire

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'application de forces hydrodynamiques à un milieu composé d'objets anisotropes du point de vue de la polarisabilité électronique induit généralement une anisotropie du tenseur des indices de réfraction, dont les axes propres E_1 et E_2 font un angle χ par rapport aux axes du laboratoire. La détermination en régime permanent de la différence des indices de réfraction associés aux axes principaux ($\Delta n = n_1 - n_2$) et de l'angle χ d'orientation moyenne des particules par rapport à la ligne d'écoulement se fait à l'aide d'une méthode de zéro. La mesure est alors effectuée à l'oeil (au moyen d'une lunette) et se compose de deux étapes [10].

i) Détermination de l'angle d'extinction $\chi(\dot{\gamma})$

Dans ce cas, le PSG et le PSA sont simplement des polariseurs linéaires notés P et A, et orientés respectivement à α et $\alpha + \frac{\pi}{2}$ de la direction d'écoulement. L'intensité transmise par le milieu placé entre polariseur et analyseur croisés se calcule à l'aide de l'équation 4.6 :

$$I_\alpha = \frac{I'}{2} \sin^2 \frac{\delta}{2} \sin^2 2(\chi - \alpha) \quad (4.7)$$

où I' est l'intensité incidente.

L'extinction est donc réalisée lorsque l'ensemble polariseur/analyseur croisés a tourné d'un angle α égal à χ (le couplage entre P et A est assuré par un codeur optique qui pilote un moteur pas à pas, le tout étant relié à un afficheur digital au 1/100 de degré).

Remarque : Cette méthode découle immédiatement de la définition de l'angle d'extinction et consiste à pointer à l'aide d'un point fixe, en l'occurrence le spot laser, une des branches de la croix isocline évoquée au chapitre I. Il est à noter qu'en raison de la finesse de la branche, ce pointé est très précis, en général au $1/10^{ème}$ de degré près pour un échantillon de biréfringence notoire.

En pratique, l'angle α est repéré par rapport à une origine arbitraire. En effet, pour connaître la valeur vraie de l'angle, il est nécessaire de déterminer au préalable la direction de l'écoulement. C'est pourquoi on effectue des mesures de α (correspondant à un minimum d'intensité) en fonction du taux de cisaillement pour les deux sens de rotation du cylindre intérieur. Les courbes $\alpha(\dot{\gamma})$ tracées pour chaque sens de rotation sont symétriques (Fig. 4.3), 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 la translation adéquate sur l'une des courbes $\alpha(\dot{\gamma})$ et donc d'obtenir l'évolution "vraie" de $\chi(\dot{\gamma})$.

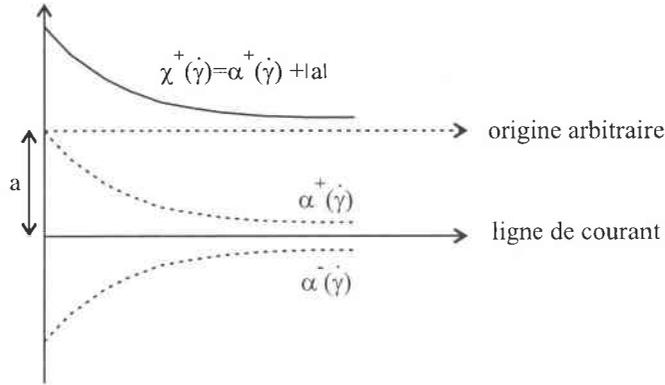


Figure 4.3: Principe de mesure de l'angle d'extinction

ii) Détermination de l'intensité de la biréfringence $\Delta n(\dot{\gamma})$

La position des directions privilégiées de vibration en fonction de $\dot{\gamma}$ étant connue, on applique la méthode de Sénarmont. Nous allons décrire le principe de mesure pour un seul gradient, c'est-à-dire pour une position donnée des axes propres du milieu, la procédure étant identique pour chaque gradient imposé.

Le PSG est un polariseur linéaire orienté à 45° de l'une des lignes neutres tandis que le PSA est constitué d'une lame quart-d'onde dont l'axe optique est dirigé parallèlement ou perpendiculairement à la direction de vibration du polariseur, suivie d'un analyseur linéaire. Initialement, la solution est au repos et polariseur et analyseur sont croisés. Dans ces conditions, l'intensité transmise par le montage est nulle.

Sous écoulement, la solution est équivalente à une lame cristalline. Par conséquent, à la sortie de la cellule, la lumière est polarisée elliptiquement, le grand axe de l'ellipse étant confondu avec la direction de polarisation incidente OP (Fig. 4.4). La lame quart-d'onde intercalée entre le milieu en écoulement et l'analyseur a pour effet de transformer cette vibration elliptique en une vibration rectiligne OR qui fait un angle $\psi = \delta/2$ avec OP où δ est le déphasage introduit par la solution. L'intensité à la sortie du dispositif est calculée à l'aide du formalisme de Mueller :

$$I = \frac{I'}{4} [1 - \cos 2(\phi - \delta)] \quad (4.8)$$

où ϕ est l'angle de rotation de l'analyseur seul.

Ainsi lorsque l'extinction est obtenue, on a $\phi = \delta/2$. On en déduit alors l'intensité de la biréfringence $\Delta n = \lambda\delta/2\pi e$ où e est la distance parcourue par le faisceau lumineux à l'intérieur de la solution.

Par ailleurs, la relation (4.8) permet de déterminer le signe de Δn suivant le sens de rotation de l'analyseur. Il est pour cela nécessaire "d'étalonner" ce sens de rotation à l'aide d'un biréfringent de signe connu.

Une méthode équivalente consiste à utiliser une lame de verre isotrope à laquelle on applique une contrainte. La lame se comporte alors comme un cristal uniaxe négatif dont l'axe optique est donné par la direction de la contrainte. Dans la chaîne de mesure, on intercale le verre contraint entre la solution et la lame quart-d'onde de sorte que le faisceau monochromatique se propage perpendiculairement à

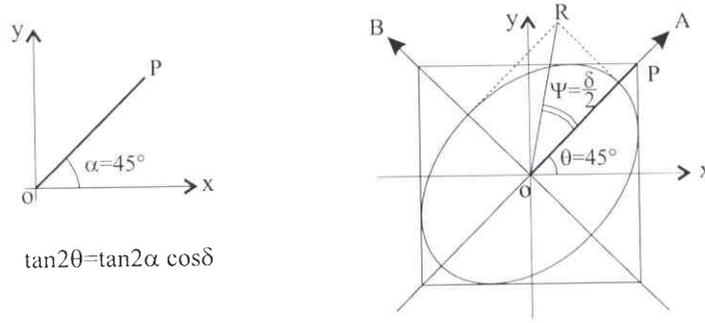


Figure 4.4: Méthode de Sénarmont

l'axe optique. Ce dernier est alors confondu avec l'une des lignes neutres de la lame.

Si pour un gradient de vitesse donné, l'axe optique du verre contraint est superposé à l'un des axes propres de l'échantillon, la méthode de Sénarmont fournit une biréfringence résultante égale à la somme des biréfringences des deux systèmes.

Pour tous les échantillons de ce travail, le déphasage de l'ensemble milieu en écoulement+verre contraint a été trouvé supérieur à celui du milieu seul, ce qui signifie que les retards optiques induits par chacun des éléments varient dans le même sens. On en déduit que la biréfringence de nos solutions est négative.

Cela s'explique en considérant la polarisabilité globale d'une micelle vermiculaire qui est, par définition, la différence entre les polarisabilités axiales α_1 (suivant le grand axe de la micelle) et transverse α_2 de la particule. Or, il a été montré que la polarisabilité est plus importante le long du squelette hydrocarboné d'une molécule de détergent que dans la direction perpendiculaire [10, 12–14]. Vu l'arrangement des molécules de surfactant au sein d'une micelle géante cylindrique (Fig. 4.5), on en déduit que l'indice extraordinaire n_1 est inférieur à l'indice ordinaire n_2 . En moyenne, sur l'ensemble des particules de la solution, $\Delta n < 0$.

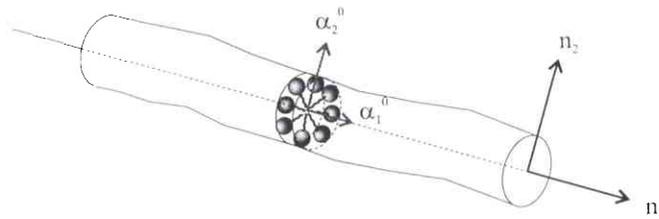


Figure 4.5: Polarisation d'une micelle géante cylindrique

Remarque : Si, en plus de la biréfringence Δn , la solution présente du dichroïsme $\Delta n'$, la méthode de Sénarmont tombe en défaut. En effet, en supposant que biréfringence et dichroïsme sont coaxiaux, on peut calculer l'intensité transmise par l'échantillon entre polariseur et analyseur croisés :

$$I_\alpha = \frac{I'}{4} \sin^2 \frac{\delta}{2} \sin^2 2(\chi - \alpha) (\cosh \delta' - \cos \delta) \quad (4.9)$$

Par conséquent, la présence de dichroïsme linéaire ne perturbe pas le pointé des lignes neutres qui s'effectue comme décrit précédemment.

Par contre, en intercalant la lame quart-d'onde pour mesurer Δn , l'intensité reçue par le détecteur prend une forme plus complexe :

$$I = \frac{I'}{4} \cosh \delta' [1 - \cos 2(\phi - \delta)] + \frac{I'}{4} \cos \delta \cos 2(\phi - \delta) \quad (4.10)$$

Ainsi, une rotation de l'analyseur seul ne suffit pas pour obtenir l'extinction. Cette dernière est rétablie en jouant simultanément sur les positions de l'analyseur et de la lame.

Pour toutes les solutions étudiées ici, nous nous sommes assurés que le dichroïsme intrinsèque restait négligeable.

b) Régime transitoire

Pour étudier les écoulements dépendant du temps, le montage a été entièrement automatisé [3]. Le détecteur est une photodiode reliée à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte rapide. Un programme informatique gère l'acquisition des données et pilote le moteur. L'arrêt du rotor est assuré par un frein électronique également contrôlé par le programme.

Une partie de ce travail a été consacrée à la mise au point du dispositif, notamment :

- à l'amélioration des transmissions mécaniques (par exemple, la courroie qui entraîne le cylindre lors de mesures en régime permanent a été remplacée par une chaîne pour éviter les phénomènes d'élasticité au démarrage ou à l'arrêt du cisaillement).
- au test de linéarité des appareils électroniques, au choix des éléments optiques situés en amont de l'étage de mesure (les prismes à réflexion totale ont été préférés aux miroirs semi-transparents qui composaient le montage précédemment [1] en raison d'une variation importante de la transmission au cours du temps due au dépôt diélectrique).
- à l'élaboration de procédures expérimentales appropriées et surtout à la mise au point de protocoles de dépouillement des données brutes.

Les mesures sont effectuées à partir d'une séquence classique : la solution initialement au repos est soumise à un échelon de gradient de vitesse et la réponse des grandeurs optiques accessibles est enregistrée en fonction du temps au démarrage et à la cessation de l'écoulement.

Puisqu'on étudie l'apparition au cours du temps d'écoulements non homogènes spatialement, il convient également de préciser que le spot laser n'occupe pas tout l'espace annulaire. On peut aisément le déplacer suivant la direction du gradient de vitesse (on translate en fait la cellule) et effectuer ainsi des mesures localisées.

i) *Evaluation de $\chi(t)$ et $\Delta n(t)$ par la méthode d'Osaki*

• Montage en lumière linéaire [15]

La configuration adoptée ici est identique à celle utilisée pour la détermination de χ en écoulement permanent, la solution étant placée entre polariseur et analyseur croisés (Fig. 4.6). L'intensité transmise par un tel dispositif est donnée par l'équation 4.7, où pour mémoire α est l'angle entre le plan de polarisation du rayon incident et la ligne de courant.

Pour deux positions particulières du polariseur ($\alpha=0$ et 45°), on obtient des relations simples:

$$I_0(t) = \frac{I'}{2} \sin^2 \frac{\delta(t)}{2} \sin^2 2\chi(t) \quad (4.11)$$

$$I_{45}(t) = \frac{I'}{2} \sin^2 \frac{\delta(t)}{2} \cos^2 2\chi(t) \quad (4.12)$$

Le rapport de ces deux quantités fournit l'angle d'extinction:

$$\chi(t) = \frac{1}{2} \arctan \sqrt{\frac{I_0(t)}{I_{45}(t)}} \quad (4.13)$$

tandis que la somme conduit à l'intensité de la biréfringence :

$$\Delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi e} \arcsin \sqrt{\frac{I_0(t) + I_{45}(t)}{I'}} \quad (4.14)$$

• **Montage en lumière circulaire**

Dans ce cas, le PSG et le PSA sont respectivement un polariseur circulaire (un polariseur linéaire P suivi d'une lame quart-d'onde $\lambda_1/4$ à 45° de P) et un analyseur circulaire (une lame quart-d'onde $\lambda_2/4$ suivi d'un analyseur linéaire A à 45° de $\lambda_2/4$) (Fig. 4.7). En utilisant une lumière polarisée circulairement, on s'affranchit de l'orientation du milieu en écoulement. Ainsi, l'intensité émergeant du dispositif ne dépend pas de χ :

$$I_c(t) = I'_c \sin^2 \frac{\delta(t)}{2} \quad (4.15)$$

Cela nous permet d'accéder directement au retard optique δ correspondant à la différence de phase entre les deux trajets optiques, et donc à l'intensité de la biréfringence Δn :

$$\Delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi e} \arcsin \sqrt{\frac{I_c(t)}{I'_c}} \quad (4.16)$$

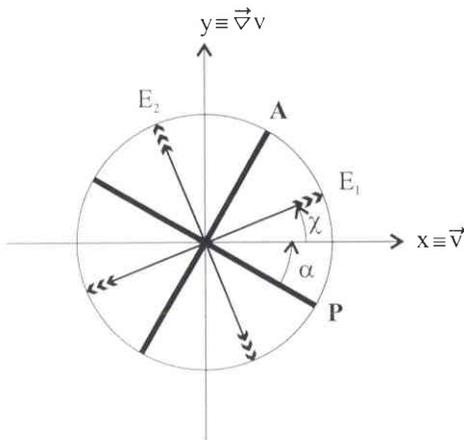


Figure 4.6: *Lumière linéaire*

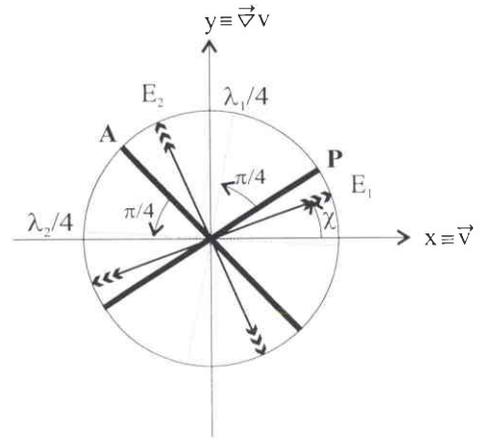


Figure 4.7: *Lumière circulaire*

• **Inconvénients de la méthode**

D'une part, les équations 4.12, 4.13 et 4.15 ne sont valables que si le dichroïsme présenté par la solution est négligeable, auquel cas, les préfacteurs I' et I'_c restent constants.

D'autre part, les fonctions trigonométriques apparaissant au carré dans les expressions 4.11 et 4.14, il est impossible de déterminer le signe de la biréfringence et de l'angle d'extinction.

Enfin, et c'est un point important à souligner lorsqu'on caractérise l'anisotropie d'un fluide soumis à un écoulement dépendant du temps, et à plus forte raison lorsque ce dernier est fortement hétérogène, cette méthode ne nous permet pas d'évaluer simultanément l'angle d'orientation et l'intensité de la biréfringence. Pour pallier ce problème majeur, il nous faut accumuler les données et nous assurer de la bonne reproductibilité des spectres. Pour cela, de nombreux tests sont menés, pour un gradient imposé donné, les uns à la suite des autres, puis à une demi-heure voire

à plusieurs heures d'intervalle, sur un même échantillon. Ce type d'opérations est répété pour des échantillons différents, provenant d'un même flacon ou non. Une autre indication attestant la validité des mesures effectuées, consiste à comparer l'évolution des courbes d'intensité $I_c(t)$ et $I_0(t)+I_{45}(t)$. Ces deux courbes issues de trois essais différents et indépendants doivent être parfaitement superposées.

- **Exploitation des spectres**

- Angle d'extinction

En appliquant la relation 4.13, on accède directement à l'orientation moyenne des particules. Cependant, il se peut que le coefficient I' évolue légèrement entre deux essais et conduise à une erreur de quelques degrés sur la valeur de l'angle d'extinction. Dans ce cas, il faut corriger l'expression 4.13 ; on obtient alors :

$$\chi(t) = \frac{1}{2} \arctan \sqrt{K \frac{I_0(t)}{I_{45}(t)}} \quad (4.17)$$

K est difficile à déterminer expérimentalement. On utilise donc les mesures effectuées en régime permanent :

$$K = \frac{I_{45}(t \rightarrow \infty)}{I_0(t \rightarrow \infty)} \tan^2 2\chi(t \rightarrow \infty) \quad (4.18)$$

Un autre problème survient lorsque le déphasage δ est égal à un multiple de 2π : χ est alors indéterminé. Nous discuterons de ce cas de figure dans l'annexe B.

- Intensité de la biréfringence

L'équation 4.15 montre que l'intensité mesurée en lumière circulaire est une fonction sinusoïdale du retard optique. Ainsi I_c oscille au cours du temps, passe par un maximum lorsque $\delta = (2k + 1)\pi$ et s'annule pour $\delta = 2k\pi$ (k entier).

Deux situations se présentent selon la valeur atteinte par le déphasage δ .

Si quel que soit t , δ reste inférieur à π , on ne peut pas atteindre directement le préfacteur I'_c . On procède alors comme précédemment en s'appuyant sur les valeurs mesurées par la méthode de zéro. Δn est obtenue à l'aide de la relation 4.15 avec :

$$I'_c = \frac{I_c(t \rightarrow \infty)}{\sin^2 \frac{\delta(t \rightarrow \infty)}{2}} \quad (4.19)$$

En général, on rencontre cette situation pour des solutions de faible biréfringence et/ou pour des gradients imposés correspondant au régime linéaire.

Si la vitesse de rotation appliquée au démarrage de l'écoulement est suffisamment élevée, $I_c(t)$ passe par une succession de maxima, d'amplitude identique et indépendante du gradient de cisaillement. On accède donc facilement au préfacteur puisque la valeur de ces maximums est égale à I'_c .

Par ailleurs, la réponse transitoire non linéaire de la biréfringence est assez complexe avec la présence d'overshoot, de décroissance sigmoïdale ou d'oscillations et, lors de l'analyse d'un spectre, il faut distinguer ces phénomènes physiques et notamment la relaxation de l'overshoot, des passages par un ordre ($\delta = 2k\pi$). On peut en principe déterminer sans ambiguïtés les ordres correspondant aux phases croissantes et décroissantes de la biréfringence en s'intéressant à la relaxation du système lorsqu'on stoppe brusquement le cisaillement. En effet, à la cessation de l'écoulement, l'intensité oscille avant de s'annuler. En supposant que le déphasage (et par conséquent Δn) décroît vers zéro de façon monotone, il est alors aisé de décompter tous les ordres et d'évaluer la valeur stationnaire du retard optique (Fig. 4.8).

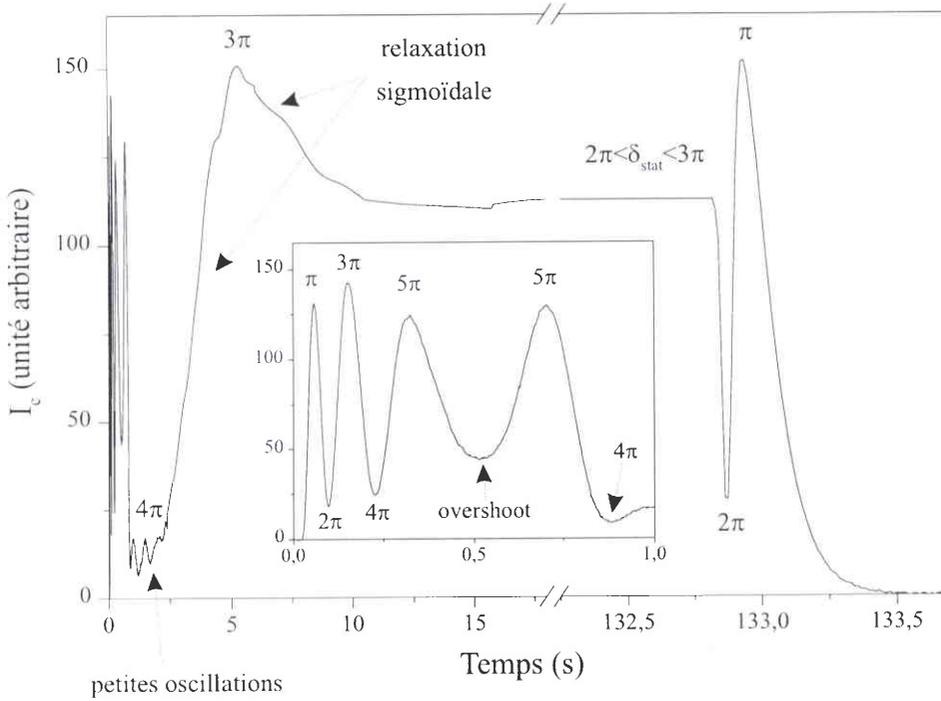


Figure 4.8: Traitement d'un spectre mesuré en lumière circulaire

ii) Modulation de la polarisation

Cette technique a été appliquée uniquement de manière complémentaire pour valider les résultats obtenus par la méthode d'Osaki, car elle n'est encore qu'en cours de développement (nous ne disposons pour l'instant que d'une seule détection synchrone à simple voie).

Elle est basée sur l'utilisation d'un modulateur photoélastique (PEM [2,16]). Le PEM est un cristal de quartz auquel on impose une contrainte sinusoïdale de fréquence 42 kHz (ici), ce qui lui confère une anisotropie optique également oscillante. Le déphasage produit par le modulateur est donné par :

$$\delta_{PEM} = A \sin \omega t \quad (4.20)$$

avec $A = 2\pi \Delta n_{max}^{PEM} d / \lambda$ où d est l'épaisseur du cristal et Δn_{max}^{PEM} l'amplitude de la biréfringence induite. La polarisation de la lumière transmise par ce dispositif est donc modulée au cours du temps. Le montage choisi est le suivant, en rappelant que l'orientation de chaque élément optique est donnée par rapport à la même référence, à savoir la direction de l'écoulement.

- PSG : un polariseur linéaire à 0° suivi du PEM à 45° .
- PSA : une lame quart-d'onde à 45° en série avec un analyseur linéaire à 0° .

La matrice de Mueller du PEM est simplement égale à celle d'un biréfringent linéaire de déphasage δ_{PEM} variable.

On peut montrer que l'intensité à la sortie du montage s'écrit:

$$I = \frac{I'}{4} (1 - \sin 2\chi \sin \delta \cos(A \sin \omega t) - \cos \delta \sin(A \sin \omega t)) \quad (4.21)$$

avec I' l'intensité incidente sur le PEM et :

$$\cos(A \sin \omega t) = J_0(A) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(A) \cos(2m\omega t) \quad (4.22)$$

$$\sin(A \sin \omega t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(A) \sin((2m+1)\omega t) \quad (4.23)$$

où les $J_m(A)$ sont les fonctions de Bessel qui dépendent de l'amplitude de la phase modulée. Ces coefficients sont obtenus, pour une longueur d'onde donnée, par une procédure de calibration : l'amplitude de modulation est ajustée de sorte que $J_0(A)=0$ ($A \simeq 2.4$).

Pour isoler les termes qui nous intéressent, en l'occurrence $\sin 2\chi \sin \delta$ et $\cos \delta$, on a recours à l'analyse de Fourier. Le signal I recueilli par la cellule photoélectrique est envoyé sur une détection synchrone et un filtre passe-bas. Ce dernier permet d'extraire la composante non modulée du signal ($I'/4$) tandis que le détecteur synchrone fournit les termes de fréquences simple et double notés respectivement R_1 et R_2 :

$$R_1 = -\frac{I'}{2} J_2(A) \sin 2\chi \sin \delta \quad (4.24)$$

$$R_2 = -\frac{I'}{2} J_1(A) \cos \delta \quad (4.25)$$

On peut ainsi remonter à $\chi(t)$ et $\delta(t)$, la fréquence de modulation étant suffisamment importante pour suivre la réponse transitoire de l'échantillon.

iii) *Mesure d'absorption*

Au démarrage de l'écoulement, certains échantillons étudiés ici présentent du dichroïsme de forme. Ce dernier est directement lié à l'anisotropie de la lumière diffusée ; il est causé par l'étirement des objets en solution sous l'effet du cisaillement. En observant l'échantillon au microscope, on constate qu'il devient fortement turbide.

Pour "quantifier" la variation au cours du temps de la turbidité de nos systèmes, une lumière polarisée circulairement est envoyée sur l'échantillon et l'intensité transmise est recueillie sur le détecteur dès la sortie de la cellule de Couette (on enlève tout dispositif d'analyse).

4.2.2 Source de lumière blanche étendue (mode B)

L'un des avantages du dispositif développé au laboratoire est de permettre la visualisation globale du champ d'écoulement, 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 la cellule photoélectrique d'une caméra CCD couleur reliée à un ordinateur.

a) **Observations qualitatives (en stationnaire ou transitoire)**

L'échantillon est observé entre polariseur et analyseur croisés. Comme on l'a vu précédemment, l'intensité à la sortie du montage dépend à la fois de l'angle d'extinction χ et du déphasage δ (équation 4.7). Ainsi, on peut jouer sur la position du couple polariseur/analyseur pour modifier le contraste du cliché. En général, on s'arrange pour que, lorsque le régime stationnaire est atteint, une des branches de la croix isocline soit placée dans le champ d'observation (Fig. 4.9).

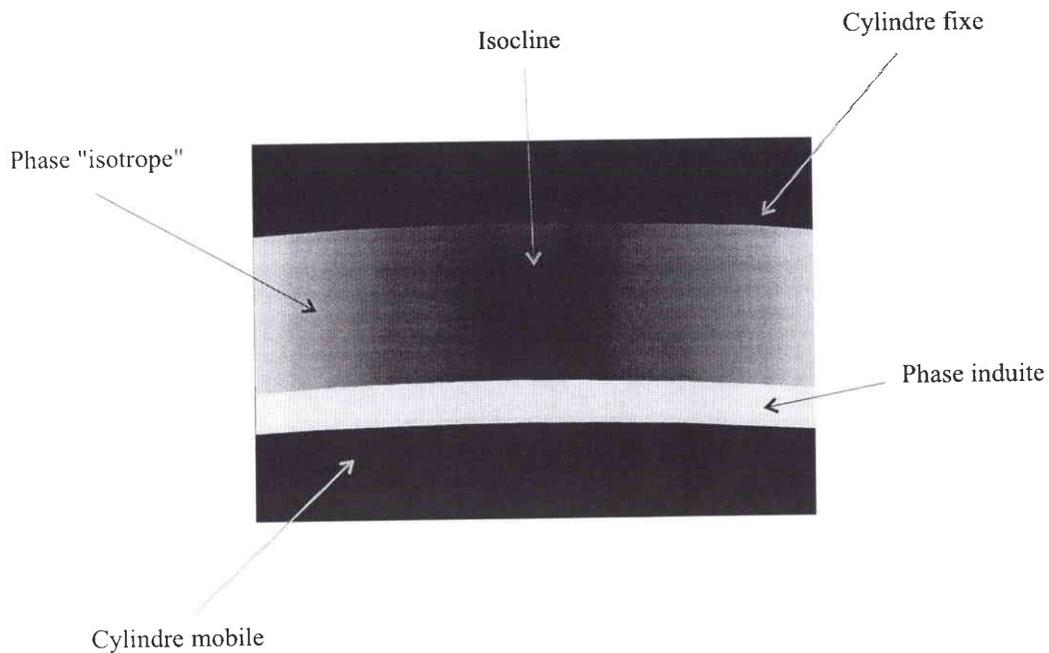


Figure 4.9: Visualisation du gap de la cellule de Couette entre polariseur et analyseur croisés

Cette configuration de mesure est particulièrement appropriée pour l'étude des écoulements non homogènes dans la mesure où l'on peut suivre in-situ les changements microstructuraux qui se produisent dans l'échantillon lorsque la transition s'amorce, notamment l'apparition de la phase induite et la formation de la structure de bandes mais aussi l'évolution de cette structure en fonction du taux de cisaillement.

En régime transitoire, le programme d'acquisition d'images limite les possibilités d'investigation: la résolution temporelle maximum est d'environ 15/100 de seconde par cliché.

b) Mesures quantitatives

La technique présentée ici est actuellement en cours de développement et ne fera l'objet que de résultats préliminaires. Elle a été initiée sous l'impulsion de J.F. Berret et R.G. Corralès lors de l'étude des transitions de rhéoépaississement et est basée sur l'analyse d'image.

Elle consiste à déterminer la répartition spatiale de l'angle d'extinction $\chi(x)$ et de l'intensité de la biréfringence $\Delta n(x)$ dans l'entrefer en fonction de $\dot{\gamma}$ ou bien du temps. Etant de nouveau limité par le logiciel informatique, la résolution spatiale maximum à laquelle on accède est de l'ordre de $3\mu m$.

On place un filtre interférentiel en amont du prisme à réflexion totale P_2 de façon à travailler en lumière monochromatique verte ($\lambda=5461 \text{ \AA}$).

Les procédures utilisées pour atteindre $\chi(x)$ et $\Delta n(x)$ sont identiques à celles du paragraphe 4.2.1.b. Le rapport de $I_0(x)$ sur $I_{45}(x)$ fournit $\chi(x)$ tandis que le montage en lumière circulaire conduit à $\Delta n(x)$. Les limitations de cette méthode sont à peu près les mêmes que celles évoquées précédemment avec cependant une restriction supplémentaire concernant l'intensité de la biréfringence.

En effet, si l'orientation ne pose pas de gros problèmes de détermination (hormis lorsque $\delta=2k\pi$ (cf. annexe B), il n'en est pas de même pour le retard optique dès lors que ce dernier devient supérieur à π . La résolution temporelle est insuffisante pour pouvoir décompter tous les ordres qui "se propagent" à travers le gap au cours du temps. Pour l'instant, nous n'avons pas encore les moyens de mesurer $\Delta n(x, t)$ sans ambiguïté pour les échantillons relativement biréfringents.

Le traitement des données s'effectue de la manière suivante :
 Il faut d'abord rappeler que les mesures de I_0 et I_{45} nécessitent la connaissance de la direction d'écoulement. Ainsi, on réalise au préalable une mesure au laser, en général localisée au centre du champ d'observation pour déterminer la tangente à la ligne de courant en cet endroit (Fig. 4.10).

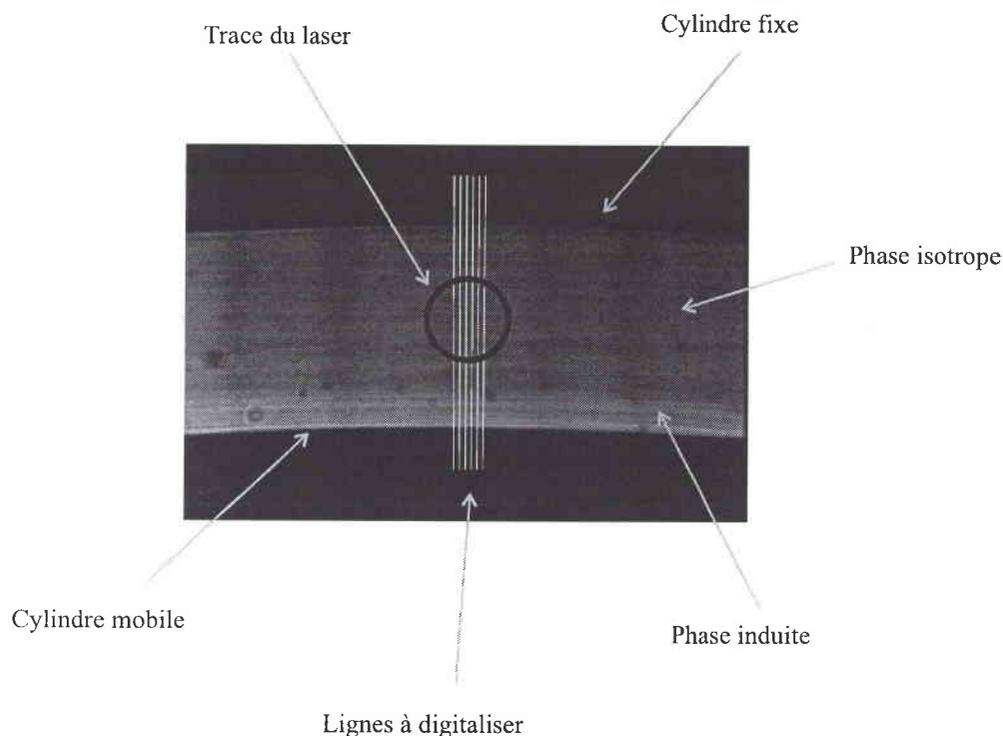


Figure 4.10: *Traitement d'un cliché brut*

Pour traiter un cliché, on trace une série de lignes radiales qui passent par ce point. Chaque ligne est digitalisée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images. La répartition spatiale de l'intensité mesurée est obtenue en moyennant sur la totalité des lignes tracées.

Une fois $I_0(x)$, $I_{45}(x)$ et $I_c(x)$ connues, on applique les relations 4.13 et 4.15 pour atteindre $\chi(x)$ et $\Delta n(x)$.

Remarque : Comme nous l'avons souligné au paragraphe 4.2.1b iii), certains échantillons diffusent la lumière au démarrage du cisaillement. On peut alors appliquer cette méthode pour quantifier la répartition spatiale de la turbidité de la solution dans l'entrefer de la cellule de Couette, la chaîne de mesure utilisée étant similaire à celle du paragraphe 4.2.1b iii).

5 Rhéologie

5.1 Géométries de mesure

5.1.1 Mobile cône-plan

L'échantillon est placé 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. Fig. 5.1a). Le cône est positionné de sorte que son sommet (en l'absence de troncation) soit en contact avec le plan.

Pour un angle α suffisamment petit ($\alpha < 4^\circ$), le gradient de vitesse et la contrainte sont pratiquement homogènes dans tout l'espace occupé par l'échantillon (exception faite de la zone tronquée), et ce quel que soit le comportement rhéologique de la substance :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (5.1)$$

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (5.2)$$

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

5.1.2 Double-entrefer

Ce dispositif s'utilise en général pour des solutions de faible viscosité. Il se compose d'un corps tournant en forme de cloche et d'un godet externe (cf. Fig. 5.1b). Le principe de fonctionnement est identique à celui de la géométrie Couette ; cependant, la surface de contact avec l'échantillon est considérablement augmentée, ce qui améliore la sensibilité de mesure de façon notable.

Les quatre rayons sont choisis de façon à ce que les gradients de cisaillement soient identiques dans les deux entrefers ($R_2/R_1 = R_4/R_3$). On a donc :

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} = \Omega \frac{R_4^2 + R_3^2}{R_4^2 - R_3^2} \quad (5.3)$$

$$\sigma = \frac{M}{4\pi h} \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2(R_1^2 + R_3^2)} \quad (5.4)$$

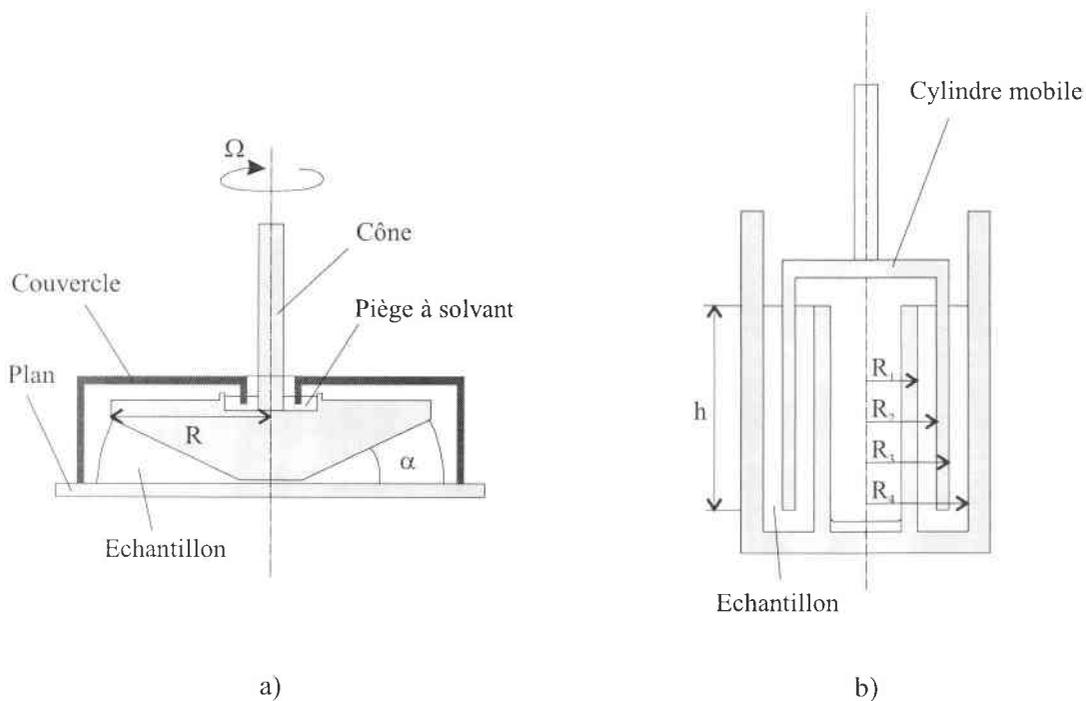


Figure 5.1: Géométries de mesure : a) Mobile cône-plan. b) Double-entrefer.

5.2 Appareils de mesure-Spécificités

Trois rhéomètres ont été utilisés dans le cadre de cette étude : le CARRI-MED CSL 100, le Haake VT550 et le Rheometrics RFS II du Groupe de Dynamique des Phases Condensées de l'université de Montpellier II (avec l'aide de J.F. Berret et Y. Serero).

Le premier fonctionne à contrainte imposée (on applique un couple M au moteur et on mesure une vitesse angulaire Ω) et a servi à 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 à double entrefer. Suivant les cellules de mesures 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 .

Les deux autres fonctionnent à déformation imposée : on induit un écoulement de cisaillement et on mesure la contrainte résultante.

Bien qu'étant limité par les géométries disponibles et par les capacités du logiciel de commande, le VT550 a permis d'établir des courbes d'écoulement en gradient imposé, afin notamment de déterminer la contrainte plateau σ_p et le gradient critique $\dot{\gamma}_{1c}$. La gamme de gradients de vitesse accessible est comprise entre 0.08 et 4000 s^{-1} .

Quant au RFS II, il produit des écoulements dont le gradient de cisaillement varie entre $1,8 \cdot 10^{-2}$ et 1750 s^{-1} selon la géométrie choisie et a été utilisé pour effectuer les mesures en régime transitoire.

Le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'un module Peltier intégré dans le plan pour le système cône-plan du CSL 100, tandis que dans tous les autres cas, la géométrie de mesure est maintenue en température à l'aide d'une circulation d'eau avec une précision au $10^{i\text{ème}}$ de $^\circ\text{C}$.

Enfin, pour limiter les phénomènes d'évaporation pendant les expériences, l'échantillon est systématiquement protégé par une trappe à solvant avec un réservoir d'eau pour le mobile cône-plan et par

un couvercle pour le double-entrefer.

L'ensemble des rhéomètres utilisés au cours de ce travail et des géométries de mesures associées est récapitulé dans le tableau ci-dessous :

	<i>CSL 100</i>	<i>HAAKE VT550</i>	<i>RFS II</i>
<i>GEOMETRIES</i>	<p>CP^a R=20 mm $\alpha=0.5^\circ$ entrefer=13 μm</p>	<p>CP R=25 mm $\alpha=2^\circ$ entrefer=100 μm DE^b R₁=17.5 mm R₂=17.55 mm R₃=20.1 mm R₄=20.5 mm h= 60mm</p>	<p>CP R=15 mm $\alpha=0.02$ rad entrefer=50 μm</p>
<i>REGIME</i>	oscillatoire permanent	permanent	oscillatoire transitoire
<i>PARAMETRE DE CONTROLE</i>	contrainte	déformation	déformation

^aCP : cône-plan

^bDE : double-entrefer

5.3 Expériences

5.3.1 Régime dynamique

Les mesures effectuées en mode oscillatoire par application d'une sollicitation sinusoïdale, permettent d'étudier le comportement viscoélastique linéaire (à condition que γ soit faible) d'un matériau et notamment de caractériser ses propriétés intrinsèques (détermination des modules, des temps de relaxation...).

Si l'échantillon est soumis à une déformation variant sinusoïdalement dans le temps, de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (5.5)$$

la réponse à cette déformation est une contrainte sinusoïdale de même fréquence mais déphasée d'un angle α appelé angle de perte :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (5.6)$$

Le déphasage δ est compris entre 0 et 90°, ces valeurs caractérisant respectivement un comportement solide élastique et un comportement liquide visqueux.

En rapportant l'expression de la contrainte à l'amplitude de déformation γ_0 , l'équation 2.6 peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \omega t \cos \delta + \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \omega t \sin \delta \quad (5.7)$$

$$= G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos \omega t \quad (5.8)$$

G' est le module de conservation ou de stockage, en phase avec la déformation. Il représente la composante élastique du milieu, proportionnelle à l'énergie emmagasinée. G'' est le module de perte, en quadrature avec la déformation. Il correspond à la composante visqueuse du milieu, proportionnelle à l'énergie dissipée.

5.3.2 Ecoulement permanent

Ce type d'expériences sert à établir la courbe d'écoulement du fluide : on impose un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ constant et on mesure la contrainte résultante $\sigma(\dot{\gamma})$ ou réciproquement selon le mode de fonctionnement du rhéomètre.

Lorsque le régime stationnaire est atteint, on peut accéder à la viscosité apparente de l'échantillon :

$$\eta = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (5.9)$$

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 (on distingue par exemple le régime newtonien du régime non-newtonien) et notamment d'identifier des comportements du type rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant.

Différents protocoles ont été mis en oeuvre pour établir les courbes d'écoulement :

- Mesures à l'équilibre (effectuées systématiquement) : on fixe un double critère d'arrêt pour un gradient (ou une contrainte) donné, sur l'évolution de la contrainte (ou de la vitesse) relative d'une part, et sur la durée de la mesure d'autre part.
- Mesures en balayages : ici, le paramètre de contrôle varie continûment. Ce type d'expérience peut s'avérer utile pour plusieurs raisons, par exemple :
 - Sur le CARRI-MED, lorsqu'on veut effectuer des mesures à l'équilibre sur un échantillon présentant un plateau de contrainte, il arrive qu'on atteigne les limites de l'appareil (travail en déformation pour $\dot{\gamma}_{c1}$ faible puis dépassement d'échelle lors du passage à $\dot{\gamma}_{c2}$) si l'on se trouve au voisinage de la transition ($\sigma=\sigma_p$). Dans ce cas, une mesure réalisée sur un temps de balayage suffisamment long peut venir se substituer à un essai à l'équilibre.
 - En gradient imposé, un choix judicieux du temps de balayage peut permettre d'identifier une fenêtre métastable au voisinage du gradient critique $\dot{\gamma}_{c1}$ [17].

Remarque : Dans tous les cas, les mesures peuvent être réalisées en choisissant un sens de variation pour le paramètre de contrôle (croissant ou décroissant).

5.3.3 Ecoulement transitoire

La séquence de mesure est identique à celle utilisée en optique. Elle consiste à enregistrer la réponse en contrainte de la solution initialement au repos, au démarrage du cisaillement et à la cessation de l'écoulement stationnaire, et ce, afin d'étudier la cinétique de formation et de disparition de la phase induite sous cisaillement.

6 Diffusion de la lumière aux petits angles

6.1 Principe

Le principe d'une expérience de diffusion consiste à envoyer sur l'échantillon étudié un rayonnement lumineux et à mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite par celui-ci (Fig. 6.1). La direction du faisceau incident est repérée par le vecteur d'onde \vec{k}_0 et celle du rayon diffusé par le vecteur d'onde \vec{k} .

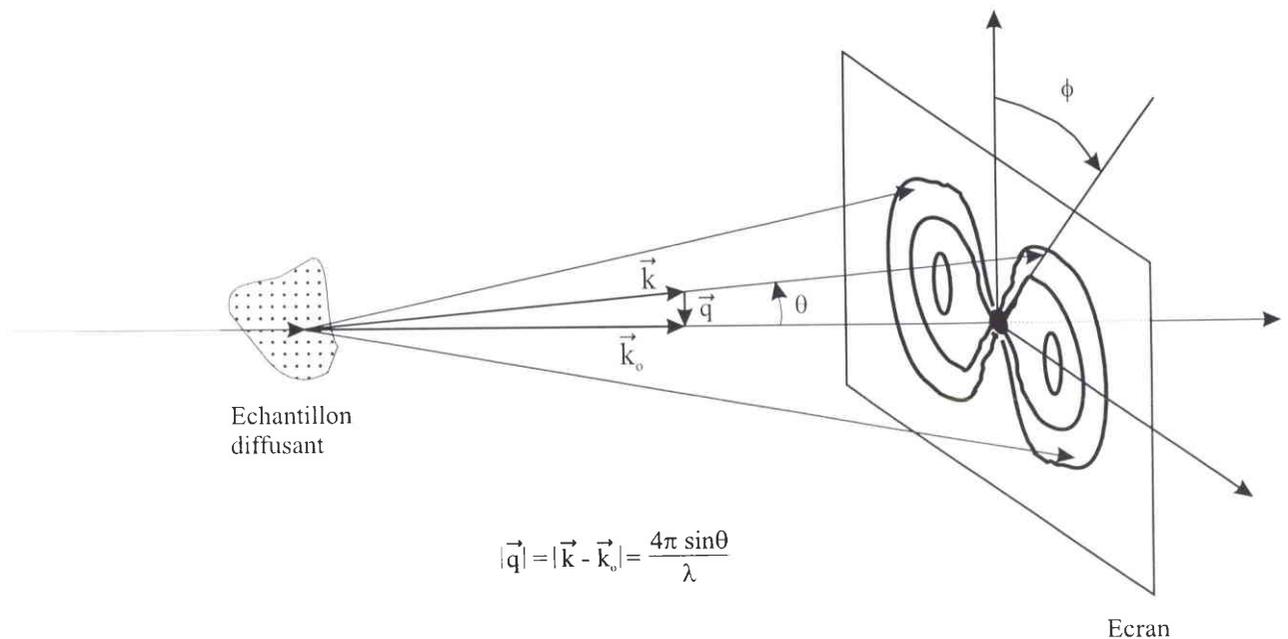


Figure 6.1: Schéma de principe d'une expérience de diffusion aux petits angles.

Le vecteur de diffusion \vec{q} est défini par la relation suivante :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (6.1)$$

et son module $|\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0|$ peut s'écrire en fonction de l'angle de diffusion θ (donné par \vec{k} et \vec{k}_0) et de la longueur d'onde du rayonnement utilisé:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6.2)$$

Lors d'une expérience de diffusion aux petits angles, la lumière collectée est confinée dans un petit cône d'angles de diffusion, de "révolution" autour de la direction de propagation incidente, et le vecteur de diffusion est perpendiculaire à \vec{k}_0 , c'est-à-dire situé dans le plan de l'écran.

La distribution de l'intensité mesurée par le détecteur correspond à la variation angulaire de la lumière diffusée $I(\theta, \phi)$ où ϕ est l'angle azimutal qui permet de décrire la forme anisotrope de l'image de diffusion.

Le phénomène de diffusion de la lumière est dû à la présence d'inhomogénéités spatiales induites par des fluctuations de polarisabilité dans le matériau. L'origine des fluctuations dans une solution est double : d'une part, les fluctuations de densité causées par l'agitation thermique et correspondant à la diffusion par le solvant pur et d'autre part les fluctuations de concentration qui sont prépondérantes pour la diffusion du mélange.

L'intensité diffusée par des fluctuations de composition s'écrit comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de telles fluctuations [2] :

$$I(\theta, \phi) = A \int \langle \delta c(x) \delta c(0) \rangle e^{i\vec{q}(\theta, \phi) \cdot \vec{x}} d\vec{x} = \frac{A}{c} S[\vec{q}(\theta, \phi)] \quad (6.3)$$

où $S(\vec{q})$ est le facteur de structure et $\delta c(x)$ la fluctuation en concentration micellaire au point x .

6.2 Configurations de mesure

Les expériences de diffusion de lumière aux petits angles ont été réalisées sur deux appareils différents décrits sur les figures 6.2.a et b. Le principe de fonctionnement est globalement identique, seul change le plan d'observation de la lumière diffusée.

La source de lumière monochromatique utilisée est un laser He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

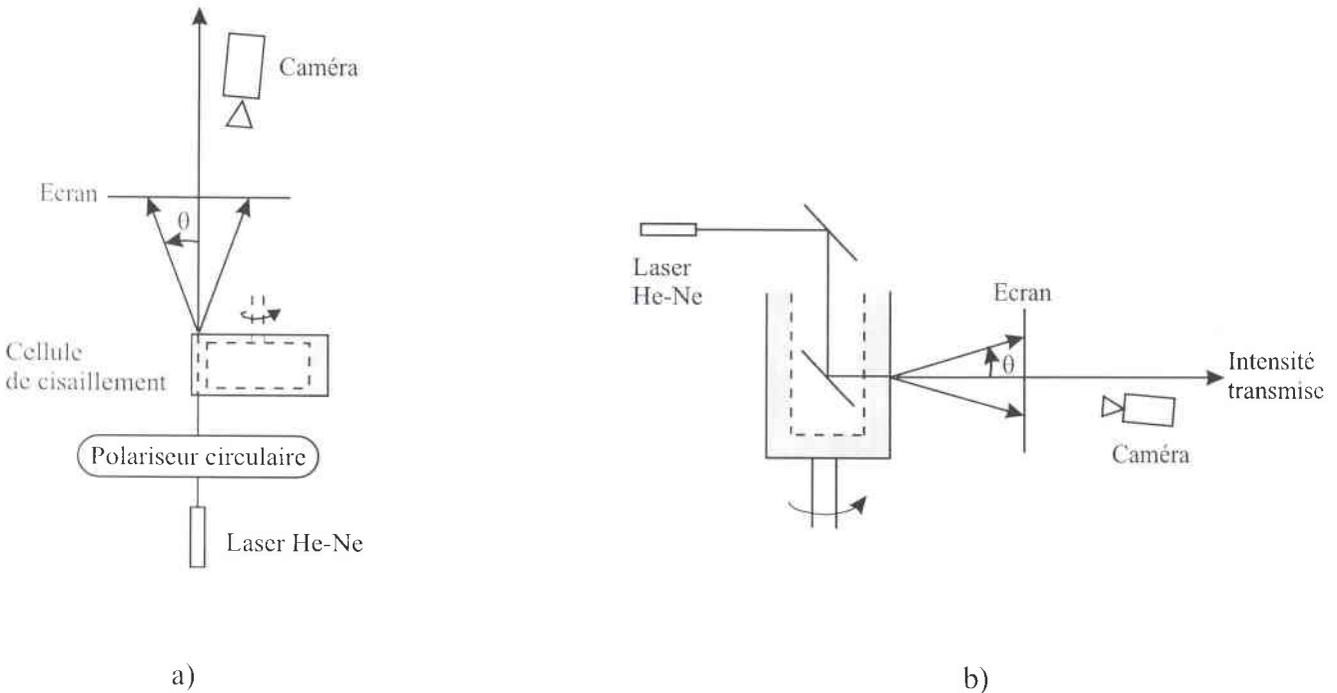


Figure 6.2: Configurations de mesure a) Plan $(\vec{v}, \vec{N}v)$ b) Plan (\vec{v}, \vec{w})

La configuration (a) a été réalisée à l'aide du banc optique de la figure 4.1. Le faisceau incident est d'abord polarisé circulairement puis traverse l'échantillon placé dans l'entrefer de la cellule de Couette (Fig 4.2), suivant l'axe de la vortécité, ce qui fournit le facteur de structure dans le plan défini par la direction de l'écoulement et le gradient de vitesse (plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$). Un nouveau couvercle supportant la glace supérieure a été conçu pour permettre la propagation de la lumière diffusée dans toutes les directions, celui représenté sur la figure 4.2 étant totalement inadapté. Le faisceau transmis (et non diffusé) et la lumière diffusée par l'échantillon sont collectés sur un écran plat situé en avant de la cellule. L'image de diffusion est photographiée au moyen d'une caméra CCD, ce qui nécessite d'éliminer le faisceau direct : pour cela, on ménage simplement une petite ouverture dans l'écran.

De manière idéale, il faudrait pouvoir mesurer le profil d'intensité diffusée par une tranche infiniment mince d'échantillon, située dans un plan orthogonal à la direction de propagation. Or ici, la hauteur de la cellule est de 10 mm. Ainsi, l'intensité en un point de l'écran, résulte de la lumière diffusée intégrée sur toute l'épaisseur du milieu. Cet effet peut être minimisé en rendant la distance d'observation (échantillon-écran) bien plus grande que l'épaisseur de liquide.

Dans le cas (b), la solution est contenue dans une cellule de Couette transparente, en plexiglas à cylindre extérieur tournant (montage Caplim du GDPC de l'Université de Montpellier II) de gap égal à 1 mm. A l'aide d'un jeu de miroirs, la propagation se fait dans la direction du gradient de cisaillement donnant ainsi accès au facteur de structure dans le plan $(\vec{v}, \vec{\omega})$.

7 Présentation des échantillons

7.1 Le tensio-actif

Un seul tensio-actif a été utilisé au cours de ce travail, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) de masse molaire 364.45 g/mole et dont la formule chimique développée est donnée sur la figure 7.1.

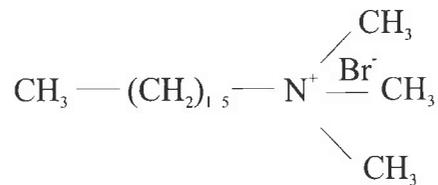


Figure 7.1: Molécule de CTAB

Il possède une tête polaire cationique et une queue aliphatique constituée de 16 atomes de carbone.

Il est commercialisé par ACROS et pur à plus de 99%. A titre indicatif, on rappelle dans le tableau suivant quelques grandeurs physico-chimiques caractéristiques du système binaire CTAB/H₂O à 25°C (température de Kraft) :

	CMC _I ^a	CMC _{II} ^b	φ ^{**c}
C (M/l)	9.10 ⁻⁴	0.3	0.6
φ(%)	0.03	11	22

^aConcentration micellaire critique.

^bConcentration de transition de morphologie sphères/cylindres.

^cConcentration de transition isotrope/nématique.

7.2 Les sels

Comme nous l'avons souligné au premier chapitre, il est maintenant bien établi que l'ajout de sel à une solution aqueuse de surfactant permet d'écranter les interactions électrostatiques entre têtes polaires et favorise ainsi la croissance micellaire, même aux faibles concentrations en tensio-actif.

Nous avons étudié le système CTAB dans l'eau (H₂O ou D₂O) en présence de trois sels différents :

- Deux sels simples : le bromure de potassium KBr (M=119.01 g/mol) et le nitrate de sodium NaNO₃ (M=84.99 g/mol). En solution, les anions libérés par ionisation du sel se répartissent au voisinage des têtes chargées.

- Un sel organique : le salicylate de sodium (NaSal) de masse molaire $M=160.11$ g/mol, et représenté sur la figure 7.2. Les ions salicylates jouent le rôle de co-surfactants car ils s'adsorbent fortement à la surface micellaire [18–20] : les groupements COO^- sont dirigés vers l'extérieur de la micelle tandis que les cycles aromatiques pénètrent dans le corps de celle-ci, stabilisant ainsi l'interface [21].

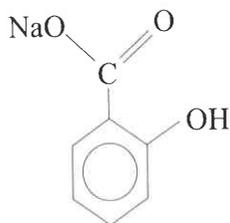


Figure 7.2: Molécule de NaSal

7.3 La préparation

Les échantillons sont préparés avec de l'eau bidistillée (ou de l'eau lourde pour CTAB/KBr). Ils sont ensuite placés dans une étuve à environ 40°C et agités régulièrement jusqu'à dissolution complète. Toutes les mesures ont été réalisées sur des solutions parfaitement transparentes et homogènes.

7.4 Résultats préliminaires

Dans ce paragraphe, on présente plus en détails les différentes solutions étudiées au cours de ce travail.

7.4.1 CTAB/ NaNO_3 / H_2O

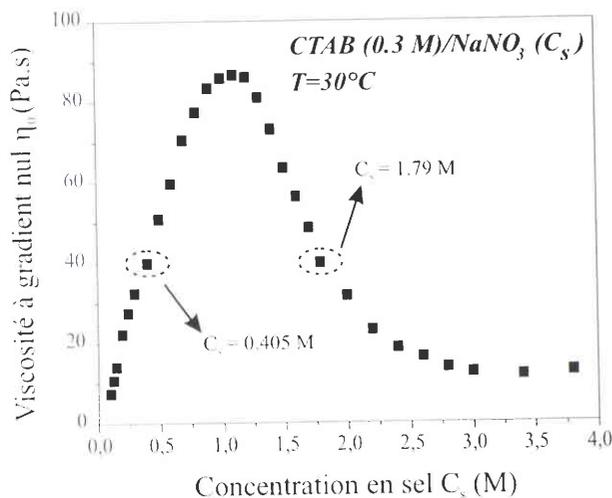


Figure 7.3: Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en NaNO_3 . La température est fixée à 30°C . Les points entourés correspondent aux deux solutions étudiées de concentration en sel 0.405 M et 1.79 M . La teneur en surfactant est fixée à 0.3 M . Cette figure a été empruntée à la référence [22].

La figure 7.3 montre, pour une température de 30°C , la variation de la viscosité à gradient nul η_0 en fonction de la concentration en sel C_s , la teneur en surfactant étant fixée à 0.3 M . Cette courbe, empruntée à la référence [22], possède un maximum pour $C_s \simeq 1.1\text{ M}$. Ce type d'évolution a par ailleurs déjà été observé par de nombreux auteurs [23] sur d'autres systèmes tels que CTAB/KBr, $\text{CPClO}_3/\text{NaClO}_3$ [24–26], CTAB/NaSal [27], La partie croissante de $\eta_0=f(C_s)$ est attribuée à

l'augmentation de la longueur moyenne $\langle L \rangle$ des micelles due à l'écrantage des répulsions électrostatiques entre têtes chargées tandis que la partie décroissante est généralement expliquée par la formation de connexions provenant de la fusion locale des micelles [28]. D'autres hypothèses invoquant une simple réduction de la longueur micellaire ont également été envisagées [29, 30].

Pour cette étude, nous avons choisi deux solutions dont les concentrations en sel sont situées de part et d'autre du maximum, à savoir $C_s=0.405$ M et $C_s=1.79$ M. Il est à noter que ces deux solutions possèdent la même viscosité à gradient nul (environ 40 Pa.s) et que leur rhéologie non linéaire est caractérisée par l'existence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement [22].

7.4.2 CTAB/NaSal/H₂O

La situation est ici plus complexe puisque η_0 présente cette fois deux maxima entourant un minimum (cf. Fig. 7.4, tirée de la référence [31]) en fonction de la concentration en sel, la concentration en tensio-actif étant de 0.1 M.

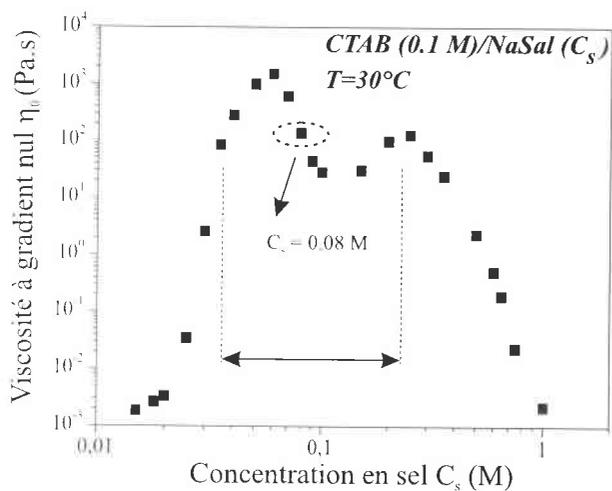


Figure 7.4: Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en NaSal. La concentration en surfactant est fixée à 0.1 M et la température est de 30°C. La flèche horizontale indique le domaine de concentrations en sel pour lequel la contrainte de cisaillement présente un plateau. Cette figure a été empruntée à la référence [31].

Ce comportement est identique à celui du système CPCl (0.1 M)/NaSal intensivement étudié par Relage et ses collaborateurs [23, 32]. Au-delà de $C_s=0.02$ M, η_0 croît de manière abrupte indiquant que les objets en solution sont longs et commencent à s'enchevêtrer [32-34]. Cette idée est corroborée par une évolution des propriétés dynamiques analogue à celle des systèmes polymériques enchevêtrés : G' et G'' sont des fonctions croissantes de la pulsation.

Cependant, l'existence d'un large spectre de temps de relaxation ne persiste que jusqu'à $C_s \simeq 0.03$ M, c'est-à-dire avant le premier maximum, ce dernier étant atteint pour $C_s \simeq 0.06$ M ($[\text{NaSal}]/[\text{CTAB}] < 1$). Pour toutes les concentrations en sel supérieures à 0.03 M, la relaxation de la contrainte n'est plus gouvernée par les processus de diffusion mais par la cinétique de coupures/recombinaisons ; elle est donc purement monoexponentielle avec un temps de relaxation unique qui varie avec C_s de la même façon que η_0 . Contrairement au système CPCl/NaSal, la transition entre ces mécanismes de relaxation se produit avant le premier maximum.

En régime non linéaire, la contrainte tangentielle présente un plateau pour une gamme de concentrations en sel qui s'étend de 0.03 M à environ 0.25 M [31] (cf. Fig. 7.4).

La solution étudiée ici est composée de 0.1 M de CTAB pour 0.08 M de Nasal, la température étant de 30°. La viscosité de cet échantillon est située dans la zone décroissante de la courbe $\eta_0=f(C_s)$ qui suit le premier maximum.

7.4.3 CTAB/KBr/D₂O

C'est un système classique, bien connu pour former de longues micelles vermiculaires flexibles dont la longueur de persistance est de l'ordre de 150 Å [35, 36]. L'effet de la salinité est tout à fait semblable à celui évoqué plus haut pour le CTAB/NaNO₃ [25].

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la solution équimolaire CTAB (0.3 M)/KBr (0.3 M) dans l'eau lourde. La figure 7.5 représente l'intensité de neutrons diffusée, obtenue pour des vecteurs de diffusion variant de 0.02 Å⁻¹ à 0.2 Å⁻¹. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles au repos ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin avec l'aide de J.F. Berret et B. Demé sur la ligne D11. Les données ont été collectées pour trois positions du détecteur bi-dimensionnel (1.1 m, 4.5 m, 20 m), la longueur d'onde étant fixée à 6 Å.

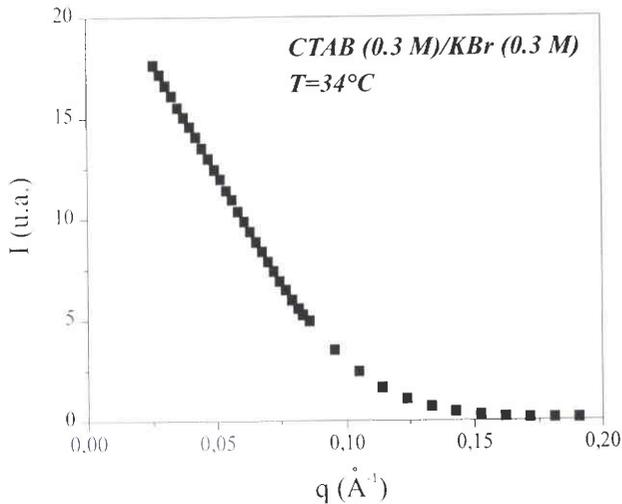


Figure 7.5: Intensité de neutrons diffusée par une solution de CTAB/KBr ($\phi = 11\%$) formée de micelles vermiculaires enchevêtrées en régime semi-dilué. La température est fixée à 34°C.

L'intensité diffusée I décroît de façon monotone sur tout le domaine de q exploré et ne présente pas de pic de corrélation orientationnelle (pas d'ordre prénématique à courte distance). Cette allure est caractéristique des solutions semi-diluées d'agrégats enchevêtrés dont la morphologie est localement cylindrique [37]. La représentation $qI(q) = f(q)$ permet d'ajuster les résultats par une loi de Guinier :

$$qI(q) = I(q \rightarrow 0) \exp(-q^2 R_c^2/4) \quad (7.1)$$

et d'accéder ainsi au rayon R_c de la particule. Le rayon moyen obtenu à partir de la relation (7.1) est $R_c = 21 \pm 2$ Å; cette valeur est tout à fait cohérente avec les données de la littérature pour ce type de systèmes [9, 38, 40].

En théorie, la remontée de $qI(q)$ aux petits angles permet de déterminer la longueur de persistance des micelles. Une telle estimation n'a pas été possible ici en raison de la présence d'une bosse de corrélation électrostatique.

En conclusion, toutes les solutions étudiées dans le cadre de ce travail sont situées dans un domaine de concentration éloigné du domaine de stabilité de la phase nématique au repos. La fraction volumique totale est d'environ 11% pour CTAB/KBr et CTAB/NaNO₃ et de 5% pour CTAB/NaSal (dans ce dernier cas, $\phi_T = \phi_{CTAB} + \phi_{Sal}$ puisque les ions Sal⁻ font partie intégrante de la micelle et assurent la cohésion de l'agrégat). Cela laisse supposer, d'après les données de la littérature, que ces systèmes sont composés d'entités suffisamment longues et flexibles pour former un réseau enchevêtré, les points d'enchevêtrement résultant des contraintes topologiques engendrées par la présence des autres chaînes (une chaîne ne peut pas passer à travers une autre).

Bibliographie

- [1] Decruppe J.P., Hocquart R., Wydro T., Cressely R., J. Phys. France, **50** (1989), 3371.
- [2] Fuller G.G., *Optical Rheometry of Complex Fluids* (1995), N.Y., Oxford University Press.
- [3] Humbert C., Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1998).
- [4] Taylor G.I., Phil. Trans. Roy. Soc. A **223** (1923), 289.
- [5] McLeish T.C.B., Ball R.C., J. Polym. Sci., **24** (1986), 1735.
- [6] Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G., Europhys. Lett. **21** (1993), 451.
- [7] Greco F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **26** (1997), 57.
- [8] Spenley N.A., Yuan X.F., Cates M.E., J. Phys. II France **6** (1996), 551.
- [9] Espanol P., Yuan X.F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **65** (1996), 93.
- [10] Janeschitz-Kreigl H., *Polymer melt rheology and flow birefringence* (1983), Springer/Verlag.
- [11] Janeschitz-Kriegel H., Papenhuijzen J.M.P., Rheol. Acta. **10** (1971), 461.
- [12] Söderman O., Walderhaug H., Henriksson U., J. Phys. Chem. **89** (1985), 3693.
- [13] Saunders D.W., Trans. Faraday Soc. **53** (1957), 860.
- [14] Seelig J., Niederberger W., J. Am. Chem. Soc. **96** (1974), 2069.
- [15] Osaki K., Bessho N., Kojimoto T., Kurata M., J. Rheology **23** (1979), 457.
- [16] Lee J.S., Fuller G.G., J. Non-Newt. Fl. Mech. **26** (1987), 57.
- [17] Grand C., Arrault J., Cates M.E., J. Phys. II France **7** (1997), 1071.
- [18] Underwood A.L., Anacker E.W., J. Phys. Chem. **88** (1984), 2390.
- [19] Manohar C., Rao U.R.K., Valaulikar B.S., Iyer R.M., J. Chem., Soc. Chem. Commun., (1986) 379.
- [20] Bachofer S.J., Simonis U., Nowicki T.A., J. Phys. Chem. **95** (1991), 480.
- [21] Kalus J., Hoffmann H., Reizlein K., Ulbricht W., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1982), 37.
- [22] Cappelaere E., Cressely R., Colloid Polym. Sci. **275** (1997), 4.
- [23] Rehage H., Hoffmann H., Mol. Phys. **74** (1991), 933.

- [24] Candau S.J., *J. Phys. II France* **2** (1992), 1045 ; Candau S.J., Khatory A., Lequeux F., Kern F., *J. Phys. IV* **3** (1993), 197.
- [25] Khatory A., Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (1993).
- [26] Kern F., Zana R., Candau S.J., *Langmuir* **7** (1991), 1344.
- [27] Kadoma I.A., Ylitalo C., Van Egmond J.W., *Rheol. Acta* **36** (1997), 1.
- [28] Lequeux F., *Eur. Phys. Lett.* **8** (1992), 675.
- [29] Cappelaere E., Cressely R., *Colloid Polym. Sci.* **276** (1998), 1050.
- [30] Cappelaere E., Cressely R., *Rheol. Acta* **39** (2000), 346.
- [31] Hartmann V., Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1997).
- [32] Rehage H., Hoffmann H., *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 4217.
- [33] Shikata T., Hirata H., Kotaka T, *Langmuir* **3** (1987), 1081.
- [34] Shikata T., Hirata H., Kotaka T, *Langmuir* **4** (1988), 364.
- [35] Cates M.E., Candau S.J., *J. Phys. Cond. Matter* **2** (1990), 6869.
- [36] Kern F., Lemaréchal P., Candau S.J., Cates M.E., *Langmuir* **8** (1992), 437.
- [37] Appell J., Bassereau P., Marignan J., Porte G., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **81** (1990), 13 ; Appell J., Marignan J., *J. Phys. II France* **1** (1991), 1447.
- [38] Magid L.J., *The Journal of Physical Chemistry B*, **102** (1998), 4064.
- [39] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., *J. Phys. II* **4** (1994), 1261.
- [40] Roux D., Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (1995).

Chapitre III

RHEOLOGIE LINEAIRE ET NON LINEAIRE

8 Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 3.2, seuls quelques auteurs ont étudié la cinétique de formation des écoulements hétérogènes dans les solutions micellaires. Par ailleurs, la majorité des travaux expérimentaux menés jusque-là concerne un même système, à savoir le CPCI/NaSal dans l'eau pure ou salée.

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier le phénomène d'apparition de la structure de bandes associée au plateau de contrainte de la courbe d'écoulement à l'aide de la rhéologie transitoire pour différentes solutions, toutes à base de CTAB.

Le choix des échantillons a été guidé par plusieurs raisons :

D'abord, il a fallu pallier certaines contraintes rencontrées lors des expériences de rhéo-optique, chacune des solutions présentant des inconvénients plus ou moins marqués pouvant rendre difficile le suivi du développement de la phase induite (déphasages importants, processus rapides, contrôle médiocre de la taille des bandes en fonction du taux de cisaillement...).

Ensuite, il nous a paru intéressant de comparer les profils de contrainte correspondant à des systèmes de concentration différente, l'un appartenant au régime semi-dilué (CTAB/NaSal), les autres étant plutôt situés dans le régime intermédiaire, et de tester l'influence de la concentration et de la nature du sel pour des échantillons possédant des spectres viscoélastiques linéaires très voisins, le but essentiel étant ici de montrer que globalement, il existe une évolution générique de la contrainte de cisaillement au cours du temps.

Il convient cependant de souligner que nous avons davantage mis l'accent sur le système CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M), la réponse de la contrainte étant totalement analogue à celle des solutions de CPCI/NaSal étudiées par Berret [26] et Grand [14] et permettant ainsi une comparaison directe avec les données de la littérature.

L'organisation de ce chapitre est la suivante :

Dans une première partie, on déterminera les paramètres viscoélastiques linéaires qui caractérisent chacun de nos échantillons.

On présentera ensuite les courbes d'écoulement mesurées en précisant les conditions bien spécifiques dans lesquelles elles ont été établies avant d'aborder les résultats relatifs au comportement sous écoulement transitoire obtenus à partir d'un scénario rhéologique unique.

9 Viscoélasticité linéaire

9.1 Détermination des paramètres viscoélastiques

Les figures 9.1.a, b, c, d montrent la réponse des modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la pulsation pour les quatre échantillons de cette étude. A basses fréquences (c'est-à-dire aux temps longs), le caractère newtonien prédomine sur le caractère élastique alors que la tendance s'inverse à plus fortes fréquences (temps courts) où G' sature à une valeur plateau G_0 .

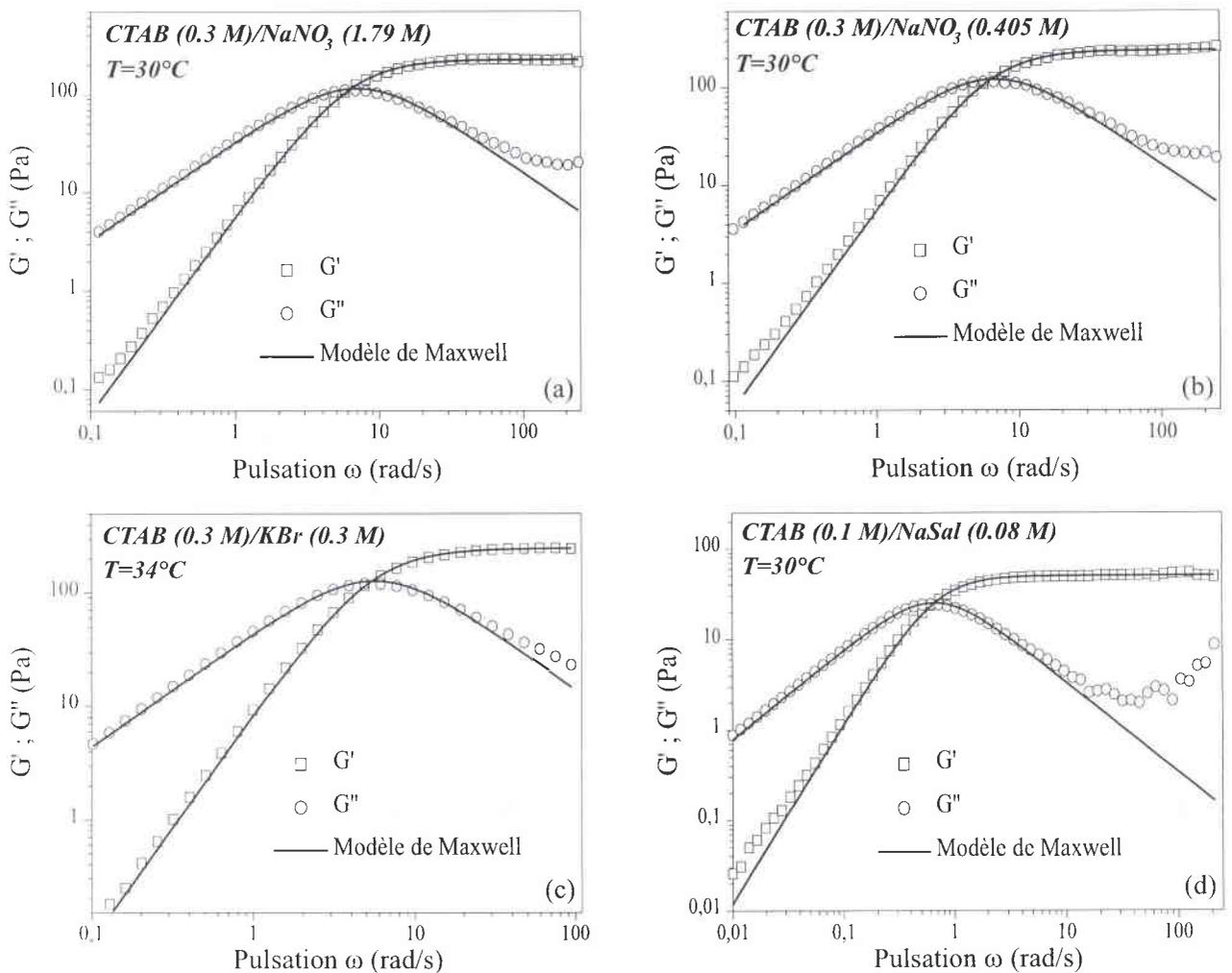


Figure 9.1: Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω .

Chacun des systèmes se comporte comme un élément de Maxwell sur la majorité des fréquences balayées, et peut donc être entièrement décrit par deux paramètres, le temps de relaxation τ_R et le module plateau G_0 selon les relations suivantes :

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (9.1)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \quad (9.2)$$

Nous sommes donc dans le cas où la relaxation de la contrainte est dominée par les processus de coupures-recombinaisons : le temps de relaxation terminal est donné par la formule (1.8).

Les paramètres viscoélastiques G_0 , τ_R et $\eta_0 = G_0 \tau_R$ issus de l'ajustement par les équations (9.1) et (9.2) sont répertoriés dans le tableau suivant :

	$G_0(Pa)$	$\tau_R(s)$	$\eta_0 = G_0 \tau_R$	G''_{min}/G_0
<i>CTAB (0.3 M)/ NaNO₃ (0.405 M)</i>	238 ± 7	0.17±0.02	40.5 ± 3	0.086
<i>CTAB (0.3 M)/ NaNO₃ (1.79 M)</i>	232 ± 7	0.17±0.02	39.5 ± 3	0.084
<i>CTAB (0.3 M)/ KBr (0.3 M)</i>	235 ± 7	0.17±0.02	40 ± 3	-
<i>CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M)</i>	53 ± 3	1.49±0.05	79 ± 5	0.037

Pour les solutions à base de NaNO₃ et de NaSal, la gamme de pulsations explorée est suffisante pour observer, aux fréquences les plus élevées, un minimum dans l'évolution du module de perte G'' . Granek et al [1] ont étendu la théorie initiale des polymères vivants élaborée par Cates [2] en y incluant les modes de respiration et les modes de Rouse. Ils ont ainsi montré que ces deux mouvements peuvent altérer le comportement maxwellien aux hautes fréquences. Lorsque le nombre de points d'enchevêtrements par chaîne est suffisamment grand ($l_c/\langle L \rangle \ll 1$) et que $\tau_{break} \gg \tau_c$, on peut écrire :

$$\frac{G''_{min}}{G_0} \sim \frac{l_c}{\langle L \rangle} \quad (9.3)$$

l_c est la longueur de contour d'une chaîne entre deux enchevêtrements et τ_c est le temps de Rouse le plus long.

Quant au module plateau G_0 qui traduit l'élasticité du réseau, il peut être relié à la longueur de corrélation ξ représentant la dimension moyenne de la maille selon :

$$\xi \simeq \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9.4)$$

Les valeurs du rapport (G''_{min}/G_0) apparaissent également dans le tableau ci-dessus.

Ces résultats suscitent quelques commentaires :

D'une part, si on se focalise plus particulièrement sur les solutions contenant du nitrate de sodium (NaNO₃), on remarque que toutes les grandeurs linéaires, à savoir la viscosité statique, le module plateau (et par conséquent la longueur de corrélation) et le temps terminal, sont très voisines. Cette

constatation n'étant pas, *a priori*, conforme à la formation de connexions, Cappelaere et al [3] suggèrent que la structure à l'équilibre de ces deux systèmes est identique. Il semble que la rhéologie dynamique ne suffise pas à elle seule pour tirer des conclusions définitives comme nous le verrons par la suite. Cependant, même si la structure exacte des particules et du réseau reste ambiguë, il est intéressant d'étudier l'évolution de chacun des systèmes en régime non linéaire et plus précisément de comparer les mécanismes de formation de la phase induite.

D'autre part, et c'est là le point essentiel à retenir, la réponse linéaire de tous nos échantillons est caractérisée par un processus de relaxation de contrainte monoexponentiel, cette condition étant requise pour tester les prédictions non linéaires du modèle de Spenley, Cates et McLeish [4].

9.2 Influence de la température

L'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques linéaires a été testé sur l'échantillon de CTAB (0.1M)/NaSal (0.08M). Les figures 9.2.a et 9.2.b illustrent l'évolution des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ respectivement, pour plusieurs températures.

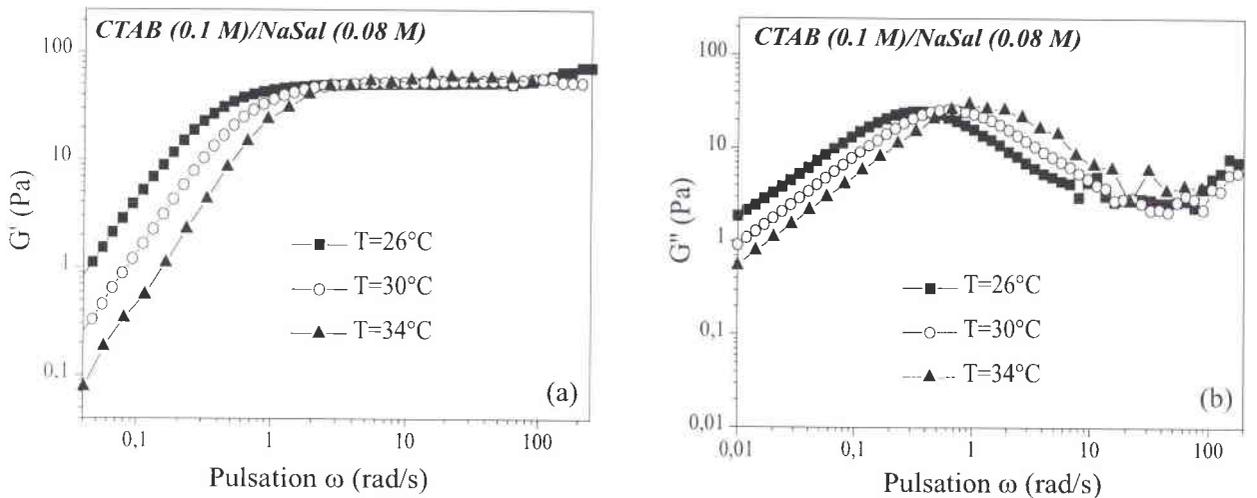


Figure 9.2: Modules de stockage $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ d'une solution de CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M) pour plusieurs températures.

Les spectres obtenus dénotent tous un comportement quasi-maxwellien. Le module plateau ne dépend pratiquement pas de T , ce qui est un résultat attendu [5]. En effet, selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique, G_0 est fonction de la densité de chaînes élastiquement actives ν :

$$G_0 \sim \nu k_B T \quad (9.5)$$

L'effet d'une augmentation de température est généralement compensée par une décroissance de ν .

Par contre, le déplacement du maximum de G'' vers les hautes fréquences lorsque la température croît, indique clairement que le temps de relaxation τ_R varie de façon non négligeable avec la température absolue. Pour un fluide maxwellien, G''_{max} est associé à τ_R puisque, selon l'équation (9.2), $\partial G''/\partial \omega$ s'annule pour $\omega = 1/\tau_R$. Par conséquent, un déplacement vers les hautes fréquences implique que le temps de relaxation diminue avec la température. Il en est de même pour la viscosité statique ($\eta_0 = G_0 \tau_R$), ce qui s'explique par une réduction de la taille des macromolécules.

L'ensemble de ces résultats est récapitulé sur la figure 9.3 où nous avons tracé les variations des paramètres viscoélastiques en fonction de l'inverse de la température dans une échelle semi-logarithmique.

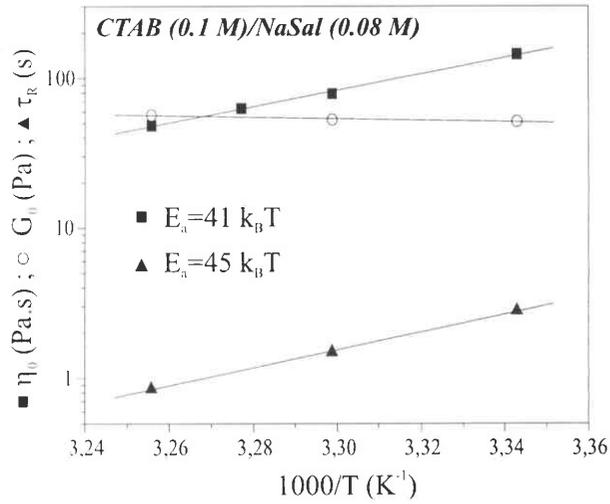


Figure 9.3: Evolution des paramètres viscoélastiques G_0 , τ_R et η_0 en fonction de l'inverse de la température pour une solution de CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M). Mise en évidence d'une loi de comportement du type Arrhénius avec une énergie d'activation de $41 k_B T$.

La linéarité des données montre que la viscosité à gradient nul et le temps de relaxation suivent une loi du type Arrhénius ($\sim \exp(E_a/k_B T)$). E_a est donc donnée par la pente de la droite et représente l'énergie d'activation associée aux processus dynamiques de coupures-recombinaisons et de reptation. Ici, E_a est de l'ordre de $45 k_B T$ (k_B est constante de Boltzmann), valeur tout à fait cohérente avec celles obtenues sur les systèmes CTAB/KBr (0.25 M) ($E_a = 42 k_B T$ [5]) ou CPCl/Sal ($E_a = 51 k_B T$ [6]).

10 Ecoulement "stationnaire"

Cette section est consacrée à la mise en évidence et à la description du plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement. Le terme stationnaire est placé entre guillemets car certains des résultats présentés ici n'ont pas été obtenus dans des conditions d'équilibre.

10.1 Mesures à contrainte imposée - Influence du temps de balayage

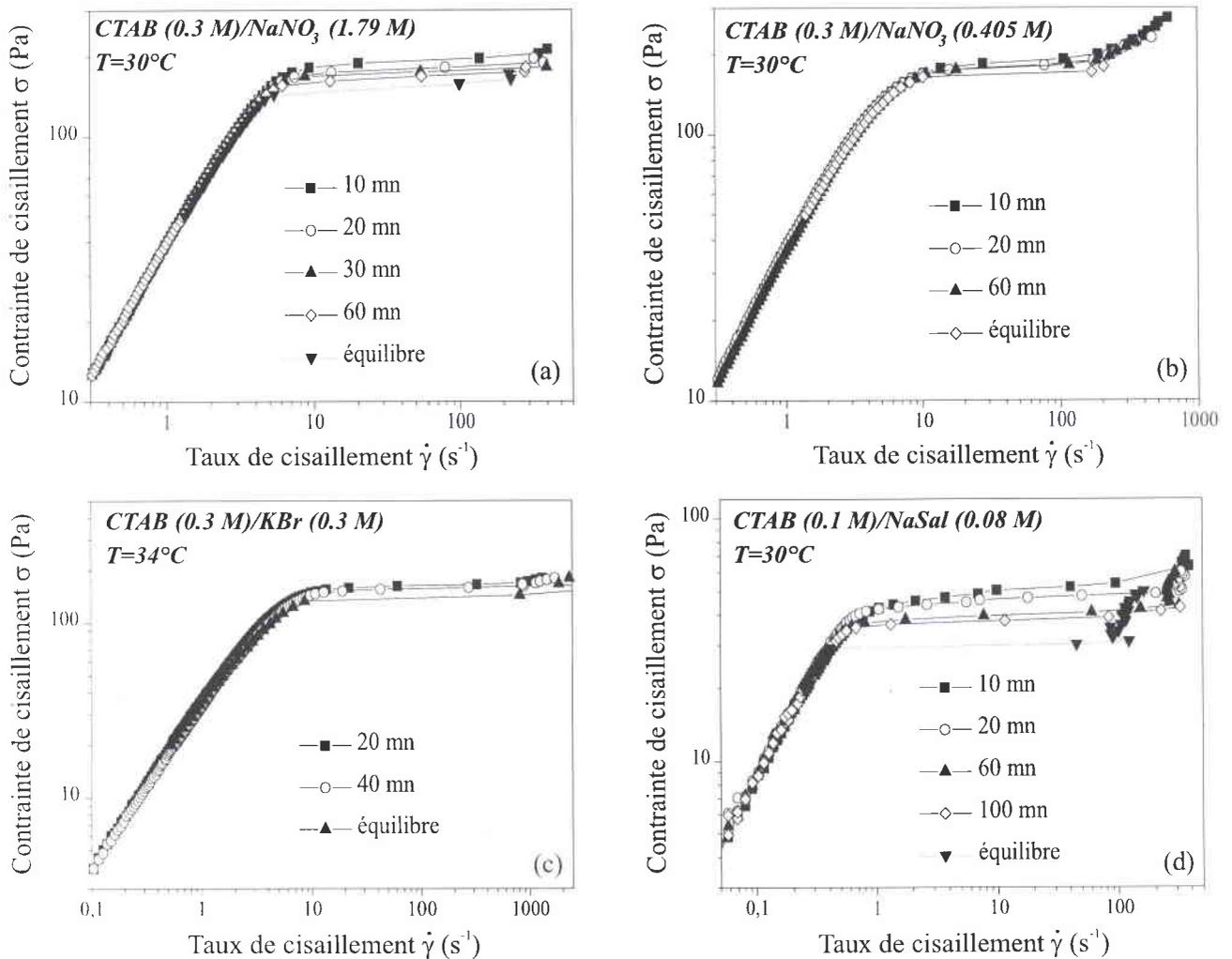


Figure 10.1: Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement : Influence du temps de balayage.

La réponse mécanique non linéaire des quatre échantillons apparaît sur les figures 10.1.a, b, c, d pour différents temps de balayage. Ces courbes ne feront l'objet que d'une description sommaire, la contrainte n'étant pas le paramètre de contrôle le plus pertinent pour décrire la transition.

Le comportement observé est globalement identique pour toutes les solutions.

D'une manière générale, à bas taux de cisaillement, la variation est newtonienne : σ croît linéairement avec $\dot{\gamma}$. Puis au-dessus d'une valeur critique, un changement de pente important se produit dans la courbe $\sigma=f(\dot{\gamma})$. La contrainte reste pratiquement constante sur au moins une décade de gradients de vitesse. De nombreuses études expérimentales (cf. chapitre I) ont démontré que ce comportement est typique de l'apparition d'un écoulement fortement hétérogène. Ces systèmes présentent tous une transition de phase induite par le cisaillement ; ce phénomène sera clairement mis en évidence à l'aide des visualisations optiques du chapitre IV.

Quel que soit le temps de balayage, la transition entre le régime newtonien et le régime plateau est progressive [7, 8], au contraire des systèmes micellaires concentrés pour lesquels la transition se produit de manière abrupte ($\sigma_{I/N} \simeq \eta_0 \dot{\gamma}_{I/N}$) [9-12].

Excepté pour le CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (0.405 M), il n'a pas été possible d'accéder à la remontée de la contrainte aux forts gradients en raison d'instabilités liées à la géométrie de mesure [13], ce qui rend difficile l'estimation de la largeur du plateau (il est à noter que chaque essai a été réalisé à partir d'une solution fraîche non précisaillée).

La valeur de saturation de la contrainte et le gradient critique correspondant diminuent lorsqu'on augmente le temps de balayage.

Pour les mesures réalisées à l'équilibre, on ne trouve aucun point expérimental dans la région plateau : le système passe directement de la branche croissante inférieure de la courbe d'écoulement à la branche croissante supérieure, c'est-à-dire d'un état homogène de viscosité donnée à un autre état homogène mais beaucoup plus fluide.

Il convient cependant d'apporter quelques précisions sur ces mesures à l'équilibre : le rhéomètre travaille par paliers ; pour chaque contrainte imposée, il effectue une mesure du taux de cisaillement en fonction du temps et prend la valeur lorsque le critère d'arrêt est atteint ($\Delta\dot{\gamma}/\dot{\gamma} = 0.01$). Il se peut que pour une contrainte imposée voisine de la valeur plateau, le système reste sur la branche inférieure stable de la courbe $\sigma=f(\dot{\gamma})$ pendant un temps relativement long (par exemple 20 à 30 min) avant de passer sur la branche supérieure [14], auquel cas le rhéomètre prend la première valeur stable. Ce type de courbe n'est donc pas adéquat pour quantifier correctement les valeurs critiques σ_p et $\dot{\gamma}_{c1}$ définies dans le premier chapitre.

10.2 Mesures à gradient imposé - Comparaison avec les balayages en contrainte

Sur les figures 10.2.a, b, c, on a représenté dans une échelle semi-logarithmique, l'évolution de la contrainte tangentielle σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour trois des échantillons étudiés.

Ces spectres ont été obtenus sur le Haake VT550. Avec les géométries dont nous disposons, nous n'avons pas pu établir la courbe d'écoulement correspondant au système CTAB/NaSal dont le gradient critique est voisin de 0.4 s⁻¹ (cf. Fig. 10.1.d), la gamme de gradients de vitesse accessible étant trop limitative ($\dot{\gamma}_{min} = 0.35$ s⁻¹).

Différents types d'essais ont été réalisés en suivant une procédure similaire à celle décrite par Grand et al dans la référence [14], afin de déterminer avec précision la contrainte plateau σ_p et le gradient critique correspondant $\dot{\gamma}_{c1}$ au-delà duquel l'écoulement devient hétérogène.

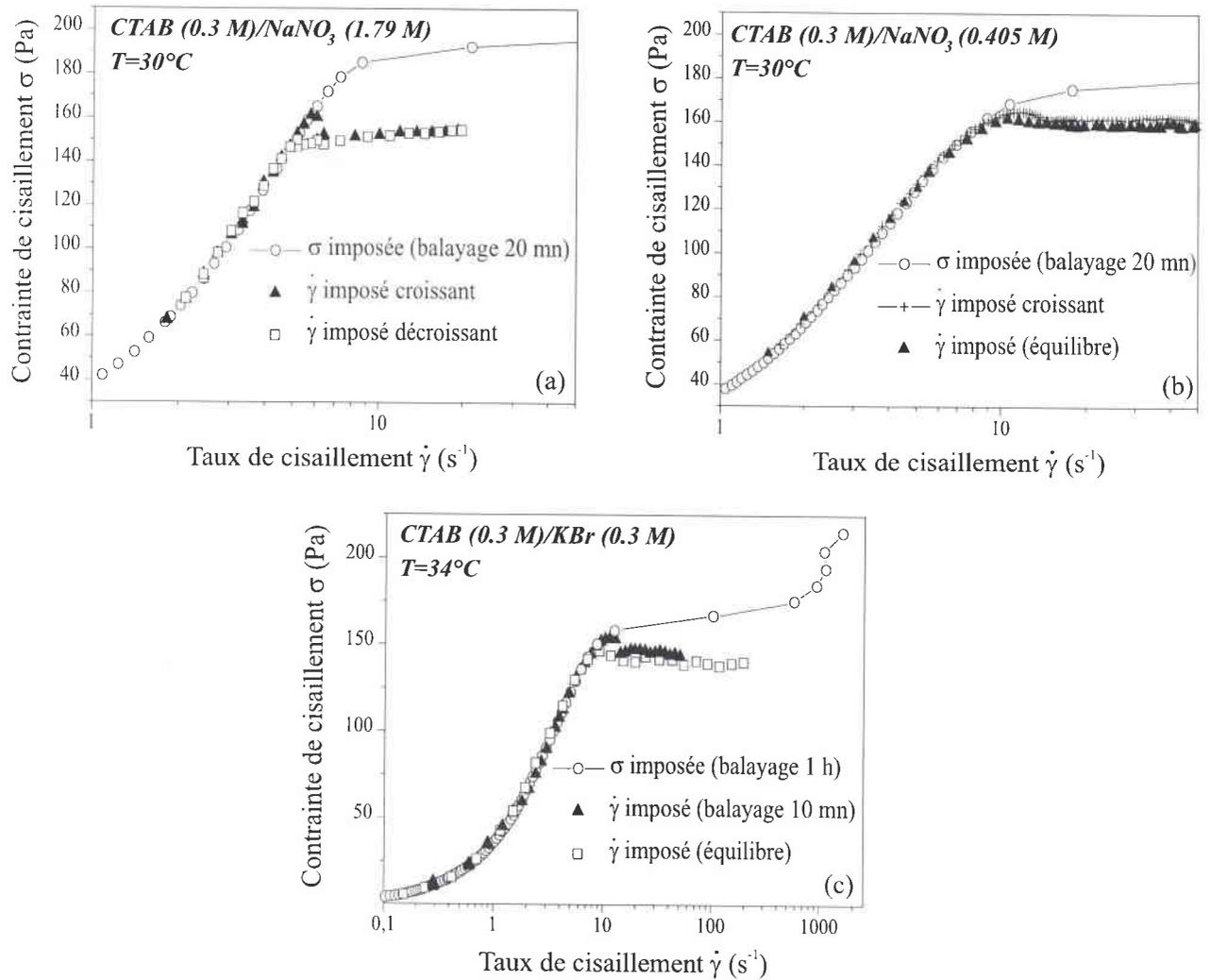


Figure 10.2: Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement : comparaison entre les mesures à gradient et à contrainte imposés.

La figure 10.2.a montre trois séquences différentes pour le système CTAB (0.3M)/NaNO₃ (1.79M). La courbe tracée en cercles ouverts a été établie dans des conditions de balayage en contrainte, cette dernière étant incrémentée rapidement (environ 6 s par point). Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, la transition entre les régimes newtonien et plateau est "douce" : ce comportement est semblable à celui prédit par le modèle de CMM (Fig.3.2) où la sélection des bandes de cisaillement se fait selon le critère du top-jumping.

La contrainte sature ensuite à une valeur de l'ordre de 190 Pa, soit $0.8G_0$, ce qui, clairement ne correspond pas à la valeur stationnaire "vraie". Ce dernier point est confirmé par les mesures à gradient imposé. En effet, lorsque la vitesse de balayage est réduite, ici environ 25 s (soit $140\tau_R$) par point, le changement de pente se produit pour $\dot{\gamma}_{c1} = 5 \pm 0.2s^{-1}$ et σ_p avoisine les 150 Pa ($0.64G_0$). Ces valeurs proviennent du scan décroissant (carrés ouverts) et nous avons vérifié qu'elles correspondent à celles déduites d'un essai effectué à l'équilibre (cf. Fig.10.3).

Le plateau de contrainte présente une légère pente et suit donc un régime en loi de puissance $\sigma \sim \dot{\gamma}^a$ avec $a=0.03$. Cette valeur est très inférieure à celles rencontrées dans la littérature sur des systèmes similaires (CPClO₃ [12], CPCl/Hex [37,40], CPCl/Sal [7], CTAB [11]) où l'exposant est com-

pris entre 0.1 et 0.2. Une différence de concentration entre les deux phases pourrait être à l'origine de cette faible pente, par analogie avec les solutions concentrées (proches d'une phase nématique au repos) [9, 15, 42].

Par ailleurs, le balayage à $\dot{\gamma}$ croissant (triangles pleins) permet de "piéger" des états métastables pour lesquels la contrainte est supérieure à σ_p , ce qui donne lieu à l'émergence d'une "bosse" dans la courbe d'écoulement. Cette particularité semble liée à des processus de relaxation relativement lents associés à l'établissement de l'écoulement hétérogène. Cette idée est renforcée par la disparition de la bosse lors du balayage décroissant, l'écoulement en bandes étant déjà formé. Nous verrons plus tard à l'aide de mesures au démarrage du cisaillement que tous les points pour lesquels $\sigma > \sigma_p$ sont des données transitoires.

De plus, quel que soit le sens de balayage, les plateaux sont superposés ce qui élimine tout effet d'hystérèse.

Nous avons suivi le même scénario pour les systèmes CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (0.405 M) et CTAB (0.3 M)/KBr (0.3M) à l'exception du balayage à $\dot{\gamma}$ décroissant qui a été remplacé par une mesure à l'équilibre. Les résultats obtenus sont semblables à ceux décrits ci-dessus (Fig. 10.2b, c).

On note cependant quelques petites différences :

L'écart entre la valeur plateau apparente issue des essais en contrainte imposée et σ_p est plus faible que pour le système CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M). Dans les deux cas σ_p est très proche de σ_{max} , ce qui rend délicate la distinction entre les deux ; on peut toutefois identifier une branche métastable pour ces deux solutions. Les mesures en régime transitoire lèveront toute ambiguïté à ce sujet.

Par ailleurs, le plateau ne présente pas de pente significative.

Il semble intéressant à ce stade, comme nous l'avons fait pour les propriétés linéaires, de comparer les courbes d'écoulement (à l'équilibre) des échantillons de CTAB/NaNO₃ à teneurs en sel différentes (cf. Fig.10.3). A bas taux de cisaillement, les tracés se superposent ce qui confirme bien que le comportement newtonien est identique. On observe des déviations quand on pénètre dans le domaine non linéaire. Le gradient critique et la valeur plateau de l'échantillon à $C_s=0.405$ M ($\dot{\gamma}_{c1} = 7.5s^{-1}$ et $\sigma_p=158$ Pa) sont légèrement plus élevés que ceux correspondant à la solution de plus forte salinité ($\dot{\gamma}_{c1} = 5s^{-1}$ et $\sigma_p=150$ Pa).

Il convient également de préciser que la largeur des plateaux est du même ordre de grandeur (100 à 150 s⁻¹) [37].

Ces deux solutions possèdent donc des caractéristiques viscoélastiques identiques et des propriétés non linéaires, somme toute, très voisines.

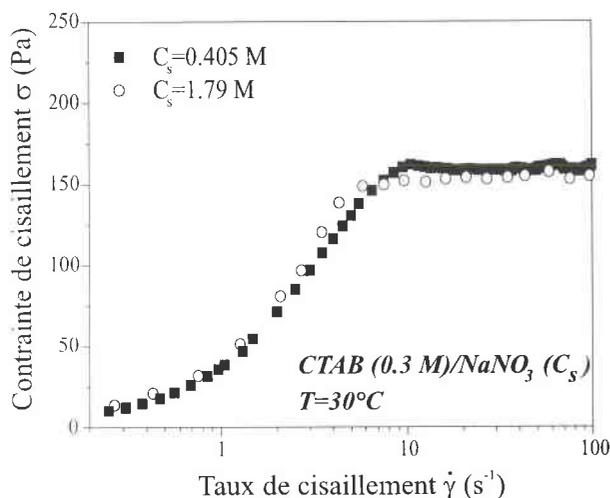


Figure 10.3: Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement pour les deux solutions de CTAB/NaNO₃ : effet de la concentration en sel. Ces courbes ont été obtenues à gradient imposé, dans des conditions d'équilibre.

Dans le tableau ci-dessous, on récapitule l'ensemble des paramètres non linéaires caractérisant nos systèmes. Les deux dernières colonnes contiennent, à titre indicatif, les valeurs prévues par la théorie de Spenley et al.

	σ_{app}^a	$\sigma_p (Pa)$	$\dot{\gamma}_{c1} (s^{-1})$	$\sigma_p = 0.67G_0$	$\dot{\gamma}_c = 2.6/\tau_R$
<i>CTAB (0.3 M)/ NaNO₃ (0.405 M)</i>	180 (0.75G ₀)	158 (0.66G ₀)	7.5 ± 0.5	159.5	15.3
<i>CTAB (0.3 M)/ NaNO₃ (1.79 M)</i>	190 (0.8G ₀)	150 (0.64G ₀)	5 ± 0.2	155.5	15.3
<i>CTAB (0.3 M)/ KBr (0.3 M)</i>	160 (0.75G ₀)	140 (0.66G ₀)	7 ± 0.5	157.5	15.3
<i>CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M)</i>	45 (0.85G ₀)	-	≈0.4	35.5	1.73

^a $\sigma_{app} (Pa)$: valeur plateau apparente en balayage à contrainte imposée

10.3 Relation entre les propriétés linéaires et non linéaires - Loi de Cox-Merz

Selon la loi empirique de Cox-Merz [16], la viscosité en cisaillement stationnaire $\eta(\dot{\gamma})$ et le module de la viscosité complexe $|\eta^*(\omega)|$ coïncident lorsque gradient de vitesse et pulsation sont égaux :

$$\eta(\infty, \dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega, 0)| \text{ pour } \dot{\gamma} = \omega \quad (10.1)$$

Cette équation qui relie les propriétés linéaires et non linéaires est vérifiée pour des solutions de polymères [17] et de macromolécules enchevêtrées.

Les figures 10.4.a, b, c, d illustrent la comparaison entre les viscosités dynamique et stationnaire pour chacun des échantillons étudiés.

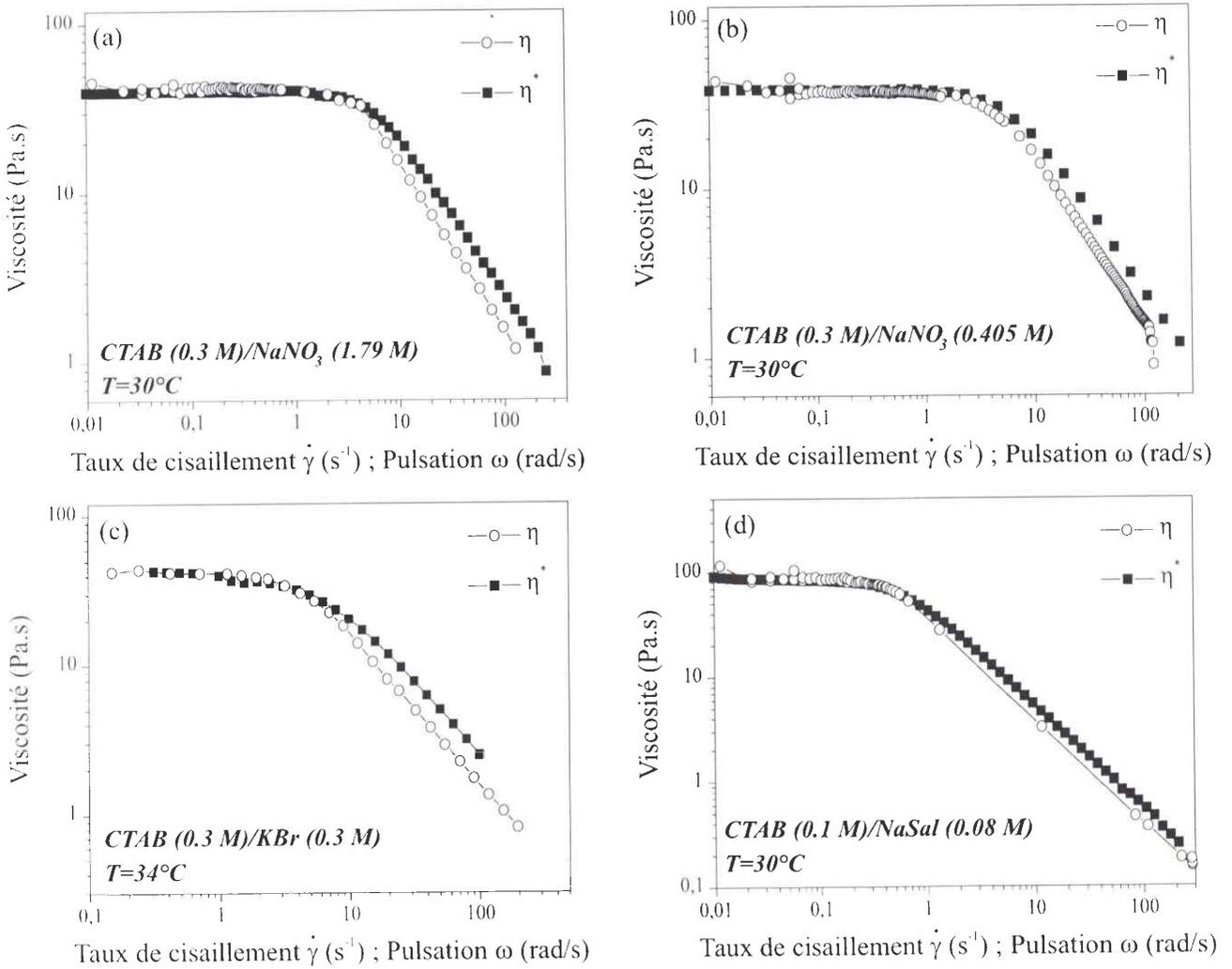


Figure 10.4: Comparaison de la viscosité apparente et de la viscosité complexe pour chacun des échantillons : loi de Cox-Merz.

La première partie des courbes caractérise le régime viscoélastique linéaire ; la viscosité est constante en fonction des arguments respectifs (ω et $\dot{\gamma}$) : les propriétés du matériau sont inchangées sous l'effet des faibles déformations appliquées. Pour des cisaillements plus importants, la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ chute fortement montrant l'apparition d'un régime de rhéofluidification en loi de puissance d'exposant -0.98 : le réseau de micelles vermiculaires enchevêtrées se déforme et s'oriente sous l'action des forces hydrodynamiques. Pour chaque système, on observe une déviation à la loi de Cox-Merz pour des taux de cisaillement voisins de $\dot{\gamma}_{c1}$.

Ces résultats sont une indication supplémentaire de l'existence d'une transition de phase induite par le cisaillement puisque l'écart à la loi de Cox-Merz est généralement attribué à la formation de structures fortement anisotropes [18].

10.4 Conclusion

Plusieurs points se dégagent de ces expériences de rhéologie :

- Quel que soit le paramètre de contrôle utilisé, la courbe d'écoulement présente un changement

de pente marqué, au-delà d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1}$, qui conduit à un régime plateau caractéristique d'une transition du type bandes de cisaillement.

- Les mesures à gradient imposé attestent de l'unicité du plateau (pas de phénomènes d'hystérèse).
- L'observation d'une branche métastable élimine le top-jumping comme critère de sélection de la contrainte, l'équation constitutive non monotone pouvant alors prendre la forme donnée ci-dessous:

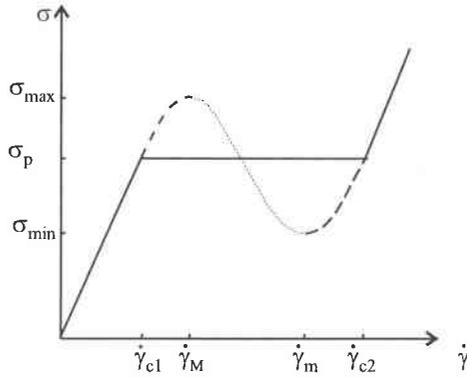


Figure 10.5: Représentation schématique d'une relation constitutive non monotone possible.

11 Etude du régime transitoire

Cette partie est consacrée à l'étude de la réponse transitoire d'une solution soumise à un saut de taux de cisaillement, c'est-à-dire grossièrement au "chemin" suivi par le système pour passer d'un état (stationnaire) à un autre. La majorité des données est obtenue selon une procédure standard : à $t=0$, on applique un gradient de vitesse à l'échantillon initialement au repos et on enregistre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps. on prend soin de laisser un laps de temps suffisamment long entre deux essais consécutifs pour permettre à l'échantillon de relaxer.

On présentera d'abord brièvement la réponse temporelle dans le domaine linéaire, c'est-à-dire pour des sollicitations telles que $\dot{\gamma}\tau_R \ll 1$, l'objectif essentiel de ce type d'expériences étant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la comparaison avec les mesures réalisées en optique.

On abordera ensuite le comportement transitoire non linéaire pour des taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$, avant de discuter l'évolution de $\sigma(t)$ associée à la formation de l'écoulement hétérogène ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$).

Dans chaque régime de déformation, les résultats seront confrontés à des modèles théoriques simples.

Dans un souci de lisibilité, nous avons choisi de traiter chacun des systèmes séparément.

11.1 Cas des faibles déformations (régime linéaire)

Nous présentons ici des résultats concernant les deux échantillons de CTAB/NaNO₃ qui diffèrent par leur teneur en sel, la température étant toujours fixée à 30°C.

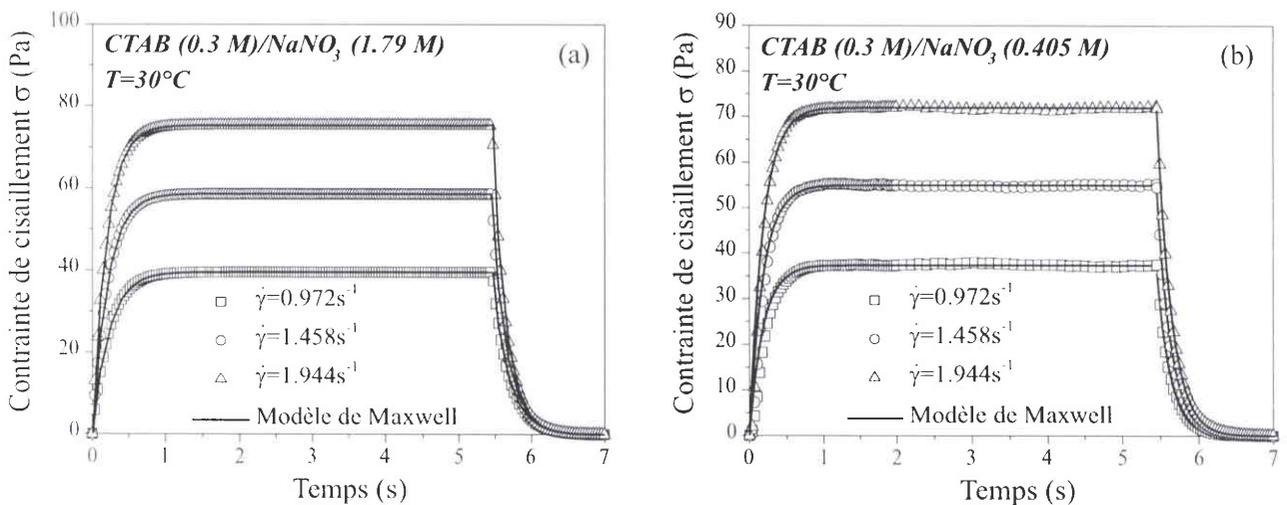


Figure 11.1: Contrainte tangentielle au démarrage et à l'arrêt du cisaillement.

Les variations au cours du temps de la contrainte tangentielle pour différents $\dot{\gamma}$ appliqués sont données sur les figures 11.1.a et 11.1.b. Nous avons vérifié au préalable que les conditions de faibles déformations totales imposées sont bien remplies.

A tous les gradients, l'allure des courbes est identique, aussi bien au démarrage qu'à l'arrêt du cisaillement. Aux temps courts ($t \ll \tau_R$), le système réagit comme un solide de Hooke : σ croît linéairement. Puis pour $t \gg \tau_R$, σ atteint sa valeur stationnaire. Lorsque le cisaillement est ramené à zéro, la contrainte relaxe vers une valeur nulle.

Ce type de profils peut aisément être ajusté par le modèle de Maxwell comme en témoignent les courbes tracées en trait plein. La croissance et la relaxation de la contrainte sont donc parfaitement décrites par un comportement en exponentielle simple.

Le tableau ci-dessous fournit les temps de relaxation obtenus à partir des relations suivantes (pour la croissance et la décroissance respectivement), solutions de l'équation (1.7) du chapitre I.

$$\sigma(t) = \sigma_p \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_R} \right) \right) \quad (11.1)$$

$$\sigma(t) = \sigma_p \exp \left(- \frac{t}{\tau_R} \right) \quad (11.2)$$

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	$\tau_R (s)$	
	$C_s = 1.79 \text{ M}$	$C_s = 0.405 \text{ M}$
0.972	0.18	0.17
1.458	0.2	0.18
1.944	0.19	0.18

Ces valeurs (données à 0.02 près) sont en excellent accord avec celles issues des expériences de rhéologie dynamique.

11.2 Etude des propriétés transitoires dans le domaine non linéaire

Avant d'aborder les résultats expérimentaux, nous allons présenter succinctement les deux modèles théoriques simples utilisés au cours de ce travail.

11.2.1 Rappels sur des modèles théoriques simples

a) Modèle de Giesekus

En 1966, Giesekus [19] a proposé une classe d'équations constitutives basées sur la notion de "frottement anisotrope", l'idée étant que la relaxation d'une macromolécule est modifiée par la présence des particules orientées environnantes. Pour tenir compte de cet effet, il remplace le terme de friction qui apparaît dans le modèle de Maxwell contravariant (UCM de solutions diluées où les particules sont modélisées par des haltères) par un tenseur de mobilité anisotrope $\tilde{\tilde{B}}$ qui dépend de l'état d'orientation (anisotrope) des molécules environnantes et par conséquent, de l'état de contrainte du matériau [20] :

$$\tau_R \tilde{\tilde{\sigma}} + \tilde{\tilde{B}} \cdot (\tilde{\tilde{\sigma}} - G_0 \tilde{\tilde{\delta}}) = \tilde{\tilde{0}} \quad (11.3)$$

En première approximation, $\tilde{\tilde{B}}$ est supposé proportionnel à $\tilde{\tilde{\sigma}}$ par l'intermédiaire d'un coefficient α qui décrit le caractère anisotrope des mouvements d'une particule :

$$\tilde{\tilde{B}} - \tilde{\tilde{\delta}} = \alpha \left(\frac{\tilde{\tilde{\sigma}}}{G_0} - \tilde{\tilde{\delta}} \right) \quad (11.4)$$

α est compris entre 0 et 1, ces deux valeurs correspondant respectivement à un minimum et un maximum d'anisotropie de mobilité. La combinaison des formules (11.3) et (11.4) donne l'équation constitutive suivante [21] :

$$\tau_R \tilde{\tilde{\tau}}^\nabla + \tilde{\tilde{\tau}} + \frac{\alpha}{G_0} \tilde{\tilde{\tau}}^2 = 2G_0 \tau_R \tilde{\tilde{D}} \quad (11.5)$$

avec $\tilde{\tilde{\tau}} = \tilde{\tilde{\sigma}} - G_0 \tilde{\tilde{\delta}}$ et $\tilde{\tilde{\tau}}^\nabla = \frac{\partial \tilde{\tilde{\tau}}}{\partial t} - \vec{\nabla} \vec{v}' \cdot \tilde{\tilde{\sigma}} - \tilde{\tilde{\sigma}} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}$. Cette équation tient compte des effets d'orientation et des effets viscoélastiques non linéaires. La présence du terme quadratique de contrainte conduit à des prédictions tout à fait réalistes dans des conditions de cisaillement simple [13]. Il est à noter que la relation (11.5) pour $\alpha = 0.5$ est identique à la loi établie par Leonov à l'aide de considérations thermodynamiques [22].

La résolution de l'équation (11.5) dans le cas d'un écoulement de cisaillement stationnaire fournit le système ci-dessous :

$$\begin{cases} \left(\frac{\alpha}{G_0} (N_1 + 2N_2) + 1 \right) \sigma & = G_0 \tau_R \dot{\gamma} \left(1 + \frac{N_2}{G_0} \right) \\ \left(\frac{\alpha}{G_0} (N_1 + 2N_2) + 1 \right) N_1 & = 2\tau_R \dot{\gamma} \sigma \\ \left(\frac{\alpha}{G_0} N_2 + 1 \right) N_2 & = -\frac{\alpha}{G_0} 2\sigma^2 \end{cases}$$

Hormis les cas triviaux $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$, seule la valeur $\alpha = 0.5$ conduit à des solutions analytiques :

$$\begin{cases} \sigma(\dot{\gamma}) & = \frac{G_0}{2\tau_R \dot{\gamma}} (\sqrt{1 + 4\tau_R^2 \dot{\gamma}^2} - 1) \\ N_1(\dot{\gamma}) & = 2G_0 \left(\frac{1 - \Lambda^2}{\Lambda} \right) \\ N_2(\dot{\gamma}) & = G_0 (\Lambda - 1) \end{cases}$$

$$\text{avec } \Lambda^2 = \frac{\sqrt{1 + 4\tau_R^2 \dot{\gamma}^2} - 1}{2\tau_R^2 \dot{\gamma}^2}.$$

Pour un écoulement de cisaillement dépendant du temps, on obtient un système d'équations différentielles couplées qui se résout aisément par la méthode numérique de Runge-Kutta d'ordre 4 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_R} \left(\frac{\alpha}{G_0} (N_1(t) + 2N_2(t)) + 1 \right) \sigma(t) & = G_0 \dot{\gamma} \left(1 + \frac{N_2(t)}{G_0} \right) \\ \frac{\partial N_1(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_R} \left(\frac{\alpha}{G_0} (N_1(t) + 2N_2(t)) + 1 \right) N_1(t) & = 2\dot{\gamma} \sigma(t) \\ \frac{\partial N_2(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_R} \left(\frac{\alpha}{G_0} N_2(t) + 1 \right) N_2(t) & = -\frac{\alpha}{G_0 \tau_R} \sigma^2(t) \end{cases}$$

L'utilisation du modèle de Giesekus nécessite la connaissance des grandeurs viscoélastiques G_0 et τ_R et du paramètre α . Tous les ajustements ont été réalisés à partir des données en mode oscillatoire. En dehors des cas où α est explicitement mentionné sur la figure, nous l'avons choisi égal à 0.5 en nous basant sur les articles de Fisher et Rehage [27, 28]. Ces auteurs ont en effet montré que pour cette valeur de α exclusivement, le modèle de Giesekus peut rendre compte de manière très satisfaisante des

propriétés d'écoulement non linéaires de solutions de micelles enchevêtrées dont la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte pour $\sigma_p = G_0$.

Bien que pour nos échantillons, la condition $\sigma_p = G_0$ ne soit pas remplie, il nous a paru intéressant de savoir si le modèle de Giesekus peut décrire l'overshoot en contrainte rencontré au démarrage de l'écoulement.

b) Modèle de Johnson-Segalman (J-S)

Si lorsqu'un système subit une déformation macroscopique, les noeuds du réseau se déplacent comme le ferait un élément de fluide, la déformation est affine. La contrainte prend alors la forme énoncée au chapitre I (Eq. 1.9).

Le modèle de J-S repose sur l'hypothèse fondamentale de non affinité. Le processus de rétraction inclus dans le modèle de DE est un exemple de réponse non affine des segments de chaîne à une déformation imposée. Dans le cas du modèle de J-S, le caractère non affine du mouvement est assuré par l'introduction d'un terme de glissement des segments de chaînes dans le continuum. Le tenseur des contraintes est alors modifié ($\tilde{\sigma} = 2ak_B T \nu \beta^2 \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle$) et l'équation constitutive s'écrit :

$$\tau_R \tilde{\tau}_a^\circ + \tilde{\tau} = 2G_0 \tau_R \tilde{D} \quad (11.6)$$

avec $\tilde{\tau} = \tilde{\sigma} - G_0 \tilde{\delta}$ et $\tilde{\tau}_a^\circ = \frac{\partial \tilde{\tau}}{\partial t} - \tilde{\omega}' \cdot \tilde{\tau} - \tilde{\tau} \cdot \tilde{\omega}' - a(\tilde{D} \cdot \tilde{\tau} + \tilde{\tau} \cdot \tilde{D})$. a est le coefficient de glissement, compris entre 0 et 1. Choisir $a=1$ revient à appliquer l'hypothèse d'affinité.

La solution stationnaire pour un écoulement unidimensionnel est donnée par :

$$\sigma(\dot{\gamma}) = G_0 \tau_R \dot{\gamma} \left(\frac{1}{1 + (b\dot{\gamma}\tau_R)^2} + \epsilon \right) \quad (11.7)$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = \frac{2G_0(\tau_R \dot{\gamma})^2}{1 + (b\dot{\gamma}\tau_R)^2} \quad (11.8)$$

avec $b = (1 - a^2)^{\frac{1}{2}}$ et $\epsilon = \frac{\mu}{G_0 \tau_R}$ où μ est la viscosité du solvant.

Pour $\mu < 1/8$, l'équation (11.7) conduit à un comportement non monotone de la contrainte tangentielle [23-25], similaire à celui de la figure (10.5).

Lorsque le matériau est soumis à un créneau de gradient de vitesse au démarrage du cisaillement, la réponse temporelle de la contrainte peut être calculée analytiquement dans le cas d'une géométrie cône-plan [13, 26] :

$$\frac{\sigma(t, \dot{\gamma})}{\sigma(t \rightarrow \infty, \dot{\gamma})} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \cos(\dot{\gamma}bt) - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)}{\dot{\gamma}b\tau_R} \sin(\dot{\gamma}bt) \quad (11.9)$$

Le calcul de la contrainte se fait en imposant deux paramètres : le temps de relaxation τ_R et b qui est relié au coefficient de glissement. τ_R est donné par la rhéologie dynamique ; quant à b , les valeurs utilisées ont été choisies *a posteriori* et seront justifiées dans la suite. Il est à noter que, tout comme le modèle de Giesekus décrit plus haut, le modèle de J-S est à un seul temps de relaxation.

11.2.2 Comportement rhéologique du système CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M)

a) Présentation des résultats expérimentaux

La figure 11.2 montre les variations de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour deux gradients imposés ($\dot{\gamma} = 3.2$ et 4 s^{-1}) tels que $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$. Dans ces conditions, on observe un

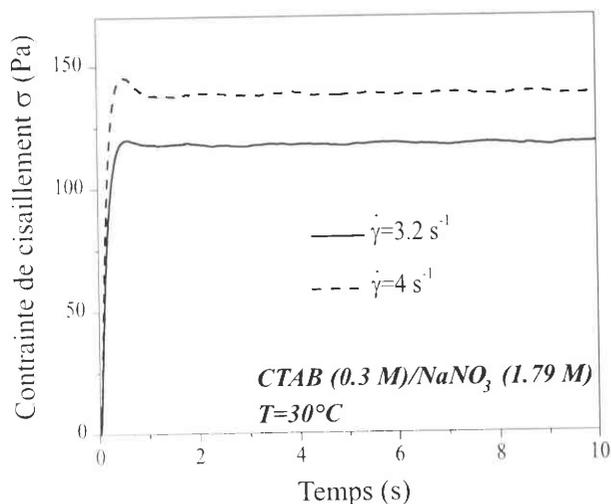


Figure 11.2: Evolution de la contrainte tangentielle au démarrage de l'écoulement pour le système CTAB (0.3M)/NaNO₃ (1.79M). Les taux de cisaillement imposés ici sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$.

écart au comportement maxwellien évoqué dans le paragraphe 11.1 : immédiatement après le démarrage du cisaillement et pour une durée très brève, la contrainte croît linéairement. Cette persistance d'une réponse linéaire aux temps courts a été remarquée pour d'autres systèmes de surfactant [26, 29–31]. σ passe ensuite par un maximum (overshoot) pour $t \simeq 0.5$ s avant d'atteindre une valeur stable.

Lorsque les taux de cisaillement appliqués correspondent à la région plateau ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1} = 5 \text{ s}^{-1}$), l'évolution de la contrainte tangentielle devient bien plus complexe.

On a représenté le comportement transitoire pour des $\dot{\gamma}$ compris entre 5 et 10 s^{-1} sur les figures 11.3.a (temps longs) et 11.3.b (temps courts).

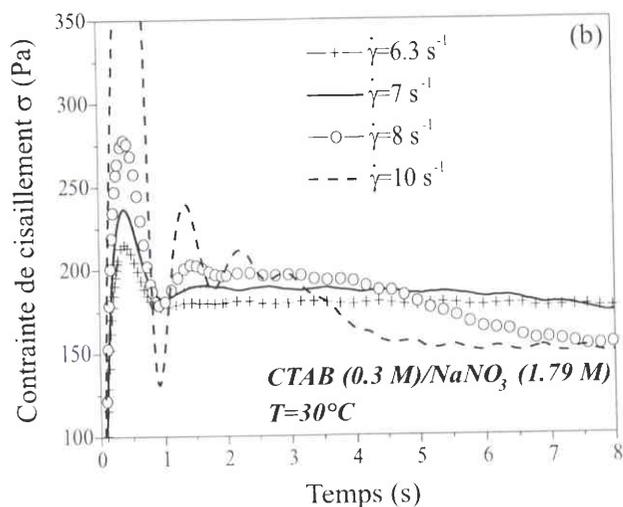
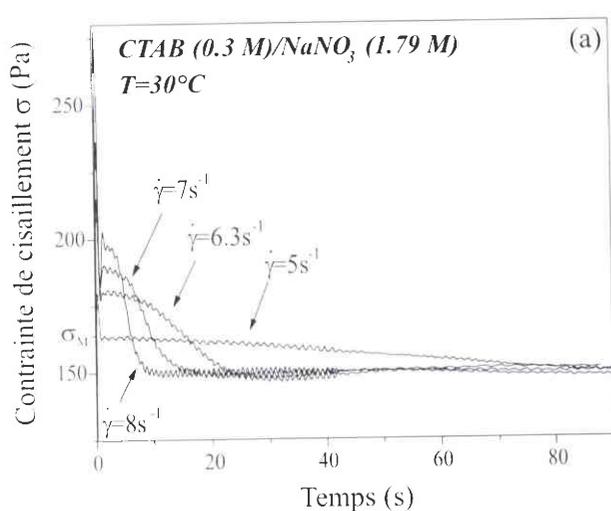


Figure 11.3: Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 5 et 10 s^{-1} , c'est-à-dire, correspondant au régime plateau. Les graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle respectivement aux temps longs et aux temps courts.

Ce type de courbes a déjà été obtenu par Berret et al [7, 26] pour une solution de CPCl/Sal ($R=0.5$) dans l'eau salée (0.5 M de NaCl) et par Grand et ses collaborateurs [14] sur le même système (sans NaCl) mais dans un domaine de concentration plus dilué ($\phi_T \simeq 4.5\%$). Cette dernière solution est en fait celle initialement étudiée par Rehage et Hoffmann [18].

Pour tous les gradients de vitesse explorés, la contrainte présente un overshoot au voisinage de $t=0.5$ s, overshoot dont l'amplitude augmente avec $\dot{\gamma}$. Après cette période initiale, de l'ordre de $2.5\tau_R$ durant laquelle se produit la réponse élastique du matériau, la contrainte relaxe vers une valeur stationnaire égale à 148 Pa, donc tout à fait cohérente avec la valeur plateau σ_p établie à partir des mesures rhéologiques en régime permanent. Ce processus de relaxation possède un temps caractéristique bien plus long que le temps terminal τ_R et présente des particularités diverses en fonction du taux de cisaillement appliqué.

A $\dot{\gamma}=5$ s⁻¹, juste après l'overshoot, la contrainte reste constante sur environ 10 s puis décroît lentement. Il faut attendre approximativement 120 s avant d'atteindre la limite stationnaire. A 6.3 s⁻¹, le scénario est identique : la zone de stabilité qui suit le dépassement de contrainte s'étale cette fois sur 6 s tandis que la valeur permanente est obtenue après 40 s.

Un examen plus minutieux de cette dernière courbe tracée sur l'échelle de temps longue (Fig. 11.3.a) révèle la présence d'un petit undershoot aux alentours de $t=30$ s. Un tel minimum dans le profil de contrainte a déjà été détecté sur le système CPC1/Sal pour des gradients de vitesse suffisamment élevés [7, 14] (ici cet undershoot est visible jusqu'à 10 s⁻¹).

Pour des taux de cisaillement plus importants, à savoir 7, 8 et 10 s⁻¹, le système adopte un comportement plutôt singulier : l'amplitude de l'overshoot augmente considérablement ($\sigma_{os}=560$ Pa à 10 s⁻¹) et la relaxation lente vers la contrainte plateau est précédée par des oscillations amorties, ce phénomène étant davantage marqué à 10 s⁻¹. Dans chaque cas, le passage par le premier minimum (immédiatement après le dépassement) s'effectue quasiment au même instant ($t \simeq 0.9$ s).

Ce type d'évolution persiste jusqu'à 11 à 12 s⁻¹ (Figures 11.4.a et b). Au-delà, il n'est plus possible de distinguer les processus lents : la relaxation de la contrainte est entièrement dominée par les oscillations amorties. Ces effets s'accompagnent d'un déplacement de l'overshoot vers les temps courts, celui-ci culminant alors à des valeurs supérieures à 1500 Pa!

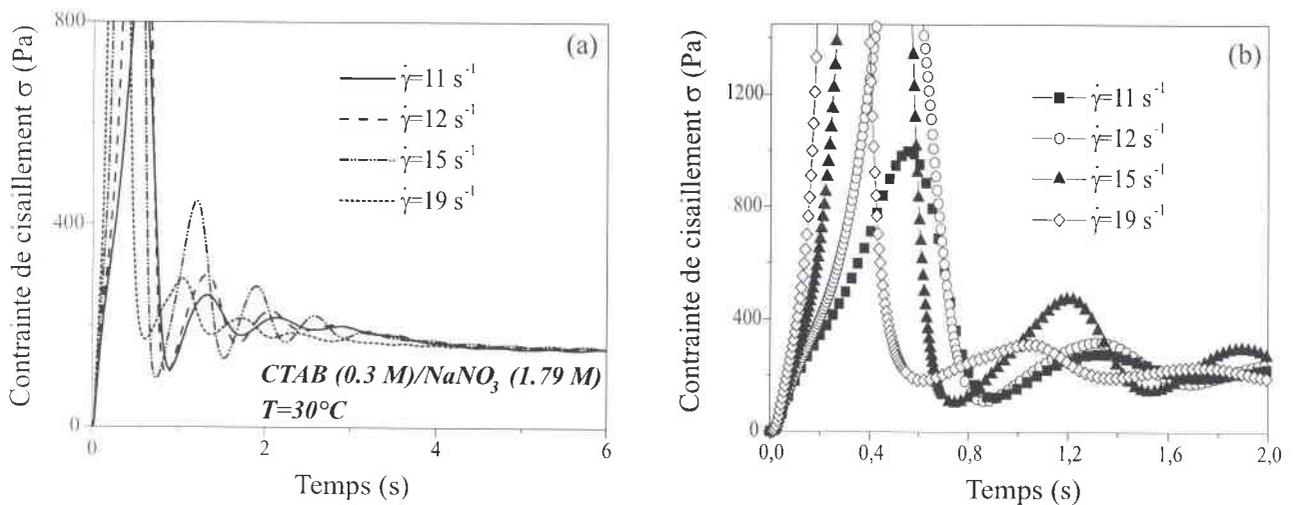


Figure 11.4: Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 11 et 19 s⁻¹. Les graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle respectivement aux temps longs et aux temps courts.

Visiblement, la période des oscillations dépend peu du taux de cisaillement imposé, alors que leur amplitude semble varier de façon non monotone avec $\dot{\gamma}$. D'autres expériences s'avèrent cependant

nécessaires pour confirmer ce dernier point. Ce genre de comportement a été reporté par Shikata et al [31] sur une solution de CTAB/NaSal contenant un excès de sel.

La figure 11.4.b permet d'identifier un autre élément remarquable concernant la réponse de l'échantillon aux temps courts : au démarrage de l'écoulement, σ présente un point d'inflexion (cf. $\dot{\gamma} = 11 \text{ s}^{-1}$), indiquant que la croissance s'effectue en deux étapes. Cette inflexion est observable dès $\dot{\gamma}$ égal à 10 s^{-1} et s'ammenuise lorsqu'on augmente le taux de cisaillement.

Nous avons récapitulé l'ensemble de ces résultats sur la figure 11.5 en utilisant la procédure décrite par J.F. Berret dans la référence [26] et qui consiste en partie à reconstituer la "courbe d'écoulement" à partir des transitoires. Les mêmes dénominations ont été utilisées :

σ_{st} correspond à la valeur stationnaire, σ_{os} désigne la valeur de σ au premier dépassement et σ_M est la valeur extrapolée de la contrainte après le premier overshoot et avant la relaxation lente (cf. Fig. 11.3.a à 5 s^{-1}).

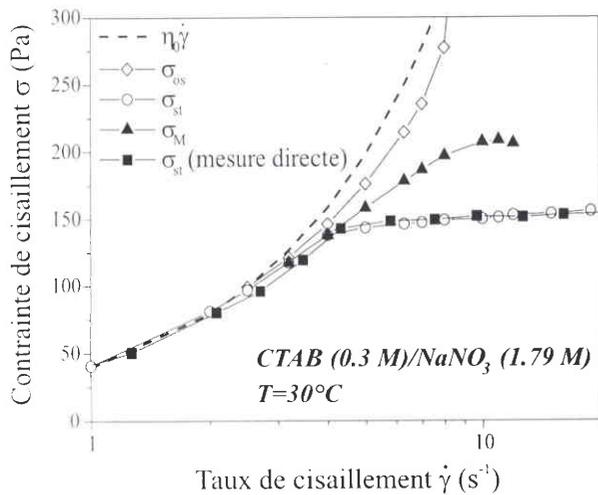


Figure 11.5: Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale (cette valeur particulière est mentionnée sur la figure 11.3.a pour $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$).

On constate que la courbe $\sigma_{st} = f(\dot{\gamma})$ (ronds vides) est parfaitement superposée à la courbe d'écoulement provenant des mesures directes (§10.2). Elle s'écarte du tracé newtonien ($\eta_0 \dot{\gamma}$) aux alentours de 2.5 s^{-1} , ce gradient définissant ainsi l'entrée dans le régime non linéaire.

L'évolution de σ_{os} est marquée par une forte croissance en fonction du taux de cisaillement tandis que la courbe $\sigma_M = f(\dot{\gamma})$ présente une analogie évidente avec celle obtenue à partir du balayage à $\dot{\gamma}$ croissant (cf. Fig. 10.2.a) et semble passer par un maximum. Ce dernier correspond à un gradient voisin de 11 s^{-1} et coïncide avec la disparition des processus de relaxation lents.

C'est cette courbe $\sigma_M = f(\dot{\gamma})$ qui nous a notamment permis de fixer le paramètre b du modèle de J-S : en effet, la courbe d'écoulement calculée à partir de la relation (11.7) passe par un maximum pour $\dot{\gamma} = 1/(b\tau_R)$ ce qui donne ici $b=0.505$. Nous avons également choisi une autre valeur de b égale à 0.881 et correspondant à l'apparition des premières oscillations.

b) Analyse des données

i) Cas où $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$ - Comparaison avec les modèles

Les figures 11.6.a et 11.6.b confrontent les profils de contrainte $\sigma(t)$ normés à l'unité avec ceux calculés à partir des modèles évoqués aux §11.2.1 et 11.2.2. Nous sommes ici dans le cas où le taux de cisaillement imposé est inférieur à $\dot{\gamma}_{c1}$.

A 3.2 s^{-1} (Fig. 11.6.a), l'accord entre les données expérimentales et le modèle de Giesekus est plutôt satisfaisant : ce dernier prévoit correctement la croissance de la contrainte ainsi que l'amplitude et la "durée" de l'overshoot.

Par contre, pour les deux valeurs de b choisies dans cette étude, le modèle de J-S (insert de la figure 11.6.a) ne rend pas du tout compte du comportement de la contrainte. La croissance est bien trop tardive et il n'y a pas de dépassement. Si on considère b et τ_R comme des paramètres ajustables dans l'équation (11.9), l'accord est meilleur (trait plein) mais les valeurs issues de cette procédure ne sont pas cohérentes ($b > 1$ et τ_R est anormalement élevé). L'équation constitutive de J-S est également mise en défaut à 4 s^{-1} (insert de la figure 11.6.b) tandis que les prédictions du modèle de Giesekus restent encore acceptables, la position du maximum étant toutefois décalée vers les temps plus courts.

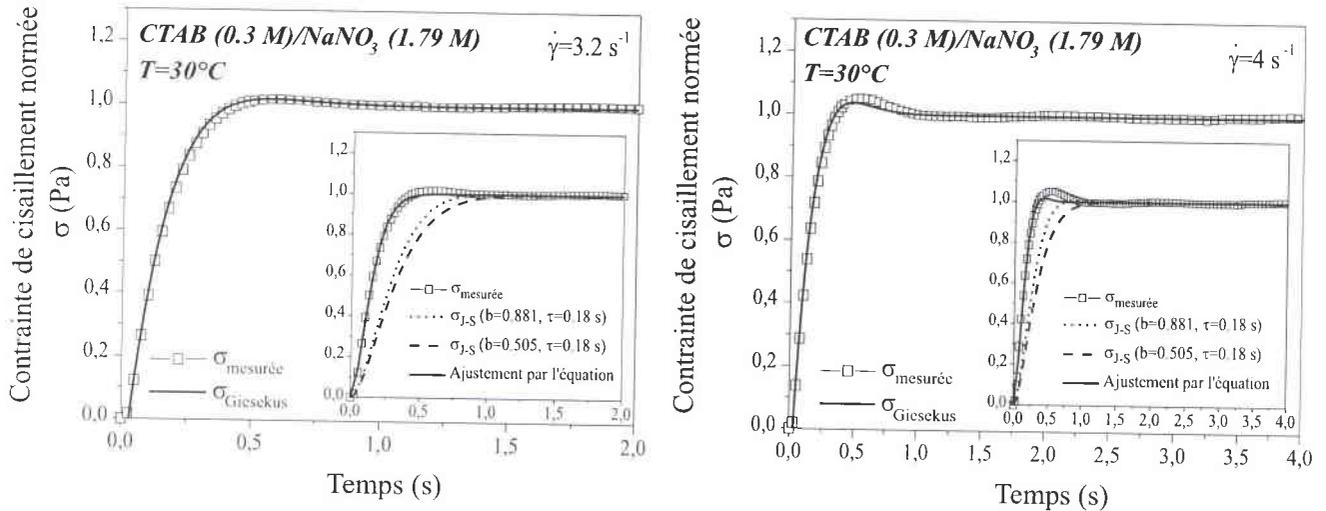


Figure 11.6: Comparaison entre l'évolution temporelle de la contrainte tangentielle mesurée en rhéométrie transitoire et issue de modèles théoriques à un seul temps de relaxation. Pour le modèle de Giesekus, la contrainte est calculée numériquement en posant $\alpha=0.5$. Les inserts donnent le comportement de σ calculée à partir de l'équation 11.9 du modèle de Johnson-Segalman pour deux valeurs de b différentes. Les gradients de vitesse appliqués ici sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$.

ii) Etude des processus de relaxation associés au régime plateau ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$)

Considérons maintenant les profils de contrainte correspondant au régime plateau. Cette partie se compose de trois sections : l'une est consacrée aux cas où les taux de cisaillement appliqués sont tels que $\dot{\gamma}_{c1} \leq \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_M$, la suivante concerne les cas où $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_M$, c'est-à-dire lorsqu'on se place au-delà du point "spinodal" (d'abscisse $\dot{\gamma}_M$) et la dernière propose une comparaison de la réponse transitoire mesurée avec celle provenant des modèles.

• Cas où $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma}_{c1} \leq \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_M$

Les données des figures 11.3.a et 11.3.b mettent donc en évidence deux régimes de relaxation de la contrainte excédentaire, chacun se produisant sur des échelles de temps bien distinctes. Le premier a une durée de l'ordre du temps de Maxwell et correspond à une décroissance très prononcée de σ , tandis que le second s'étend sur un intervalle de temps bien plus long, dépendant du taux de cisaillement appliqué.

Cette cinétique très lente (comparée à τ_R) est cohérente avec les données collectées en balayage

à $\dot{\gamma}$ croissant ; elle confirme bien l'existence d'un domaine de métastabilité qui est l'une des caractéristiques fondamentales d'une transition de phase du premier ordre.

Une telle évolution de la contrainte tangentielle a été interprétée par J.F. Berret et G. Porte en terme de nucléation et croissance unidimensionnelle d'une phase fluide de micelles orientées au sein de la phase visqueuse initiale formée de particules enchevêtrées. Dans ce cas, les auteurs ont montré que le comportement transitoire de la contrainte peut être ajusté par un profil sigmoïdal (le modèle est argumenté en détail dans la référence [7]) :

$$\sigma(t) = \sigma_p + (\sigma_M - \sigma_p) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{NG}(\dot{\gamma})}\right)^\alpha\right) \quad (11.10)$$

avec $\alpha = 2$. $\tau_{NG}(\dot{\gamma})$ est le temps caractéristique des processus de nucléation et croissance de la phase induite.

Les paramètres issus de la procédure d'ajustement des courbes par l'équation (11.10) figurent dans le tableau suivant :

$\dot{\gamma}(\text{s}^{-1})$	5	6.3	7	8	10
α	1.95	2.8	3.7	4.3	4.5
$\tau_{NG}(\text{s})$	62	16.9	9.6	5.9	3.7

Tout comme dans l'étude de Grand et al [14], nous avons dû adopter une gamme d'exposants α plus large : en effet, excepté pour $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$, l'évolution de la contrainte tangentielle n'est pas gaussienne.

La figure 11.7 illustre les variations du temps caractéristique τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement imposé. Celles-ci suivent un régime en loi de puissance divergente (insert de la figure 11.7) :

$$\tau_{NG} \sim |\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_c|^{-p} \quad (11.11)$$

avec $\dot{\gamma}_c \simeq 4 \pm 0.3 \text{ s}^{-1}$ et $p \simeq 1.5$, de sorte que le temps caractéristique τ_{NG} diverge pour un gradient légèrement inférieur au gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{c1}$. Cela signifie que dans toute la région plateau ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{c1}$), le temps de relaxation τ_{NG} reste fini. Ce résultat est en accord avec les observations de Grand et al qui montrent que τ_{NG} peut diverger avant ou après $\dot{\gamma}_{c1}$ selon la composition de l'échantillon [14].

Par ailleurs, ces auteurs proposent une interprétation de la relaxation sigmoïdale différente de celle de Berret et al. : ils l'attribuent au développement d'un écoulement en bandes de cisaillement dans lequel une interface d'épaisseur finie migre d'une position à une autre dans le gap.

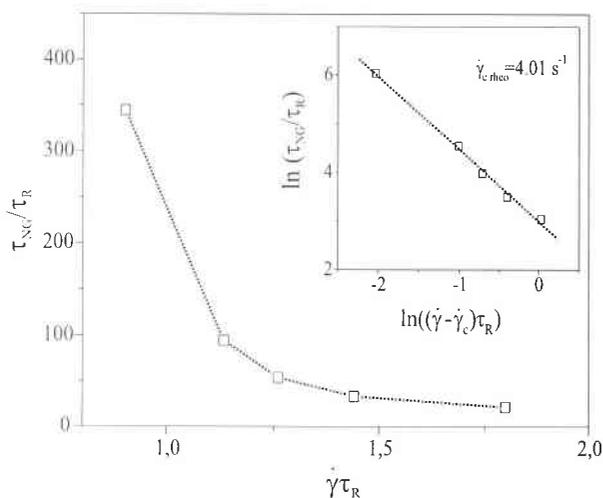


Figure 11.7: Variations en unités réduites du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement. La représentation en échelle log-log (insert) met en évidence un comportement en loi de puissance divergente avec $\dot{\gamma}_c \simeq 4 \text{ s}^{-1}$.

• Cas où $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_M$

Les profils de contrainte ont été ajustés par une sigmoïde pour des $\dot{\gamma}$ appliqués allant jusqu'à 12 s^{-1} . A ce gradient, les oscillations amorties sont déjà présentes mais ne dominent pas encore totalement la réponse transitoire. Au-delà de 12 s^{-1} , la tendance s'inverse. J.F. Berret [26] interprète ce comportement comme la signature d'une instabilité mécanique pure.

Récemment Yuan [25] a élaboré un modèle basé sur l'équation constitutive de J-S en y incorporant un terme de diffusion qui tient notamment compte de la largeur de l'interface. Au démarrage de l'écoulement, et pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_M$ ($\dot{\gamma}_M$ définissant le point "spinodal" (cf. Fig. 10.5)), la contrainte oscille avant d'atteindre une valeur stable. Cependant, la période des oscillations diminue notablement avec $\dot{\gamma}$, ce qui est également prévu par le modèle original ($T=2\pi/b\dot{\gamma}$) mais ne semble pas être le cas expérimentalement comme le montre la figure 11.8. En effet, la période mesurée ne varie pas en $1/\dot{\gamma}$.

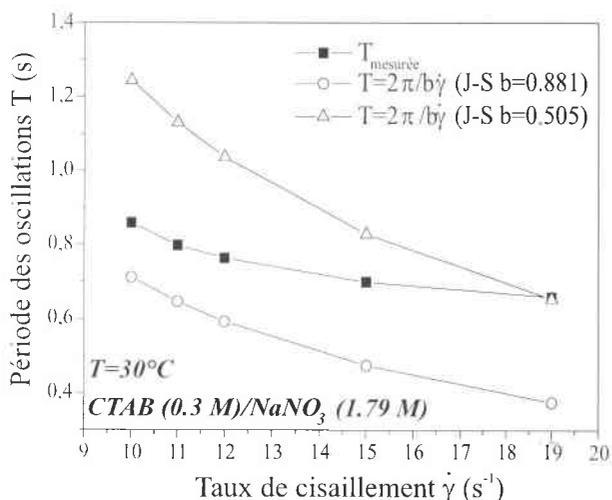


Figure 11.8: Période des oscillations en fonction du taux de cisaillement : comparaison avec le modèle de J-S pour les deux valeurs du paramètre b . On notera ici que contrairement aux prévisions du modèle, T ne varie pas en $1/\dot{\gamma}$.

Sur la figure 11.9, nous avons porté, en échelle log-log, la réponse de la contrainte aux temps courts pour des gradients s'échelonnant entre 10 et 19 s^{-1} en fonction de la déformation accumulée $\dot{\gamma}t$. Le résultat est plutôt surprenant : l'inflexion de chacune des courbes se produit pour la même

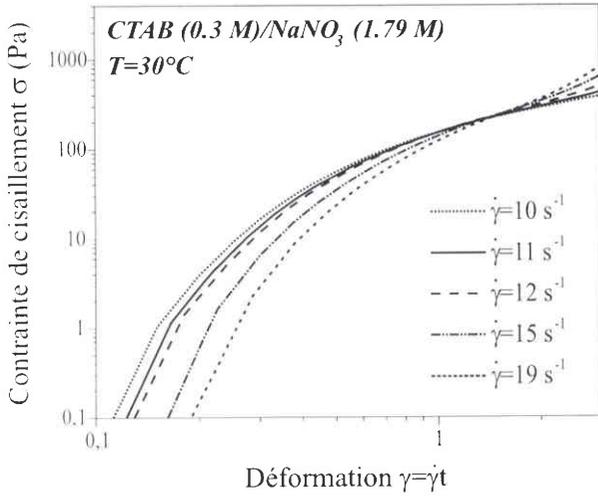


Figure 11.9: Réponse aux temps courts de la contrainte tangentielle en échelle log-log en fonction de la déformation accumulée pour des taux de cisaillement appliqués tels que $\dot{\gamma} \gtrsim \dot{\gamma}_M$. Cette représentation montre que l'inflexion dans les profils de contrainte se produit pour une même déformation ($\gamma \simeq 150\%$).

déformation $\gamma \simeq 150\%$.

Pour essayer de comprendre l'origine de cette inflexion, nous avons effectué des mesures de fonctions de relaxation $G(t, \gamma) = \sigma(t, \gamma) / \gamma$.

Ce type d'expérience consiste à appliquer un saut de déformation en cisaillement simple sur l'échantillon, l'amplitude des déformations variant ici de 20 à 225% (Fig. 11.10.a). Dans tous les cas, les fonctions de relaxation s'ajustent par une exponentielle étirée du type :

$$G(t, \gamma) = G_0(\gamma) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^\alpha\right) \quad (11.12)$$

Le point le plus marquant de la figure 11.10.a est l'augmentation de $G(t \rightarrow 0, \gamma)$ avec la déformation, la relaxation étant quant à elle plus rapide. Ce comportement traduit le renforcement de l'élasticité du réseau de micelles enchevêtrées sous l'effet d'une forte sollicitation ("strain-hardening").

Les résultats de la procédure d'ajustement sont données sur la figure 11.10.b.

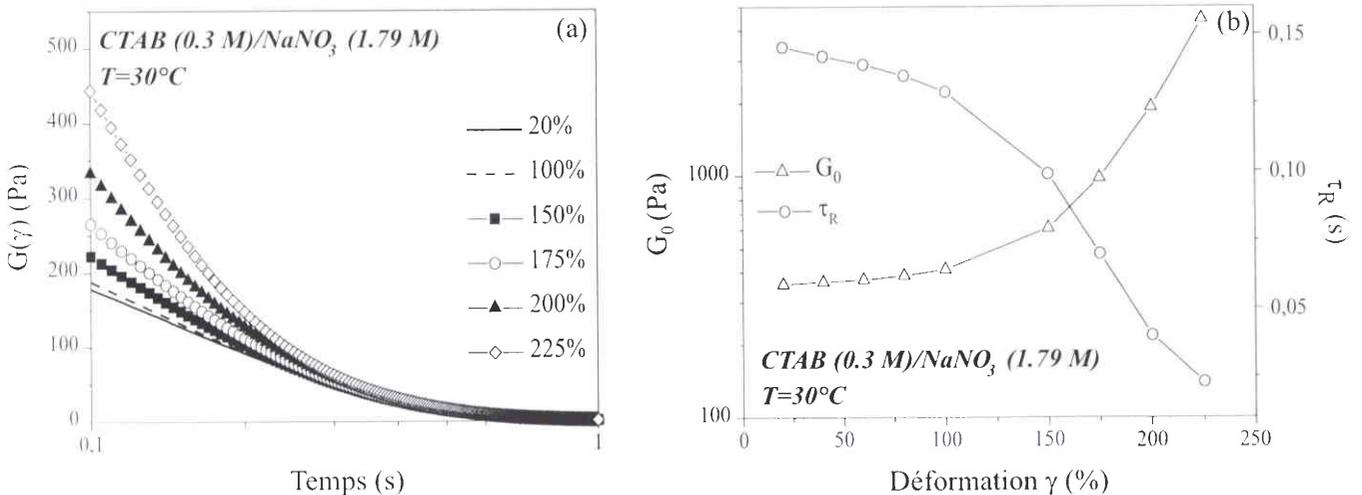


Figure 11.10: a) Evolution de la fonction de relaxation $G(\gamma)$ au cours du temps pour des déformations imposées comprises entre 20 à 225%. b) Variations en fonction de la déformation des paramètres G_0 et τ_R issus de la procédure d'ajustement réalisée à l'aide de l'équation (11.12).

L'accord entre les mesures à faible déformation ($\gamma = 20\%$) et celles en mode oscillatoire est plutôt médiocre : G_0 est clairement surévalué et τ_R est plus faible, ce qui conduit à une viscosité statique $\eta_0 \simeq 49$ Pa.s. Malgré cet écart, nous avons jugé bon de faire état de ces données. On constate en effet une augmentation spectaculaire de $G_0(\gamma)$ pour une déformation comprise entre 100 et 150%. Le manque de points expérimentaux entre ces deux valeurs ne nous permet pas d'être catégorique, mais il est possible que le (phénomène de) strain-hardening explique la présence du point d'inflexion à $\dot{\gamma}t = 150\%$ dans les courbes $\sigma(t)$ (Fig. 11.10.a).

• Confrontation aux modèles théoriques simples

Les profils de contrainte en unités réduites $\sigma(t)/\sigma_M$ ont été confrontés aux modèles théoriques pour voir si ces derniers peuvent rendre compte de l'overshoot et des oscillations lorsque les taux de cisaillement imposés sont tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ (Fig. 11.11.a, b, c).

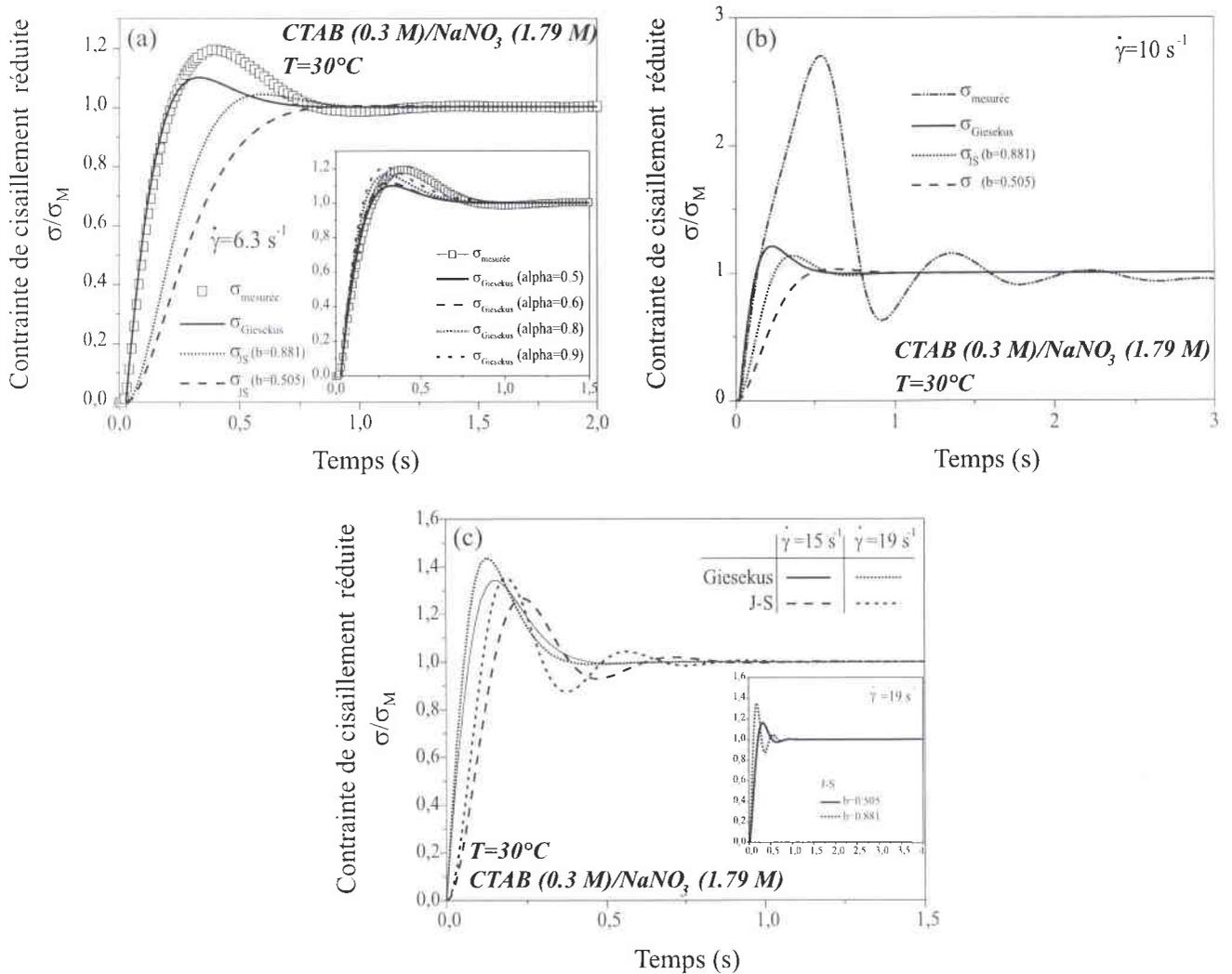


Figure 11.11: Comparaison entre les réponses en contrainte issues de la mesure et des modèles théoriques : a) Pour $\dot{\gamma} = 6.3 \text{ s}^{-1}$ où la relaxation de la contrainte est purement sigmoïdale ; l'insert montre l'effet de la variation du paramètre α du modèle de Giesekus. b) Pour $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ où sigmoïde et oscillations amorties s'entremêlent. Le graphe (c) compare les deux modèles pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_M$ où la relaxation est entièrement dominée par les oscillations amorties ; l'insert montre l'effet du paramètre b .

Dans tous les cas, l'équation de J-S ne permet pas de décrire quantitativement l'amplitude et la durée de l'overshoot et des oscillations, la croissance de la contrainte étant également bien trop tardive, et ce pour les deux valeurs de b utilisées ici.

Quant au modèle de Giesekus, si la croissance est acceptable, σ_{os} reste bien trop faible, surtout lorsque $\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$. Nous avons par ailleurs testé l'influence du paramètre α sur l'allure du profil de contrainte (insert de la figure 11.11.a). L'augmentation de α conduit à une estimation plus raisonnable de l'amplitude de l'overshoot mais contribue à le décaler davantage vers les temps courts.

iii) Etude des dépassements de contrainte

Comme nous l'avons souligné précédemment, la réponse aux temps courts est également marquée par l'apparition d'un overshoot de contrainte, phénomène bien connu dans les solutions concentrées de polymères enchevêtrés [32]. Ce dépassement de contrainte, prévu par l'équation de DE et par des théories plus modernes toutes basées sur l'image du tube [33] est une conséquence de l'étirement des particules suite à la sollicitation ; les processus de rétraction et l'alignement des chaînes dans l'écoulement tendent à minimiser cet étirement et engendrent une diminution de la contrainte (plus les chaînes sont orientées, moins le gradient est efficace pour les étirer).

L'évolution de la déformation $\gamma_{os} = \dot{\gamma} t_{os}$ (t_{os} est le temps au passage par le maximum) associée à l'overshoot de contrainte en fonction du taux de cisaillement est représentée sur la figure 11.12.

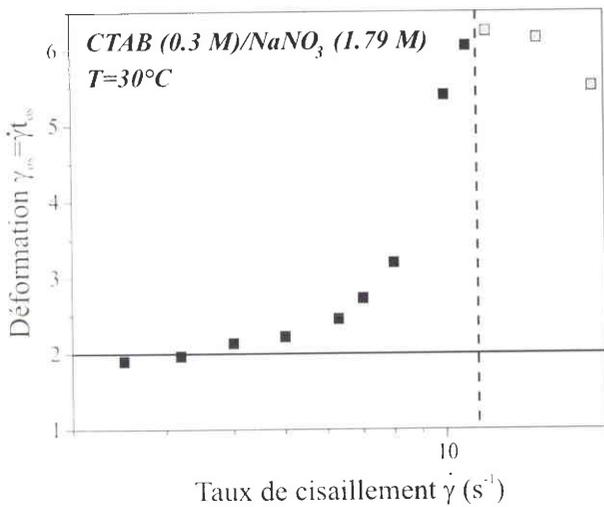


Figure 11.12: Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le trait horizontal figure les prédictions du modèle de DE. Les symboles grisés (au-delà de la ligne pointillée) donnent une estimation grossière de γ_{os} (en raison de la saturation du capteur de l'appareil de mesure) pour les gradients les plus élevés.

L'allure de la courbe est semblable (jusqu'à la ligne pointillée) à celle obtenue par J.F.Berret [26] sur le CPCI/Sal : à bas $\dot{\gamma}$, la déformation γ_{os} correspondant à l'apparition des dépassements est voisine de 2 (conformément aux prédictions de DE) ; à plus forts $\dot{\gamma}$, γ_{os} augmente notablement. La ligne pointillée limite l'axe des abscisses à 11 s^{-1} puisqu'au-delà, le capteur du rhéomètre sature, empêchant ainsi une détermination précise du maximum (t_{os} et γ_{os}). Cependant, une estimation grossière de t_{os} pour les gradients supérieurs à 11 s^{-1} laisse penser que γ_{os} passe par un maximum pour $\dot{\gamma} \simeq 12 \text{ s}^{-1}$ (c'est-à-dire lorsque la relaxation de la contrainte n'est plus gouvernée par une forme sigmoïdale) puis chute pour des gradients supérieurs (en tout cas jusqu'à 19 s^{-1}). Cette évolution plutôt spéculative est représentée sur la figure 11.12 par les symboles grisés. Ce changement de variation aux alentours de 12 s^{-1} , c'est-à-dire au voisinage du point "spinodal", n'est peut-être qu'une coïncidence (due par exemple à un phénomène de glissement) mais nous verrons par la suite que le système CTAB/NaSal montre le même genre de comportement.

c) Comparaison avec l'échantillon de CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (0.405 M)

L'identité des paramètres viscoélastiques linéaires des deux solutions de CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (C_s) permet la comparaison directe de leurs propriétés non linéaires sans avoir recours aux unités réduites σ/G_0 . On rappelle que la différence majeure entre ces deux systèmes, du point de vue rhéologique, concerne les gradients critiques $\dot{\gamma}_{c1}$ caractérisant l'amorce du régime plateau : $\dot{\gamma}_{c1}=5 \text{ s}^{-1}$ pour $C_s=1.79 \text{ M}$ et $\dot{\gamma}_{c1}=7.5 \text{ s}^{-1}$ pour $C_s=0.405 \text{ M}$.

Les figures 11.13.a et 11.13.b montrent l'évolution au cours du temps de la contrainte tangentielle pour des taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ respectivement.

Dans les cas où $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$, l'allure des courbes est conforme au comportement attendu : la contrainte croît puis passe par un maximum dont l'importance s'accroît avec $\dot{\gamma}$ avant d'atteindre l'état stationnaire.

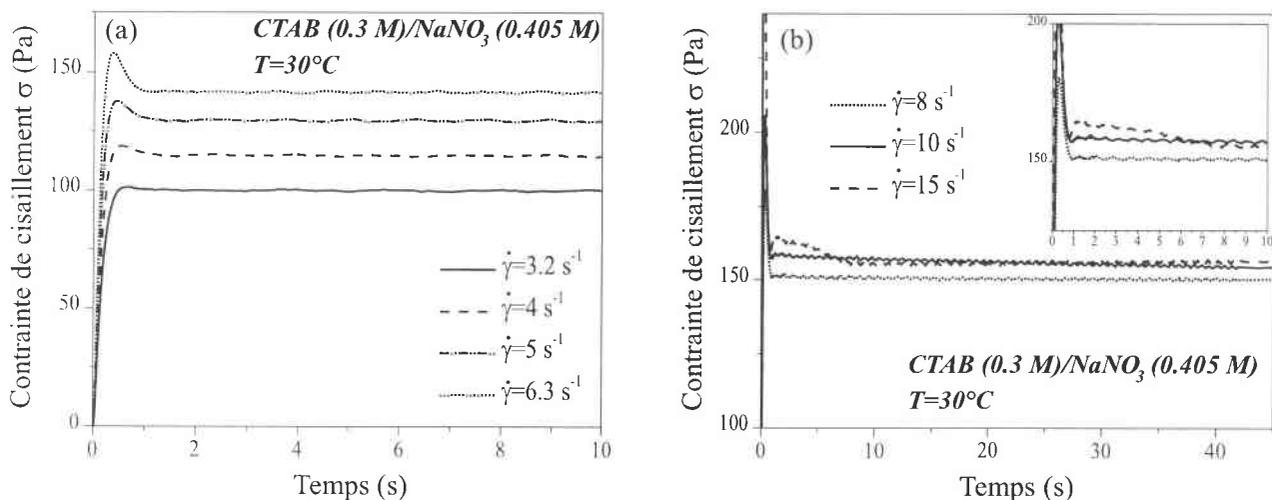


Figure 11.13: Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement pour l'échantillon de CTAB (0.3M)/NaNO₃ (0.405 M). Les gradients de vitesse imposés sont tels que a) $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$; b) $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ (l'insert représente la réponse aux temps courts).

Les enregistrements effectués à plus hauts gradients ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$) (Fig.11.13.b) révèlent comme nous l'avions laissé entrevoir au §10.2 des effets bien moins "spectaculaires" que ceux observés sur l'échantillon précédent. Les processus de relaxation sont beaucoup plus lents ; ils n'ont pas la même forme pour des valeurs similaires du rapport $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{c1}$ (il suffit par exemple de comparer $\sigma(t)$ à 15 s^{-1} pour $C_s=0.405 \text{ M}$ et $\sigma(t)$ à 10 s^{-1} pour $C_s=1.79 \text{ M}$) et s'accompagnent d'une faible variation de la contrainte de cisaillement.

On distingue néanmoins un profil sigmoïdal net, précédé d'une petite oscillation à partir de 15 s^{-1} . Nous avons poussé les mesures jusqu'à 19 s^{-1} sans accéder au régime où la relaxation est entièrement contrôlée par des oscillations amorties. A ce gradient, $\sigma(t)$ présente qualitativement la même évolution qu'à 15 s^{-1} . On peut imaginer que, par rapport au système précédent, les effets sont simplement décalés, le point spinodal étant plus "éloigné".

Une autre différence majeure entre les deux produits concerne l'overshoot qui culmine ici à des valeurs moins élevées. La figure 11.14 met en parallèle la déformation γ_{os} associée au maximum de contrainte de chacun des échantillons. Les courbes sont analogues mais, si elles sont relativement bien superposées pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$ ($\gamma_{os} \simeq 2$), il n'en est plus de même au-delà du gradient critique où elles s'écartent fortement l'une de l'autre, la croissance étant plus abrupte pour $C_s=1.79 \text{ M}$.

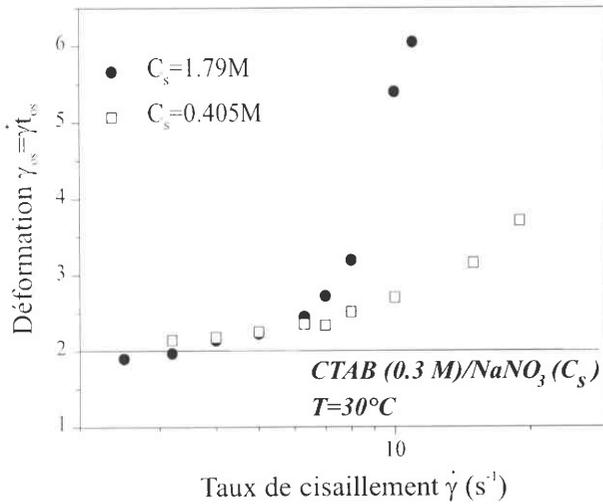


Figure 11.14: Comparaison des évolutions, en fonction du taux de cisaillement, de la déformation associée aux dépassements de contrainte pour les deux échantillons de CTAB/NaNO₃ différant par leur teneur en sel. Le trait continu matérialise les prédictions théoriques du modèle de DE.

Sur les figures 11.15.a et b, on a représenté la contrainte tangentielle normée à l'unité, issue de l'expérience d'une part et calculée à partir de l'équation constitutive élaborée par Giesekus d'autre part.

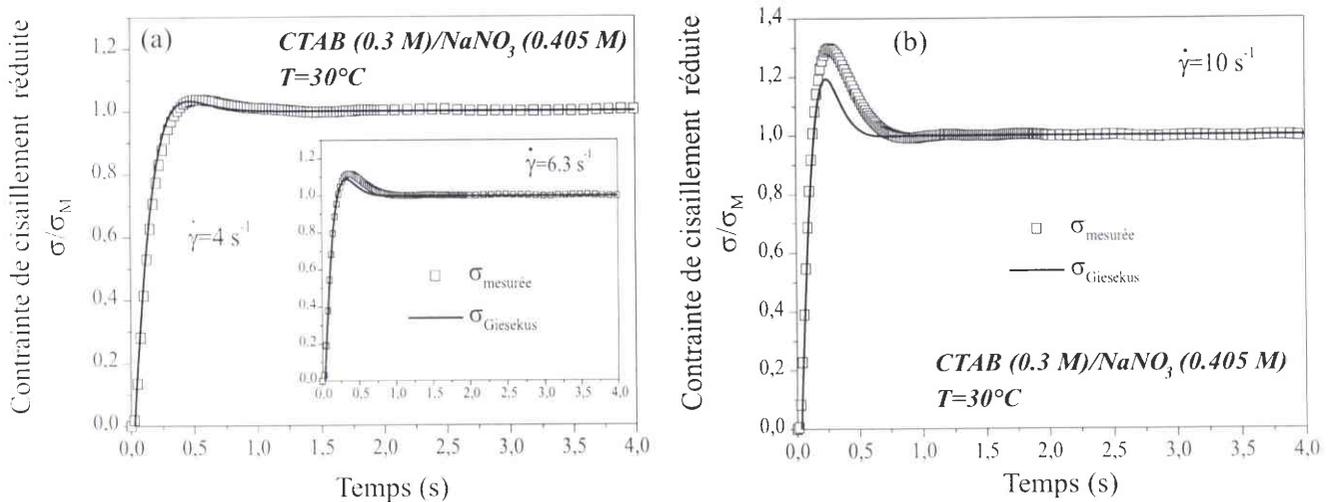


Figure 11.15: Comparaison des profils de contrainte mesurés avec le modèle de Giesekus : a) $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$, b) $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$

L'accord est une nouvelle fois convenable pour les taux de cisaillement inférieurs au gradient critique, mais des déviations importantes sont observées au-delà (cf. Fig. 11.15.b).

Nous avons récapitulé l'ensemble des résultats obtenus sur le système CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (0.405 M) sur la figure 11.16. Les dénominations utilisées sont identiques à celles définies dans le § i). L'existence d'une branche métastable est ici moins flagrante, mais les transitoires, notamment à partir de 10 s⁻¹, montrent clairement qu'on peut trouver des états tels que $\sigma > \sigma_p$ dans lesquels le système reste durant un certain temps (correspondant à la période de latence observée au pied de l'overshoot) avant de "tomber" dans un état stationnaire hétérogène (c'est-à-dire sur le plateau).

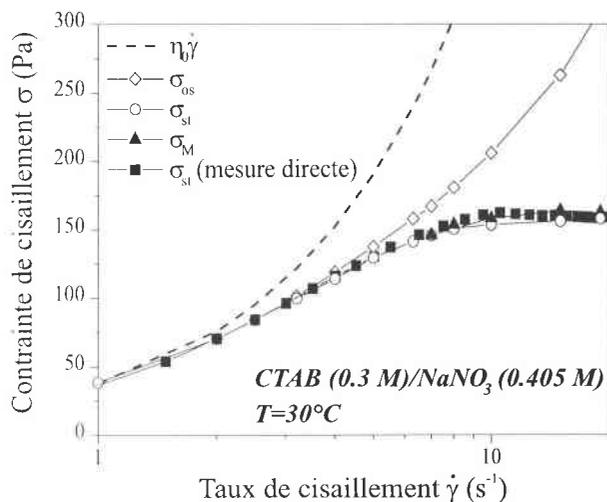


Figure 11.16: Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. Les dénominations sont identiques à celles évoquées précédemment : σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage du cisaillement et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale (extrapolée à $t=0$)

11.2.3 Comportement rhéologique du système CTAB (0.3 M)/KBr (0.3 M)

Nous n'entrerons pas dans les détails pour cette solution, puisque, comme le montrent les figures 11.17.a et b, les transitoires pour des taux de cisaillement correspondant au régime plateau suivent un profil en exponentielle étirée (l'ajustement des courbes par l'équation (11.10) est représentée en pointillés sur la figure 11.17.a).

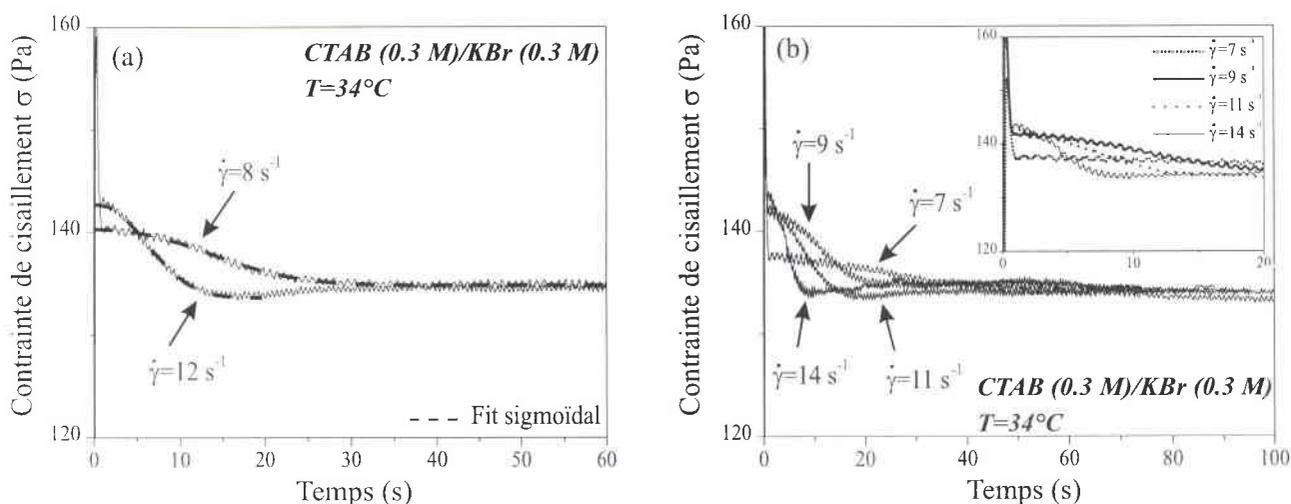


Figure 11.17: Comportement transitoire de la contrainte tangentielle pour des taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$. Le graphe a) montre l'ajustement typique de la relaxation de contrainte par un profil sigmoïdal. L'insert du graphe b) représente la réponse aux temps courts.

Pour des $\dot{\gamma}$ suffisamment élevés, on détecte une nouvelle fois un petit undershoot qui prolonge la réponse transitoire (cf. $\dot{\gamma}=12 \text{ s}^{-1}$).

11. ETUDE DU RÉGIME TRANSITOIRE

Le tableau ci-dessous fournit les valeurs du temps caractéristique de la sigmoïde τ_{NG} et du paramètre α , résultant de la procédure d'ajustement :

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30
α	2.43	2.20	2.26	2.46	2.45	2.33	2.70	2.97	3.24	3.32
$\tau_{NG} (s)$	17.40	13.98	11.37	9.59	8.18	6.78	5.18	3.32	2.15	1.77

Ce système présente deux différences majeures avec l'échantillon de CTAB (0.3M)/NaNO₃ (1.79M): D'une part, la gamme d'exposants α utilisés est moins étendue, la majorité des valeurs étant proches de 2.5 et d'autre part, l'évolution du temps caractéristique τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement (Fig. 11.18) n'est pas décrite par une loi de puissance divergente (Eq. 11.11) sur l'ensemble des $\dot{\gamma}$ explorés. Là encore, il n'a pas été possible d'atteindre le régime d'oscillations amorties.

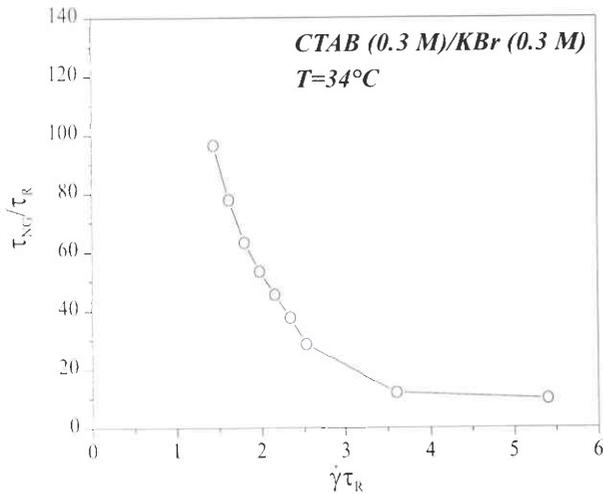


Figure 11.18: Variations, en unités réduites, du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement. Contrairement au système CTAB (0.3 M)/NaNO₃, τ_{NG} ne suit pas une évolution en loi de puissance divergente.

L'étude de la déformation γ_{os} associée aux dépassements de contrainte révèle un comportement semblable à celui mis en évidence pour les autres systèmes (Fig. 11.19) : γ_{os} est stable et voisine de 2 pour des $\dot{\gamma}$ modérés, puis croît notablement pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ (on rappelle ici que $\dot{\gamma}_{c1} \simeq 7 s^{-1}$).

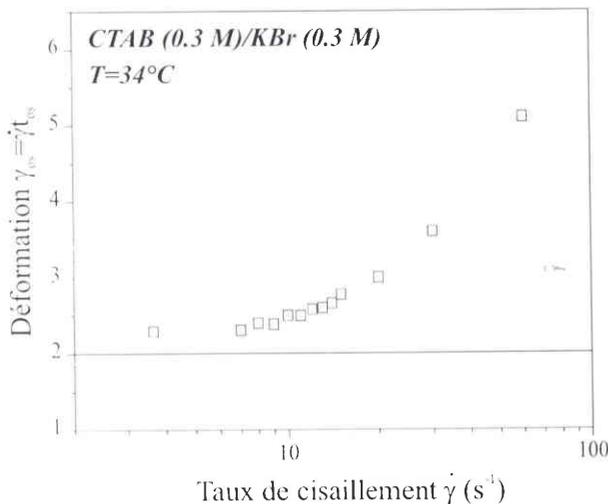


Figure 11.19: Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le trait horizontal figure les prédictions du modèle de DE. Le comportement est globalement identique à celui observé précédemment.

Enfin, comme précédemment, nous avons récapitulé le comportement complet sous écoulement de cet échantillon sur la figure 11.20 en donnant l'évolution en fonction de $\dot{\gamma}$ des grandeurs remarquables σ_{os} , σ_M et σ_{st} qui caractérisent le profil de contrainte $\sigma(t)$.

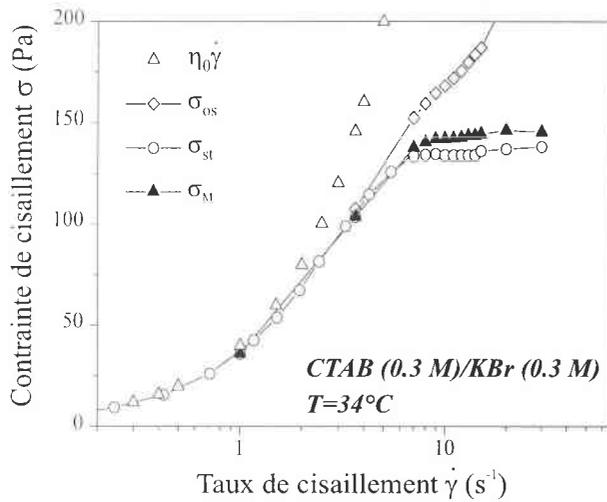


Figure 11.20: Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale. Le comportement newtonien a été ajouté à titre de comparaison.

11.2.4 Comportement rhéologique de l'échantillon de CTAB (0.1M)/NaSal (0.08M)

Les effets obtenus sur cet échantillon sont particulièrement spectaculaires. De plus, celui-ci présente des avantages non négligeables : le gradient de vitesse critique est très faible (0.4 s^{-1}) et les phénomènes se produisent sur des temps relativement longs (notamment l'overshoot) ce qui facilite les visualisations optiques, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

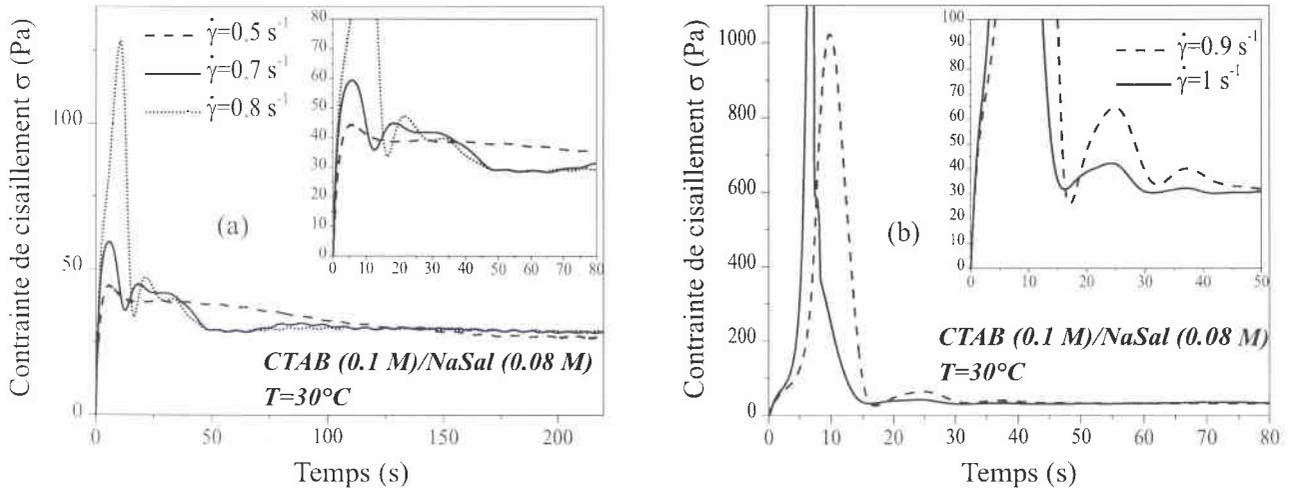


Figure 11.21: Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 0.5 et 1 s^{-1} . Les inserts des graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle aux temps longs.

Les figures 11.21.a et 11.21.b illustrent l'évolution temporelle de la contrainte tangentielle pour différents taux de cisaillement tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$.

A 0.5 s^{-1} , on observe un petit overshoot suivi d'une relaxation lente. L'insert de la figure 11.21.a révèle qu'au "pied" de l'overshoot, σ se stabilise durant environ 25 s avant de diminuer progressivement,

la décroissance se poursuivant jusqu'à 200 s.

A 0.7 s^{-1} , il y a coexistence de la relaxation sigmoïdale et des oscillations amorties, ces dernières contrôlant totalement la réponse de la contrainte à partir de 0.9 s^{-1} .

La transition entre ces deux régimes s'accompagne d'une augmentation impressionnante de l'amplitude de l'overshoot et d'un déplacement de sa position vers les temps plus courts. Cela se traduit par une modification profonde de la courbe $\gamma_{os} = f(\dot{\gamma})$ au voisinage de 0.8 s^{-1} : la déformation associée aux dépassements de contrainte passe par un maximum (Fig. 11.22). Ces mesures confirment ce que nous avions "imaginé" pour le système CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M).

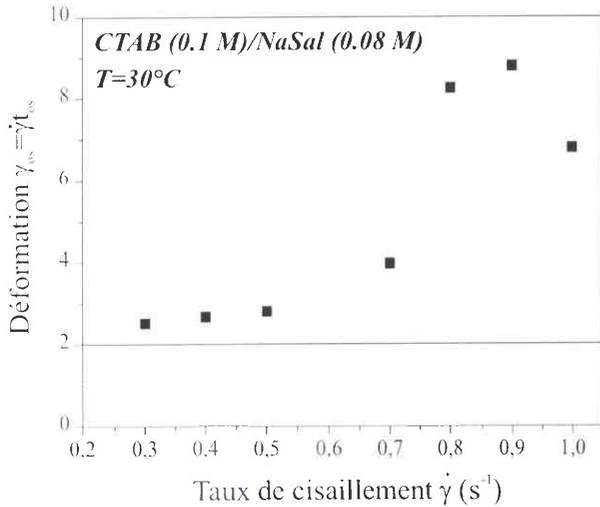


Figure 11.22: Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. On peut noter le net changement de variation lorsque $\dot{\gamma} \gtrsim 0.8 \text{ s}^{-1}$; ce changement de variation a déjà été observé pour le système CTAB (0.3M)/NaNO₃ (1.79M) au voisinage du point spinodal, c'est-à-dire lorsque la relaxation de la contrainte est entièrement dominée par des oscillations amorties.

Cependant, les conditions d'apparition de l'overshoot aux gradients les plus élevés sont ici très étonnantes :

Prenons par exemple la courbe enregistrée à 0.9 s^{-1} . Au démarrage de l'écoulement, la contrainte croît d'abord progressivement jusqu'à 100 Pa et ce pendant un temps environ égal à 6 s, c'est-à-dire bien supérieur au temps propre du système, puis présente une inflexion avant le brusque changement de pente qui conduit au maximum. Cela laisse supposer que la substance s'écoule avant d'être étirée!

12 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation du comportement rhéologique stationnaire de chacun de nos échantillons. Dans tous les cas, les mesures montrent que la contrainte tangentielle devient indépendante du taux de cisaillement au-delà d'une valeur critique $\dot{\gamma}_{c1}$. Cette région plateau est la signature mécanique d'une transition de phase du type bandes de cisaillement.

Nous avons ensuite étudié les propriétés non linéaires à l'aide de la rhéologie transitoire, en nous focalisant plus particulièrement sur la cinétique de formation de l'écoulement hétérogène. Il semble, au travers des résultats présentés ici et en comparaison avec les données de la littérature, que l'établissement de la structure de bandes est associé à une évolution **générique** de la contrainte tangentielle, avec des effets plus ou moins marqués selon la composition de l'échantillon (concentration et nature du sel, forces électrostatiques...). L'analyse des profils de contrainte révèle ainsi l'existence de deux mécanismes de relaxation bien distincts :

- Le premier se produit sur une échelle de temps de l'ordre de quelques τ_R et correspond à la réponse mécanique pure (l'overshoot et éventuellement un régime d'oscillations amorties).
- Le second se traduit par une relaxation lente de forme sigmoïdale, d'un état métastable vers l'état stationnaire.

À ce stade, deux interprétations ont été envisagées :

L'une est basée sur des considérations thermodynamiques : la transition est contrôlée par un processus de nucléation/croissance et précède l'instabilité mécanique.

L'autre invoque le déplacement lent de l'interface entre les bandes jusqu'à atteindre une position d'équilibre.

Bien que cette dernière fasse actuellement l'objet d'un intense effort théorique [34–38], il n'existe, à notre connaissance, aucune évidence expérimentale claire en faveur de l'un ou l'autre des mécanismes proposés.

Certes, Britton et ses collaborateurs [39] ont montré que la structure de bandes à l'état stationnaire apparaît radicalement différente suivant la composition de l'échantillon (impuretés, salinité, concentration en surfactant...) et soulignent le rôle important des fluctuations dans la vision que l'on peut avoir de l'écoulement hétérogène. Ils rapportent notamment que certaines solutions présentent des fluctuations sur des échelles de temps supérieures à 1000 s (pour un temps terminal de l'ordre de 2 s) et suggèrent ainsi que la migration lente des bandes est gouvernée par la relaxation de la contrainte.

Même si ces fluctuations sont mises en évidence de manière indéniable par les mesures de RMN, rien n'indique clairement qu'elles sont directement rattachées aux variations de la contrainte de cisaillement.

Par ailleurs, nous avons confronté les profils de contrainte $\sigma(t)$ à des modèles théoriques simples. Le modèle (local) de Johnson-Segalman s'avère insuffisant pour rendre compte de la croissance de la

contrainte et de l'overshoot même pour des taux de cisaillement tels que $\dot{\gamma}\tau_R \sim 1$ et $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$, c'est-à-dire lorsque l'écoulement est toujours homogène.

Par contre, dans ce même domaine de gradients, le modèle de Giesekus prévoit correctement l'évolution de $\sigma(t)$. Ces résultats suggèrent que, malgré les processus dynamiques de coupures/recombinaisons, l'équation constitutive qui régit le comportement mécanique des solutions de micelles enchevêtrées présente de fortes similitudes avec celle décrivant les systèmes polymériques.

Cette analogie est renforcée par le fait que les déformations associées à l'overshoot γ_{os} sont voisines de 2 pour des gradients modérés, conformément à la théorie de DE.

L'étude des dépassements de contrainte à $\dot{\gamma}$ élevés ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$) révèle un important changement de variations de la courbe $\gamma_{os} = f(\dot{\gamma})$ lorsqu'on atteint le point "spinodal" ($\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_M$), c'est-à-dire lorsque la relaxation est entièrement dominée par des oscillations amorties. On peut concevoir alors que pour des taux de cisaillement appliqués voisins de $\dot{\gamma}_M$, l'overshoot va jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de formation de la phase induite.

Bibliographie

- [1] Granek R., Cates M.E., J. Chem. Phys. **96** (1992), 4758.
- [2] Cates M.E., Macromolecules **20** (1987), 2989.
- [3] Cappelaere E., Cressely R., Colloid Polym. Sci. **276** (1998), 1050.
- [4] Spenley N.A., Cates M.E., McLeish T.C.B., Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 939.
- [5] Cates M.E., Candau S.J., J. Phys. Condens. Matter. **2**, (1990), 6869.
- [6] Roux D., Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (1995).
- [7] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., J. Phys. II **4** (1994), 1261.
- [8] Schmitt V., Thèse de Doctorat, Université de Starsbourg (1995).
- [9] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., Lindner P., Europhys. Letters **25** (1994), 521.
- [10] Roux D., Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (1995).
- [11] Cappelaere E., Berret J.F., Decruppe J.P., Cressely R., Lindner P., Phys. Rev. E **56** (1997), 1869.
- [12] Schmitt V., Lequeux F., Pousse A., Roux D., Langmuir **10** (1994), 955.
- [13] Larson R.G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (1988), Boston.
- [14] Grand C., Arrault J., Cates M.E., J. Phys. II France **7** (1997), 1071.
- [15] Schmitt V., Marques C.M., Lequeux F., Phys. Rev. E **52** (1995), 4009.
- [16] Cox W.P., Merz E.H., J. Polym. Sci. **28** (1958), 619.
- [17] Ferry J.D., *Viscoelastic properties of Polymers* (1980), N.Y., Wiley.
- [18] Rehage H., Hoffmann H., Faraday Discuss. Chem. Soc. **76** (1983), 363.
- [19] Giesekus H., Rheol. Acta. **5** (1966), 29.
- [20] Giesekus H., Rheol. Acta. **21** (1982), 366.
- [21] Giesekus H., J. Non-Newt. Fluid. Mech. **11** (1982), 69.
- [22] Leonov A.I., Rheol. Acta., **15** (1976), 85.
- [23] Espanol P., Yuan X.F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **65** (1996), 93.

- [24] Greco F., Ball R.C., J. Non-Newt. Fl. Mech. **26** (1997), 57.
- [25] Yuan X.F., Eur. Phys. Lett. **46** (1999), 542.
- [26] Berret J.F., Langmuir **13** (1997), 2227.
- [27] Fischer P, Rehage H., Prog. Col. Poly. Sci. **98** (1995), 94.
- [28] Fischer P, Rehage H., Rheol. Acta **36** (1997), 13.
- [29] Humbert C., Thèse de Doctorat, Université de Metz, (1998).
- [30] Rehage H., Hoffmann H., J. Phys. Chem. **92** (1988), 4217 ; Rehage H., Hoffmann H., Mol. Phys. **74** (1991), 933.
- [31] Shikata T., Hirata H., Takatori E., Osaki K., J. Non-Newt. Fl. Mech. **28** (1988), 171.
- [32] Menezes E.V., Graessley W.W., J. Polym. Sci. **20** (1982), 1817.
- [33] Mead D.W., Larson R.G., Doi M., Macromolecules **31** (1998), 7895.
- [34] Olmsted P.D., Radulescu O., Lu C.Y.D., J. Rheology **44** (2000), 257.
- [35] Lu C.Y.D., Olmsted P.D., Ball R.C., Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 642.
- [36] Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Phys. Rev. E **56** (1997), 55.
- [37] Radulescu O., Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Rheol. Acta **38** (1999), 606 ; Radulescu et al, *Proceedings of the IVth Liquid Matter Conference, Grenade* (1999), p 11-18.
- [38] Radulescu O., Olmsted P.D., J. Non-Newt. Fl. Mech. **91** (2000), 143.
- [39] Britton M.M., Callaghan P.T., Euro. Phys. J. B **7** (1999), 237.

Chapitre IV

RHEO-OPTIQUE ET RELATION AVEC LA RHEOLOGIE

13 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons reporté les résultats concernant le comportement rhéologique de solutions viscoélastiques rhéofluidifiantes pour lesquelles la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte au-delà d'un taux de cisaillement critique, ce plateau étant associé à l'existence d'un écoulement hétérogène qui se structure en bandes de cisaillement.

La technique de biréfringence d'écoulement telle qu'elle a été développée au laboratoire, s'avère particulièrement appropriée pour étudier ce type d'écoulement puisque, par construction, elle donne accès au plan de la vorticité ($\vec{v}, \vec{\nabla}v$). De plus, le dispositif optique étant modulable, cette configuration de mesure permet, outre la détermination quantitative des propriétés d'anisotropie (orientation moyenne des particules, intensité de la biréfringence), de visualiser directement le champ d'écoulement.

Dans ce chapitre, on reporte les résultats de biréfringence obtenus sur chacune de nos solutions en insistant davantage sur leur comportement en écoulement transitoire : le but est de faire le lien entre l'évolution temporelle (générique) de la contrainte de cisaillement et celle des propriétés microstructurales. Plus précisément, il s'agit ici d'essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la formation de la structure de bandes.

Comme nous l'avons déjà précisé, le choix des échantillons a été en partie guidé par les contraintes rencontrées lors des expériences de rhéo-optique : pour certains, le cisaillement induit des déphasages importants ce qui peut considérablement perturber les mesures ou rendre leur interprétation délicate tandis que pour d'autres, les processus associés à la transition sont trop rapides pour être suivis convenablement à l'aide de la technique de visualisation (qualitative) de l'entrefer, chaque échantillon, à lui seul, n'offrant pas tous les compromis .

Dans une première partie, on s'intéresse au comportement sous écoulement stationnaire. Les évolutions de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence avec le gradient de vitesse sont discutées et comparées à celle de la contrainte tangentielle par l'intermédiaire de la loi tensio-optique. Par ailleurs, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur le système CTAB/KBr qui présente une structure de bandes plutôt singulière.

La seconde partie est consacrée au comportement rhéo-optique transitoire.

On aborde succinctement le régime des faibles déformations, le but essentiel étant de vérifier la fiabilité du dispositif de mesure utilisé.

On étudie ensuite la cinétique de formation de l'écoulement hétérogène en mettant l'accent, comme au chapitre III, sur la solution de CTAB(0.3 M)/NaNO₃(1.79 M). Les variations de $\chi(t)$ et $\Delta n(t)$ sont confrontées aux profils de contrainte puis différentes techniques sont mises en oeuvre pour suivre le développement de la phase induite dans l'entrefer de la cellule de Couette : outre la visualisation globale du champ d'écoulement, on présente des profils d'intensité résolue spatialement ainsi que quelques spectres de diffusion de la lumière aux petits angles.

14 Biréfringence en écoulement stationnaire

14.1 Angle d'extinction et intensité de la biréfringence

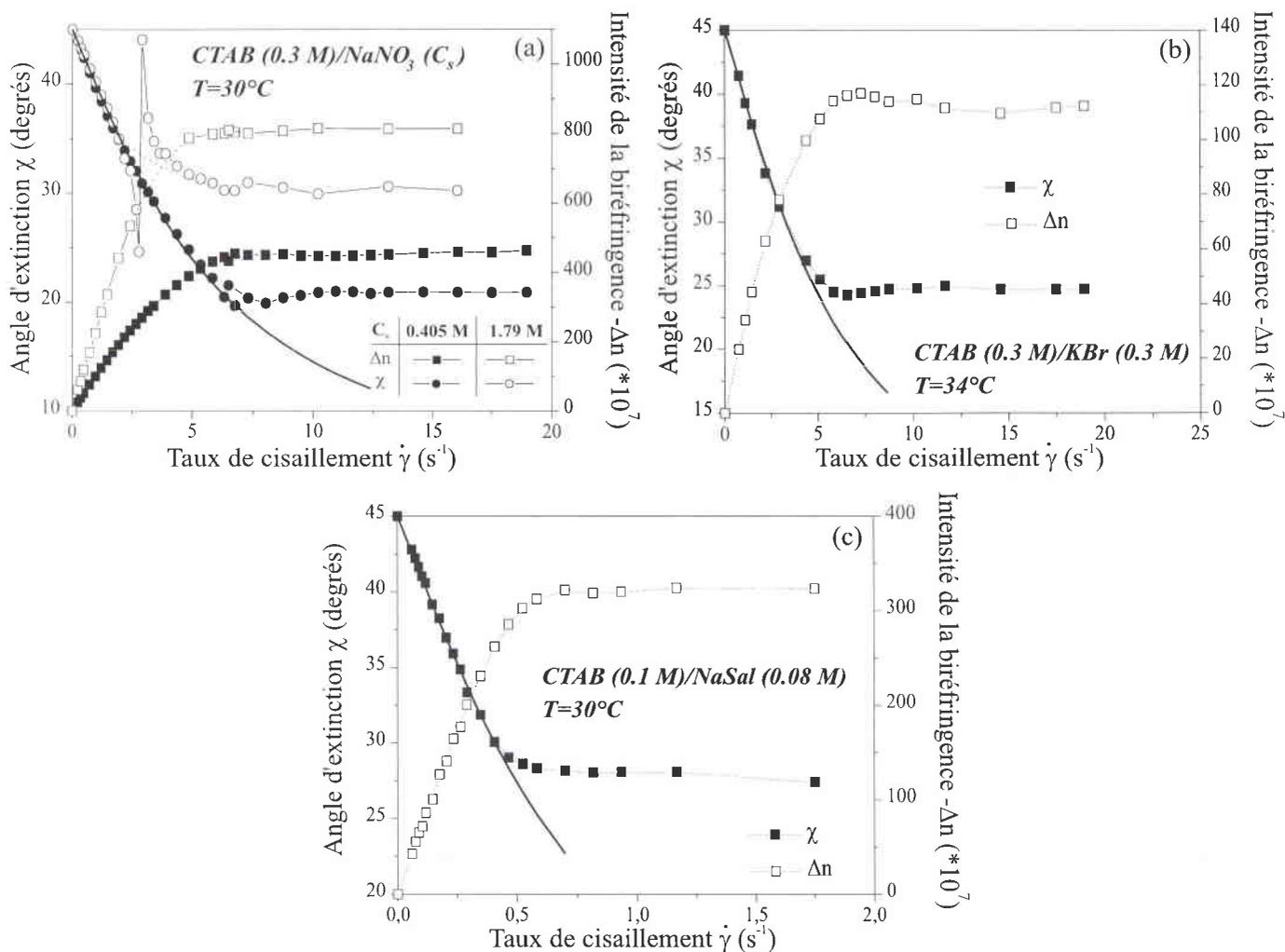


Figure 14.1: Angle d'extinction et intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour chacun des échantillons. La courbe en trait continu représente l'ajustement de l'angle d'extinction par l'équation de Thurn (Eq. 14.1).

Les figures 14.1.a, b et c montrent les variations de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour chacun de nos échantillons. L'évolution de ces deux grandeurs est globalement similaire à celle de la contrainte tangentielle. Les courbes comportent deux régimes bien distincts, caractéristiques de l'existence d'une structure en bandes induite par le cisaillement, comme l'ont déjà rapporté Decruppe et ses collaborateurs [1–3]. En accord avec la théorie des macromolécules flexibles (ou des bâtonnets rigides d'ailleurs), la valeur absolue de la biréfringence (Δn est négative pour ces solutions (cf. Chapitre I)) augmente d'abord linéairement avec $\dot{\gamma}$. Sur la même gamme de gradients de vitesse, l'orientation moyenne des agrégats micellaires décroît à partir de 45° , indiquant un alignement des particules de plus en plus prononcé par rapport à la direction d'écoulement.

Puis au-delà d'un gradient critique, χ et Δn deviennent pratiquement indépendants du taux de cisaillement. Tout comme dans la courbe d'écoulement, la transition entre ces deux régimes s'effectue de manière progressive.

Jusque-là et d'une manière générale, les visualisations optiques du gap de la cellule de Couette montrent que dans cette région plateau, le liquide se sépare en deux couches concentriques, cisillées à des gradients de vitesse différents et soumises à la même contrainte macroscopique σ_p . Cette structuration en bandes de cisaillement a été déduite de l'alignement moléculaire dans chacune des bandes : la bande localisée près la paroi mobile, appelée "bande-h", est brillante et fortement biréfringente, indiquant que la phase induite est formée d'entités très ordonnées. Elle est donc plus fluide que la couche adjacente au cylindre extérieur fixe ("bande-l") qui elle, supporte un taux de cisaillement plus faible. Lorsque $\dot{\gamma}$ augmente, la proportion de phase induite croît au détriment de la phase visqueuse, les particules se trouvant dans des états d'orientation bien définis au sein de chacune des bandes. Ce scénario est schématisé sur la figure 14.2.

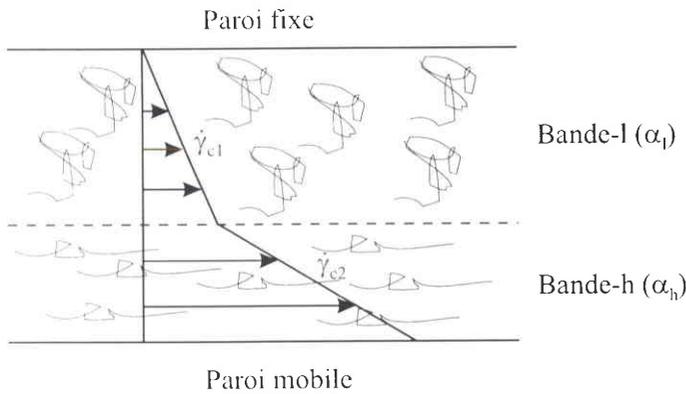


Figure 14.2: Représentation schématique d'un écoulement hétérogène en bandes de cisaillement. L'hétérogénéité du champ d'écoulement est déduite de l'alignement moléculaire dans chacune des bandes. Seules les proportions relatives α_h et α_l de chacune des phases varient avec le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$.

Nous avons listé dans le tableau ci-dessous, les valeurs critiques des gradients qui caractérisent l'amorce du régime plateau, provenant des expériences de biréfringence d'écoulement. Ces données sont en accord avec les valeurs relevées en rhéologie qui figurent ici dans la dernière ligne.

	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (0.405)</i>	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (1.79)</i>	<i>CTAB (0.3)/ KBr (0.3)</i>	<i>CTAB (0.1)/ NaSal (0.08)</i>
$\dot{\gamma}_{cl}^{opt} (s^{-1})$	7 ± 0.5	5 ± 0.5	7 ± 0.5	0.5 ± 0.1
$\dot{\gamma}_{cl}^{rheo} (s^{-1})$	7.5 ± 0.5	5 ± 0.2	7 ± 0.5	$\simeq 0.4$

On peut également comparer les mesures mécaniques et optiques par l'intermédiaire de la relation établie par Hess [4] à partir d'une équation de transport de Fokker-Planck, puis révisée par Thurn et Löbl [5, 6] :

$$\chi(\dot{\gamma}) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan(\dot{\gamma}\tau_R) \quad (14.1)$$

Les variations de l'angle d'extinction en fonction du taux de cisaillement permettent d'accéder au temps de relaxation terminal. La courbe $\chi(\dot{\gamma})$ peut aisément être ajustée à l'aide de l'expression (14.1), au moins à bas $\dot{\gamma}$. Les valeurs de τ_R issues de la procédure d'ajustement sont récapitulées, pour les quatre échantillons, dans le tableau ci-dessous. Elles corroborent les résultats obtenus en rhéologie dynamique.

	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (0.405)</i>	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (1.79)</i>	<i>CTAB (0.3)/ KBr (0.3)</i>	<i>CTAB (0.1)/ NaSal (0.08)</i>
$\tau_R^{opt} (s)$	0.18 ± 0.02	0.18±0.02	0.17 ± 0.02	1.49 ± 0.1
$\tau_R^{rheo} (s)$	0.17 ± 0.02	0.17±0.02	0.17 ± 0.02	1.5 ± 0.05

L'examen de la figure 14.1.a concernant le système CTAB/NaNO₃ suscite par ailleurs quelques remarques:

- La courbe d'angle d'extinction $\chi(\dot{\gamma})$ pour $C_s=1.79$ M (ronds vides) présente en effet un écart au comportement généralement rencontré. On observe une discontinuité dans les données au voisinage de $\dot{\gamma}=3$ s⁻¹. Pour cette valeur de taux de cisaillement, la différence de phase δ devient égale à 2π . Juste avant cette "frange", χ chute fortement et s'éloigne de la courbe classique représentée ici en pointillés, tandis qu'au-delà de la frange, χ est clairement surévalué. La détermination de l'orientation moyenne des particules est donc perturbée lorsque la différence de chemin optique est virtuellement égale à zéro. Ce type d'évolution a été mis en évidence il y a une vingtaine d'années par Gortemaker et ses collaborateurs sur des fondus de polymères linéaires [7].
- Si on compare la réponse optique des deux solutions, on constate que pour des gradients modérés ($\dot{\gamma} \leq 2$ s⁻¹), les courbes d'angle d'extinction sont parfaitement superposées. Cela indique que les agrégats possèdent la même orientation moyenne par rapport à la ligne de courant et par conséquent le même temps de relaxation (cf. tableau précédent) puisque l'équation 14.1 ne dépend que de τ_R .
Lorsqu'on entre dans le domaine non linéaire, les courbes se séparent, l'orientation des particules pour $C_s=0.405$ M devenant alors plus importante.
Par contre, sur toute la gamme de $\dot{\gamma}$ explorée, la biréfringence de l'échantillon de plus forte salinité est largement supérieure (quasiment le double).
Ainsi, dans le régime newtonien, c'est-à-dire dans le domaine des faibles déformations où la structure interne du fluide n'est pas modifiée, l'orientation moyenne est la même pour chacun des systèmes alors que les intensités de la biréfringence sont différentes. Ce comportement singulier sera discuté dans le paragraphe qui suit.

14.2 Loi tensio-optique

L'un des côtés les plus attractifs des expériences de biréfringence d'écoulement reste la comparaison avec les données rhéologiques au travers de la loi tensio-optique qui établit une relation simple entre le

tenseur des contraintes et le tenseur des indices de réfraction. Cette loi est basée sur l'hypothèse que ces deux tenseurs sont coaxiaux (cf. chapitre I). Le coefficient tensio-optique peut être facilement calculé en traçant le produit $\Delta n \sin 2\chi$ en fonction de la contrainte tangentielle (cf. Fig.14.3).

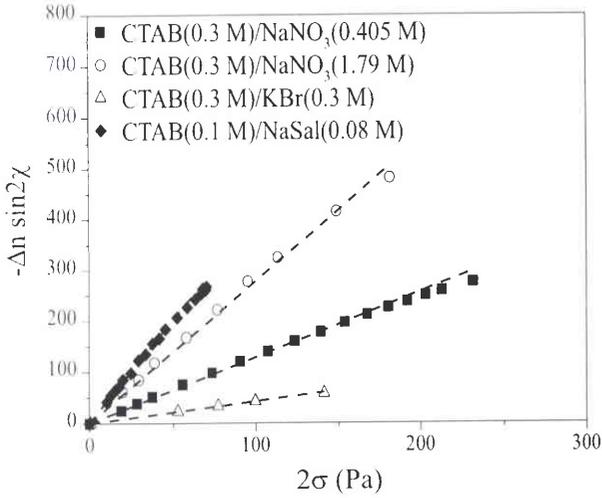


Figure 14.3: Loi tensio-optique pour chacun des quatre échantillons. La linéarité des données montrent la validité de la loi sur une gamme de contraintes donnée, la pente de la droite étant égale au coefficient C .

Pour toutes les solutions étudiées ici, le comportement est qualitativement identique puisque $\Delta n \sin 2\chi$ croît proportionnellement à la contrainte tangentielle. La linéarité des données atteste la validité de la loi sur une large gamme de contraintes, la pente de la droite fournissant le coefficient C . Les valeurs obtenues pour chacun des échantillons apparaissent dans le tableau ci-dessous et sont tout à fait comparables à celles rencontrées dans la littérature sur des mélanges CTAB/NaSal [8–11], CPCl/NaSal [13] et CTAB/KBr/H₂O [11,12].

	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (0.405)</i>	<i>CTAB (0.3)/ NaNO₃ (1.79)</i>	<i>CTAB (0.3)/ KBr (0.3)</i>	<i>CTAB (0.1)/ NaSal (0.08)</i>
C	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$0,43 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-7}$

On remarque également qu'une modification de la concentration en sel (système CTAB/NaNO₃) se traduit par une variation importante du coefficient C contrairement à ce qui est généralement observé pour les systèmes de polymères. Ce type de comportement a été traité en détails dans la thèse de C. Humbert [11], et nous allons y revenir un peu plus loin.

Si on se réfère à l'interprétation théorique de la loi tensio-optique dans les liquides polymériques, celle-ci est vérifiée lorsque le comportement des chaînes est gaussien. Toute déviation à la loi signifie que les particules n'obéissent plus à une statistique de marche au hasard.

Sur les figures 14.4.a, b, c, d, nous avons reporté en échelle semi-logarithmique, la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement, déterminée à partir des mesures rhéologiques à gradient imposé d'une part et des mesures optiques d'autre part. La superposition des courbes est parfaite à bas $\dot{\gamma}$ (domaine linéaire). On constate que, à part pour le système CTAB(0.3 M)/KBr(0.3 M), les courbes sont également concordantes dans une partie du domaine non linéaire, repéré ici par la ligne pointillée, ce qui indique que les micelles sont suffisamment peu étirées et les segments de Kuhn encore assez libres en rotation pour permettre aux chaînes d'adopter des configurations internes obéissant à une statistique de Gauss.

Au-delà d'un certain taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{to}$, la loi tensio-optique ne s'applique plus : Pour les systèmes CTAB(0.3 M)/NaNO₃(1.79 M) ($\dot{\gamma}_{to} \simeq 4.4 \text{ s}^{-1}$) et CTAB/NaSal ($\dot{\gamma}_{to} \simeq 0.4 \text{ s}^{-1}$), cette mise en défaut se produit au voisinage du gradient critique $\dot{\gamma}_{e1}$ et peut s'expliquer par l'apparition de la phase induite contenant des entités fortement orientées [8,9].

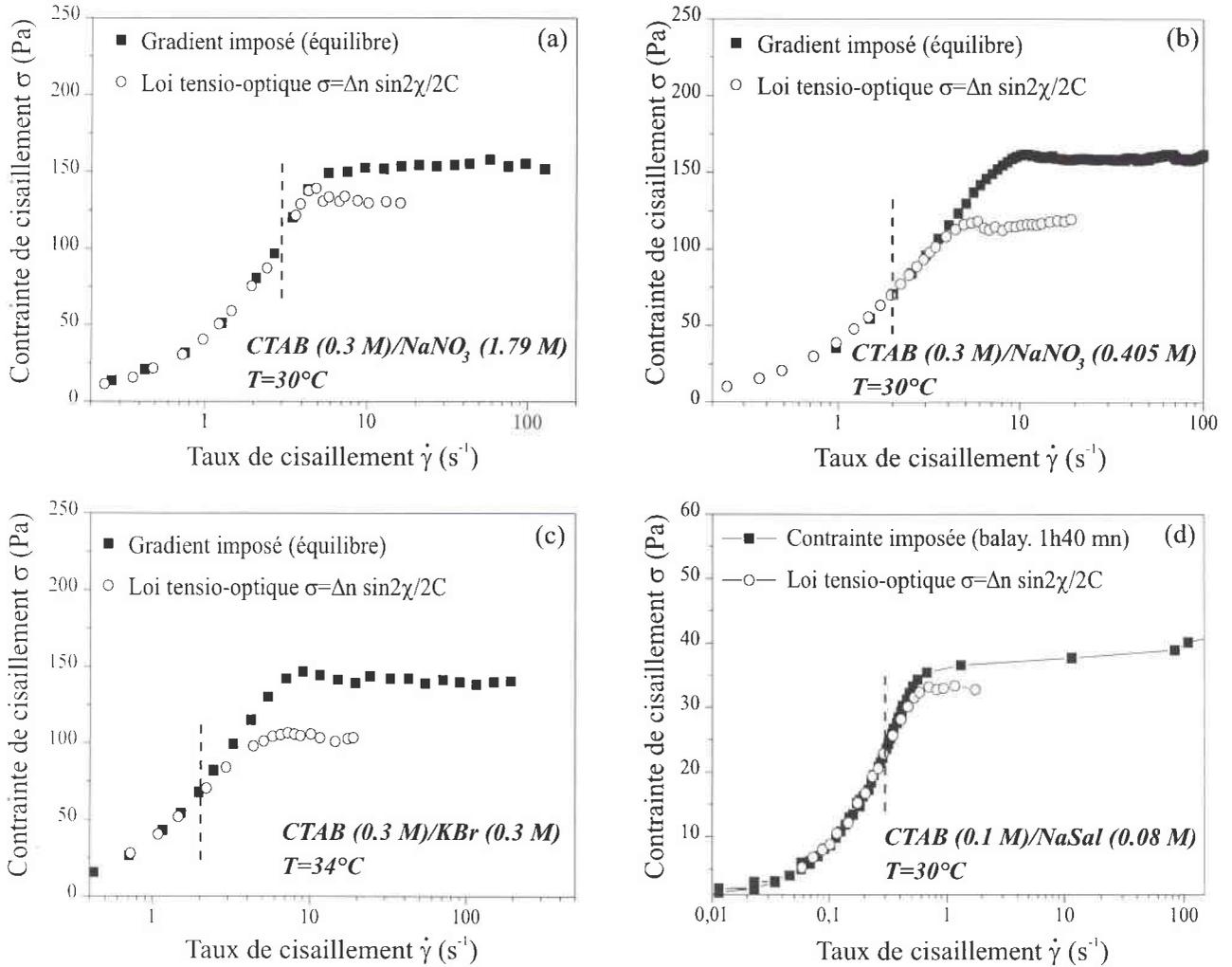


Figure 14.4: Validité de la loi tensio-optique : comparaison entre la contrainte tangentielle mesurée en rhéologie (carrés pleins) et celle évaluée à partir des mesures de biréfringence d'écoulement (ronds vides). La ligne pointillée indique la séparation entre les domaines linéaire et non linéaire.

Pour les deux autres solutions, la loi n'est pas vérifiée pour des gradients bien inférieurs à $\dot{\gamma}_{e1}$ ($\dot{\gamma}_{to} \simeq 4 \text{ s}^{-1}$ pour CTAB(0.3 M)/NaNO₃(0.405 M) et $\dot{\gamma}_{to} \simeq 2 \text{ s}^{-1}$ pour CTAB/KBr) : l'application de tels cisaillements impose des restrictions importantes aux mouvements internes des agrégats ; ces derniers continuent à s'orienter mais ne suivent plus une statistique du type marche au hasard.

Puisque pour chacun de nos échantillons la loi tensio-optique est valide au moins pour des taux de cisaillement modérés, on en déduit que la contribution de la biréfringence intrinsèque à l'anisotropie globale prédomine sur les effets de forme, ces derniers ne pouvant donc pas expliquer la différence importante d'intensité de la biréfringence entre les deux solutions de CTAB/NaNO₃.

Nous allons maintenant revenir plus particulièrement à ces deux solutions et poursuivre la comparaison comme nous l'avons fait en rhéologie. Le but ici n'est pas de discuter de la structure globale de chacun des échantillons (réseau enchevêtré ou connecté) mais d'extraire des mesures de biréfringence, les éléments pouvant donner une image de l'organisation locale des particules et apporter ainsi un éclairage aux comportements rencontrés en écoulements stationnaire et transitoire.

Le coefficient tensio-optique pour un réseau de chaînes flexibles linéaires librement jointes est donné par l'expression ci-dessous (cf. Chapitre I) :

$$C = \frac{2\pi}{45k_B T} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \Delta\alpha \quad (14.2)$$

Les indices moyens n des deux solutions étant très voisins, les variations de C sont essentiellement dues à la différence de polarisabilité $\Delta\alpha$ des segments de Kuhn. Or $\Delta\alpha$ est directement liée à la longueur de persistance l_p [8, 14] par :

$$C = \frac{2\Delta\alpha^0}{\lambda} l_p \quad (14.3)$$

où $\Delta\alpha^0 = \alpha_1^0 - \alpha_2^0$ et λ sont respectivement la différence de polarisabilité et l'épaisseur de l'unité structurale d'une micelle vermiculaire définies sur la figure 4.5 du chapitre II.

En se basant sur les travaux menés par C. Humbert et J.P. Decruppe [10–12], on peut considérer que $\Delta\alpha^0$ et λ sont identiques pour les deux systèmes, la quantité de sel n'ayant *a priori* aucune influence sur la différence de polarisabilité d'une unité structurale, et donc attribuer la variation du coefficient tensio-optique à une différence de la longueur de persistance des micelles composant les deux échantillons.

Or $C_{(C_s=1.79M)} > C_{(C_s=0.405M)}$, donc les agrégats contenus dans l'échantillon de plus forte salinité sont rigides sur une plus grande distance que les agrégats de l'échantillon à $C_s=0.405$ M, autrement dit, $l_{p (C_s=1.79M)} > l_{p (C_s=0.405M)}$.

De plus, en régime semi-dilué, les longues micelles vermiculaires ont un comportement gaussien à des échelles supérieures à la longueur de corrélation ξ . Par contre, à des échelles inférieures à ξ , il faut tenir compte des effets de volume exclu ; dans ce dernier cas, la longueur de contour entre deux enchevêtrements suit une loi d'échelle du type :

$$l_e \sim \xi^{\frac{5}{3}} l_p^{-\frac{2}{3}} \quad (14.4)$$

Or la longueur de corrélation est identique pour les deux échantillons puisqu'ils possèdent le même module plateau G_0 . En supposant que les préfacteurs sont également identiques, on aboutit à :

$$l_{e (C_s=1.79M)} < l_{e (C_s=0.405M)} \quad (14.5)$$

On peut résumer très schématiquement la situation entre deux points d'enchevêtrement à l'aide de la figure ci-après (Fig. 14.5).

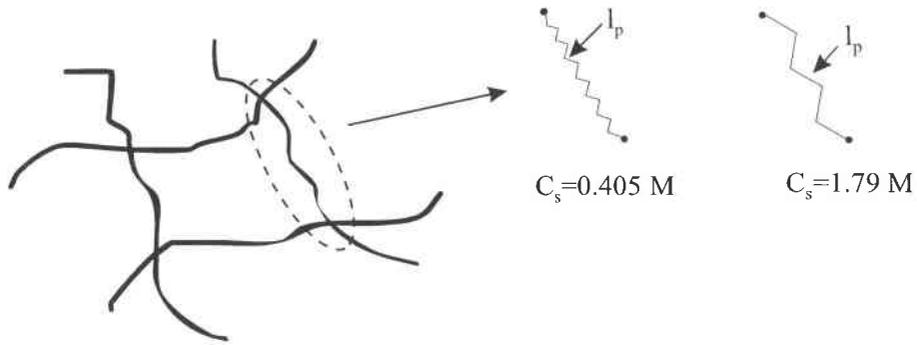


Figure 14.5: Représentation schématique d'une portion de micelle entre deux points de contact pour les solutions de CTAB/NaNO₃ qui diffèrent par leur concentration en sel.

Cette image de la structure "locale" des agrégats est très simpliste et reste très hypothétique. Néanmoins, elle suffit en première approximation pour justifier l'égalité des angles d'extinction à bas $\dot{\gamma}$ alors que les biréfringences sont différentes.

En effet, si on considère que pour des gradients modérés on oriente globalement les portions de chaînes comprises entre deux points d'enchevêtrements, il semble logique que l'orientation moyenne des particules soit la même dans chaque cas puisque $\xi_{(C_s=1.79M)} = \xi_{(C_s=0.405M)}$. Par contre, l'intensité de la biréfringence est liée à la structure même des segments de Kuhn. Ainsi, une flexibilité différente des micelles entraîne un écart des intensités de la biréfringence.

Par ailleurs, la description schématique de la figure 14.5 pourrait expliquer en partie le changement d'amplitude des dépassements de contrainte entre les deux systèmes. Sous l'effet d'un saut de gradient de vitesse donné, on peut penser que l'extension des chaînes sera plus importante pour l'échantillon de plus forte teneur en sel.

14.3 Cas particulier du système CTAB/KBr

14.3.1 Mesures quantitatives

Les mesures d'angle d'extinction et d'intensité de la biréfringence sur des systèmes présentant une structure en bandes induite par l'écoulement ont jusque-là été réalisées uniquement dans la bande-l [1-3]. C'était d'ailleurs le cas pour les figures du paragraphe 14.1.

En effet, la caractérisation de l'anisotropie de la phase induite est en général assez délicate : la bande-h apparaît souvent chaotique [15] ce qui induit de fortes distorsions de la croix isocline et empêche ainsi tout pointé des lignes neutres. Une autre restriction rencontrée dans les solutions semi-diluées concerne la proportion de phase induite en fonction du taux de cisaillement : contrairement aux solutions concentrées, il est difficile de contrôler (et plus précisément d'augmenter) la largeur de la bande-h.

Le système CTAB/KBr/D₂O offre un excellent compromis puisque, pour la première fois, nous avons réussi à accéder à $\chi(\dot{\gamma})$ et $\Delta n(\dot{\gamma})$ dans chacune des phases, mais également à pousser les mesures à des taux de cisaillement suffisamment élevés pour accroître notablement la proportion de phase induite.

Les pointés au laser ont été effectués en trois positions différentes de l'espace annulaire comme schématisé sur la figure 14.6. En position 1, le spot laser est placé contre la paroi fixe, la position 2 correspond au centre de l'entrefer et en position 3, le spot est situé contre la paroi mobile. On rappelle que le gap est de 1.5 mm, la trace du faisceau laser occupant environ un tiers de l'espace annulaire.

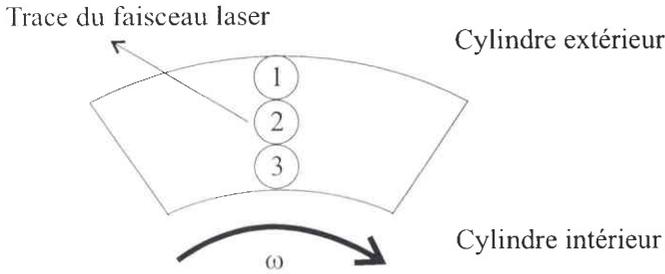


Figure 14.6: Représentation schématique de l'entrefer. La trace du faisceau laser occupe environ un tiers du gap. Les positions 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des pointés au voisinage de la paroi fixe, au centre du gap, et au voisinage du cylindre intérieur mobile.

Les figures 14.7.a et b montrent, en échelle semi-logarithmique, les variations de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour les trois positions.

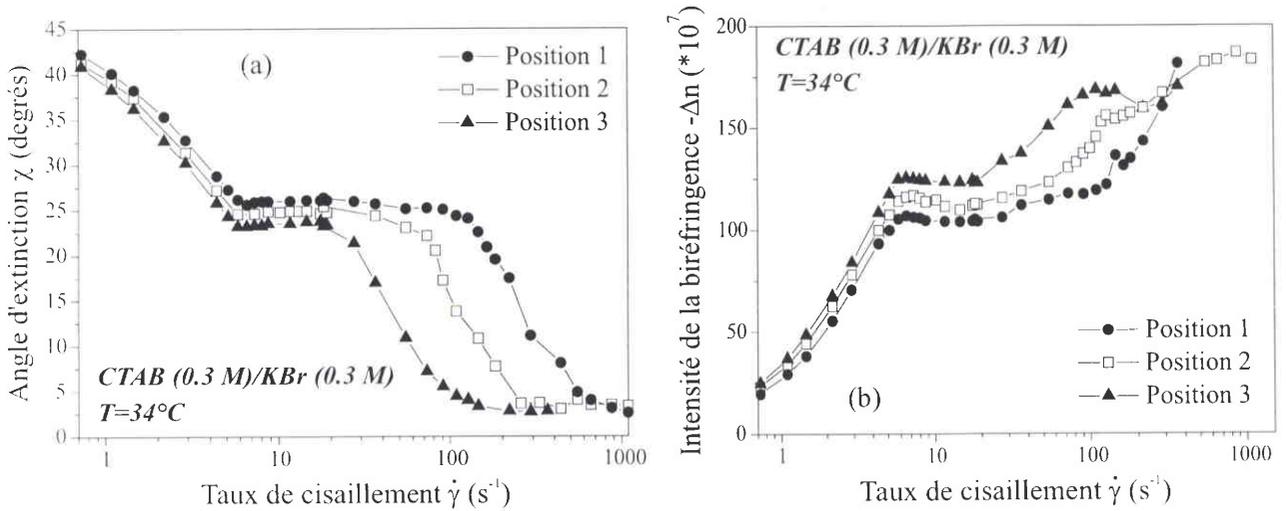


Figure 14.7: Angle d'extinction et intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement, mesurés en trois positions différentes de l'entrefer.

Nous allons essentiellement centrer notre discussion autour de l'orientation moyenne des particules, l'interprétation des courbes $\Delta n(\dot{\gamma})$ étant analogue.

Considérons dans un premier temps la courbe associée à la position 1 (ronds pleins). A "bas" taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{cl}$), l'angle d'extinction décroît depuis 45° (valeur caractéristique du milieu au repos) : les particules s'orientent sous l'effet des forces hydrodynamiques.

Puis au-delà du gradient critique ($\dot{\gamma}_{cl} \simeq 7 s^{-1}$), la transition se produit et χ sature à une valeur voisine de 25° . La transition se manifeste par l'apparition d'une bande localisée au voisinage du cylindre mobile. D'après le théorème des moments (Eq. 3.1), pour des taux de cisaillement légèrement supérieurs à $\dot{\gamma}_{cl}$, la bande induite reste confinée près du cylindre mobile et n'occupe qu'une toute petite partie de l'entrefer (la largeur du plateau de contrainte est estimée à $700 s^{-1}$). Dans ce cas, puisque le spot laser est situé près de la paroi fixe, l'angle d'extinction mesuré (25°) correspond à l'orientation moyenne des particules contenues dans la bande-l.

Cet état d'orientation est conservé jusqu'à environ $150 s^{-1}$. Au-delà, l'angle d'extinction chute de manière très prononcée avant d'atteindre une nouvelle valeur de saturation de l'ordre de 3° . Ce changement de variation s'explique par le fait que lorsqu'on élève le taux de cisaillement, la proportion de phase induite augmente au détriment de la phase-l. A $150 s^{-1}$, on peut imaginer que la bande-h occupe

une grande partie du gap et vient "lécher" le spot laser situé contre la paroi fixe. La contribution à l'orientation provient alors des deux bandes à la fois, ce qui conduit, en moyenne, à une valeur d'angle plus faible, d'où la décroissance de χ avec $\dot{\gamma}$. Cela suppose bien entendu que l'état d'orientation de la phase induite est plus important que celui de la phase initiale (phase-l).

Enfin, lorsque le spot laser est totalement recouvert ($\dot{\gamma} \geq 700 \text{ s}^{-1}$), seule la phase induite est sondée, la phase initiale ayant disparu : l'angle d'extinction sature à nouveau, à une valeur cette fois très proche de zéro.

Cette interprétation est corroborée par les courbes relevées pour les autres positions.

En effet, lorsqu'on déplace le spot vers le cylindre intérieur mobile, celui-ci est entièrement "recouvert" par la phase induite pour des gradients bien plus faibles ($\simeq 700 \text{ s}^{-1}$ pour la position 3 et 300 s^{-1} pour la position 2). Cela se traduit par une réduction du "premier plateau" (où $\chi \simeq 25^\circ$), la décroissance vers l'état d'alignement maximal ($\chi \simeq 3^\circ$) ayant lieu plus tôt.

Il est à noter que les "premiers plateaux" observés juste après $\dot{\gamma}_{c1}$ sont légèrement décalés en fonction de la position du spot en raison de l'hétérogénéité du champ d'écoulement inhérente à la géométrie Couette (cf. chapitre II) (c'est d'ailleurs cette hétérogénéité qui est responsable de la non superposition des courbes à plus bas gradients ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$)).

De ces résultats, on déduit deux points essentiels :

- Il semble que, dès que l'on dépasse le taux de cisaillement critique, les propriétés d'anisotropie dans chacune des bandes sont fixées et restent inchangées : la bande-l est composée d'agrégats orientés en moyenne à 25° dont la biréfringence globale est voisine de -115.10^{-7} alors que la bande-h est plus biréfringente ($\Delta n \simeq -180.10^{-7}$) et l'orientation moyenne y est de l'ordre de 3° .
- La phase induite est formée d'agrégats presque totalement alignés suivant la direction de l'écoulement.

14.3.2 Visualisation directe du gap

Les conditions opératoires sont relativement simples : l'entrefer de la cellule de Couette est placé entre polariseur et analyseur croisés et éclairé en lumière blanche, le but étant ici de suivre l'évolution de la structure de bandes en fonction du taux de cisaillement dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ (Cf. Fig. 14.8). Sur la première photo, les lettres A et B repèrent respectivement le cylindre intérieur mobile et le cylindre extérieur fixe.

Pour chacun des clichés, la position du couple polariseur/analyseur est maintenue fixe. La direction de polarisation incidente fait un angle d'environ 30° avec la direction d'écoulement, de sorte qu'à l'état stationnaire, une des branches de la croix isocline associée à la bande-l, se trouve dans le champ d'observation. C'est ce qui explique que cette bande, adjacente à la paroi fixe, apparaisse sombre sur toutes les photos.

A 10 s^{-1} , c'est-à-dire juste au-dessus du gradient critique, on distingue une petite bande "brillante" localisée contre la paroi mobile. Lorsqu'on augmente le taux de cisaillement, la largeur de cette bande croît notablement. A 50 s^{-1} par exemple, elle semble occuper environ un tiers du gap. Cependant, à ce gradient, un examen plus minutieux de la structure induite révèle que cette dernière n'est pas homogène. Elle est en fait divisée en deux zones, l'une teintée de rose et confinée contre le cylindre mobile, et une autre de couleur jaune. Ces différentes zones existent déjà à plus faibles gradients mais le manque de qualité des clichés ne permet pas de les détecter.

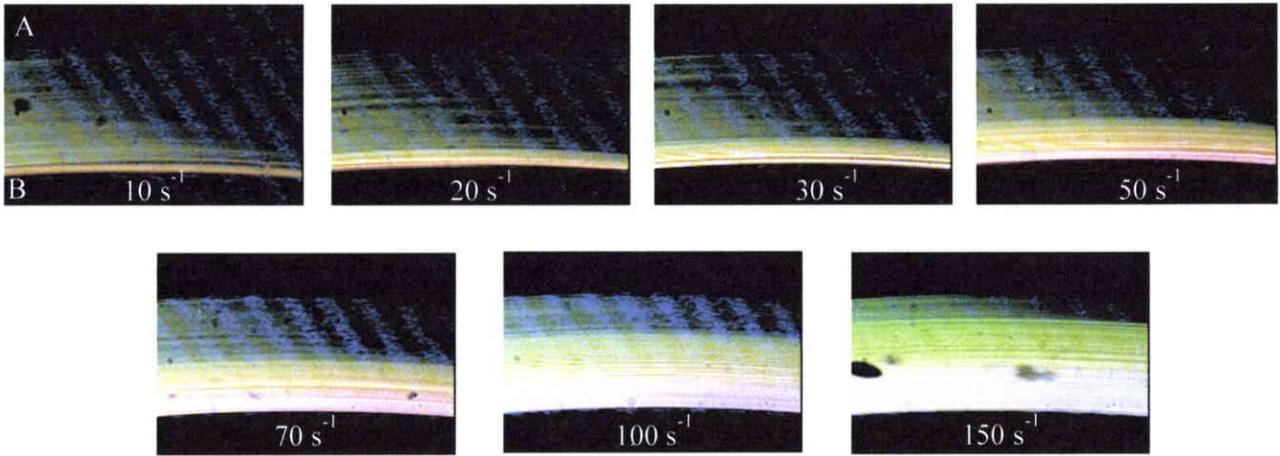


Figure 14.8: Clichés de la structure de bandes à différents taux de cisaillement. L'entrefer est placé entre polariseur et analyseur croisés et éclairé en lumière blanche. Les lettres A et B désignent respectivement les parois fixes et mobiles.

Les photos prises aux gradients plus élevés montrent que la proportion de chacune des zones composant la phase induite croît avec le taux de cisaillement, du moins sur la gamme de gradients explorée ici.

A ce stade, une question essentielle se pose :

Est-ce que l'observation de ces zones résulte simplement d'un artefact de mesure dû par exemple à l'hétérogénéité du champ d'écoulement, ou bien, est-ce que ces zones possèdent réellement des propriétés d'anisotropie différentes?

L'homogénéité apparente de chacune des zones est un argument en faveur de cette dernière hypothèse. Certes, les mesures quantitatives effectuées au laser ne permettent pas *a priori* de prévoir ce comportement, mais nous verrons qu'elles ne sont pas non plus contradictoires.

Pour répondre à cette question, nous avons déterminé la répartition spatiale de l'angle d'extinction $\chi(x)$ dans l'entrefer de la cellule de Couette. Les résultats sont présentés dans le paragraphe qui suit. Ils ne sont que préliminaires mais nous avons tenu à les faire figurer puisqu'ils apportent des informations importantes sur la structure de bandes à l'état stationnaire.

14.3.3 Exploitation des spectres d'intensité

La configuration de mesure est identique à celle du paragraphe précédent, à la différence que le faisceau incident de lumière blanche est filtré de façon à travailler en lumière monochromatique verte.

On donne ci-dessous un exemple de clichés pris pour un taux de cisaillement de 70 s^{-1} et pour les deux positions du couple polariseur/analyseur qui nous intéressent ici, à savoir 0 et 45° (Cf. Fig.14.9).

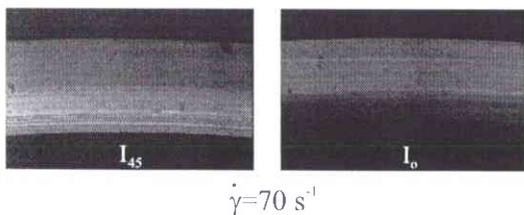


Figure 14.9: Clichés de l'entrefer en lumière monochromatique verte pour deux positions du couple polariseur/analyseur : 0 et 45° . Le gradient imposé est ici de 70 s^{-1} .

La digitalisation des clichés fournit les profils d'intensité correspondant à chaque position du couple P/A, le rapport des profils donnant alors accès à $\chi(x)$ (la procédure de traitement des données est détaillée à la page 42).

Nous ne ferons pas état de la répartition spatiale de l'intensité de la biréfringence, l'exploitation des données étant rendue ambiguë par des valeurs de déphasage supérieures à π (les pointés au laser montrent que le déphasage dans la phase induite est déjà voisin de π en lumière rouge).

La figure 14.10 représente la variation de l'angle d'extinction en fonction de la position dans l'entrefer de la cellule de Couette et ce, pour différents taux de cisaillement compris entre 10 et 150 s^{-1} . Les abscisses 0 et 1.5 repèrent respectivement les parois fixe et mobile. La résolution spatiale est de 4 μm par point.

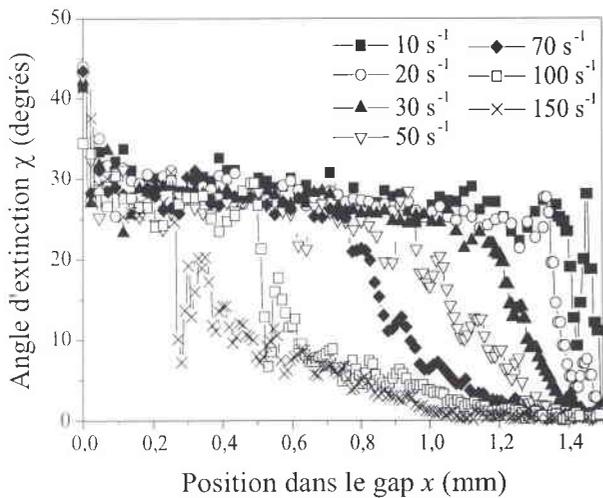


Figure 14.10: Répartition spatiale de l'orientation moyenne des particules dans l'entrefer de la cellule de Couette pour différents taux de cisaillement. Ces profils sont obtenus en effectuant le rapport $I_{45}(x)/I_0(x)$

On retrouve ici clairement les trois zones mises en évidence sur les clichés de la figure 14.8 pour tous les taux de cisaillement étudiés.

Prenons par exemple le profil d'orientation obtenu à 70 s^{-1} . On observe une bande côté fixe où l'orientation des particules est quasi-homogène et comprise entre 25 et 30°, s'étendant sur environ 0.75 mm, une bande côté mobile de largeur 0.15 mm où les particules sont presque totalement alignées dans la direction de l'écoulement, ces deux bandes étant séparées par une zone intermédiaire où l'orientation varie quasi-continûment avec la position.

Cette situation est représentée très schématiquement sur la figure 14.11. Quelques points restent à éclaircir, notamment les sauts brusques de l'angle d'extinction rencontrés à 10, 100 et 150 s^{-1} . Il faut rappeler que les clichés correspondant à I_0 et I_{45} ne sont pas pris simultanément. Il est donc possible que la largeur des bandes fluctue légèrement durant les quelques secondes qui s'écoulent entre les deux prises, ce qui pourrait conduire, lors du rapport entre les deux signaux, aux sauts brusques observés.

La comparaison de ces profils d'orientation avec les pointés effectués au laser montre que ces différentes mesures sont cohérentes entre elles, puisqu'aux incertitudes près, les valeurs d'angle d'extinction associées à chacune des bandes adjacentes aux parois concordent dans les deux cas.

Par exemple, à 150 s^{-1} , la bande-h occupe un tiers de l'entrefer, soit à peu près le diamètre de la trace du faisceau laser. Donc, si ce dernier est placé contre la paroi mobile, seule la bande-h est sondée et l'angle d'extinction mesuré doit être voisin de zéro, ce qui est bien le cas si on se réfère à la figure 14.7.a. On peut procéder de même pour la bande-l à 100 s^{-1} qui s'étend également sur 0.5 mm. Ainsi, lorsque le spot est situé en position 1 (contre la paroi fixe), seule la bande-l doit contribuer à l'orientation

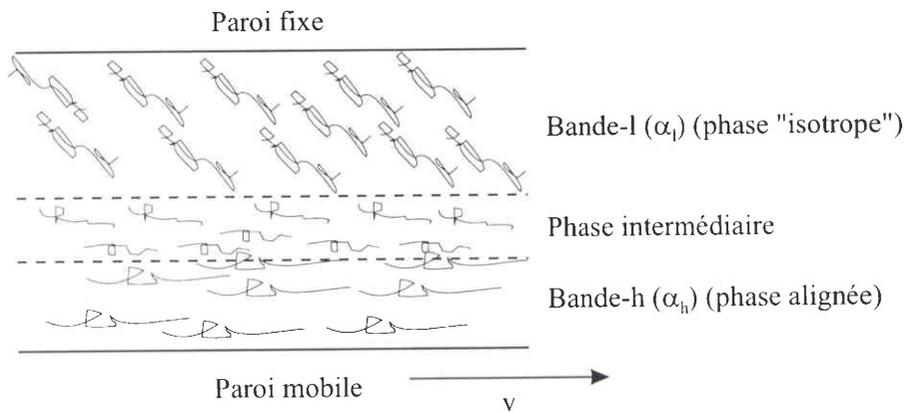


Figure 14.11: Représentation schématique de la répartition spatiale de l'orientation moyenne des particules dans l'entrefer de la cellule de Couette pour un taux de cisaillement donné.

moenne mesurée, ce qui est effectivement le cas sur la figure 14.7.a.

La répartition spatiale de l'orientation moyenne des agrégats dans l'entrefer de la cellule de Couette nous permet, comme cela a été fait à l'aide des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement [16], de calculer les proportions relatives de chacune des phases en présence dans la région plateau de la courbe d'écoulement en fonction du taux de cisaillement macroscopique imposé (cf. Fig.14.12).

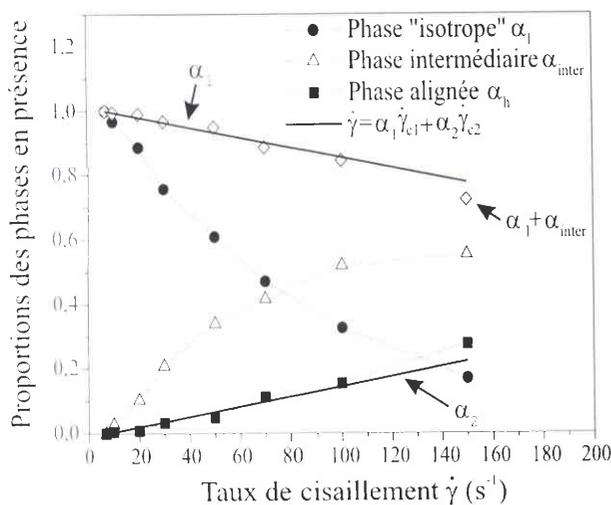


Figure 14.12: Evolution des proportions relatives de chacune des phases en fonction du taux de cisaillement. Les lignes continues représentent les proportions relatives calculées à partir du théorème des moments en supposant que seules deux bandes de cisaillement coexistent dans l'entrefer.

On note α_l et α_h , les proportions relatives des phases correspondant respectivement aux bandes-l et -h. α_{inter} désigne la proportion relative de la zone intermédiaire séparant les deux bandes homogènes (cf. Fig. 14.11).

Comme attendu, α_l décroît avec $\dot{\gamma}$ tandis que α_h augmente et ce, de façon monotone.

Quant à la phase intermédiaire, sa proportion croît plus rapidement que celle de la phase orientée à bas $\dot{\gamma}$ mais semble saturer pour les taux de cisaillement les plus élevés explorés ici.

Cependant, si on se base sur les expériences réalisées au laser (Fig. 14.7.a), la phase orientée (bande-h) occupe la totalité du gap pour $\dot{\gamma}$ de l'ordre de 700 s^{-1} , ce qui implique forcément une diminution de α_{inter} au-delà d'un certain taux de cisaillement.

Ainsi, la proportion de phase intermédiaire ne varie pas de façon monotone avec $\dot{\gamma}$.

Selon la théorie de CMM [17], l'état de coexistence peut être décrit comme pour les transitions de phases du premier ordre à l'équilibre, par le théorème des moments (Eq. 3.1). Bien que pour notre système, la situation ne s'y prête guère en raison de la présence d'une zone intermédiaire de largeur non négligeable, nous avons tout de même appliqué ce théorème comme si nous n'avions que deux phases homogènes en présence.

On peut alors écrire :

$$\alpha_2(\dot{\gamma}) = \frac{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_{c1}}{\dot{\gamma}_{c2} - \dot{\gamma}_{c1}} \quad (14.6)$$

avec ici $\dot{\gamma}_{c1}=7 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}=700 \text{ s}^{-1}$.

Etonnamment, le tracé de $\alpha_2(\dot{\gamma})$ coïncide avec la courbe $\alpha_h(\dot{\gamma})$ déduite des mesures optiques. Comme $\alpha_2 + \alpha_1=1$, alors $\alpha_1(\dot{\gamma}) = \alpha_{inter}(\dot{\gamma}) + \alpha_l(\dot{\gamma})$.

L'accord entre les courbes est peut-être fortuit mais dans le cas contraire, cela signifierait que la bande-h est cisailée à $\dot{\gamma}_{c2}$ alors que la bande-l et la zone intermédiaire supportent toutes deux le même taux de cisaillement, à savoir $\dot{\gamma}_{c1}$.

Un tel résultat paraît *a priori* surprenant.

Néanmoins, très récemment, Fischer et Callaghan [18] ont montré par RMN sur une solution concentrée de CTAB dans l'eau lourde présentant une transition I/N induite par l'écoulement que les bandes d'orientation ne correspondent pas forcément aux bandes de cisaillement : pour un gradient de vitesse donné, la phase nématique située contre le cylindre intérieur mobile et la phase isotrope (contre la paroi fixe) occupent chacune environ la moitié du gap (de largeur 1 mm) et sont séparées par une région d'orientation "mixte". Par contre, le profil des vitesses révèle l'existence d'une bande de fort $\dot{\gamma}$ confinée sur un seul pixel ($70 \mu m$) et légèrement éloignée de la paroi mobile (d'une centaine de microns) qui ne semble pas corrélée de manière évidente aux bandes d'orientation.

Ainsi, dans leur cas, la phase isotrope et la région "mixte" supporte approximativement le même taux de cisaillement.

Il est donc possible que des régions d'orientations dissemblables soient cisailées au même gradient de vitesse.

Les principaux résultats qui se dégagent de cette étude sont les suivants :

Les mesures locales d'angle d'extinction dans l'entrefer de la cellule de Couette montrent clairement que la structure de l'écoulement à l'état stationnaire correspond à la coexistence de deux bandes d'orientation homogène localisées contre les parois et séparées par une zone d'orientation variable en fonction de la position. Cette structuration est différente de l'image que l'on a habituellement, c'est-à-dire deux bandes homogènes séparées par une interface de largeur finie, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de μm [19-21] ; cela implique que la description à l'aide de la relation constitutive non monotone de la figure 10.5 est insuffisante pour rendre compte de la structure de l'écoulement à l'état stationnaire.

Quel que soit le taux de cisaillement macroscopique imposé, bien sûr supérieur à $\dot{\gamma}_{c1}$, l'angle d'extinction dans chaque bande est fixé et reste inchangé comme nous l'avions supposé à partir des mesures effectuées au laser : les particules dans la bande-l sont orientées en moyenne à 25° de la ligne de courant tandis que dans la bande-h, elles sont presque totalement alignées suivant la direction de l'écoulement. Cette différence d'orientation marquée se manifeste d'ailleurs à la cessation de

l'écoulement stationnaire. Lorsque la rotation du cylindre intérieur est brusquement stoppée, la bande-l relaxe très rapidement : entre P et A croisés, elle devient sombre quasi-instantanément. Par contre, la bande-h reste encore très brillante et sa relaxation nécessite quelques secondes.

15 Comportement rhéo-optique transitoire

Comme nous l'avons souligné au chapitre II, une partie de ce travail a été consacrée à la mise au point du dispositif optique. La validation des mesures en écoulement transitoire a donc constitué une étape importante. Avant de nous intéresser au régime non linéaire, il nous a fallu vérifier que notre montage permettait de rendre compte quantitativement de l'évolution temporelle des propriétés optiques. Nous avons pour cela utilisé le fait que la loi tensio-optique s'applique dans le domaine des faibles déformations.

Ainsi, on présentera d'abord la réponse temporelle dans le régime linéaire ($\dot{\gamma}\tau_R \ll 1$) avant d'aborder l'étude de la cinétique de formation de l'écoulement hétérogène ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{cl}$).

Les conditions opératoires sont identiques à celles du chapitre précédent : l'échantillon est initialement au repos. A $t=0$, on lui applique un créneau de gradient de vitesse et on enregistre l'évolution des propriétés optiques au cours du temps.

15.1 Régime des faibles déformations

Nous n'exposons ici, comme nous l'avons fait en rhéologie, que les résultats relatifs au système CTAB / NaNO_3 . Les figures 15.1.a et b montrent les variations au cours du temps, de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence au démarrage et à l'arrêt du cisaillement pour deux gradients de vitesse choisis dans le régime des faibles déformations.

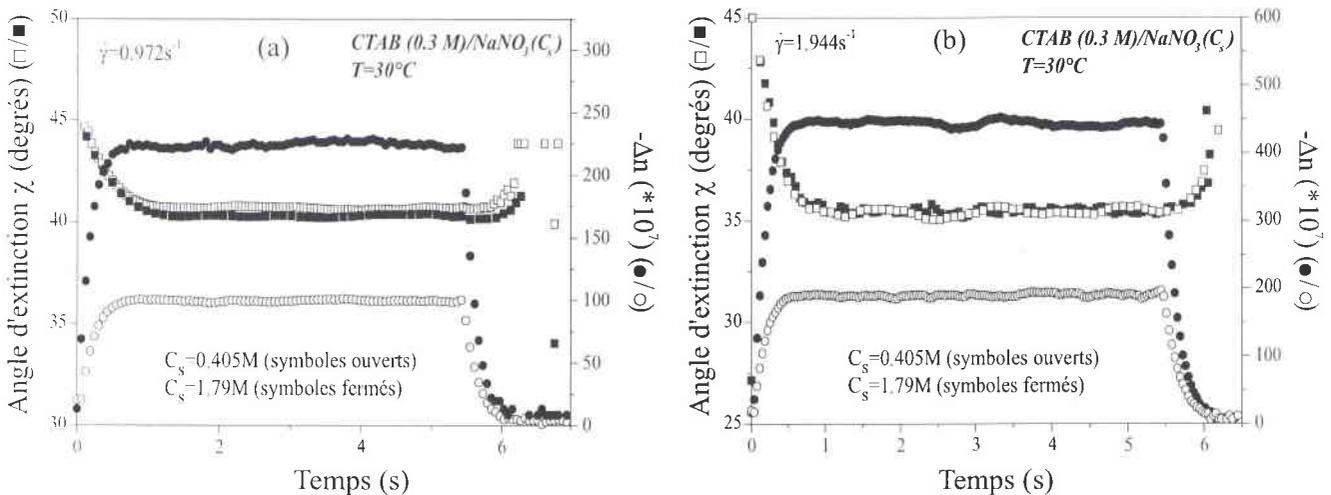


Figure 15.1: Evolution de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du temps au démarrage et à l'arrêt du cisaillement.

La phase de démarrage se caractérise par une décroissance monotone de l'angle d'extinction depuis 45° jusqu'à sa valeur stationnaire tandis que l'intensité de la biréfringence augmente avant d'atteindre le régime permanent. Le milieu passe rapidement d'un état d'orientation aléatoire ($\chi = 45^\circ, \Delta n = 0$) à un état relativement organisé où les micelles sont orientées en moyenne dans une direction donnée par rapport à la ligne de courant, ici de l'ordre de 40° pour $\dot{\gamma} = 0.972 \text{ s}^{-1}$ et 35° pour $\dot{\gamma} = 1.944 \text{ s}^{-1}$.

Lorsqu'on stoppe l'écoulement, les systèmes relaxent vers leur état non perturbé. Les évolutions des propriétés optiques à l'arrêt sont clairement distinctes. En effet, l'intensité de la biréfringence décroît très rapidement vers zéro alors que l'orientation moyenne des particules persiste, l'angle restant stationnaire pendant environ 0.5 s avant de remonter vers 45° . Cet effet est facilement visible à l'oeil : l'observation du gap éclairé en lumière blanche montre qu'à la cessation de l'écoulement, les branches de la croix isocline conservent leur position d'équilibre pendant un court laps de temps avant de se déplacer dans le sens correspondant à une orientation moindre. Cette persistance de l'angle d'extinction indique que les micelles en solution sont suffisamment longues pour "résister" quelques instants à l'effet du mouvement brownien.

Si on compare maintenant les comportements transitoires des deux solutions, on constate, comme on pouvait s'y attendre, que les variations au cours du temps de l'angle d'extinction sont identiques.

Puisque la loi tensio-optique est valide en écoulement stationnaire, on peut supposer qu'elle s'applique également en écoulement dépendant du temps, au moins pour les faibles gradients imposés. La figure 15.2 confronte la contrainte de cisaillement calculée par l'intermédiaire de la loi tensio-optique (en utilisant les valeurs de C obtenues en régime permanent) avec celle mesurée en rhéologie. Nous ne présentons ici que les données relatives à la solution de concentration en sel $C_s = 0.405 \text{ M}$ puisque l'évolution de la contrainte tangentielle pour l'échantillon à $C_s = 1.79 \text{ M}$ est quantitativement identique (cf. paragraphe 10.2). L'accord entre les courbes issues des deux méthodes est plutôt satisfaisant.

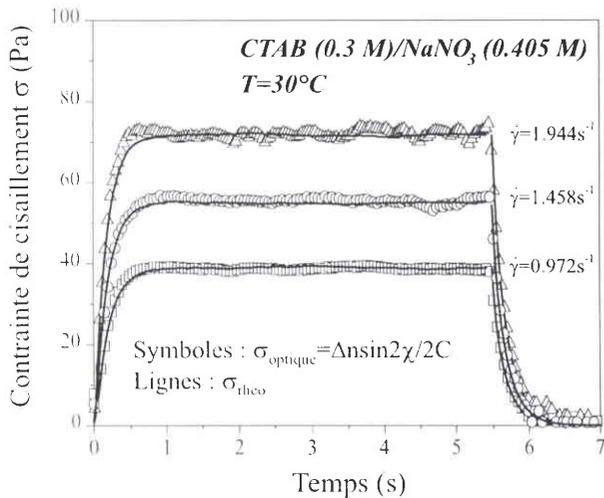


Figure 15.2: Comparaison des variations temporelles de la contrainte tangentielle mesurée directement en rhéologie (trait plein) et évaluée par les expériences de biréfringence d'écoulement (symboles) pour le système CTAB (0.3 M) / NaNO_3 (0.405 M).

Le tableau ci-après liste les temps de relaxation estimés à partir des deux techniques expérimentales pour plusieurs taux de cisaillement imposés. Aux incertitudes de mesure près, les valeurs obtenues sont très proches.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	0.972	1.458	1.944
τ_R^{opt} (s)	0.19	0.19	0.20
τ_R^{rheo} (s)	0.17	0.18	0.18

Ces données montrent la fiabilité de notre dispositif de mesure dans la détermination de la dépendance temporelle des propriétés optiques et confirment *a posteriori* la validité de la loi tensio-optique en régime transitoire au moins pour des gradients de vitesse modérés.

Dans ce cas, on peut facilement accéder à la première différence des contraintes normales à l'aide de l'équation suivante :

$$N_1(t) = \frac{\Delta n \cos 2\chi}{C} \quad (15.1)$$

Les résultats sont donnés sur la figure 15.3 où nous avons ajouté, à titre de comparaison, l'évolution au cours du temps de la première différence des contraintes normales calculée à partir du modèle de Giesekus.

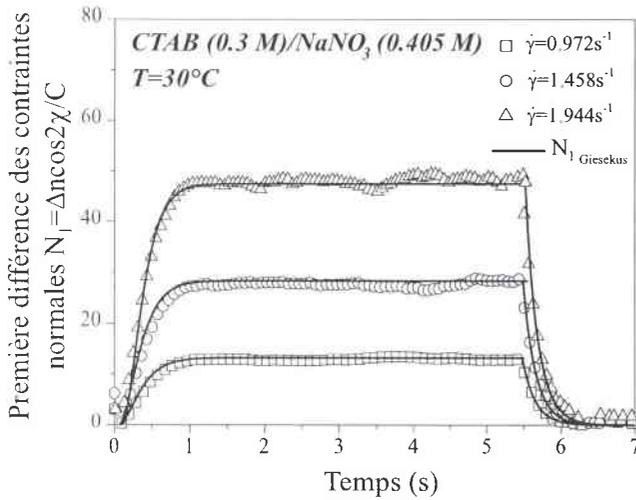


Figure 15.3: Comparaison des variations temporelles de la première différence des contraintes normales $N_1(t)$ évaluée à l'aide des mesures de biréfringence par l'intermédiaire de la loi tensio-optique (symboles) et calculée à partir du modèle de Giesekus pour le système CTAB(0.3M)/NaNO₃(0.405 M).

Immédiatement après le démarrage de l'écoulement, N_1 est égale à zéro. La croissance ne débute qu'après environ 0.1 s et elle est bien plus lente que celle de la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ (Fig. 15.2), autrement dit, N_1 atteint sa valeur stationnaire plus tardivement que σ .

Rehage et Hoffmann [13] ont clairement montré que dans les systèmes micellaires, les contraintes normales sont associées à l'alignement des particules. Ainsi, sous écoulement, les forces hydrodynamiques induisent un processus d'orientation dynamique qui lui-même conduit à la formation des forces normales. A l'arrêt du cisaillement, N_1 relaxe vers zéro de la même manière que σ .

Pour tous les gradients étudiés ici, le modèle de Giesekus rend très bien compte de la croissance et de la décroissance de la première différence des contraintes normales au démarrage et à l'arrêt du cisaillement.

Ainsi, lorsque la loi tensio-optique est applicable, la biréfringence d'écoulement fournit une allure convenable de $\sigma(t)$ et $N_1(t)$.

Nous nous sommes ici volontairement restreint à des taux de cisaillement modérés, le but essentiel étant de montrer la précision du dispositif élaboré au laboratoire. Cependant, compte-tenu des difficultés rencontrées pour évaluer la première différence des contraintes normales en rhéométrie classique, la méthode optique ouvre des perspectives intéressantes pour la détermination des grandeurs mécaniques au moins tant que la loi tensio-optique est applicable.

Dans la section suivante, on étudie le comportement rhéo-optique transitoire de nos solutions dans le domaine de gradients correspondant à la région plateau de la courbe d'écoulement, les résultats étant comparés à ceux du chapitre précédent.

15.2 Etude du régime non linéaire

Nous allons procéder comme dans le chapitre précédent, et traiter chacun des systèmes séparément. Nous avons montré dans la partie consacrée à la rhéologie, que le comportement de σ en fonction du temps pour des taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ est générique avec la présence d'un overshoot, d'une relaxation sigmoïdale et éventuellement d'oscillations amorties (si on peut accéder à des gradients suffisamment élevés). Cependant, nous avons également mis en évidence que ces effets sont plus ou moins marqués suivant la concentration et la nature du sel employé. C'est pourquoi nous allons plus particulièrement insister sur la solution de CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M) dont la réponse transitoire présente l'analogie la plus marquée avec les données existant dans la littérature [22–24].

15.2.1 Cas du système CTAB(0.3 M)/NaNO₃(1.79 M)

a) Mesures quantitatives de χ et Δn

i) Présentation des résultats expérimentaux

Les figures 15.4 et 15.5 représentent l'évolution des propriétés optiques transitoires pour plusieurs taux de cisaillement compris entre 5 et 10 s⁻¹ ($\dot{\gamma}_{c1} \simeq 5$ s⁻¹). On constate que les variations de $\Delta n(t)$ (Fig. 15.4.a, b, c, d) et $\chi(t)$ (Fig. 15.5.a, b, c, d) ressemblent très fortement à celles de la contrainte tangentielle.

Au démarrage de l'écoulement et pour tous les gradients de vitesse explorés ici, l'intensité de la biréfringence Δn , initialement nulle, croît jusqu'à atteindre un maximum (à $t \simeq 0.5$ s) dont l'amplitude augmente considérablement avec $\dot{\gamma}$. Par exemple, à 6.3 et 10 s⁻¹, ces dépassements correspondent à des déphasages supérieurs respectivement à 4π et 8π (les biréfringences associées à ces retards sont alors voisines de -14.10^{-5} et -28.10^{-5}). De tels overshoots ont été observés dans les systèmes concentrés et les fondus de polymères [25, 26] et plus récemment dans les solutions micellaires semi-diluées mais avec une amplitude bien plus faible [8, 11].

Comme dans le cas de la contrainte tangentielle, les processus de relaxation qui suivent cet overshoot, se produisent sur des échelles de temps extrêmement longues comparées au temps de relaxation terminal τ_R .

A 5 s⁻¹, juste après l'overshoot, Δn décroît lentement et se stabilise à sa valeur stationnaire après plus de 70 s.

A 6.3 s⁻¹, le comportement est globalement similaire, à la différence près que Δn passe cette fois par un petit minimum (aux alentours de 20 s) avant d'atteindre le régime permanent après environ 30 s. Ce qui est remarquable ici, c'est la présence de ce petit undershoot que nous avons déjà détecté dans les profils de contrainte.

Par ailleurs, l'essai réalisé à 10 s⁻¹ révèle l'existence d'oscillations (cf. insert de la figure 15.4.d) de l'anisotropie optique, qui précèdent la relaxation lente (l'examen de la figure 15.4.c indique qu'une petite oscillation au pied de l'overshoot est déjà présente à 7 s⁻¹). On peut noter également que le petit undershoot qui "prolonge" la réponse transitoire est toujours visible à ce taux de cisaillement.

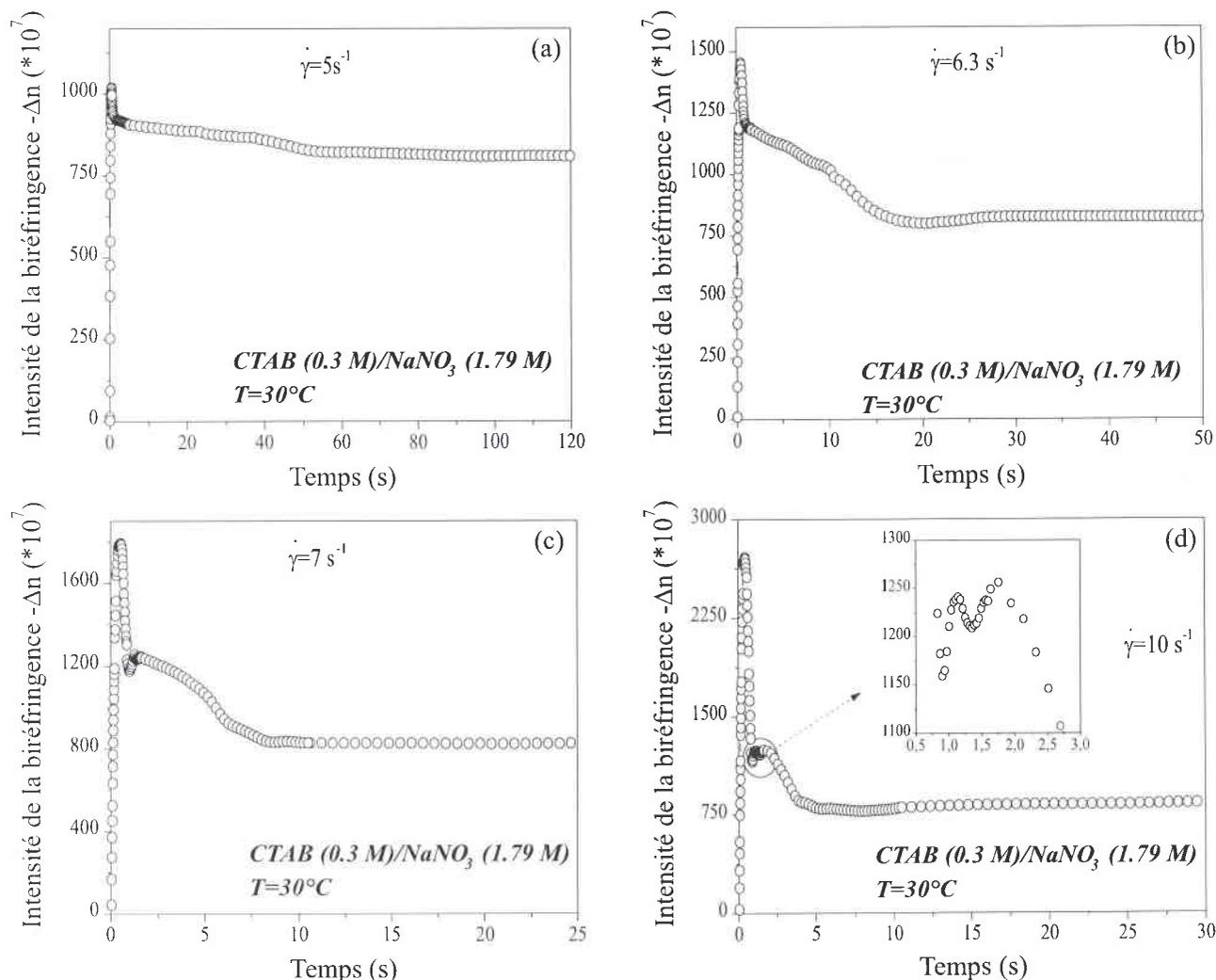


Figure 15.4: Evolution au cours du temps de l'intensité de la biréfringence pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$.

La description de l'évolution de l'angle d'extinction au cours du temps apparaît bien plus ambiguë comme le montrent les figures 15.5.a, b, c, d. En effet, l'orientation moyenne des particules est calculée à partir des équations 4.11 et 4.12 ; ainsi, lorsque le déphasage est égal à $2k\pi$ ($k=1, 2, \dots$), le calcul de χ devient impossible. La discontinuité rencontrée dans les données d'angle d'extinction à l'état stationnaire (cf. Fig. 14.1.a) illustre ce problème pour $k=1$.

Pour les écoulements de cisaillement simple dépendant du temps, la situation est encore plus compliquée, puisque comme nous l'avons souligné au-dessus, le déphasage passe par des ordres multiples au démarrage de l'écoulement (par exemple, $k=2$ à 6.3 s^{-1} et $k=4$ à 10 s^{-1}).

Cela rend délicate l'interprétation de la réponse de l'angle d'extinction, notamment aux temps courts, et en particulier lorsque les taux de cisaillement appliqués sont élevés. A titre d'exemples, dans les inserts des figures 15.5.b et 15.5.d, nous avons indiqué par des flèches, les instants auxquels le déphasage atteint un ordre.

Lorsque le passage par un ordre s'effectue très rapidement (typiquement quelques centièmes de seconde), c'est-à-dire lorsque $d\Delta n/dt$ est très grand, l'angle d'extinction présente un point d'inflexion, alors que s'il se produit "plus lentement" ($d\Delta n/dt$ faible), χ présente de fortes oscillations qui ne sont pas du

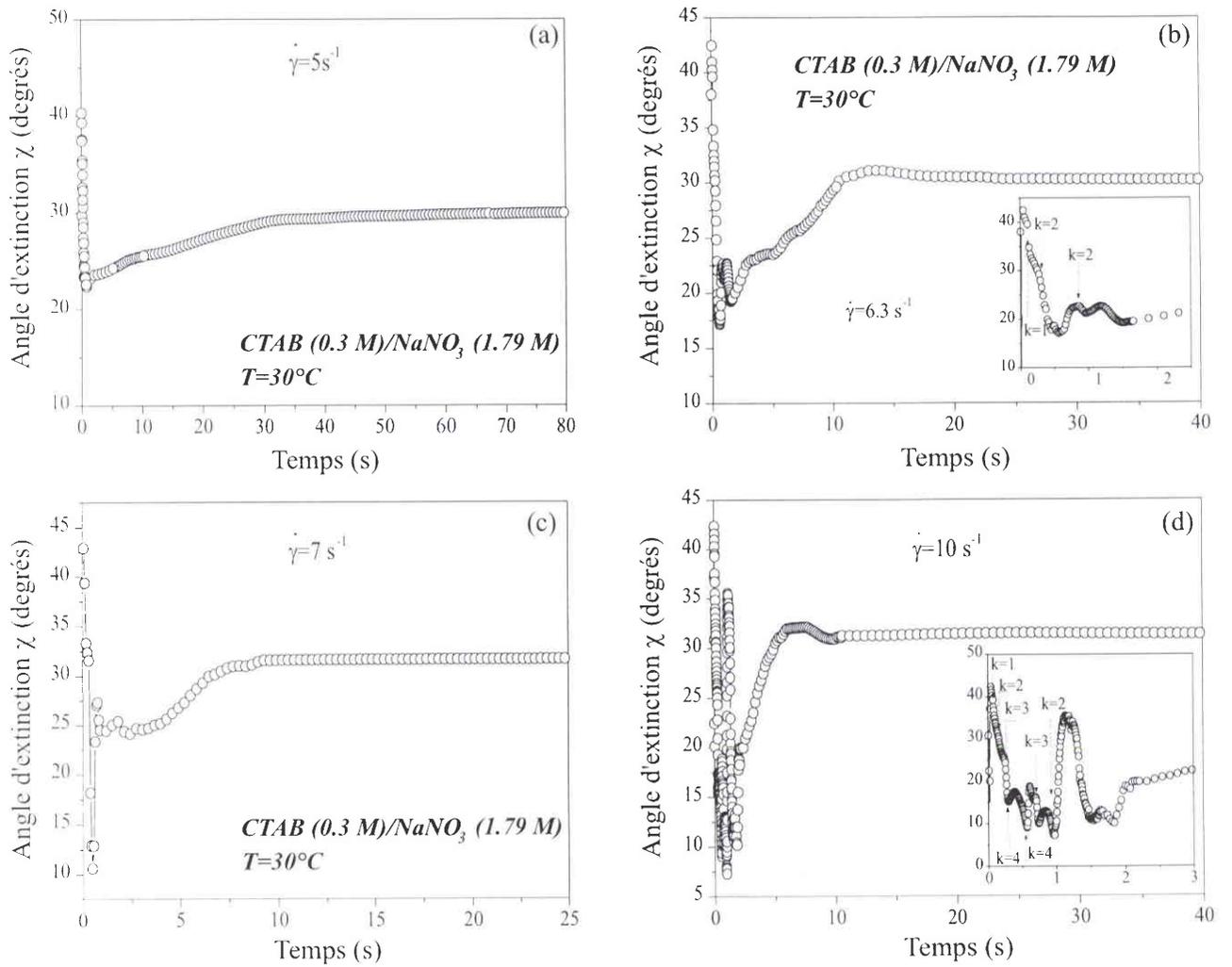


Figure 15.5: Evolution au cours du temps de l'angle d'extinction pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$.

tout représentatives du comportement réel de l'état d'orientation des particules.

A 5 s^{-1} , χ diminue très rapidement depuis 45° , valeur caractéristique de l'état isotrope, passe par un minimum ($\chi \simeq 22^\circ$) pour $t \simeq 0.6 \text{ s}$, avant de croître lentement jusqu'à sa valeur stationnaire ($\chi \simeq 30^\circ$). A 6.3 s^{-1} , l'undershoot est plus prononcé ($\chi \simeq 17^\circ$). Par contre, pour t compris entre 0.7 et 2.7 s , la relaxation de l'angle d'extinction est sérieusement perturbée puisque dans cet intervalle de temps, le déphasage introduit par le milieu en écoulement est voisin de 4π .

Après cette période durant laquelle l'orientation moyenne des particules est inaccessible, χ augmente graduellement et présente un petit overshoot ($t \simeq 12 \text{ s}$) avant d'atteindre sa valeur stable pour $t \simeq 27 \text{ s}$. Shikata et ses collaborateurs ont réalisé des expériences d'optique similaires sur le même système de surfactant (CTAB) mais avec un sel différent (NaSal) et n'ont jamais trouvé de minimum dans la courbe d'extinction. Ce phénomène est plus communément observé dans les solutions concentrées de polymères [25] ; il a également été mis en évidence dans les solutions de polymères associatifs [27]. L'existence d'un tel undershoot dans l'angle sera confirmée sans aucune ambiguïté un peu plus loin, lors de l'étude de l'échantillon de CTAB/KBr pour lequel, le déphasage mesuré n'excède pas $\pi/2$.

Les variations de χ à 10 s^{-1} sont encore plus chaotiques en raison des ordres multiples qui

empêchent la distinction entre les oscillations vraies et les oscillations "artificielles". En particulier, l'undershoot est ici caché puisqu'il se produit entre deux ordres ($k=4$). Pour t compris entre 1 et 2 s, l'angle reste inaccessible (insert de la figure 15.5.d), le déphasage oscillant alors autour de 4π . Puis pour $t > 2$ s. χ croît lentement, passe à nouveau par un petit maximum puis se stabilise aux alentours de 30° .

Nous avons récapitulé une partie de ces résultats sur la figure 15.6, en utilisant une procédure identique à celle décrite dans le chapitre précédent. Nous avons donc "reconstitué" différentes courbes correspondant à l'évolution en fonction du taux de cisaillement de valeurs remarquables de l'intensité de la biréfringence relevées sur les profils temporels. Les mêmes dénominations ont été conservées : Δn_{st} est associée à la valeur stationnaire de la biréfringence, Δn_{os} désigne la valeur de Δn au premier dépassement et Δn_M correspond à la valeur prise par Δn au pied de l'overshoot avant la relaxation lente. Enfin, Δn_{newt} est calculée en considérant que le comportement newtonien correspond à une variation linéaire de Δn avec $\dot{\gamma}$.

L'angle d'extinction ne figure pas ici, la complexité des profils ne permettant pas d'effectuer la même démarche.

L'allure des courbes est globalement similaire à celle présentée par la contrainte tangentielle.

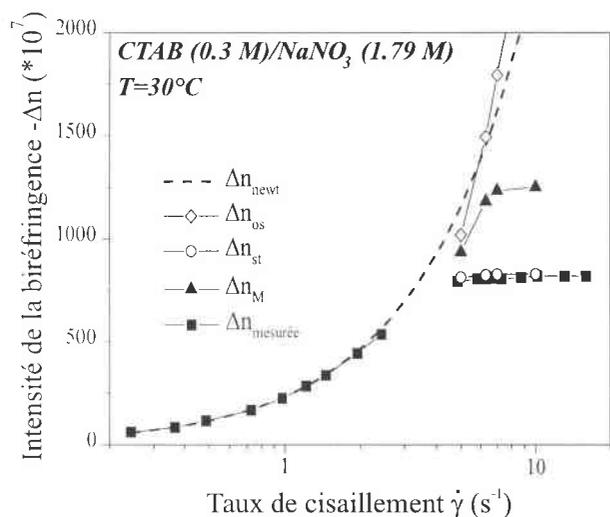


Figure 15.6: Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de l'intensité de la biréfringence relevées dans les profils temporels. Δn_{st} représente la valeur stationnaire, Δn_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et Δn_M désigne la valeur de Δn avant la relaxation sigmoïdale (extrapolée à $t=0$).

Ainsi, le point essentiel qui se dégage de ces mesures est l'analogie très marquée, au moins qualitativement, entre l'évolution des grandeurs optiques et les profils de contrainte.

Nous allons donc comparer de manière plus approfondie, les réponses mécanique et optique, la rhéométrie optique offrant une interprétation "moléculaire" aux comportements transitoires complexes de σ .

ii) Analyse des données : relation contrainte/biréfringence

Au démarrage du cisaillement, la croissance de la contrainte avec le temps (jusqu'à un maximum) est associée à une augmentation importante de l'intensité de la biréfringence et simultanément à une orientation prononcée des particules par rapport à la direction d'écoulement. Cette forte orientation est due à l'étirement des chaînes formant le réseau enchevêtré, qui supportent alors d'énormes contraintes, plutôt qu'à un alignement progressif de ces chaînes suivant la ligne de courant. Cette hypothèse est cohérente avec les prédictions théoriques du modèle de Pearson et al qui traite des solutions de polymères enchevêtrés soumises à des taux de cisaillement élevés [28].

Après cette brève période de l'ordre de $2.5\tau_R$, la contrainte tangentielle relaxe vers sa valeur stationnaire.

Le résultat primordial ici est que les expériences d'optique confirment l'existence des deux régimes de relaxation, se produisant sur des échelles de temps bien distinctes, évoqués dans le chapitre précédent et notamment dans la référence [22]. Le premier a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de quelques τ_R et correspond à une décroissance rapide de la contrainte de cisaillement et de l'anisotropie optique. Le second s'étend sur un intervalle de temps bien plus long qui dépend du gradient de vitesse et durant lequel la décroissance de la contrainte s'accompagne d'une diminution graduelle de l'orientation.

Cette analogie des comportements rhéologiques et optiques nous a conduit à ajuster les profils d'intensité de la biréfringence à l'aide du modèle de nucléation-croissance à une dimension. Nous avons donc utilisé l'équation 11.10 reformulée pour Δn . Les résultats issus de la procédure d'ajustement sont résumés dans le tableau suivant. On y rappelle les données de rhéologie pour faciliter la comparaison.

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	$\tau_{NG}^{rheo} (s)$	α^{rheo}	$\tau_{NG}^{opt} (s)$	α^{rheo}
5	62	1.95	43.4	1.44
6.3	16.9	2.8	12	2.11
7	9.6	3.7	6.6	3.22
8	5.9	4.3	-	-
10	3.74	4.53	3.48	4.51

Il est à noter que les gammes d'exposants α adoptées dans les deux cas sont très semblables. Par contre, le temps caractéristique associé à la relaxation sigmoïdale de Δn est inférieur à son homologue rhéologique. Les évolutions de τ_{NG}^{rheo} et τ_{NG}^{opt} en fonction du taux de cisaillement sont comparées, en unités réduites, sur la figure 15.7.

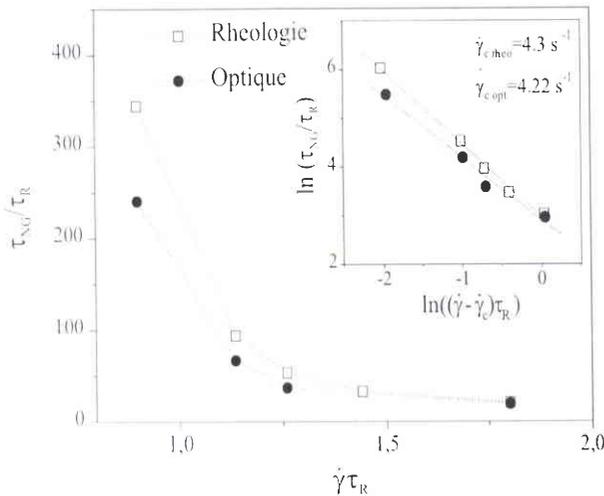


Figure 15.7: Variations en unités réduites du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement : comparaison entre les données rhéologiques et optiques. La représentation en échelle log-log (insert) met en évidence dans les deux cas, un comportement en loi de puissance divergente.

Même si le temps évalué à partir des mesures optiques apparaît plus court, les deux méthodes d'investigation fournissent des variations de τ_{NG} très similaires. En fait, cette différence s'explique par l'utilisation de géométries de mesure différentes, à savoir une cellule cône-plan pour les transitoires

mécaniques et une cellule de Couette pour les tests optiques. Grand et ses collaborateurs ont souligné cette dépendance de τ_{NG} à la géométrie de mesure et l'attribuent à une hétérogénéité de la contrainte plus importante dans le cas d'un mobile de Couette (à titre indicatif, la figure 15.8 établie à partir des données rhéologiques de la référence [24] reporte cette dépendance).

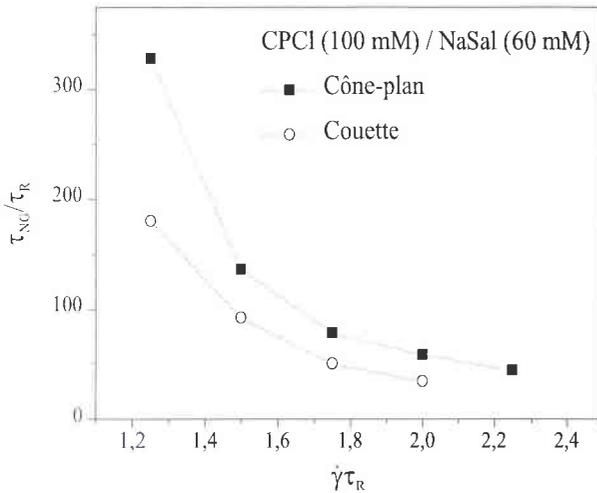


Figure 15.8: Effet de la géométrie de mesure sur le temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} : ces courbes ont été tracées à l'aide des données de la référence [24]. On constate que la géométrie Couette fournit un temps de relaxation inférieur à celui déduit des mesures effectuées en cône-plan.

Tout comme en rhéologie, la représentation log-log permet de montrer que les variations de τ_{NG}^{opt} suivent un comportement en loi de puissance divergente. On récapitule dans le tableau ci-dessous la pente p et le gradient critique $\dot{\gamma}_c$ pour lequel τ_{NG} diverge.

	$\dot{\gamma}_c$ (s^{-1})	p
Rhéologie	4.3	1.5
Optique	4.22	1.3

Les résultats sont parfaitement cohérents : dans les deux cas, τ_{NG} diverge pour un taux de cisaillement inférieur au gradient critique $\dot{\gamma}_{c1}$. On peut remarquer que la valeur de $\dot{\gamma}_c$ correspond approximativement au taux de cisaillement pour lequel la loi tensio-optique tombe en défaut ($\dot{\gamma} \simeq 4.4 s^{-1}$). Cette coïncidence est peut-être fortuite puisque la différence entre les gradients critiques $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_c$ est très faible.

Il se dégage de la figure 15.7 un point fondamental :

Les comportements observés en rhéologie et en optique, à savoir l'overshoot, la relaxation sigmoïdale, voire les oscillations (même le petit minimum de σ aux temps longs se retrouve dans les courbes de χ et Δn), sont associés aux mêmes phénomènes.

Cette constatation nous a conduit à suivre *in situ* l'apparition de la phase induite en visualisant directement le gap de la cellule de Couette, la biréfringence d'écoulement étant une technique particulièrement appropriée pour étudier les changements microstructuraux qui se produisent au cours du temps dans la solution.

Remarque : Comme nous l'avons souligné précédemment, la loi tensio-optique offre un moyen simple pour comparer les données mécaniques et optiques. Cependant, nous ne l'avons pas appliquée ici pour plusieurs raisons :

* D'une part, les déphasages importants induits dans ce système perturbent la détermination de l'angle notamment aux temps courts.

* D'autre part, le temps de relaxation τ_{NG} est notablement affecté par la géométrie de mesure ce qui empêche la comparaison directe du produit $\Delta n(t) \sin 2\chi(t)$ avec $\sigma(t)$.

b) Visualisation directe de l'entrefer entre P et A croisés

Les figures 15.9 et 15.10 montrent une série de photos du gap de la cellule de Couette à des temps différents de la cinétique de formation de la phase induite, pour des taux de cisaillement imposés respectivement égaux à 8 et 10 s^{-1} . On rappelle que le montage est conçu pour accéder au plan d'écoulement ($\vec{v}, \vec{\nabla}v$).

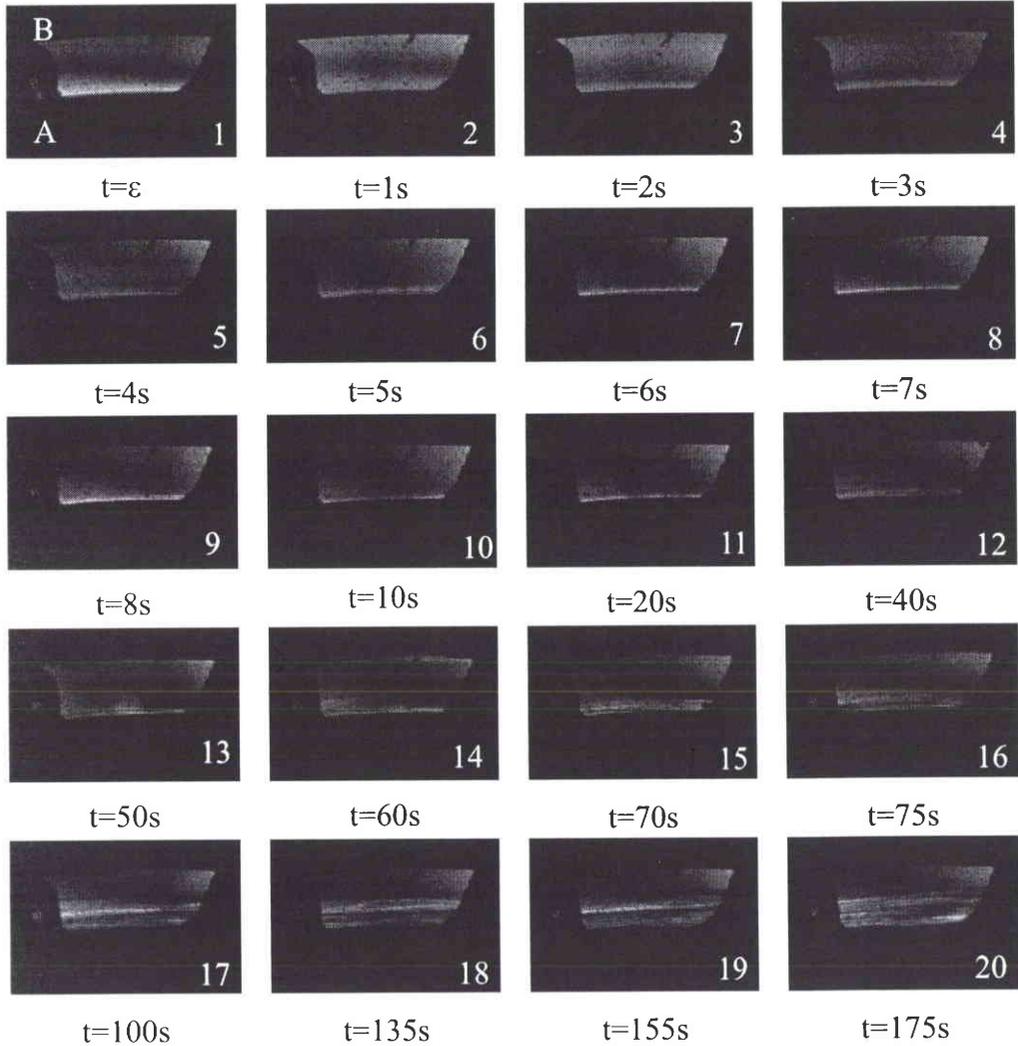


Figure 15.9: Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 8 s^{-1} . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.

Les lettres A et B figurant sur le premier cliché désignent respectivement le cylindre intérieur tournant et le cylindre extérieur fixe de la cellule de Couette. Nous avons placé le couple polariseur/analyseur croisés de façon à ce qu'une branche de la croix isocline (associée à la phase "isotrope" ou

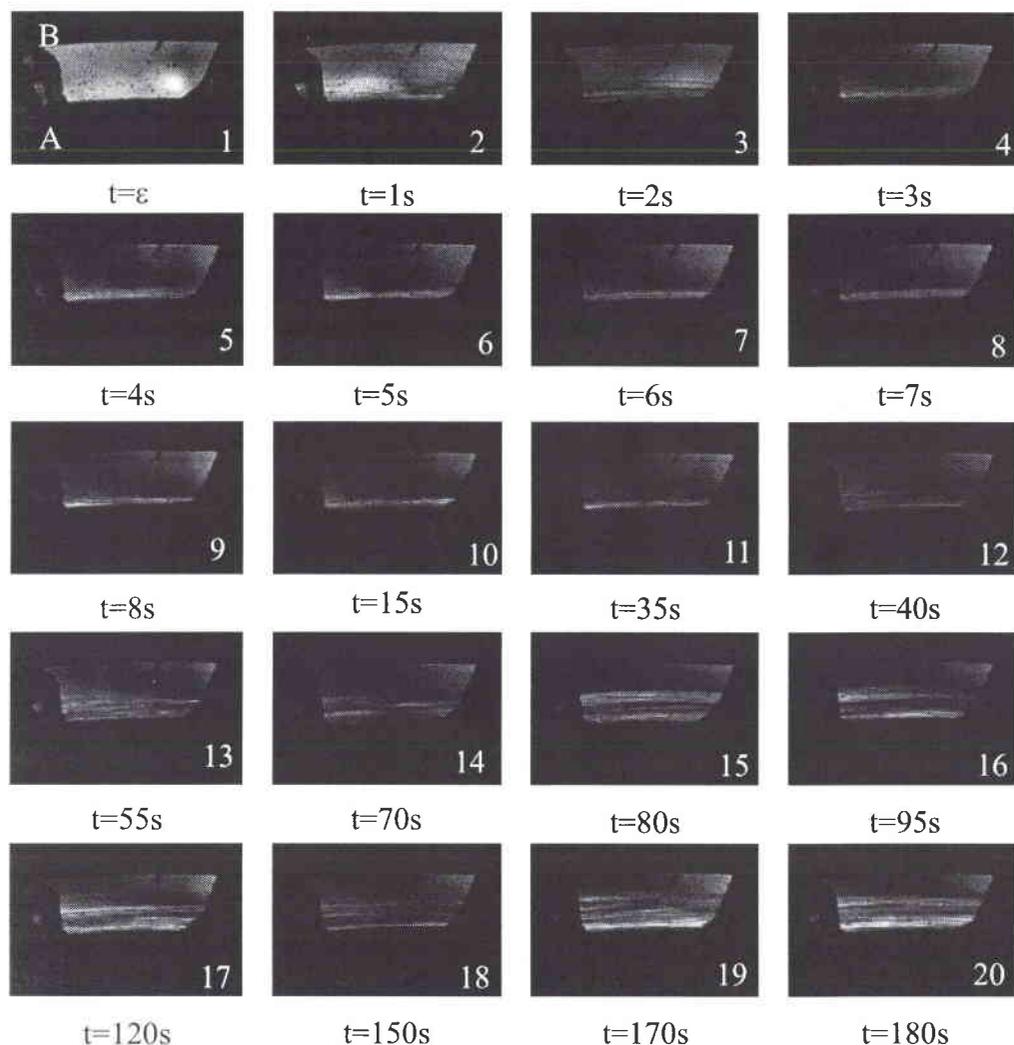


Figure 15.10: Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 10 s^{-1} . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.

bande-l) apparaisse dans le champ d'observation lorsque l'état stationnaire est atteint et ce, afin d'améliorer le contraste entre la structure induite et la phase "isotrope".

Initialement, le milieu est au repos : entre P et A croisés, le gap est totalement noir. A 8 s^{-1} , juste après le démarrage de l'écoulement et pendant environ 2 s, le gap s'illumine fortement, indiquant une augmentation importante de l'intensité de la biréfringence. Des bandes sombres orientées "parallèlement" aux parois et correspondant aux ordres multiples du déphasage ($\delta = 2k\pi$) se propagent très rapidement à travers le gap, d'abord du cylindre intérieur mobile vers le cylindre extérieur (photo 1), puis inversement, de la paroi fixe à la paroi mobile (photo 2, 3, 4). La résolution en temps choisie ici est insuffisante pour distinguer tous les ordres.

Ce comportement est associé à l'existence des dépassements de contrainte et d'intensité de la biréfringence et signifie que le déphasage devient très important et dépend à la fois du temps et de la coordonnée d'espace.

Sur les photos 4 et 5, l'entrefer s'assombrit en raison de l'entrée progressive d'une des branches de la croix isocline dans le champ d'observation. Puis à partir de 6 s, cette branche noire qui s'étend du coin supérieur gauche au coin inférieur droit de la portion de gap observée, occupe une position quasi-stable dans l'entrefer (l'inclinaison de la branche pourrait résulter de l'hétérogénéité de l'écoulement inhérente à la géométrie Couette), ce qui implique qu'après environ 6 s, l'angle d'extinction a presque atteint sa valeur stationnaire. En effet, une variation de plus de 3° de l'orientation moyenne des particules entraînerait un déplacement de la branche de la croix isocline hors du champ d'observation, ce qui n'est pas le cas sur la durée totale de la mesure.

Cette observation confirme les expériences quantitatives précédentes puisqu'à ce taux de cisaillement, le temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale vers l'état stationnaire est voisin de 6 s.

Par ailleurs, pour des temps compris entre 5 et 35 s (photos 6 à 11), on discerne clairement une bande brillante très fine (que nous appellerons dorénavant "bande initiale"), confinée contre la paroi mobile. Durant cet intervalle de temps, la largeur de la bande initiale reste pratiquement constante.

Pour des temps supérieurs à 40 s (photo 12, ...), cette bande constituée par la phase induite, croît de manière significative et finit par occuper approximativement la moitié du gap (photo 20). Or, à ce taux de cisaillement, l'état stationnaire des grandeurs optiques est obtenu après 10 à 15 s. En d'autres termes, la proportion de phase induite continue à augmenter alors que l'état stationnaire en contrainte et en anisotropie optique est atteint.

Ce même comportement, parfaitement reproductible, a été observé à tous les gradients étudiés dans ce travail, comme l'illustre par exemple la figure 15.10 correspondant à $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. On notera cependant quelques petites différences :

- La principale concerne la réponse aux temps courts qui semble ici plus chaotique (photos 1, 2, 3). Cela s'explique par l'écart important entre les amplitudes de l'overshoot à 8 et 10 s^{-1} .
- La "bande initiale", qui apparaît ici un peu plus tôt ($t=3$ à 4 s), est plus large.
- Enfin, la croissance de la bande intervient vers 35 s (photo 11), la phase induite occupant à peu près les deux tiers du gap (photo 20).

Les dernières photos des figures 15.9 et 15.10 (photos 20) correspondant au régime permanent suscitent en outre quelques remarques :

- D'abord, ces images de l'entrefer sont semblables, à première vue, à celles reportées précédemment sur d'autres systèmes de surfactants [1-3, 15] et montrent clairement que le régime plateau de la courbe d'écoulement est associé à un écoulement hétérogène.
- La bande occupe une grande partie du gap alors que les gradients imposés sont très proches (par valeur supérieure) de $\dot{\gamma}_{c1}$, autrement dit, le théorème des moments ne s'applique pas ici ($\dot{\gamma}_{c2} - \dot{\gamma}_{c1} \simeq 100 \text{ s}^{-1}$). C'est également la raison pour laquelle, la proportion relative de phase induite ne peut pas être ignorée contrairement à l'hypothèse du modèle de nucléation-croissance à une dimension.
- Un examen plus minutieux des clichés indique que cette bande (bande-h) est extrêmement striée, et semble composée de ce que l'on nommera par la suite "sous-bandes". Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.
- Enfin, il faut souligner que l'interface entre la région-h et la région-l est assez fluctuante (sur quelques dizaines de μm) ce qui rend difficile sa localisation précise.

Ces expériences apportent des informations supplémentaires quant aux mécanismes de formation de l'écoulement hétérogène mais révèlent également l'extrême complexité des phénomènes. Le scénario proposé se résume ainsi :

Dans un premier temps, une bande brillante très fine (la "bande initiale"), dont la taille dépend du taux de cisaillement imposé, se forme au voisinage du cylindre mobile (de plus forte courbure) dans un temps de l'ordre de τ_{NG} , indiquant que les variations de la contrainte tangentielle sont certainement reliées à un processus de nucléation.

Puis, après un "temps d'induction" bien plus long que τ_{NG} et fonction de $\dot{\gamma}$, la largeur de cette bande initiale augmente considérablement jusqu'à atteindre une valeur stationnaire, l'écoulement étant alors localement hétérogène (striation).

Cela contrecarre l'image classique et démontre que, de toute évidence, la relaxation sigmoïdale de la contrainte tangentielle vers sa valeur plateau n'est pas associée à la croissance unidimensionnelle de la phase prévue par le modèle de Berret et ses collaborateurs [29].

c) Intensité transmise résolue spatialement

Nous avons réalisé un autre type d'expérience afin d'étudier plus précisément la cinétique de formation de la structure de bandes.

La configuration expérimentale est légèrement différente de celle du paragraphe précédent. L'analyseur a simplement été retiré du banc optique, le polariseur a été remplacé par un polariseur circulaire et un filtre interférentiel vert a été placé devant la source de lumière blanche, le but étant de mesurer l'intensité transmise par le milieu soumis à un créneau de gradient de vitesse.

Le principe consiste à prendre des photos de l'entrefer au cours du temps, puis à digitaliser ces clichés pour accéder au profil d'intensité de la lumière transmise $I(x,t)$ par l'échantillon. La résolution spatiale est ici de $15 \mu m$ par point alors que la résolution temporelle peut atteindre 0.15 s par photo.

Les figures 15.11.a, b, c, d représentent les profils d'intensité $I(x,t)$ enregistrés à 8 s^{-1} en fonction de la position dans le gap de la cellule de Couette. L'abscisse nulle repère la paroi fixe.

Juste après le démarrage du cisaillement (Fig. 15.11.a, $t=\epsilon$), l'intensité est constante dans tout l'entrefer (mises à part quelques petites fluctuations dues à la présence de poussières et de bulles).

Lorsque t est compris entre 0.56 et 1.56 s, $I(x,t)$ décroît fortement. Cette diminution de l'intensité se produit de manière inégale dans le gap, le minimum étant atteint au voisinage du cylindre intérieur mobile tandis que, contre la paroi fixe, $I(t)$ reste à son niveau initial sur une couche d'épaisseur $200 \mu m$ ($x \leq 0.2$ mm).

Une observation directe du gap à l'aide d'un microscope montre que cette baisse d'intensité transmise est associée à une forte augmentation de la turbidité de l'échantillon dans la région où la courbure est la plus élevée. Ce phénomène s'accroît au cours du temps (du moins dans l'intervalle de temps considéré sur la figure 15.11.a) et se propage du cylindre mobile vers le cylindre fixe.

De $t=1.54$ s à $t=10$ s (Fig. 15.11.b), le liquide redevient transparent, d'abord dans la région de moindre courbure puis progressivement dans tout l'entrefer. Le phénomène se propage cette fois dans le sens opposé (du cylindre fixe vers le cylindre mobile), et plus lentement : l'intensité transmise ne recouvre son amplitude initiale qu'aux alentours de 5.5 s, sa distribution spatiale étant à cet instant pratiquement homogène. Un petit déficit d'intensité persiste néanmoins dans une bande d'approximativement $250 \mu m$ confinée contre la paroi mobile. Cette situation perdure jusqu'à environ 40 s.

Au-delà (Fig. 15.11.c et d), I fluctue fortement en fonction de la position dans le gap. En effet, des oscillations dont l'amplitude croît avec le temps semblent naître près du cylindre mobile et se déplacer graduellement vers le cylindre extérieur pour finir par occuper presque la moitié de l'espace annulaire.

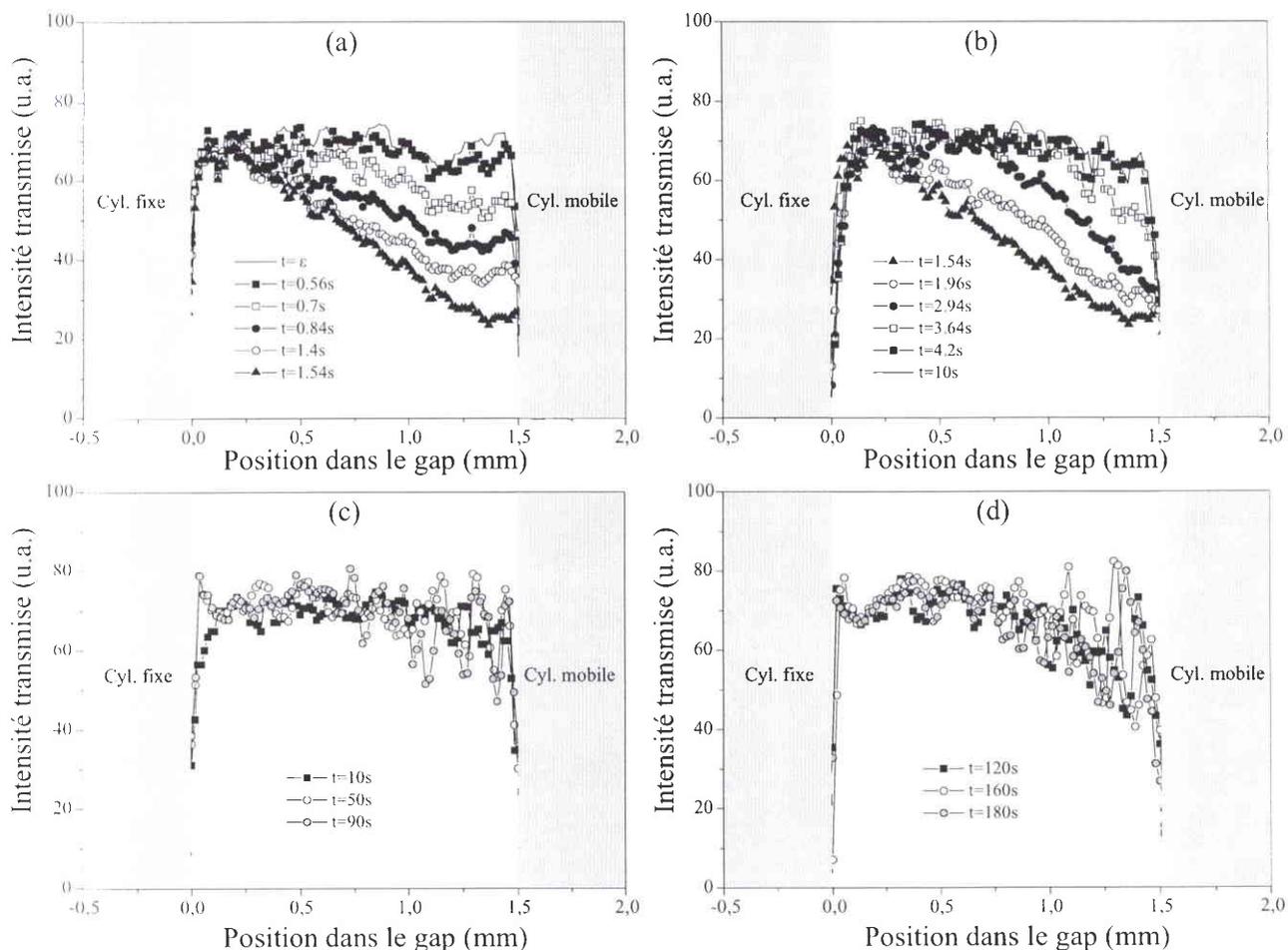


Figure 15.11: Répartition spatiale de l'intensité transmise dans le gap de la cellule de Couette en fonction du temps au démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 8 s^{-1} .

À 10 s^{-1} (Fig. 15.12.a, b, c, d), le comportement observé est un peu plus compliqué. Juste après le déclenchement du moteur (Fig. 15.12.a, $t \leq 0.75 \text{ s}$), l'intensité lumineuse transmise présente des oscillations amorties en fonction du temps mais reste globalement homogène dans le gap qui est alors totalement turbide.

Pour des temps supérieurs à 0.75 s , les profils d'intensité deviennent bien plus chaotiques, notamment à $t=1.5 \text{ s}$ où l'on constate une première chute notable de I au voisinage du cylindre intérieur.

Pour $1.5 \leq t \leq 3 \text{ s}$, la turbidité s'ammenuise aux grands rayons à savoir pour $x < 1 \text{ mm}$, tandis que le déficit d'intensité s'accroît près de la paroi mobile (il est maximum à 3 s).

Un examen minutieux de la figure 15.12.b révèle l'apparition d'une petite bosse vers $t \approx 2.8 \text{ s}$ de position $x \approx 1.2 \text{ mm}$. Au cours du temps, cette bosse croît en intensité et se raccorde au "massif" des grands rayons tout en se déplaçant en direction du cylindre fixe. Or les photos prises entre polariseur et analyseur croisés montrent que la bande induite est striée et composée de "sous-bandes" (cf. paragraphe précédent). Il semble ici que cette bosse corresponde à une même sous-bande. Sur la figure 15.13, nous avons reporté la position de cette sous-bande en fonction du temps.

Pour $t \leq 3.5 \text{ s}$, la position varie linéairement en fonction du temps ce qui nous permet de déterminer la vitesse de diffusion de cette sous-bande qui est d'environ 0.14 mm/s . Pour $t > 3.5 \text{ s}$, la sous-bande oscille autour d'une position fixe matérialisée par la ligne pointillée sur la figure 15.13.

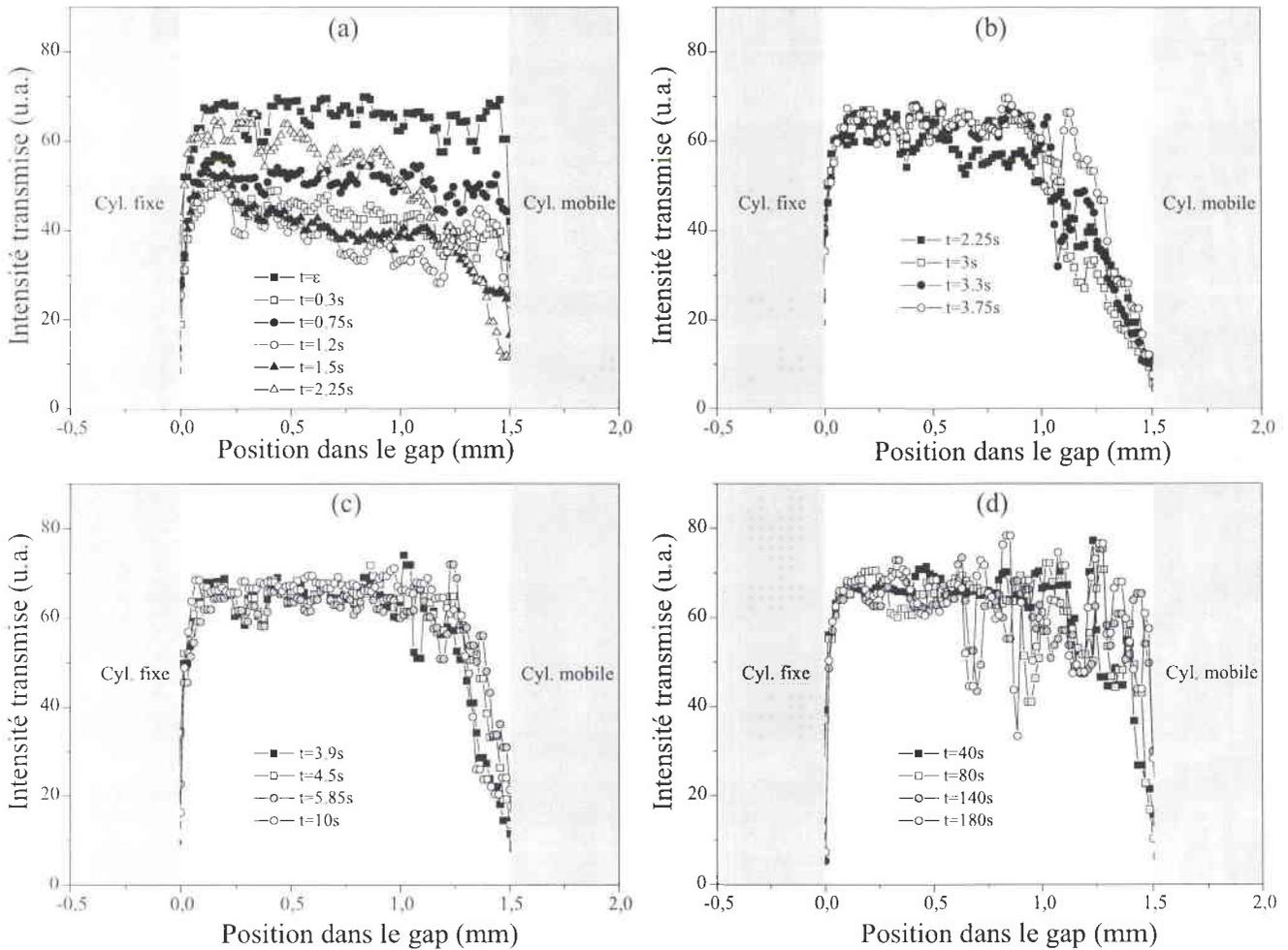


Figure 15.12: Répartition spatiale de l'intensité transmise dans le gap de la cellule de Couette en fonction du temps au démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 10 s^{-1} .

En fait, entre 3 et 6 s (Fig. 15.12.b et c), l'intensité augmente progressivement près du cylindre mobile ($x > 1 \text{ mm}$) tandis que pour $x < 1 \text{ mm}$, elle atteint une valeur stationnaire.

Aux temps longs ($6 < t < 30 \text{ s}$), les profils sont globalement similaires.

Puis au-delà, I présente, comme à 8 s^{-1} , de fortes oscillations (Fig. 15.12.d) d'amplitude de plus en plus prononcée avec le temps, qui se répartissent sur environ deux tiers de l'entrefer (cf. $t=180 \text{ s}$).

Ces données intègrent un grand nombre d'informations et toutes ne sont pas encore très claires. On peut cependant dégager certains éléments :

Dans un premier temps, juste après le démarrage du cisaillement, l'échantillon devient fortement turbide dans une grande partie de l'entrefer et même dans tout l'entrefer lorsque les taux de cisaillement appliqués sont suffisamment élevés. L'évolution de la turbidité avec $\dot{\gamma}$ est plus ou moins homogène et correspond, comme nous le verrons dans la suite, à un phénomène de diffusion de la lumière. La "phase laiteuse" disparaît ensuite progressivement, d'abord contre la paroi fixe de la cellule puis dans la quasi-totalité du gap, et ce dans un temps voisin de τ_{NG} .

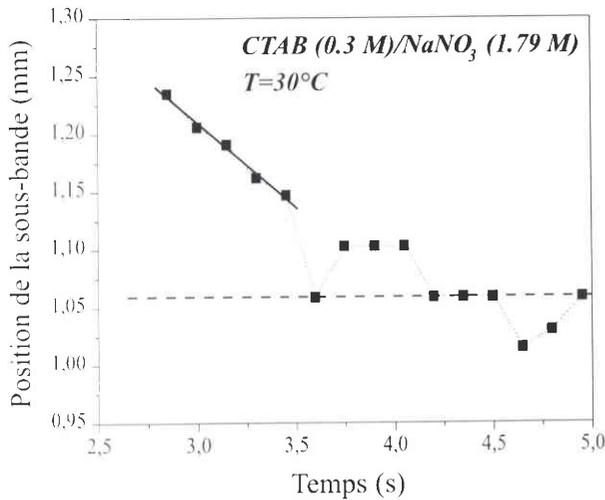


Figure 15.13: Position de la sous-bande en fonction du temps. Les premiers points permettent de déterminer une vitesse de diffusion de 0.14 mm/s. La ligne pointillée matérialise la position autour de laquelle la sous-bande fluctue.

Ainsi, les variations de l'intensité transmise avec le temps pourraient être reliées à celles de la contrainte de cisaillement (cette idée est également suggérée par les oscillations observées dans les profils $I(x,t)$ à 10 s^{-1} pour des temps inférieurs à 3 s). Elles semblent associées à la formation de la fine "bande initiale" repérée sur les photos prises entre P et A croisés (Figures 15.9 et 15.10). Les données à 10 s^{-1} sont particulièrement appropriées pour suivre la formation de cette "bande initiale" puisque, à ce gradient sa largeur est suffisamment importante. Elle se forme entre 2 et 5 s par diffusion de "sous bandes" qui ne transmettent pas la même quantité de lumière et qui possèdent une dynamique propre.

Toutes ces observations suggèrent que le processus de nucléation se produit dans une grande partie du gap de sorte que la phase induite coexiste avec la phase "isotrope". Puis la "bande initiale" se forme par un mécanisme de séparation de phase couplé à la diffusion des "sous-bandes" à partir de la paroi mobile. Ce dernier processus pourrait également être responsable de la croissance ultérieure de la bande initiale mais ce point reste à éclaircir.

Par ailleurs, le comportement de $I(x,t)$ aux temps longs ($t > 30 \text{ s}$) confirme que l'écoulement est localement hétérogène dans la bande-h (Figure 15.12.d). En effet, les oscillations observées correspondent à des sous-bandes plus ou moins intenses, indiquant de fortes variations de l'indice de réfraction dans la phase induite. Ces sous-bandes expliquent la striation mise en évidence sur les clichés entre P et A croisés. Les spectres d'intensité permettent de calculer leur taille caractéristique, qui est typiquement de l'ordre de 100 à 150 μm .

De plus, la proportion de gap occupée par ces sous-bandes augmente notablement pour des temps supérieurs à 40 et 30 s respectivement pour $\dot{\gamma} = 8 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, ce qui confirme que la croissance de la bande initiale se produit alors que σ , Δn et χ ont atteint leur état stationnaire.

Nous avons complété cette étude d'intensité transmise par des mesures réalisées au laser. Les résultats sont présentés dans la section qui suit.

d) Intensité transmise - Diffusion de la lumière

Les conditions opératoires sont presque identiques à celles du paragraphe (c), à la différence que la source de lumière blanche a été remplacée par le laser He-Ne. Au relevé de l'intensité transmise s'ajoutent cependant des mesures de diffusion de la lumière aux petits angles.

Le but, ici, est de vérifier (au moins en partie) l'hypothèse émise dans le paragraphe précédent, à savoir que les variations de l'intensité transmise sont reliées à celles de la contrainte tangentielle.

Nous nous sommes focalisés sur un seul taux de cisaillement : $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, dans la mesure où les temps caractéristiques τ_{NG} associés à la sigmoïde en rhéologie et en biréfringence sont très voisins pour ce gradient de vitesse (cf Fig.15.7).

Sur la figure 15.14, nous avons reporté l'intensité transmise I et la contrainte de cisaillement σ en fonction du temps. L'insert représente les mêmes quantités mais sur une échelle de temps bien plus longue.

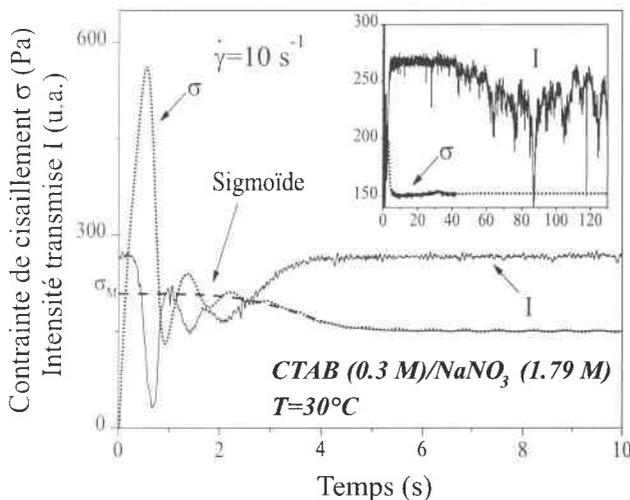


Figure 15.14: Comparaison entre les évolutions temporelles de la contrainte tangentielle et de l'intensité transmise. La courbe en pointillés représente l'ajustement par un profil sigmoïdal. L'insert illustre les variations de ces mêmes grandeurs aux temps longs.

Au démarrage du cisaillement et pendant environ 2 dixièmes de seconde, I reste pratiquement constante alors que σ augmente rapidement : la solution est toujours transparente. Puis I chute brusquement et atteint un minimum tandis que la contrainte elle, est maximum. En fait, les évolutions sont très voisines, I et σ oscillant presque en opposition de phase avant de relaxer vers une valeur stable.

Les variations de I et donc de la turbidité résultent de l'anisotropie de la lumière diffusée.

Sur les figures 15.15.a et b, on présente quelques images de diffusion obtenues respectivement dans les plans $(\vec{v}, \vec{\omega})$ et $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ à différents instants durant l'overshoot, les oscillations et la relaxation sigmoïdale.

Sur le graphe (a), on distingue une image dès 0.63 s. Pour la configuration $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ (graphe b) la première image apparaît un peu plus tardivement. Cet écart est dû à la faible sensibilité de notre caméra CCD puisqu'à l'oeil, on peut constater que les lobes existent déjà à des temps plus courts. La diffusion vient des grands vecteurs de diffusion et se produit juste après l'overshoot, c'est-à-dire pendant la décroissance rapide de σ ; elle persiste durant les oscillations puis s'affaiblit pour finir par disparaître lors de la relaxation sigmoïdale.

Ce facteur de structure, en forme d'ailes de papillon, observé dans les solutions de polymères et plus récemment dans un système micellaire semi-dilué [9, 30], est prévu par le modèle de Helfand-Fredrickson [31], et a été attribué au couplage entre les fluctuations de concentration et les contraintes générées par l'écoulement.

Les lobes étant orientés pratiquement parallèlement à la ligne de courant, les fluctuations sont bien plus importantes dans la direction de l'écoulement que suivant le gradient de vitesse.

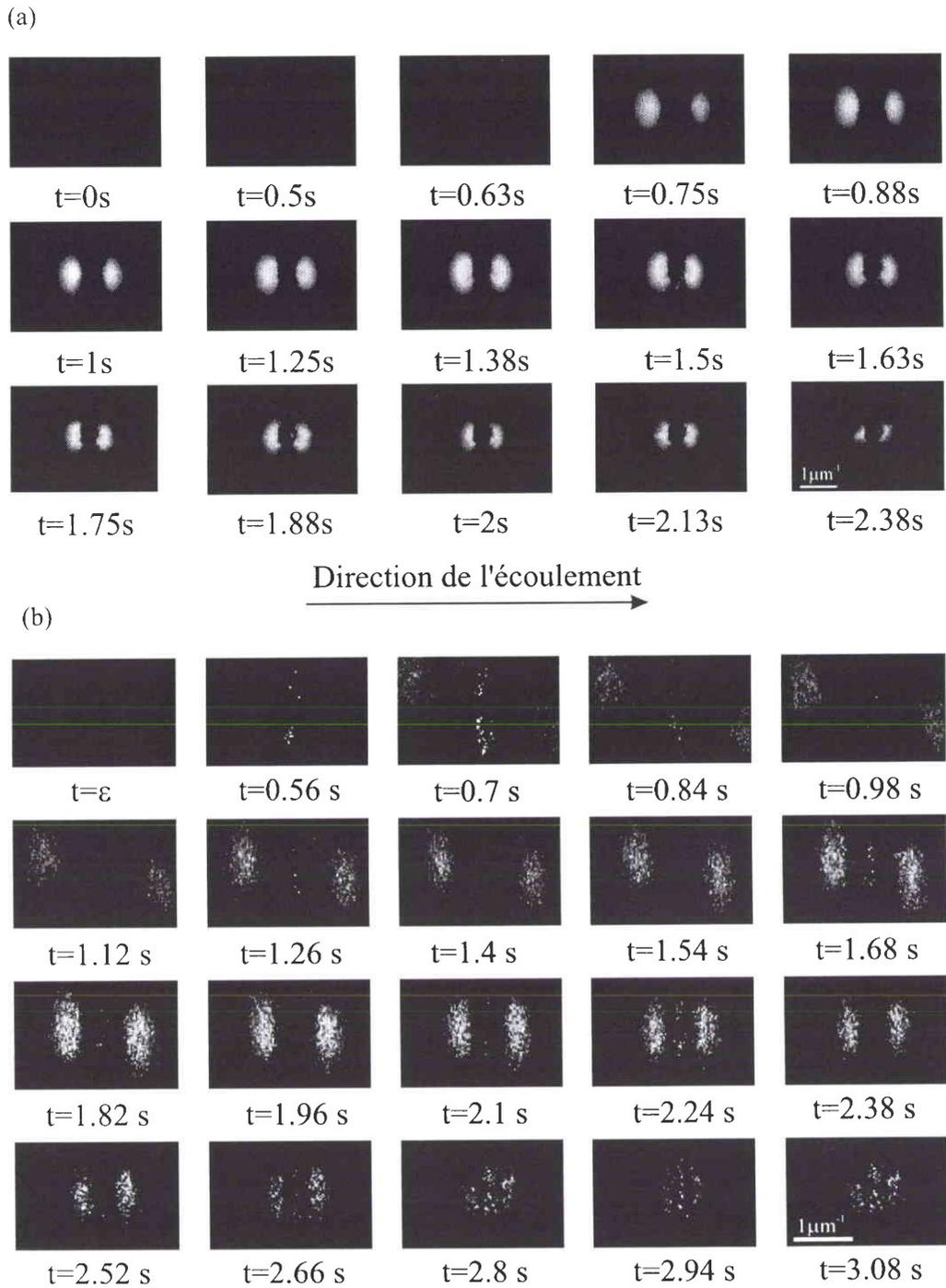


Figure 15.15: Diffusion de la lumière aux petits angles sous écoulement. Le taux de cisaillement imposé est 10 s^{-1} . Les graphes (a) et (b) correspondent respectivement aux plans d'observation $(\vec{v}, \vec{\omega})$ et $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$.

Ce comportement peut s'expliquer de la façon suivante :

Une solution semi-diluée de surfactant au repos est composée de régions où les micelles sont plus ou moins enchevêtrées. Certaines régions possèdent une plus forte densité de points d'enchevêtrement et sont donc plus concentrées (Figure 15.16.a).

Lorsqu'on applique un cisaillement suffisamment élevé, les mesures de $\sigma(t)$, $\Delta n(t)$ et $\chi(t)$ montrent que

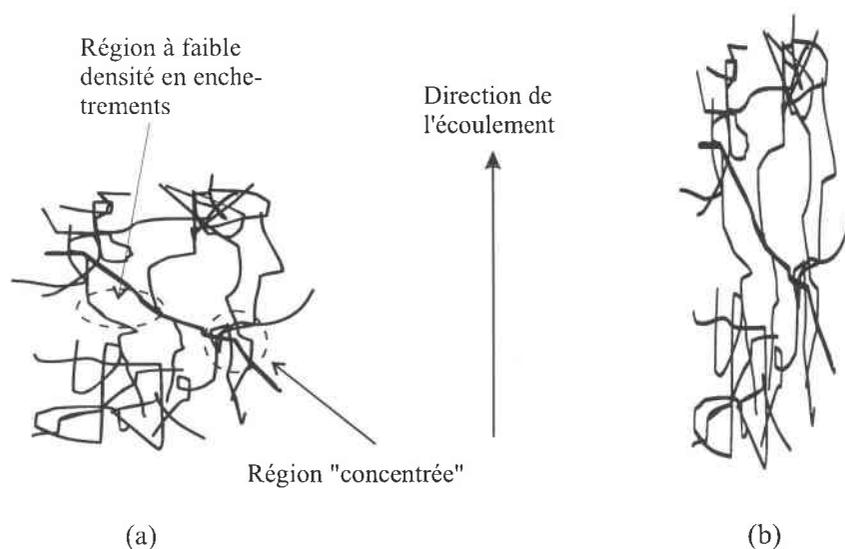


Figure 15.16: Représentation schématique d'une solution micellaire semi-diluée : a) Au repos ou sous très faible déformation; b) Sous "forts" cisaillements.

le réseau enchevêtré est soumis à une forte extension (la solution devient alors turbide exactement comme lorsqu'on étire trop violemment ou qu'on casse un morceau de matière plastique transparent). En fait, les régions les plus étirées sont les régions intersticielles faiblement concentrées en micelles (Figure 15.16.b), les zones à plus forte densité en enchevêtrements étant peu déformées voire même comprimées.

Le cisaillement induit une séparation de ces zones parallèlement à la direction d'écoulement produisant alors ces spectres de diffusion en forme d'ailes de papillon.

Par ailleurs, les oscillations de la contrainte tangentielle induisent une "périodicité" des fluctuations de concentration, ce qui provoque les variations de $I(t)$. Ce comportement non monotone dans le temps est observable lorsqu'on suit les processus de diffusion en continu ; il se traduit malheureusement très mal sur ces clichés.

Il nous faut cependant nuancer notre propos. Certes, l'analogie entre $\sigma(t)$ et $I(t)$ aux temps courts est flagrante et indique clairement qu'il existe une corrélation entre la contrainte tangentielle et les fluctuations de concentration. Dans le cadre d'une description rigoureuse des phénomènes, il conviendrait néanmoins de prendre en compte la contribution des contraintes normales.

Intéressons nous maintenant aux évolutions de σ et I aux temps longs (Figure 15.14). Au-delà de 5 s, la contrainte tangentielle a atteint son état stationnaire et reste inchangée. L'intensité transmise est également stable après 5 s mais d'importantes fluctuations apparaissent aux environs de 35 à 40 s contribuant, globalement, à une diminution de I . Ce changement d'évolution est à rattacher à l'apparition des oscillations dans les profils d'intensité $I(x,t)$ (Figures 15.11 et 15.12 c.d) et donc à la croissance de la bande induite constatée sur les clichés pris entre P et A croisés.

La propagation du faisceau laser à travers la phase induite, produit alors, une "petite raie" brillante orientée perpendiculairement à la direction d'écoulement (l'intensité étant collectée sur un écran). Cette image de diffraction ressemble à celle obtenue lorsqu'on éclaire un réseau de fentes étroites (Figure 15.17). Avec cette hypothèse d'un réseau simple et en utilisant uniquement les premiers pics de diffraction

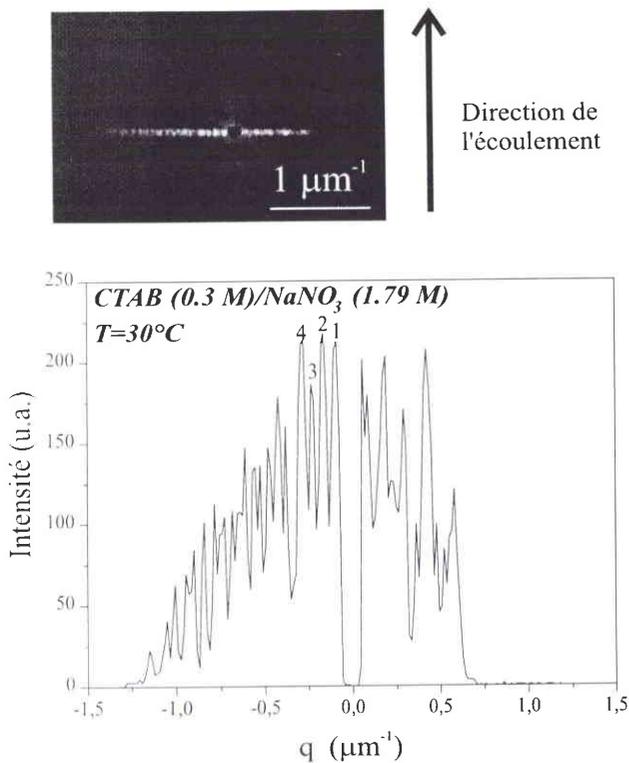


Figure 15.17: Image de diffraction observée à 10 s^{-1} lorsque le faisceau laser incident se propage à travers la phase induite. Cette image collectée dans le plan d'observation $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ est orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

(numérotés de 1 à 4), nous avons estimé la dimension des objets diffractants à environ $100 \mu\text{m}$. Cette valeur correspond à la taille des sous-bandes mesurée directement sur les profils d'intensité $I(x,t)$. Par conséquent, l'image de diffraction observée ici résulte des sous-bandes alignées dans la direction de l'écoulement, la concentration d'une sous-bande à l'autre étant alors certainement variable.

Lorsqu'on stoppe l'écoulement, l'image de diffraction s'estompe graduellement, les pics correspondant aux vecteurs de diffusion les plus élevés disparaissant en premier, suivis par les pics adjacents à la trace centrale, indiquant une destruction progressive de l'alignement des structures induites.

e) Conclusion

Au vu de l'ensemble de ces données, les mécanismes de formation de la structure induite apparaissent très complexes. Nous allons essayer ici de résumer les différents points qui ont jalonné notre démarche.

Le premier résultat majeur concerne les mesures quantitatives de biréfringence d'écoulement. Ces dernières corroborent toutes les particularités observées dans l'évolution de la contrainte tangentielle vers sa valeur stationnaire : un overshoot (et éventuellement des oscillations amorties aux gradients élevés) aux temps courts suivi par une décroissance sigmoïdale aux temps longs. La comparaison des temps caractéristiques τ_{NG} issus des deux méthodes d'investigation, indique qu'il s'agit bien là des mêmes phénomènes.

L'interprétation la plus convaincante de cette cinétique donnée jusqu'ici, invoque un processus de nucléation/croissance à une dimension [22, 29].

Un autre résultat fondamental est donné par la visualisation directe de l'entrefer de la cellule de Couette placée entre polariseur et analyseur croisés. En effet, les clichés du gap pris au démarrage du cisaillement révèlent que les mécanismes de formation de l'écoulement hétérogène ne correspondent

pas exactement aux deux processus mentionnés ci-dessus. La décroissance sigmoïdale est certainement reliée au processus de nucléation puisque pour des temps de l'ordre de τ_{NG} , une petite bande initiale se forme contre la paroi mobile mais la croissance de cette bande initiale se produit alors que la contrainte, l'intensité de la biréfringence et l'angle d'extinction ont atteint leur état stationnaire. En d'autres termes, la longue relaxation sigmoïdale n'est pas associée à la croissance de la phase induite.

Par ailleurs, la distribution spatiale dans l'entrefer de l'intensité transmise montre que l'écoulement est localement hétérogène, à savoir qu'il n'y a pas uniquement deux bandes. La phase induite est en effet extrêmement striée et divisée en de petites sous-bandes de l'ordre de 100 à 150 μm , fortement alignées dans la direction de l'écoulement produisant ainsi une figure de diffraction.

Pour finir, revenons au couplage entre la contrainte et les fluctuations de concentration. Ces dernières sont dues à la forte extension des chaînes au démarrage de l'écoulement. Pour les taux de cisaillement élevés ($\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$), elles se répartissent dans tout l'entrefer alors que pour des $\dot{\gamma}$ plus faibles, elles sont davantage localisées vers la paroi mobile. Nous pensons que ces fluctuations sont les précurseurs de la transition et donc que l'overshoot, joue un rôle non négligeable dans les mécanismes de formation de la phase induite, au moins à hauts gradients ($\dot{\gamma} \approx \dot{\gamma}_M$).

f) Comparaison avec la solution à $C_s = 0.405 \text{ M}$

Nous avons montré au chapitre précédent que pour des valeurs similaires du rapport $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{c1}$, la relaxation de la contrainte tangentielle est plus lente pour cet échantillon, l'overshoot et la contrainte excédentaire ($\sigma_M - \sigma_{st}$) étant quant à eux bien plus faibles. Cette différence d'amplitude des phénomènes entre les deux systèmes se retrouve dans les mesures quantitatives d'intensité de la biréfringence et d'angle d'extinction.

Les figures 15.18.a et 15.18.b illustrent l'évolution au cours du temps de ces deux grandeurs à 7 et 15 s^{-1} .

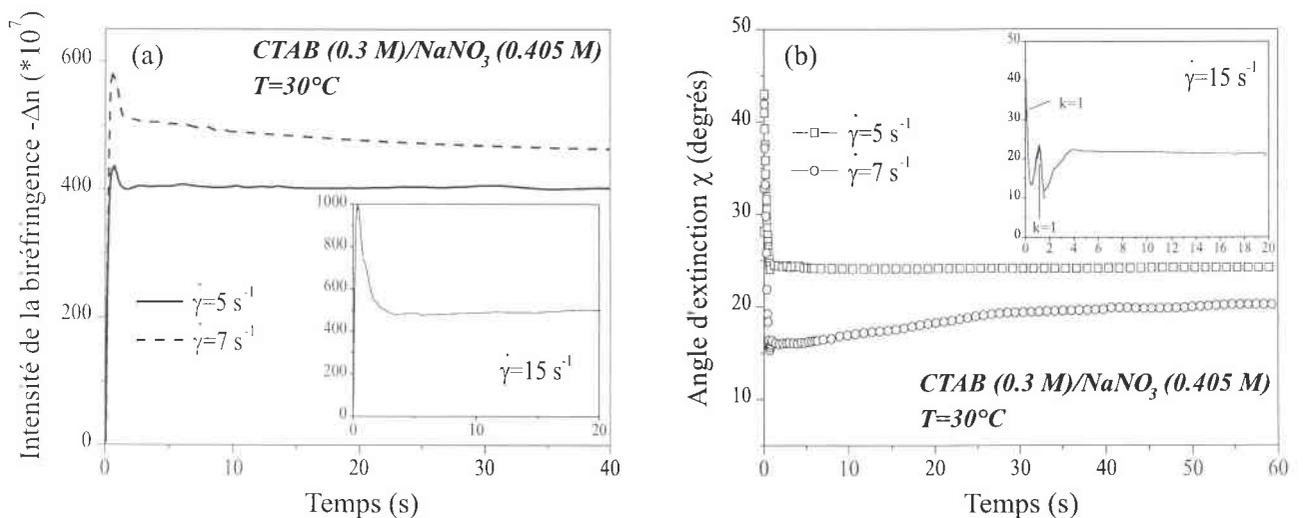


Figure 15.18: Evolution au cours du temps de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence au démarrage du cisaillement pour l'échantillon de CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (0.405 M).

Nous avons également ajouté, à titre de comparaison, les profils à 5 s^{-1} , c'est-à-dire pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$ ($\dot{\gamma}_{c1} = 7 \text{ s}^{-1}$). Dans ce dernier cas, l'allure des courbes est conforme au comportement attendu : tout comme la contrainte, Δn croît puis passe par maximum avant d'atteindre immédiatement sa valeur stationnaire, alors que dans le même temps, χ chute d'une dizaine de degrés en l'espace de 0.8 s indiquant une brusque orientation des agrégats, passe par un minimum, avant de se stabiliser aux environs de 24° . Pour des taux de cisaillement plus élevés ($\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$), les évolutions des courbes rhéologiques et optiques sont qualitativement semblables.

A 7 s^{-1} , l'overshoot de biréfringence et l'undershoot d'angle sont suivis par une lente décroissance, la valeur stationnaire étant obtenue dans les deux cas pour $t=45 \text{ s}$. Il faut noter qu'à ce taux de cisaillement, le déphasage n'atteint jamais 2π . Par conséquent, le petit undershoot dans l'angle d'extinction est bien réel et ne résulte pas d'un artefact de mesure lié aux valeurs prises par le déphasage.

A 15 s^{-1} , la relaxation s'accélère notablement. L'ajustement par une exponentielle étirée fournit un temps caractéristique τ_{NG} de 1.8 s, le coefficient d'étirement α étant égal à 3. Il faut noter qu'à ce gradient, le temps caractéristique estimé à partir des essais rhéologiques est de 6 s pour $\alpha = 3$, l'écart étant une nouvelle fois attribué à l'utilisation de géométries de mesures différentes.

On identifie également une particularité déjà repérée pour le système CTAB(0,3)/NaNO₃(1,79) : la réponse transitoire est en effet "prolongée" par un petit minimum de biréfringence (associé à une orientation moindre des particules), l'état stationnaire n'étant véritablement atteint qu'après 20 s (la contrainte de cisaillement présente également cette particularité).

Ainsi pour cet échantillon, on retrouve l'analogie, évoquée en détails au paragraphe 15.2.1.a, entre les grandeurs macroscopiques mesurées en rhéologie et en rhéométrie optique.

Comme précédemment, nous avons essayé de suivre l'apparition de la phase induite en visualisant directement l'entrefer, éclairé en lumière blanche, et placé entre polariseur et analyseur croisés.

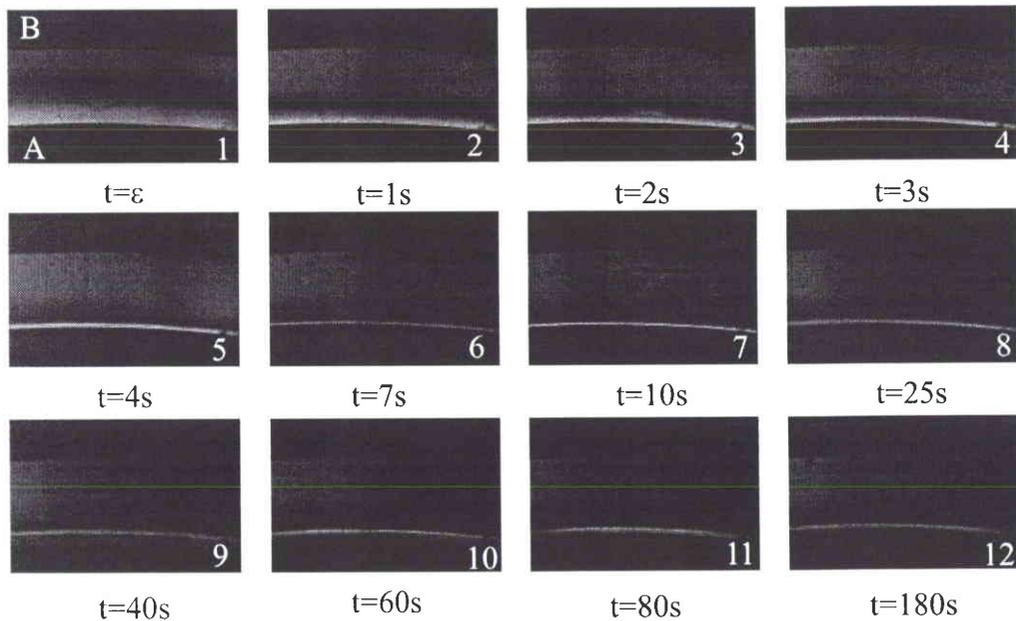


Figure 15.19: Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 15 s^{-1} . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.

Malheureusement, la faible amplitude des phénomènes nous empêche de déterminer le scénario précis qui régit la formation de la phase induite, la difficulté étant par ailleurs accrue par la finesse de la bande-h (Fig. 15.19).

Néanmoins, la comparaison avec la solution à $C_s=1.79$ M entraîne certaines remarques :

- En ce qui concerne la réponse aux temps courts, on constate que les dépassements de biréfringence culminent ici à des valeurs bien moins élevées comme cela avait déjà été mis en évidence en rhéologie. Cela confirme que pour une déformation donnée, l'extension des chaînes est plus faible pour ce système, ce dernier devenant très légèrement turbide au voisinage de la paroi mobile.
- On n'observe pas le phénomène de croissance "tardive" de la phase induite mis en évidence sur le système précédent. Il ne se produit aucun changement notable dans l'entrefer entre $t=4$ s et $t = 4$ mn.
- On constate par ailleurs, que la fine bande induite fluctue légèrement en taille (photos 4 à 8). Ces fluctuations pourraient être associées aux variations de la contrainte tangentielle mais cette supposition reste hasardeuse à la simple visualisation de ces clichés.
- Enfin, et c'est le point remarquable ici, la taille de la bande-h n'a rien de comparable avec celle de l'échantillon précédent. Des mesures effectuées à différents gradients nous ont permis d'évaluer la proportion relative de chacune des phases dans l'entrefer en fonction du taux de cisaillement. Ces résultats, qui apparaissent sur la figure 15.20, ont été superposés aux proportions relatives calculées à partir du théorème des moments (la largeur du plateau $\dot{\gamma}_{c2} - \dot{\gamma}_{c1}$ estimée à partir des mesures rhéologiques en écoulement stationnaire est de 150 s^{-1}).

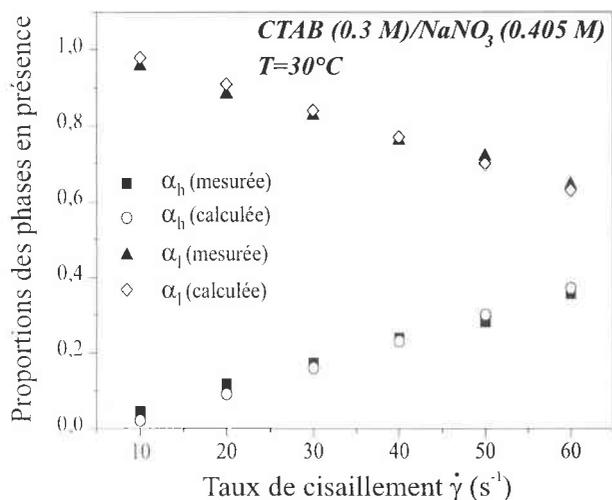


Figure 15.20: Comparaison entre les proportions relatives α_h et α_l de chacune des bandes, évaluées à l'aide des mesures optiques et calculées par le théorème des moments ($\dot{\gamma} = \alpha_h \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_l \dot{\gamma}_{c2}$ avec $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ respectivement égaux à 7 et 150 s^{-1}).

L'accord entre les données mesurées et calculées est plutôt satisfaisant. Ainsi, contrairement à l'échantillon précédent, les proportions relatives des bandes observées en biréfringence (à l'état stationnaire) satisfont au théorème des moments. Cet aspect sera discuté en conclusion de ce chapitre.

Il convient également de préciser que la bande-h ne présente aucun phénomène apparent de striation ; nous n'avons d'ailleurs pas détecté la moindre figure de diffraction lorsque le faisceau se propage dans cette bande.

15.2.2 Cas du système CTAB(0,3 M)/KBr(0,3 M)

a) Présentation des résultats expérimentaux

Les figures 15.21.a et 15.21.b représentent respectivement les évolutions de l'intensité de la biréfringence et de l'angle d'extinction en fonction du temps pour différents taux de cisaillement appliqués tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$.

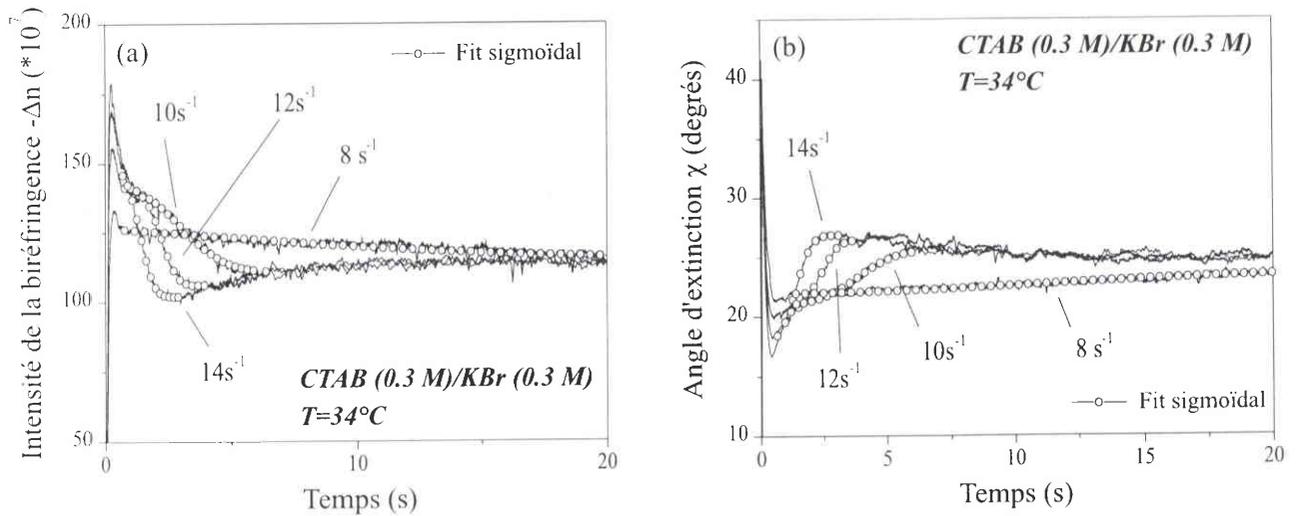


Figure 15.21: Evolution au cours du temps a) de l'intensité de la biréfringence et b) de l'angle d'extinction pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$.

L'analogie avec les courbes de contrainte est une nouvelle fois très marquée. On retrouve en effet tous les éléments qui composent les profils rhéologiques. La phase de démarrage se caractérise par une augmentation puis par un dépassement de la biréfringence, l'angle d'extinction, quant à lui, décroissant rapidement avant d'atteindre un minimum.

La relaxation vers un état stationnaire s'effectue ensuite suivant une exponentielle étirée (matérialisée sur les figures par les ronds vides), prolongée par un minimum d'anisotropie optique (la biréfringence présente un undershoot alors que l'angle passe par un maximum).

Nous avons récapitulé l'ensemble de ces résultats sur les figures 15.22.a et b. Les dénominations utilisées sont identiques à celles du paragraphe 15.2.1.a. On notera la superposition quasi-parfaite des courbes correspondant à l'état stationnaire issues des transitoires d'une part, et des mesures effectuées à l'ocil d'autre part.

b) Analyse des résultats

Cet échantillon présente un énorme avantage : pour tous les taux de cisaillement imposés ici, le déphasage introduit par le milieu en écoulement n'atteint jamais 2π , autrement dit, nous avons accès aux variations "vraies" de l'angle d'extinction. Cette remarque est importante car les mesures effectuées sur ce système permettent de conforter certains points loin d'être acquis jusque-là.

D'une part, l'existence d'un undershoot dans l'évolution de l'orientation moyenne des particules est mise en évidence de manière indéniable.

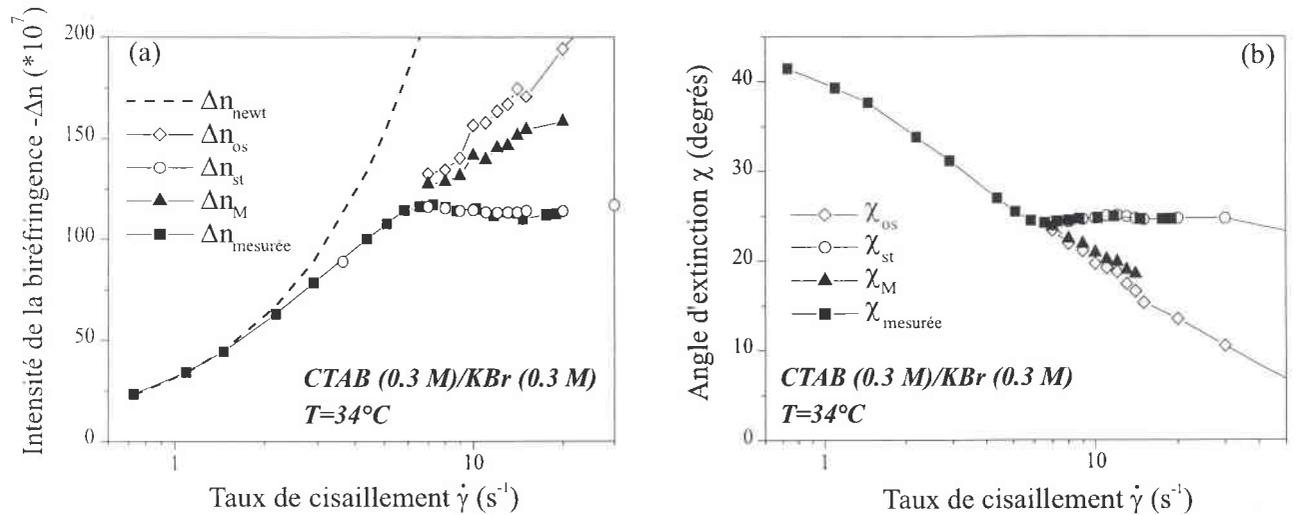


Figure 15.22: Evolution en fonction du taux de cisaillement de valeurs remarquables relevées dans les profils d'angle d'extinction et d'intensité de la biréfringence.

D'autre part, l'angle d'extinction relaxe vers sa valeur stationnaire suivant un profil sigmoïdal. Nous avons deviné ce comportement sur le système système CTAB(0,3 M)/NaNO₃(1,79 M) mais les oscillations "artificielles" n'avaient pas permis d'ajuster les courbes par une exponentielle étirée.

Le tableau ci-dessous fournit les résultats issus de la procédure d'ajustement des courbes $\Delta n(t)$ et $\chi(t)$. Nous y avons également fait figurer les données de rhéologie.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	$\alpha^{\Delta n}$	$\tau_{NG}^{\Delta n}$ (s)	α^{χ}	τ_{NG}^{χ} (s)	α^{rheo}	τ_{NG}^{rheo} (s)
8	1.5	12	2.06	13	2.43	17.4
9	1.9	5.1	2.13	5.66	2.2	13.98
10	2.6	3.54	2.4	4	2.26	11.37
11	2.87	2.9	3.5	2.9	2.46	9.59
12	3	2.36	4	2.35	2.45	8.18
13	3.34	1.9	4	1.87	2.33	6.78
14	3.5	1.5	3.32	1.56	2.7	5.18
15	2.88	1.24	-	-	2.97	3.32
20	2.46	1	-	-	3.24	2.15
30	2.35	0.86	-	-	3.32	1.77

Pour faciliter la comparaison, nous avons représenté, en fonction du taux de cisaillement et en unités réduites, les variations du temps caractéristique de la sigmoïde calculé à partir des mesures rhéologiques et optiques (Fig 15.23).

La superposition quasi-parfaite des points obtenus à partir des courbes de biréfringence et d'angle est remarquable d'autant plus que ces deux grandeurs ne sont pas évaluées simultanément. Une mesure en lumière circulaire donne accès au déphasage tandis que deux mesures en lumière linéaire sont nécessaires pour déterminer l'orientation moyenne des particules (cette correspondance est par ailleurs illustrée sur la figure 15.24 où $\chi(t)$ et $\Delta n(t)$ sont tracés pour $\dot{\gamma} = 12\text{s}^{-1}$).

Par ailleurs, nous avons souligné dans le chapitre consacré à la rhéologie que le temps caractéristique ne suit pas un évolution en loi de puissance divergente. Il en est de même pour le temps de relaxation mesuré en rhéométrie optique, l'écart entre les courbes issues des deux méthodes d'investigation

étant toujours attribué à l'utilisation de géométries de mesures différentes (comme pour la solution de CTAB(0,3 M)/NaNO₃(1,79 M)).

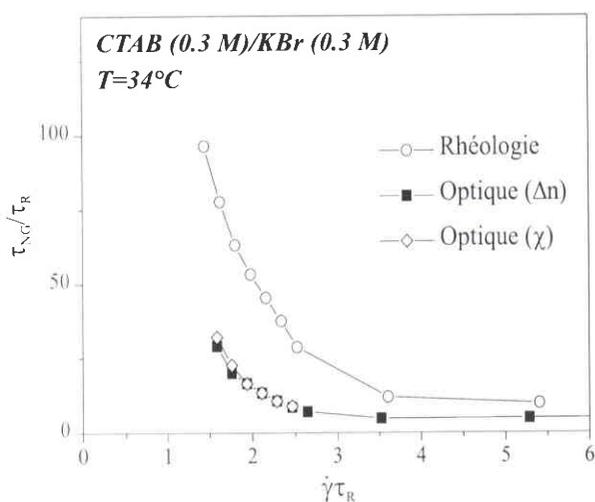


Figure 15.23: Temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale : comparaison entre les données de rhéologie et d'optique. On notera la superposition quasi-parfaite des données calculées à partir de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence.

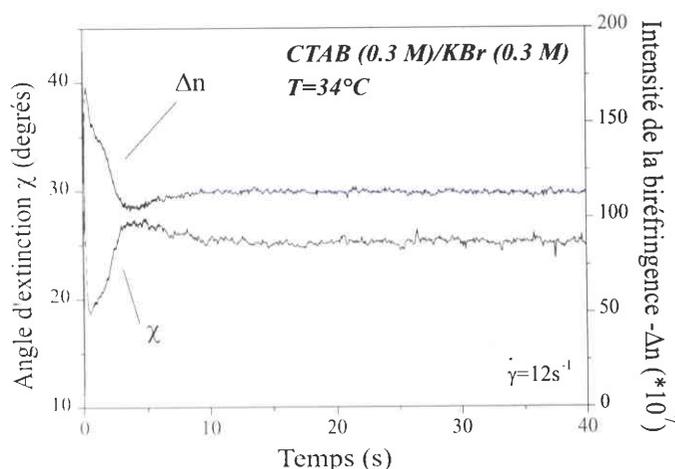


Figure 15.24: Mise en évidence de l'analogie entre les comportements transitoires de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 12 s⁻¹.

Enfin les courbes des figures 15.21.a et 15.21.b montrent clairement l'existence d'un minimum d'anisotropie qui suit la relaxation sigmoïdale. Rappelons que ce minimum a également été détecté dans les profils de contrainte, et cela pour toutes les solutions de cette étude. Il prend ici, une importance toute particulière au vu des mesures optiques qui posent la question du rôle de ce minimum dans la cinétique de formation de la phase induite. Nous n'avons pas d'explications à ce phénomène mais l'ensemble des résultats suggèrent qu'il mériterait d'être considéré proprement.

Pour conclure cette section, nous allons revenir à la structure de bandes qui caractérise ce système. Nous avons vu au paragraphe 14.3.2, que l'état stationnaire correspond à l'existence de deux bandes d'orientation homogènes (l'une située contre la paroi mobile dans laquelle les particules sont presque totalement alignées suivant la direction de l'écoulement ($\chi \simeq 0^\circ$), et l'autre localisée contre le cylindre extérieur fixe dans laquelle l'orientation moyenne est voisine de 28°), séparées par une zone "interfaciale" dans laquelle l'orientation des agrégats varie continûment.

Nous n'avons pas fait état ici de la cinétique de formation de cette structure en bande particulière, étudiée à l'aide de la technique de visualisation directe de l'entrefer entre P et A croisés. La raison en

est simple : en rhéologie, nous nous sommes limités à des taux de cisaillement inférieurs à 30 s^{-1} . A ces gradients, les clichés de la figure 14.8 montrent que la proportion de phase induite (phase alignée + "phase" intermédiaire) reste très réduite. La visualisation du développement des bandes dans l'entrefer est rendue très délicate. Elle ne suffit pas à elle seule pour déterminer un scénario précis, la comparaison avec les profils rhéologiques n'étant pas évidente.

La technique de biréfringence résolue spatialement permettrait sans doute d'apporter des éclaircissements quant aux mécanismes mis en jeu.

Nous pouvons néanmoins faire une remarque importante : comme pour les échantillons de CTAB/NaNO₃, il existe une corrélation évidente entre les évolutions temporelles des grandeurs macroscopiques σ , χ et Δn , ce qui sous-entend que les mécanismes mis en jeu dans la formation de la structure de bandes sont identiques. Pourtant, l'état final dans chacun des cas est différent !

15.2.3 Cas du système CTAB(0,1 M)/NaSal(0,08 M)

Cet échantillon présente un avantage certain : le gradient critique correspondant à l'apparition du régime plateau est faible ($\dot{\gamma}_{cl} \simeq 0.4 \text{ s}^{-1}$) et la cinétique est relativement lente ce qui facilite le suivi *in situ* des phénomènes.

Nous présentons les résultats obtenus pour un taux de cisaillement imposé égal à 1 s^{-1} , c'est-à-dire tel que $\dot{\gamma} \simeq \dot{\gamma}_M$, le but ici, étant notamment de montrer l'importance du rôle joué par le dépassement de contrainte dans l'amorce de la transition (au moins aux gradients élevés).

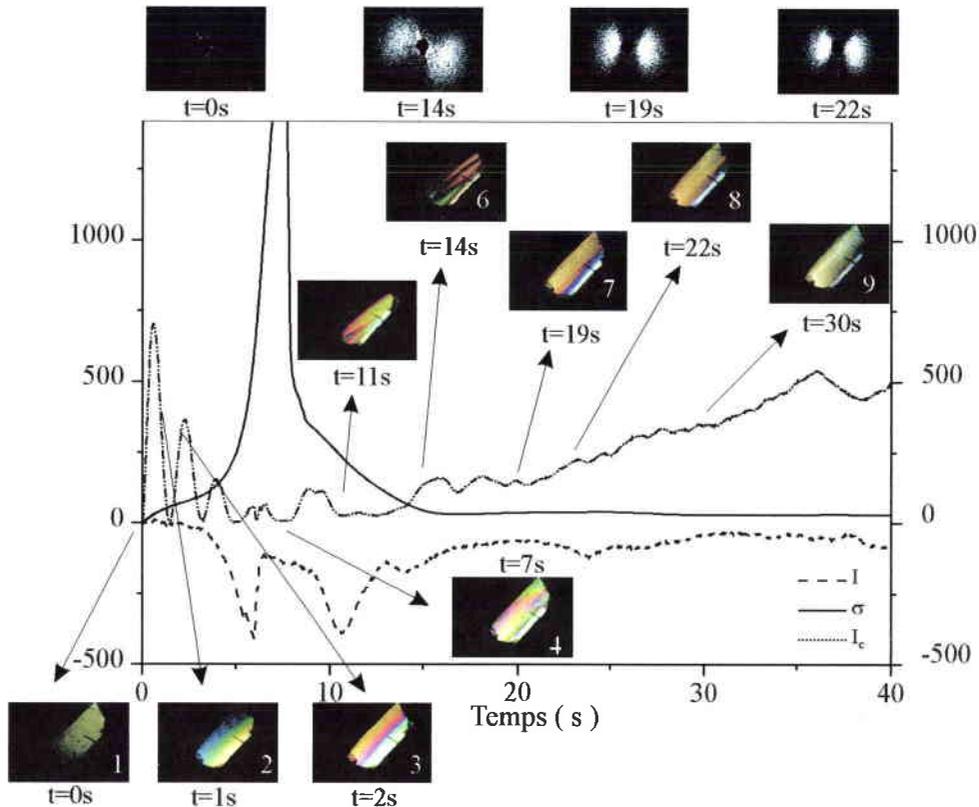


Figure 15.25: Evolution temporelle de la contrainte (trait plein), de l'intensité transmise (trait pointillé) et de I_c (trait mixte) aux temps courts.

Les figures 15.25 et 15.26 représentent l'évolution temporelle au démarrage de l'écoulement de trois grandeurs différentes respectivement, aux temps courts et aux temps longs : la contrainte de cisaillement (trait plein), l'intensité transmise I (trait pointillé) et enfin l'intensité I_c ($\sim \sin^2 \delta/2$) collectée à la sortie du montage en lumière circulaire (trait mixte).

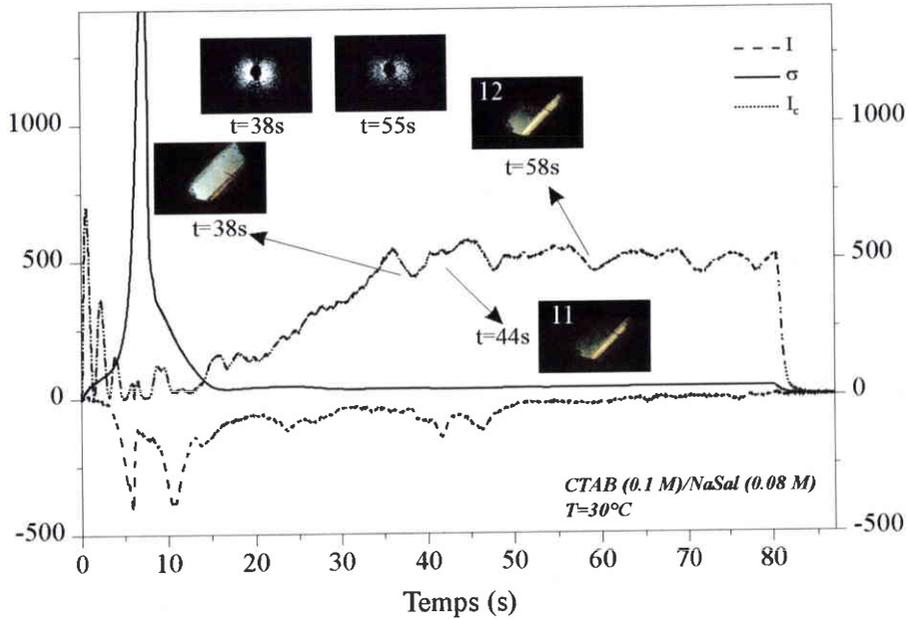


Figure 15.26: Evolutions temporelles de la contrainte (trait plein), de l'intensité transmise (trait pointillé) et de I_c (trait mixte) aux temps longs.

Nous y avons ajouté quelques clichés du gap éclairé en lumière blanche et observé entre polariseur et analyseur croisés, ainsi que quelques images de diffusion obtenues dans le plan (\vec{v}, \vec{w}) (la séquence complète enregistrée entre P et A croisés est donnée sur la figure 15.26).

Au démarrage de l'écoulement et pendant environ 5 s, I_c oscille très rapidement. Les pics sont associés à des valeurs de δ égales à $(2k+1)\pi$. Le déphasage atteint donc 5π voire davantage alors que sa valeur stationnaire est légèrement supérieur à π .

Cette forte augmentation de l'intensité de la biréfringence durant la phase de démarrage se traduit par la propagation rapide, dans l'entrefer de la cellule de Couette, de bandes colorées, orientées parallèlement à la direction d'écoulement (photos 1, 2, 3), indiquant que le déphasage dépend à la fois du temps et de la coordonnée d'espace.

On peut noter que l'amplitude des maxima de I_c diminue fortement avec le temps. Ce comportement particulier s'explique en examinant la courbe d'intensité transmise : le signal, initialement nul, commence à décroître à partir de 1 s, c'est-à-dire juste après le premier pic. Une observation à l'oeil permet de constater que le faisceau laser s'atténue progressivement. Pendant cet intervalle de temps ($0 \leq t < 5$ s) la contrainte croît lentement.

Au-delà de 5 s, un changement drastique se produit dans l'entrefer. La contrainte présente une inflexion suivie d'un énorme overshoot alors que l'intensité transmise passe par deux minima, le premier étant particulièrement piqué et semblant correspondre au maximum de la contrainte.

Les clichés pris entre polariseur et analyseur croisés, montrent que le gap est alors composé d'une sorte de patchwork coloré (photo 4), ce qui signifie que la distribution de biréfringence est fortement hétérogène. Puis, à partir de 10 s, les colorations dues aux forts déphasages s'atténuent, l'échantillon étant alors



Figure 15.27: Visualisation directe de la formation de la phase induite par le cisaillement. Le gradient de vitesse est de 1 s^{-1} . L'entrefer est éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés.

extrêmement turbide (photo 5). On commence à distinguer une petite bande brillante confinée contre le cylindre mobile aux environs de 14 s (photo 6). A cet instant, dans la configuration $(\vec{v}, \vec{\omega})$, on observe

une image de diffusion en forme d'ailes de papillon dont les lobes sont orientés approximativement à 45° de la ligne de courant. En fait, des mesures effectuées dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ (non représentées ici) révèlent, comme on pouvait s'y attendre au vu de l'évolution de l'intensité transmise, que l'échantillon diffuse dès 6 s. Nous attribuons cet écart entre les visualisations dans les deux plans d'observation, à l'effet des contraintes normales. Les spectres relevés dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ tiennent compte à la fois de la contrainte tangentielle et des contraintes normales alors que dans le plan $(\vec{v}, \vec{\omega})$, la contribution de la contrainte tangentielle prédomine.

Au-delà de 15 s, les deux phases se séparent graduellement, le liquide redevenant transparent, d'abord près du cylindre fixe, puis dans tout l'entrefer.

Durant l'intervalle de temps qui s'étend de 15 à 36 s, les clichés laissent maintenant nettement entrevoir une fine bande brillante contre la paroi mobile, dont la taille semble fluctuer, tandis que la contrainte présente une petite oscillation. Les lobes des spectres de diffusion sont alors bien séparés et orientés parallèlement à la direction de l'écoulement indiquant la présence de fluctuations de concentration suivant les lignes de courant.

Dans cette zone, où I_c croît avant d'atteindre le régime stationnaire, nous avons observé une figure de diffraction orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement et tout à fait semblable à celle décrite sur le système CTAB(0,3)/NaNO₃(1,79). Rappelons que dans ce cas, le faisceau se propage suivant la vorticité. Ces phénomènes persistent jusqu'à environ 36 s.

L'intensité des pics de diffusion diminue ensuite fortement : la séparation entre les lobes dont l'extension est considérablement réduite, est beaucoup moins marquée. Les deux phases sont alors totalement séparées. L'intensité transmise, la contrainte et le signal I_c sont alors stationnaires.

Les photos montrent clairement la coexistence de deux bandes caractérisées par des propriétés optiques différentes, l'une localisée contre la paroi mobile et sans doute composée d'entités fortement alignées dans la direction de l'écoulement, l'autre occupant le reste de l'espace annulaire (figure 15.26, photos 11 et 12). Cette différence d'anisotropie marquée entre les deux bandes est facilement mise en évidence à l'arrêt du cisaillement : la bande brillante relaxe beaucoup plus lentement que la bande "isotrope" (bande-l).

Récemment, nous avons pu filmer, à la cadence vidéo, la formation de cette structure de bandes. La séquence filmée en continu apporte des éléments plus précis concernant la phase de démarrage. Par chance, durant cette phase, nous avons pu piéger un traceur, en l'occurrence une bulle, dans le champ d'observation durant les 10 premières secondes.

Pendant les quatre premières secondes, le liquide semble s'écouler : la bulle, très légèrement déformée, se déplace suivant une ligne de courant. Puis, vers 5 s, un changement important se produit : les particules qui composent le réseau enchevêtré sont soumises à une énorme extension (la bulle semble s'arrêter avant d'être très fortement étirée).

Ce comportement, associé à la brusque augmentation de la contrainte tangentielle est responsable de l'apparition du premier minimum de la courbe d'intensité transmise. Le relâchement de cette extension, qui se produit brutalement vers 6 s, explique le caractère très piqué du premier minimum et le patchwork coloré observé entre P et A croisés : l'échantillon est alors complètement hétérogène et ce dans la quasi-totalité de l'entrefer. Si on stoppe l'écoulement à cet instant, la relaxation de la biréfringence n'est pas uniforme dans le gap. Certaines zones "s'éteignent" plus lentement que d'autres, indiquant une séparation des régions concentrées en enchevêtrement et des régions à faible densité d'enchevêtrements.

Le relâchement brutal de l'extension laisse penser qu'il y a une rupture des chaînes reliant les "microdomaines concentrés", ces chaînes relaxant alors beaucoup plus rapidement si on stoppe le cisaillement à cet instant.

Cette répartition en "microdomaines" conduit à une augmentation des fluctuations de concentration, dans la direction de l'écoulement, entraînant l'apparition d'un spectre de diffusion en forme d'ailes de papillon, et d'un second minimum dans la courbe d'intensité transmise.

A partir de 13 à 14 s, le système commence à s'organiser en couches concentriques : les phases se séparent alors graduellement. L'apparition d'une figure de diffraction confirme que la phase induite est formée de structures alignées dans la direction de l'écoulement. Cette structure de la bande-h est certainement plus fine que celle mise en évidence sur le système CTAB(0,3 M)/NaNO₃(1,79 M) : les photos ne permettent pas de discerner clairement une situation en sous-bandes mais une observation au microscope montre que c'est effectivement le cas.

En conclusion, les résultats exposés ici, bien qu'illustrant la complexité des phénomènes mis en jeu, apportent des renseignements supplémentaires concernant la cinétique de formation de la structure de bandes lorsque le taux de cisaillement imposé est élevé ($\dot{\gamma} \simeq \dot{\gamma}_M$), c'est-à-dire lorsque la relaxation de la contrainte est entièrement dominée par des oscillations.

D'une part, l'overshoot en contrainte joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de formation de la phase induite à fort $\dot{\gamma}$. Nous pensons qu'il est relié la présence de phases "nuclées" mais non séparées macroscopiquement ; en fait, il est en quelque sorte le catalyseur de la transition, c'est-à-dire, le précurseur du processus de nucléation de la phase induite.

D'autre part, la transition semble se produire dans tout l'entrefer et s'accompagne d'une séparation progressive des phases qui se structurent en bandes de propriétés optiques différentes.

16 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de relier les propriétés mécaniques et optiques de solutions micellaires présentant une instabilité constitutive, en nous focalisant plus particulièrement sur leur comportement transitoire non linéaire au démarrage de l'écoulement.

Pour toutes les solutions étudiées, l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence suivent une évolution temporelle identique à celle de la contrainte. La relaxation vers un écoulement stationnaire hétérogène est caractérisée par un overshoot aux temps courts (et éventuellement des oscillations amorties si le taux de cisaillement imposé est suffisamment important) et par une décroissance sigmoïdale aux temps longs.

La mise en évidence des dépassements de biréfringence et d'angle permet d'associer l'overshoot de contrainte à l'extension des chaînes composant le réseau enchevêtré.

La relaxation sigmoïdale correspond, quant à elle, à une lente diminution de l'orientation moyenne des particules par rapport à la direction d'écoulement.

La comparaison des temps caractéristiques de la sigmoïde proposée sur les figures 15.7 et 15.23 montre clairement que les comportements "macroscopiques" observés en rhéologie et en optique, correspondent aux mêmes phénomènes.

Cependant, les différentes techniques mises en oeuvre pour suivre, au niveau microscopique, le développement de la phase induite dans l'entrefer de la cellule de Couette, révèlent l'extrême complexité des mécanismes qui gouvernent la cinétique de formation de l'écoulement hétérogène.

Pour le système CTAB(0.3 M)/NaNO₃(1.79 M), la visualisation directe du gap montre que la phase induite se forme en deux étapes : il y a d'abord apparition, pour des temps voisins du temps caractéristique, d'une bande initiale très fine confinée contre la paroi mobile puis croissance de cette bande initiale alors que les grandeurs macroscopiques ont déjà atteint leur état stationnaire. Le phénomène de croissance n'est donc pas reliée à la lente relaxation sigmoïdale contrairement au modèle proposé par Berret et al.

La stabilité de la contrainte durant le développement de la phase suggère que les viscosités des phases en présence sont très voisines (à l'hétérogénéité de la contrainte près), autrement dit, les bandes observées ici ne semblent pas correspondre à des bandes de cisaillement.

Les spectres d'intensité transmise résolue spatialement indiquent que l'écoulement est localement hétérogène : la bande induite se forme par un mécanisme de séparation de phases couplé à la diffusion de sous-bandes de 100 à 150 μm de large, alignées dans la direction d'écoulement et dont la vitesse de diffusion est typiquement de l'ordre de 0.2 mm/s.

Par contre, la solution de CTAB(0.3 M)/NaNO₃(0.405 M) qui possèdent les mêmes propriétés viscoélastiques linéaires, présente une structure de bandes totalement différente. La proportion de phase induite satisfait cette fois au théorème des moments ce qui présuppose que la bande observée est bien une bande de cisaillement, les variations de la contrainte pouvant alors résulter de fluctuations de l'interface.

Sur le système CTAB(0.3 M)/KBr(0.3 M), la mesure de la répartition spatiale de l'orientation moyenne des particules dans le gap de la cellule de Couette nous a permis de mettre en évidence une structuration en bandes plutôt singulière : deux bandes homogènes en orientation ($\chi \simeq 25^\circ$ et $\chi \simeq 0^\circ$) adjacentes aux parois sont séparées par une zone d'orientation "mixte" dont la proportion et la position varient pour satisfaire l'état de coexistence.

Enfin, l'étude de l'échantillon de CTAB(0.1 M)/NaSal(0.08 M) nous a apporté des informations supplémentaires quant au rôle joué par l'overshoot de contrainte. Ce dernier est en fait associé à l'apparition de fluctuations de concentration qui nous semblent être les précurseurs de la transition.

Par ailleurs, dans le régime des forts gradients ($\dot{\gamma} \simeq \dot{\gamma}_M$), la transition se produit dans tout l'entrefer.

Bibliographie

- [1] Decruppe J.P., Cressely R., Makhloufi R., Cappelaere E., Colloid Polym. Sci. **273** (1995), 346.
- [2] Makhloufi R., Decruppe J.P., Ait-Ali A., Cressely R., Europhys. Letters **32** (1995), 253.
- [3] Decruppe J.P., Cappelaere E., Cressely R., J. Phys. II France **7** (1997), 257.
- [4] Hess S., Phys. Rev. A **25** (1982), 614.
- [5] Thurn H., Löbl M., Hoffmann H., J. Phys. Chem., **89** (1985), 517.
- [6] Löbl M., Thurn H., Hoffmann H., Ber Bunsenges Phys. Chem., **88** (1984), 1102.
- [7] Gortemaker F.H., Hansen M.G., De Cindio B., Janeschitz-Kriegl H., Rheol. Acta **15** (1976), 242.
- [8] Shikata T., Dahman S.J., Pearson D.S., Langmuir **1994**, 10, 3470.
- [9] Wheeler E.K., Pilar I., Fuller G.G., Rheol. Acta **1996**, 35, 139.
- [10] Humbert C., Decruppe J.P., Eur. Phys. J. B **1998**, 6, 57.
- [11] Humbert C., Thèse de Doctorat, Université de Metz, unpublished (1998).
- [12] Humbert C., Decruppe J.P., Colloid Polym. Sci. **1998**, 276, 160.
- [13] Rehage H., Hoffmann H., J. Phys. Chem **1988**, 92, 4712 ; Mol. Phys. **1991**, 74, 933.
- [14] Flory P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, N.-Y. (1969).
- [15] Berret J.F., Porte G., Decruppe J.P., Phys. Rev. E **55** (1997), 1668.
- [16] Berret J.F., Roux D.C., Lindner P., Eur. Phys. J. B **5** (1998), 67.
- [17] Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G., Europhys. Lett., **21** (1993), 451.
- [18] Fischer E., Callaghan P.T., Europhys. Lett. **50** (2000), 803.
- [19] Mair R.W., Callaghan P.T., Europhys. Lett. **36** (1996), 719.
- [20] Britton M.M., Callaghan P.T., Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4930.
- [21] Radulescu O., Olmsted P.D., Lu C.Y.D., Rheol. Acta **38** (1999), 606 ; Radulescu et al, *Proceedings of the IVth Liquid Matter Conference, Grenade (1999)*, p 11-18.
- [22] Berret J.F., Langmuir **13** (1997), 2227.
- [23] Berret J.F., Porte G., Phys. Rev. E **60** (1999), 4268.

- [24] Grand C., Arrault J., Cates M.E., *J. Phys. II France* **7** (1997), 1071.
- [25] Zebrowski B.E., Fuller G.G., *J. Polym. Sci. B* **23** (1985), 575.
- [26] Lee J.S., Fuller G.G., *J. Non-Newt. Fl. Mech.* **26** (1987), 57.
- [27] Lemeins J.F., Thèse de Doctorat, Université du Mans, unpublished (2000).
- [28] Pearson D., Herbolzheimer E., Grizzuti N., Marrucci G., *J. Polym. Sci. B* **29** (1991), 1589.
- [29] Berret J.F., Roux D.C., Porte G., *J. Phys. II* **4** (1994), 1261.
- [30] Kadoma I.A., van Egmond J.W., *Phys. Rev. Letters* **76** (1996), 4432.
- [31] Helfand E. and Fredrickson G.H., *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 2468.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons tenté d'apporter des informations sur les mécanismes à l'origine de la formation des écoulements hétérogènes dans les solutions semi-diluées de micelles géantes.

Pour mener cette étude, nous avons sélectionné quatre solutions composées d'un surfactant unique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) auquel nous avons ajouté des sels de nature et de concentration différentes. Un des échantillons a été choisi dans le régime semi-dilué, les trois autres appartenant au régime intermédiaire. Tous possèdent un fort caractère maxwellien sur une large gamme de fréquences et sont donc décrits par un temps de relaxation unique τ_R .

L'objectif principal de ce travail a été de corréler les réponses optique et mécanique de ces systèmes, à l'état stationnaire et en régime transitoire, avec celle des propriétés microstructurales, et ce lorsque l'écoulement devient fortement hétérogène.

Nous avons tout d'abord utilisé la rhéométrie classique pour caractériser la réponse rhéologique. Puis nous avons employé une technique optique, beaucoup moins utilisée que ne l'est la rhéologie : la biréfringence d'écoulement. Cette technique telle qu'elle a été développée au laboratoire, présente le double avantage d'apporter des renseignements macroscopiques et microscopiques à la fois sur la structure de l'écoulement et des particules en solution. Les expériences de biréfringence ont par ailleurs été complétées par des mesures de diffusion de la lumière aux petits angles.

Nous avons montré, dans un premier temps, que les propriétés rhéologiques à l'état stationnaire sont conformes aux nombreux résultats rencontrés dans la littérature : pour chacun des échantillons, la courbe d'écoulement présente un changement de pente marqué au-delà d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1}$, qui conduit au régime plateau caractéristique de l'apparition d'un écoulement hétérogène. Les mesures effectuées à gradient imposé éliminent tout phénomène d'hystérèse et attestent ainsi l'unicité du plateau de contrainte. Enfin, la comparaison entre les essais en balayage à gradient et à contrainte imposés, révèle l'existence d'une branche métastable dans la courbe d'écoulement, écartant ainsi le "top-jumping" comme critère de sélection de la contrainte.

Les expériences de biréfringence conduites à l'état stationnaire sont en parfait accord avec les résultats de rhéométrie : l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence saturent à une valeur plateau au-delà d'un taux de cisaillement critique dont la valeur est tout à fait cohérente avec celle obtenue en rhéologie.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la cinétique de formation de cet écoulement hétérogène à l'aide de la rhéologie transitoire.

En nous basant sur les études existantes publiées sur un système voisin, le salicylate de cetylpyridinium

(CPCI/SaI), nous avons montré que l'établissement de la structure de bande est associé à une évolution temporelle générique de la contrainte de cisaillement, avec des effets plus ou moins marqués selon la composition de l'échantillon.

L'analyse des profils de contrainte conduit à admettre l'existence de deux mécanismes de relaxation bien distincts :

- Un overshoot aux temps courts, éventuellement accompagné par des oscillations amorties si le taux de cisaillement imposé est suffisamment élevé.
- Une relaxation lente en exponentielle étirée, d'un état métastable homogène vers l'état stationnaire hétérogène.

Dans la littérature, deux interprétations ont été proposées pour expliquer cette cinétique complexe : l'une purement mécanique, invoque le déplacement lent de l'interface entre les bandes, l'autre, basée sur des considérations thermodynamiques, suggère que la transition est contrôlée par un processus de nucléation/croissance unidimensionnelle et précède l'instabilité mécanique pure.

Nous avons ensuite étudié la réponse transitoire de chacun des échantillons à l'aide de la biréfringence d'écoulement.

Cette dernière apporte un premier résultat fondamental :

Les mesures quantitatives d'angle d'extinction et d'intensité de la biréfringence montrent que ces grandeurs macroscopiques suivent une évolution temporelle globalement similaire à celle de la contrainte de cisaillement et ce, pour tous les échantillons étudiés. On retrouve en effet toutes les particularités relevées dans les profils de contrainte, à savoir un dépassement (et éventuellement des oscillations amorties) aux temps très courts, une décroissance sigmoïdale aux temps longs et même le petit extremum qui prolonge cette relaxation lente.

La comparaison des temps caractéristiques de la sigmoïde calculés à partir des données optiques et rhéologiques indique qu'il s'agit bien là des mêmes phénomènes.

C'est pourquoi, pour essayer de comprendre lequel des deux mécanismes énoncés ci-dessus, régit la formation de l'écoulement hétérogène, nous avons mis en oeuvre différentes techniques rhéo-optiques plus particulièrement basées sur la visualisation directe de l'entrefer de la cellule de Couette.

Les expériences réalisées sur chacun des systèmes, couplées à des mesures d'intensité transmise et de diffusion de la lumière aux petits angles, révèlent l'extrême complexité des processus mis en jeu. Ainsi, s'il semble qu'il existe une sorte d'universalité du comportement transitoire des grandeurs macroscopiques, il n'en est pas de même des propriétés au niveau microscopique.

Chaque échantillon étudié apporte néanmoins, un certain nombre d'éléments quant à la relation entre les propriétés rhéologiques et optiques :

Nous avons notamment montré à l'aide des solutions de CTAB (0.3 M)/NaNO₃ (1.79 M) et CTAB (0.1 M)/NaSal(0.08 M) que la réponse aux temps courts est caractérisée par un overshoot de contrainte, associé à une extension des chaînes formant le réseau enchevêtré.

Les mesures d'intensité transmise et de diffusion de la lumière aux petits angles, montrent que cette extension entraîne une augmentation des fluctuations de concentration dans la direction de l'écoulement. Lorsque le taux de cisaillement imposé est relativement élevé ($\dot{\gamma} \simeq \dot{\gamma}_M$), ces fluctuations se répartissent dans la totalité de l'entrefer alors que pour des gradients plus faibles ($\dot{\gamma}_{c1} \leq \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_M$), elles sont davantage localisées près de la paroi mobile.

Au vu des clichés entre P et A croisés, nous pensons que cette augmentation des fluctuations est le précurseur de la transition.

La réponse aux temps longs a été étudiée de manière détaillée pour l'échantillon de CTAB (0,3M)/NaNO₃ (1,79M). Pour cet échantillon, nous avons montré que les variations de la contrainte sont reliées à la formation d'une bande initiale, ce qui laisse supposer que cette fine bande est une bande de cisaillement. Cette hypothèse se trouve renforcée par le fait que sa proportion semble satisfaire au théorème des moments. Par contre, la contrainte reste stable durant le développement de la phase induite, ce qui signifie que la relaxation sigmoïdale n'est pas reliée à la croissance de la phase.

Par ailleurs, l'état final ne correspond pas exactement à la coexistence de deux bandes homogènes puisque la phase induite est composée de sous-bandes de 100 à 150 μm alignées dans la direction de l'écoulement (cette hétérogénéité locale de l'écoulement a par ailleurs été observée sur l'échantillon de CTAB(0.1 M)/NaSal(0.08 M)).

Les mesures effectuées sur la solution de plus faible salinité CTAB(0,3 M)/NaNO₃(0.405 M) mais caractérisée par des propriétés viscoélastiques linéaires identiques, révèlent une structure en bandes différente. L'application du théorème des moments nous amène à penser que, dans ce cas, la bande induite observée en biréfringence est effectivement une bande de cisaillement.

Enfin, l'étude du système CTAB(0.3 M)/KBr(0.3 M) nous a permis d'identifier une structuration en bandes assez singulière qui révèle la coexistence de deux bandes d'orientation homogène séparées par une région d'orientation mixte.

La comparaison des résultats obtenus sur chacun des systèmes et des données de la littérature montre qu'une évolution temporelle semblable et générique ("indépendamment" de la concentration, du degré de salinité ou de la nature du sel) des grandeurs macroscopiques peut conduire à des structurations en bandes très variées.

Toutes ces expériences montrent finalement que les propriétés constitutives et les propriétés optiques ne sont pas corrélées de manière évidente.

La structure de bande de l'état stationnaire ne correspond pas toujours à l'image classique que l'on a du "shear-banding".

Il apparaît alors extrêmement difficile de trancher entre les deux mécanismes proposés (instabilité mécanique ou transition thermodynamique) pour expliquer la formation des écoulements hétérogènes, la solution résidant très certainement dans une "superposition" de ces deux processus.

Ces conclusions sont par ailleurs étayées par les travaux récents menés sur une solution concentrée de CTAB dans l'eau lourde par Fischer et Callaghan qui montrent, de manière indéniable, que des bandes de cisaillement peuvent coexister avec des bandes de biréfringence sans corrélations apparentes.

On peut d'ailleurs souligner qu'un tel découplage entre les propriétés constitutives et les propriétés optiques a également été mis en évidence dans le travail de thèse de R.G. Corralès (1999) lors de l'étude de la transition de rhéo-épaississement de solutions micellaires diluées.

La compréhension complète des mécanismes qui entrent en jeu dans la formation des écoulements hétérogènes nécessite donc la combinaison de techniques de mesures qui peuvent rendre compte au niveau "local" des profils d'orientation moléculaire et des profils de vitesse.

Chapitre V

Annexes

A Etats de polarisation de la lumière

A.1 Introduction

De manière générale, l'émission de lumière par une source classique (source thermique, lampe spectrale...) est par nature incohérente. Bien que chaque centre émetteur rayonne à chaque instant une onde électromagnétique ayant une direction de champ \vec{E} bien définie, ces centres émettent dans toutes les directions avec des phases aléatoires. On ne peut pas parler d'onde unique mais de superposition incohérente d'ondes. Dans ce cas, la lumière est émise de façon désordonnée et elle est dite naturelle ou non polarisée.

Cependant, il est possible d'introduire un ordre dans un faisceau de lumière naturelle, par exemple avec un polariseur rectiligne. A la sortie de ce composant optique, le champ électrique \vec{E} vibre dans une direction fixe et la lumière est dite polarisée rectilignement. La polarisation d'une onde est donc caractérisée par le comportement en fonction du temps, du champ de vecteurs \vec{E} qui décrit cette onde, observé en un point de l'espace.

Lorsqu'un rayon lumineux se propage à travers une succession d'éléments optiques, chacun d'eux produit un changement spécifique sur la polarisation incidente. Ainsi l'état de polarisation de la lumière transmise par un dispositif optique dépend des caractéristiques du ou des éléments qui ont assuré la transmission.

Pour rendre compte des états de polarisation et des effets des systèmes optiques agissant sur ceux-ci, différents formalismes tels que les vecteurs de Jones et de Stokes et les matrices de Jones et de Mueller ont été introduits.

A.2 Formalisme de Jones

A.2.1 Vecteurs de Jones

Le champ électrique d'une onde plane progressive monochromatique se propageant dans le sens des z croissants s'écrit :

$$\vec{E}(z, t) = \text{Re} \left\{ \vec{E}(0) \exp j \left(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda} \right) \right\} \quad (\text{A.1})$$

où

$$\vec{E}(0) = \begin{pmatrix} |E_x| \exp(j\delta_x) \\ |E_y| \exp(j\delta_y) \end{pmatrix}$$

est le vecteur de Jones de l'onde considérée, vecteur qui contient toutes les informations nécessaires sur les amplitudes et les phases des composantes du champ électrique.

L'intensité est donnée par l'expression suivante :

$$I = |E_x|^2 + |E_y|^2 \quad (\text{A.2})$$

a) Quelques états de polarisation d'intensité unité

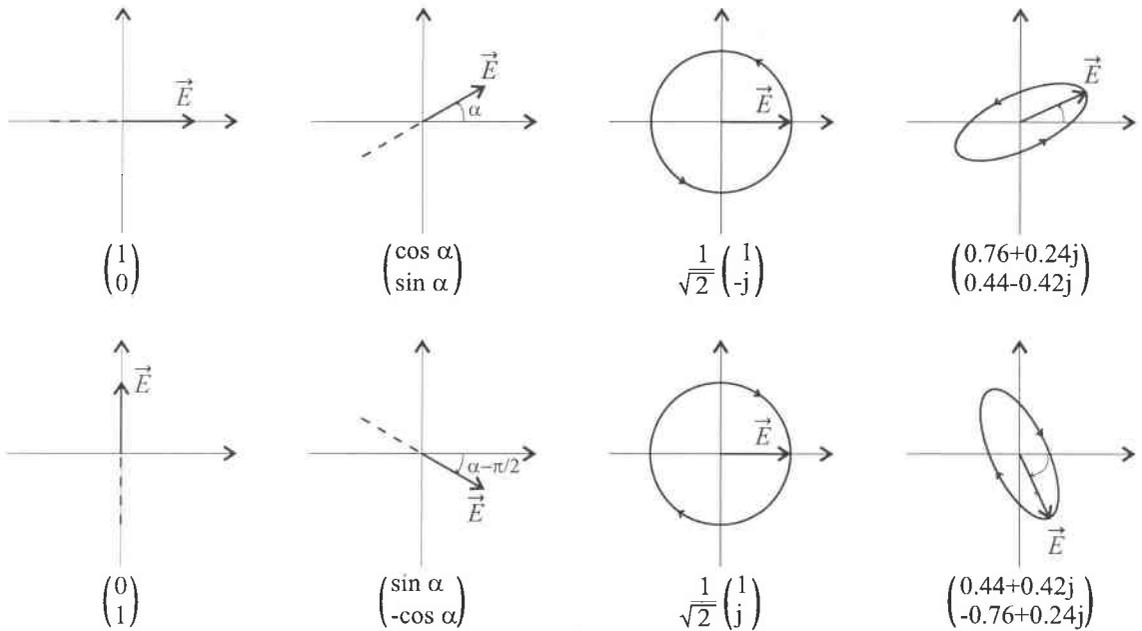


Figure A.1: Représentation schématique de quelques états de polarisation d'intensité unité.

b) Vecteurs de Jones orthogonaux et orthonormaux

\vec{E}_1 et \vec{E}_2 sont orthogonaux si :

$$\vec{E}_1^* \cdot \vec{E}_2 = \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2^* \quad (\text{A.3})$$

où \vec{E}^* désigne le complexe conjugué de \vec{E} .

Si, de plus $\vec{E}_1^* \cdot \vec{E}_1 = \vec{E}_2^* \cdot \vec{E}_2 = 1$, alors les vecteurs de Jones sont orthonormaux.

c) Transformation d'un vecteur de Jones sous l'effet d'une rotation du système de coordonnées

Soit E_x et E_y les coordonnées du vecteur \vec{E} dans le repère $Oxyz$. On exprime ce vecteur champ électrique dans la nouvelle base $Ox'y'z'$ à l'aide de la matrice de rotation d'angle α ($R(\alpha)$) (cf. Fig. A.2):

$$\begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$

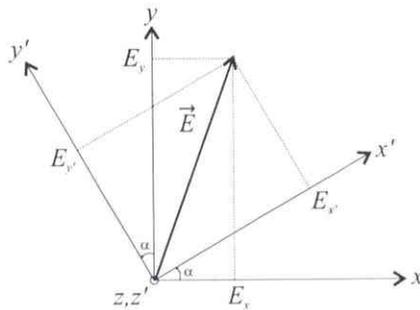


Figure A.2: Effet d'une rotation du système de coordonnées sur un vecteur de Jones.

En terme d'intensité, on obtient :

$$I_{x',y'} = \vec{E}_{x',y'}^* \cdot \vec{E}_{x',y'} \quad (\text{A.4})$$

$$= (R(-\alpha)\vec{E}_{x,y})^* \cdot (R(-\alpha)\vec{E}_{x,y}) \quad (\text{A.5})$$

$$= \vec{E}_{x,y}^* \cdot \vec{E}_{x,y} = I_{x,y} \quad (\text{A.6})$$

d) Bases de vecteurs de Jones

On peut définir des bases de vecteurs de Jones $(\vec{\mathcal{E}}_i, \vec{\mathcal{E}}_j)$ permettant d'écrire une polarisation quelconque sous la forme $E_i\vec{\mathcal{E}}_i + E_j\vec{\mathcal{E}}_j$ où les composantes E_i et E_j sont des scalaires complexes.

Voici les exemples de bases d'états de polarisation les plus courants :

- Base d'états de polarisations linéaires

On peut toujours décomposer une polarisation quelconque en :

$$\vec{E}_{x,y} = E_x\vec{\mathcal{E}}_x + E_y\vec{\mathcal{E}}_y = |E_x|\exp(j\delta_x)\vec{\mathcal{E}}_x + |E_y|\exp(j\delta_y)\vec{\mathcal{E}}_y \quad (\text{A.7})$$

où

$$\vec{\mathcal{E}}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\mathcal{E}}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

De façon plus générale, dans une base située à l'azimut α on a :

$$\vec{E}_{x,y} = E_{x'}\vec{\mathcal{E}}_{x'} + E_{y'}\vec{\mathcal{E}}_{y'} = |E_{x'}|\exp(j\delta_{x'})\vec{\mathcal{E}}_{x'} + |E_{y'}|\exp(j\delta_{y'})\vec{\mathcal{E}}_{y'} \quad (\text{A.8})$$

où

$$\vec{\mathcal{E}}_{x'} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\mathcal{E}}_{y'} = \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ -\cos \alpha \end{pmatrix}$$

On peut par exemple représenter une polarisation elliptique dans la base d'états de polarisations rectilignes. Le vecteur de Jones Cartésien d'une vibration elliptique d'amplitude A , de phase δ , d'azimut θ et d'angle d'ellipticité ϵ s'écrit en effet :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = A \exp j\delta \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \epsilon - j \sin \theta \sin \epsilon \\ \sin \theta \cos \epsilon + j \cos \theta \sin \epsilon \end{pmatrix}$$

- Base d'états de polarisations circulaires

Les polarisations circulaires gauche et droite sont états de base :

$$\vec{E}_{x,y} = E_l\vec{\mathcal{E}}_l + E_r\vec{\mathcal{E}}_r = |E_l|\exp(j\delta_l)\vec{\mathcal{E}}_l + |E_r|\exp(j\delta_r)\vec{\mathcal{E}}_r \quad (\text{A.9})$$

où

$$\vec{\mathcal{E}}_l = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -j \end{pmatrix} \text{ et } \vec{\mathcal{E}}_r = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ j \end{pmatrix}$$

A.2.2 Matrices de Jones

a) Formalisme général

Lorsqu'une onde plane monochromatique incidente traverse un dispositif optique, l'onde plane émergente s'en trouve modifiée.

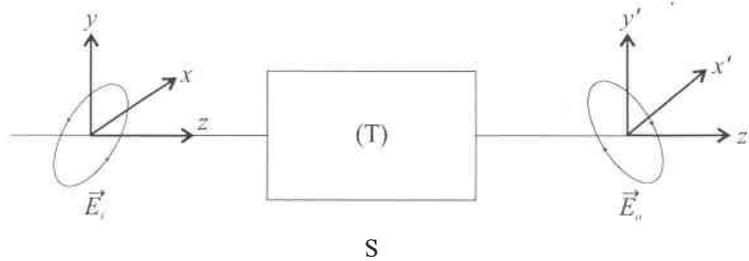


Figure A.3: Ondes planes à l'entrée et à la sortie du système optique S représentées respectivement par les vecteurs de Jones \vec{E}_i et \vec{E}_o .

(x, y, z) et (x', y', z') sont deux systèmes de coordonnées associés respectivement aux ondes incidente et émergente. Les vecteurs d'onde \vec{k} et \vec{k}' sont choisis parallèles à z et z' . Les ondes incidente \vec{E}_i et émergente \vec{E}_o peuvent être représentées par leur vecteur de Jones :

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{ix} \\ E_{iy} \end{pmatrix} \text{ et } \vec{E}_o = \begin{pmatrix} E_{ox'} \\ E_{oy'} \end{pmatrix}$$

Les composantes de ces deux vecteurs sont reliées par les relations :

$$E_{ox'} = T_{11} \cdot E_{ix} + T_{12} \cdot E_{iy} \quad (\text{A.10})$$

$$E_{oy'} = T_{21} \cdot E_{ix} + T_{22} \cdot E_{iy} \quad (\text{A.11})$$

ce qui s'écrit également de la manière suivante :

$$E_o = T \cdot E_i \quad (\text{A.12})$$

avec

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix}$$

T est appelée matrice de Jones du dispositif. Elle décrit les effets du système optique sur l'onde incidente.

Si l'onde incidente traverse une succession de N éléments optiques T_1, \dots, T_N , alors $E_o = T \cdot E_i$ avec $T = T_N \cdot T_{N-1} \dots T_1$.

A l'aide des relations (A.10) et (A.11), il est possible de réécrire les différents éléments T_{ij} de la matrice de Jones T et d'en donner une signification :

$$T_{11} = \left(\frac{E_{ox'}}{E_{ix}} \right)_{E_{iy}=0} \text{ et } T_{21} = \left(\frac{E_{oy'}}{E_{ix}} \right)_{E_{iy}=0} \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, l'oscillation linéaire E_{ix} du champ électrique incident suivant l'axe x engendre deux oscillations linéaires orthogonales $E_{ox'}$ et $E_{oy'}$ suivant les axes x' et y' .

De même on a :

$$T_{12} = \left(\frac{E_{ox'}}{E_{iy}} \right)_{E_{ix}=0} \quad \text{et} \quad T_{22} = \left(\frac{E_{oy'}}{E_{iy}} \right)_{E_{ix}=0} \quad (\text{A.14})$$

E_{iy} génère donc deux vibrations linéaires orthogonales $E_{ox'}$ et $E_{oy'}$ à la sortie du système.

b) Matrice de Jones de quelques systèmes optiques

Des éléments optiques tels que les polariseurs, les biréfringents, les lames de phase peuvent être représentés à l'aide de matrices de Jones qui permettent de calculer les modifications de l'état de polarisation engendrées par la traversée de tels éléments.

- Milieu linéaire uniaxe biréfringent :

$$T = \begin{pmatrix} e^{-j\delta_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\delta_2} \end{pmatrix} = e^{-j\delta_1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-j\delta} \end{pmatrix}$$

où $\delta_1 = 2\pi n_e d/\lambda$, $\delta_2 = 2\pi n_o d/\lambda$ et $\delta = \delta_2 - \delta_1$ avec d l'épaisseur de la section du milieu et n_e et n_o les indices extraordinaire et ordinaire respectivement.

On obtient les matrices de Jones associées aux lames quart-d'onde et demi-onde en remplaçant δ par $\pi/2$ et π .

- Milieu linéaire uniaxe dichroïque :

$$T = e^{-\frac{j2\pi nd}{\lambda}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{\alpha_1 d}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\alpha_2 d}{2}} \end{pmatrix}$$

où $\alpha_1 = 4\pi k_e/\lambda$ et $\alpha_2 = 4\pi k_o/\lambda$ avec k_e et k_o les coefficients d'absorption extraordinaire et ordinaire.

- Polariseur linéaire idéal :

$$T = e^{-\frac{j2\pi nd}{\lambda}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- Milieu doué d'un pouvoir rotatoire :

$$T = e^{-\frac{j2\pi nd}{\lambda}} \begin{pmatrix} \cos \alpha d & \sin \alpha d \\ -\sin \alpha d & \cos \alpha d \end{pmatrix}$$

où α est l'angle de rotation du plan de polarisation.

Il est à noter que chacune de ces matrices est donnée dans sa base propre. Ainsi, lorsqu'un élément optique est tourné d'un angle α par rapport au repère de référence, il convient d'effectuer un changement de base à l'aide d'une matrice de passage qui est simplement la matrice de rotation $R(\alpha)$ ($T' = R(-\alpha).T.R(\alpha)$).

A.3 Formalisme de Stokes

A.3.1 Vecteur de Stokes

On rappelle que le vecteur de Jones d'une polarisation partielle est donné par :

$$\begin{pmatrix} E_x(t)e^{j\delta_x(t)} \\ E_y(t)e^{j\delta_y(t)} \end{pmatrix}$$

Un état de polarisation donné est défini par les paramètres de Stokes qui ont chacun la dimension d'une intensité :

$$\begin{cases} S_0 = \langle E_x^2(t) \rangle + \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_1 = \langle E_x^2(t) \rangle - \langle E_y^2(t) \rangle \\ S_2 = 2\langle E_x \cdot E_y \cos(\delta_y(t) - \delta_x(t)) \rangle \\ S_3 = 2\langle E_x \cdot E_y \sin(\delta_y(t) - \delta_x(t)) \rangle \end{cases}$$

S_0 donne l'intensité totale transportée par l'onde lumineuse. Les coefficients S_1 , S_2 et S_3 représentent "les préférences" de l'onde respectivement pour les polarisations linéaires suivant x et y , pour les polarisations linéaires orientées à $+\pi/4$ et $-\pi/4$ et pour les polarisations circulaires gauche et droite.

De manière générale, le vecteur de Stokes d'une lumière quasi-monochromatique s'écrit sous la forme d'un vecteur colonne 4×1 :

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}$$

Pour une lumière non polarisée, il n'y a pas de préférences pour une polarisation particulière de sorte que $S_1 = S_2 = S_3 = 0$. Ainsi on a :

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

A.3.2 Matrices de Mueller

a) Définition

Les matrices de Mueller sont établies à l'aide du formalisme de Jones et de la relation suivante:

$$M = A(T \times T^*)A \tag{A.15}$$

\times dénote le produit tensoriel.

A est la matrice 4×4 qui lie le vecteur de Stokes au vecteur de cohérence noté J , par la relation $S = AJ$.

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & j & -j & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad J = \begin{pmatrix} J_{xx} = \langle E_x \cdot E_x^* \rangle \\ J_{xy} = \langle E_x \cdot E_y^* \rangle \\ J_{yx} = \langle E_y \cdot E_x^* \rangle \\ J_{yy} = \langle E_y \cdot E_y^* \rangle \end{pmatrix}$$

Remarque : La matrice de cohérence est une autre manière de représenter, au même titre que les vecteurs de Jones, les états de polarisation d'une onde quasi-monochromatique.

La matrice de Mueller, qui ne comporte que des termes réels, agit sur le vecteur de Stokes d'une onde totalement ou partiellement polarisée, se propageant à travers un système optique, suivant la loi :

$$S_o = M.S_i \quad (\text{A.16})$$

b) Matrices de Mueller de quelques systèmes optiques

- Milieu linéaire uniaxe biréfringent d'orientation χ

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\cos^2 2\chi + \sin^2 2\chi \cos \delta) & \sin 2\chi \cos 2\chi (1 - \cos \delta) & -\sin 2\chi \sin \delta \\ 0 & \sin 2\chi \cos 2\chi (1 - \cos \delta) & (\sin^2 2\chi + \cos^2 2\chi \cos \delta) & \cos 2\chi \sin \delta \\ 0 & \sin 2\chi \sin \delta & -\cos 2\chi \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix}$$

- Elément dichroïque d'extinction δ'' orienté à θ

$$M = \begin{pmatrix} \cosh \delta'' & -\cos 2\theta \sinh \delta'' & -\sin 2\theta \sinh \delta'' & 0 \\ -\cos 2\theta \sinh \delta'' & (\cos^2 2\theta \cosh \delta'' + \sin^2 2\theta) & \sin 2\theta \cos 2\theta (\cosh \delta'' - 1) & 0 \\ -\sin 2\theta \sinh \delta'' & \sin 2\theta \cos 2\theta (\cosh \delta'' - 1) & (\sin^2 2\theta \cosh \delta'' + \cos^2 2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Polariseur linéaire idéal orienté à θ

$$M = \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- Lame quart-d'onde orientée à θ

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & \cos 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \end{pmatrix}$$

- Lame demi-onde orientée à θ

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 4\theta & \sin 4\theta & 0 \\ 0 & \sin 4\theta & -\cos 4\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

B Effets de bords dans les expériences de biréfringence d'écoulement

Nous revenons ici sur la discontinuité observée dans les variations de l'angle d'extinction en fonction du taux de cisaillement pour la solution de CTAB (0.3 M)/NaNO₃(1.79M). Comme nous l'avons souligné au chapitre 4, ce comportement singulier a déjà été mis en évidence il y a une vingtaine d'années au cours d'une étude menée sur des fondus de polymères linéaires par Gortemaker et ses collaborateurs (Ref. 7 du chapitre 4).

Nous allons évoquer les deux raisons qui peuvent expliquer une telle évolution.

B.1 Effets de bords

Lorsqu'on effectue une expérience de biréfringence d'écoulement, on considère que le champ d'écoulement est bidimensionnel, c'est-à-dire que les propriétés optiques ne varient pas le long du chemin optique (dans la direction neutre). Cependant, en pratique, l'écoulement n'est pas rigoureusement plan en raison des phénomènes de couches limites au voisinage des glaces de fermetures, ces glaces étant elles-mêmes faiblement biréfringentes.

L'un des moyens de s'affranchir de ces perturbations est de choisir un rapport d'aspect (épaisseur de liquide traversée/gap de la cellule) de l'ordre de 8 à 10. Néanmoins pour des systèmes fortement biréfringents, l'augmentation du rapport d'aspect ne suffit pas pour négliger les effets de bords. Ces derniers peuvent alors conduire à une indétermination de l'angle d'extinction.

En effet, considérons un "sandwich" composé de trois biréfringents purs (cf. Fig. B.1) et exprimons l'orientation effective θ_{eff} du système total en fonction de l'orientation θ du biréfringent central. On obtient :

$$\tan 2\theta_{eff} = \tan 2\theta \frac{\cos \delta' \sin \delta - \sin \delta' (1 - \cos \delta) \cos 2\theta}{\cos 2\delta' \sin \delta - \frac{1}{2} \sin 2\delta' \left((1 - \cos \delta) \cos 2\theta - \frac{(1 + \cos \delta)}{\cos 2\theta} \right)} \quad (\text{B.1})$$

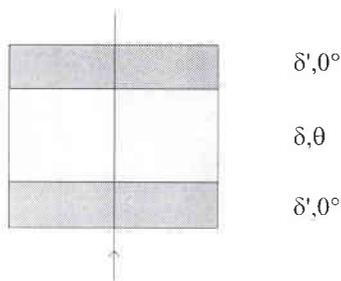


Figure B.1: Composition de trois biréfringents purs. L'orientation des deux éléments extérieurs, qui introduisent chacun un déphasage δ' , est supposée nulle par rapport à la référence. Le retardateur central (de déphasage δ) possède une orientation relative notée θ .

Ainsi, lorsque le déphasage δ' introduit par les biréfringents parasites est suffisamment faible, on a $\theta = \theta_{eff}$ sauf si $\sin \delta = 0$. En d'autres termes, si le retard dû aux éléments extérieurs est très petit, l'orientation effective du milieu est égale à celle du retardateur central et ce tant que δ n'atteint pas un multiple de π . Si δ prend des valeurs égales à $k\pi$, on observe des "franges" dans l'évolution de l'angle d'extinction. Il est alors nécessaire de connaître précisément δ' afin d'effectuer une correction sur la valeur mesurée de θ .

B.2 Ordres multiples

Le problème évoqué ici est clairement distinct de celui énoncé au paragraphe précédent. Il concerne l'existence d'ordres multiples dans le déphasage introduit par le milieu sous écoulement. Les équations (4.11) et (4.12) montrent que l'intensité mesurée lors de la détermination de l'angle d'extinction est une fonction sinusoidale du retard optique. Ainsi, l'intensité transmise va osciller au cours du temps, passer par un maximum à chaque fois que $\delta = (2k + 1)\pi$ et s'annuler pour $\delta = 2k\pi$. De l'équation (4.13), on constate aisément que pour toute valeur de δ égale à $2k\pi$, l'angle d'extinction est indéterminé. Pour résoudre ce problème, il suffit d'effectuer les mesures à l'aide de différentes longueurs d'onde.

Dans le cas de notre échantillon de CTAB (0.3 M)/NaNO₃(1.79M), l'utilisation d'une lumière verte et l'augmentation de la hauteur de la cellule de mesure nous ont permis de conclure que les discontinuités rencontrées en écoulements stationnaire et transitoire sont dues aux ordres multiples pris par le déphasage.

Liste des figures

1.1	<i>a) Effet d'une déformation arbitraire sur un vecteur quelconque d'un matériau tridimensionnel. b) Effet d'une déformation de cisaillement simple sur un cube unité.</i>	4
1.2	<i>Expression générale du tenseur des contraintes</i>	5
1.3	<i>Représentation schématique d'une chaîne de Kuhn composée de N_k segments rigides de longueur l_k.</i>	7
1.4	<i>Définition des axes principaux du tenseur des indices de réfraction, de l'angle d'extinction et de la biréfringence.</i>	8
1.5	<i>Visualisation de la croix isocline entre polariseurs croisés.</i>	10
1.6	<i>Bâtonnet de polarisabilité uniaxiale orienté suivant le vecteur \vec{u}_i.</i>	11
2.1	<i>Représentation schématique d'une molécule amphiphile.</i>	13
2.2	<i>Influence de la concentration en surfactant sur la forme des agrégats micellaires.</i>	14
3.1	<i>Relation constitutive prédite par le modèle de Doï et Edwards.</i>	15
3.2	<i>Relation constitutive issue du modèle de Cates, McLeish, Marrucci concernant les polymères flexibles.</i>	16
3.3	<i>Prédictions du modèle de Spenley, Cates et McLeish pour les systèmes micellaires semi-dilués.</i>	18
3.4	<i>Clichés d'un échantillon de CTAB (0.6 M) dans l'eau, placé dans l'entrefer d'une cellule de Couette et observé entre polariseurs croisés. Ces photos sont tirées de la référence [43].</i>	20
3.5	<i>Profils de gradient de cisaillement obtenus par RMN sur le système CPCL (0.1 M)/NaSal (0.06M) a) en géométrie Couette b) en cône-plan. Ces figures ont été empruntées aux références [58] et [59] respectivement.</i>	24
4.1	<i>Banc de polarimétrie utilisé pour les mesures de biréfringence</i>	32
4.2	<i>Cellule de mesure de type Couette</i>	33
4.3	<i>Principe de mesure de l'angle d'extinction</i>	36
4.4	<i>Méthode de Sénarmont</i>	37
4.5	<i>Polarisabilité d'une micelle géante cylindrique</i>	37
4.6	<i>Lumière linéaire</i>	39
4.7	<i>Lumière circulaire</i>	39
4.8	<i>Traitement d'un spectre mesuré en lumière circulaire</i>	41
4.9	<i>Visualisation du gap de la cellule de Couette entre polariseur et analyseur croisés</i>	43
4.10	<i>Traitement d'un cliché brut</i>	44
5.1	<i>Géométries de mesure : a) Mobile cône-plan. b) Double-entrefer.</i>	46
6.1	<i>Schéma de principe d'une expérience de diffusion aux petits angles.</i>	49
6.2	<i>Configurations de mesure a) Plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ b) Plan $(\vec{v}, \vec{\omega})$</i>	50

7.1	Molécule de CTAB	52
7.2	Molécule de NaSal	53
7.3	Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en NaNO_3 . La température est fixée à 30°C . Les points entourés correspondent aux deux solutions étudiées de concentration en sel 0.405 M et 1.79 M . La teneur en surfactant est fixée à 0.3 M . Cette figure a été empruntée à la référence [22].	53
7.4	Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en NaSal. La concentration en surfactant est fixée à 0.1 M et la température est de 30°C . La flèche horizontale indique le domaine de concentrations en sel pour lequel la contrainte de cisaillement présente un plateau. Cette figure a été empruntée à la référence [31].	54
7.5	Intensité de neutrons diffusée par une solution de CTAB/KBr ($\phi = 11\%$) formée de micelles vermiculaires enchevêtrées en régime semi-dilué. La température est fixée à 34°C .	55
9.1	Modules de stockage G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire ω .	60
9.2	Modules de stockage $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ d'une solution de CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M) pour plusieurs températures.	62
9.3	Evolution des paramètres viscoélastiques G_0 , τ_R et η_0 en fonction de l'inverse de la température pour une solution de CTAB (0.1 M)/ NaSal (0.08 M). Mise en évidence d'une loi de comportement du type Arrhénius avec une énergie d'activation de $41\text{ k}_B T$.	63
10.1	Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement : Influence du temps de balayage.	64
10.2	Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement : comparaison entre les mesures à gradient et à contrainte imposés.	66
10.3	Contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement pour les deux solutions de CTAB/ NaNO_3 : effet de la concentration en sel. Ces courbes ont été obtenues à gradient imposé, dans des conditions d'équilibre.	68
10.4	Comparaison de la viscosité apparente et de la viscosité complexe pour chacun des échantillons : loi de Cox-Merz.	69
10.5	Représentation schématique d'une relation constitutive non monotone possible.	70
11.1	Contrainte tangentielle au démarrage et à l'arrêt du cisaillement.	71
11.2	Evolution de la contrainte tangentielle au démarrage de l'écoulement pour le système CTAB (0.3M)/ NaNO_3 (1.79M). Les taux de cisaillement imposés ici sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$.	75
11.3	Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 5 et 10 s^{-1} , c'est-à-dire, correspondant au régime plateau. Les graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle respectivement aux temps longs et aux temps courts.	75
11.4	Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 11 et 19 s^{-1} . Les graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle respectivement aux temps longs et aux temps courts.	76
11.5	Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale (cette valeur particulière est mentionnée sur la figure 11.3.a pour $\dot{\gamma} = 5\text{ s}^{-1}$).	77

11.6	<i>Comparaison entre l'évolution temporelle de la contrainte tangentielle mesurée en rhéométrie transitoire et issue de modèles théoriques à un seul temps de relaxation. Pour le modèle de Giesekus, la contrainte est calculée numériquement en posant $\alpha=0.5$. Les inserts donnent le comportement de σ calculée à partir de l'équation 11.9 du modèle de Johnson-Segalman pour deux valeurs de b différentes. Les gradients de vitesse appliqués ici sont tels que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$.</i>	78
11.7	<i>Variations en unités réduites du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement. La représentation en échelle log-log (insert) met en évidence un comportement en loi de puissance divergente avec $\dot{\gamma}_c \simeq 4 \text{ s}^{-1}$.</i>	80
11.8	<i>Période des oscillations en fonction du taux de cisaillement : comparaison avec le modèle de J-S pour les deux valeurs du paramètre b. On notera ici que contrairement aux prévisions du modèle, T ne varie pas en $1/\dot{\gamma}$.</i>	80
11.9	<i>Réponse aux temps courts de la contrainte tangentielle en échelle log-log en fonction de la déformation accumulée pour des taux de cisaillement appliqués tels que $\dot{\gamma} \gtrsim \dot{\gamma}_M$. Cette représentation montre que l'inflexion dans les profils de contrainte se produit pour une même déformation ($\gamma \simeq 150\%$).</i>	81
11.10	<i>a) Evolution de la fonction de relaxation $G(\gamma)$ au cours du temps pour des déformations imposées comprises entre 20 à 225%. b) Variations en fonction de la déformation des paramètres G_0 et τ_R issus de la procédure d'ajustement réalisée à l'aide de l'équation (11.12).</i>	81
11.11	<i>Comparaison entre les réponses en contrainte issues de la mesure et des modèles théoriques : a) Pour $\dot{\gamma} = 6.3 \text{ s}^{-1}$ où la relaxation de la contrainte est purement sigmoïdale ; l'insert montre l'effet de la variation du paramètre α du modèle de Giesekus. b) Pour $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ où sigmoïde et oscillations amorties s'entremêlent. Le graphe (c) compare les deux modèles pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_M$ où la relaxation est entièrement dominée par les oscillations amorties ; l'insert montre l'effet du paramètre b.</i>	82
11.12	<i>Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le trait horizontal figure les prédictions du modèle de DE. Les symboles grisés (au-delà de la ligne pointillée) donnent une estimation grossière de γ_{os} (en raison de la saturation du capteur de l'appareil de mesure) pour les gradients les plus élevés.</i>	83
11.13	<i>Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement pour l'échantillon de CTAB (0.3M)/NaNO₃ (0.405 M). Les gradients de vitesse imposés sont tels que a) $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$; b) $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$ (l'insert représente la réponse aux temps courts).</i>	84
11.14	<i>Comparaison des évolutions, en fonction du taux de cisaillement, de la déformation associée aux dépassements de contrainte pour les deux échantillons de CTAB/NaNO₃ différant par leur teneur en sel. Le trait continu matérialise les prédictions théoriques du modèle de DE.</i>	85
11.15	<i>Comparaison des profils de contrainte mesurés avec le modèle de Giesekus : a) $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c1}$, b) $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$</i>	85
11.16	<i>Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. Les dénominations sont identiques à celles évoquées précédemment : σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage du cisaillement et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale (extrapolée à $t=0$)</i>	86
11.17	<i>Comportement transitoire de la contrainte tangentielle pour des taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$. Le graphe a) montre l'ajustement typique de la relaxation de contrainte par un profil sigmoïdal. L'insert du graphe b) représente la réponse aux temps courts.</i>	86

11.18	Variations, en unités réduites, du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement. Contrairement au système CTAB (0.3 M)/NaNO ₃ , τ_{NG} ne suit pas une évolution en loi de puissance divergente.	87
11.19	Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le trait horizontal figure les prédictions du modèle de DE. Le comportement est globalement identique à celui observé précédemment.	87
11.20	Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées dans les profils temporels. σ_{st} représente la valeur stationnaire, σ_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et σ_M désigne la valeur de la contrainte avant la relaxation sigmoïdale. Le comportement newtonien a été ajouté à titre de comparaison.	88
11.21	Evolution de la contrainte tangentielle en fonction du temps pour différents taux de cisaillement compris entre 0.5 et 1 s ⁻¹ . Les inserts des graphes (a) et (b) illustrent la réponse temporelle aux temps longs.	88
11.22	Evolution de la déformation associée aux dépassements de contrainte en fonction du taux de cisaillement. On peut noter le net changement de variation lorsque $\dot{\gamma} \gtrsim 0.8$ s ⁻¹ ; ce changement de variation a déjà été observé pour le système CTAB (0.3M)/NaNO ₃ (1.79M) au voisinage du point spinodal, c'est-à-dire lorsque la relaxation de la contrainte est entièrement dominée par des oscillations amorties.	89
14.1	Angle d'extinction et intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement pour chacun des échantillons. La courbe en trait continu représente l'ajustement de l'angle d'extinction par l'équation de Thurn (Eq. 14.1).	96
14.2	Représentation schématique d'un écoulement hétérogène en bandes de cisaillement. L'hétérogénéité du champ d'écoulement est déduit de l'alignement moléculaire dans chacune des bandes. Seules les proportions relatives α_h et α_l de chacune des phases varient avec le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}$	97
14.3	Loi tensio-optique pour chacun des quatre échantillons. La linéarité des données montrent la validité de la loi sur une gamme de contrainte donnée, la pente de la droite étant égale au coefficient C	99
14.4	Validité de la loi tensio-optique : comparaison entre la contrainte tangentielle mesurée en rhéologie (carrés pleins) et celle évaluée à partir des mesures de biréfringence d'écoulement (ronds vides). La ligne pointillée indique la séparation entre les domaines linéaire et non linéaire.	100
14.5	Représentation schématique d'une portion de micelle entre deux points de contact pour les solutions de CTAB/NaNO ₃ qui diffèrent par leur concentration en sel.	102
14.6	Représentation schématique de l'entrefer. La trace du faisceau laser occupe environ un tiers du gap. Les positions 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des pointés au voisinage de la paroi fixe, au centre du gap, et au voisinage du cylindre intérieur mobile.	103
14.7	Angle d'extinction et intensité de la biréfringence en fonction du taux de cisaillement, mesurés en trois positions différentes de l'entrefer.	103
14.8	Clichés de la structure de bandes à différents taux de cisaillement. L'entrefer est placé entre polariseur et analyseur croisés et éclairé en lumière blanche. Les lettres A et B désignent respectivement les parois fixes et mobiles.	105
14.9	Clichés de l'entrefer en lumière monochromatique verte pour deux positions du couple polariseur/analyseur : 0 et 45°. Le gradient imposé est ici de 70 s ⁻¹	105
14.10	Répartition spatiale de l'orientation moyenne des particules dans l'entrefer de la cellule de Couette pour différents taux de cisaillement. Ces profils sont obtenus en effectuant le rapport $I_{45}(x)/I_0(x)$	106

14.11	Représentation schématique de la répartition spatiale de l'orientation moyenne des particules dans l'entrefer de la cellule de Couette pour un taux de cisaillement donné. . . .	107
14.12	Evolution des proportions relatives de chacune des phases en fonction du taux de cisaillement. Les lignes continues représentent les proportions relatives calculées à partir du théorème des moments en supposant que seules deux bandes de cisaillement coexistent dans l'entrefer.	107
15.1	Evolution de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du temps au démarrage et à l'arrêt du cisaillement.	110
15.2	Comparaison des variations temporelles de la contrainte tangentielle mesurée directement en rhéologie (trait plein) et évaluée par les expériences de biréfringence d'écoulement (symboles) pour le système CTAB (0.3 M) /NaNO ₃ (0.405 M).	111
15.3	Comparaison des variations temporelles de la première différence des contraintes normales $N_1(t)$ évaluée à l'aide des mesures de biréfringence par l'intermédiaire de la loi tensio-optique (symboles) et calculée à partir du modèle de Giesekus pour le système CTAB(0.3M)/NaNO ₃ (0.405 M).	112
15.4	Evolution au cours du temps de l'intensité de la biréfringence pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$	114
15.5	Evolution au cours du temps de l'angle d'extinction pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$	115
15.6	Variations en fonction du taux de cisaillement de plusieurs valeurs remarquables de l'intensité de la biréfringence relevées dans les profils temporels. Δn_{st} représente la valeur stationnaire, Δn_{os} caractérise l'overshoot au démarrage et Δn_M désigne la valeur de Δn avant la relaxation sigmoïdale (extrapolée à $t=0$).	116
15.7	Variations en unités réduites du temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} en fonction du taux de cisaillement : comparaison entre les données rhéologiques et optiques. La représentation en échelle log-log (insert) met en évidence dans les deux cas, un comportement en loi de puissance divergente.	117
15.8	Effet de la géométrie de mesure sur le temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale τ_{NG} : ces courbes ont été tracées à l'aide des données de la référence [24]. On constate que la géométrie Couette fournit un temps de relaxation inférieur à celui déduit des mesures effectuées en cône-plan.	118
15.9	Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 8 s ⁻¹ . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.	119
15.10	Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 10 s ⁻¹ . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.	120
15.11	Répartition spatiale de l'intensité transmise dans le gap de la cellule de Couette en fonction du temps au démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 8 s ⁻¹	123
15.12	Répartition spatiale de l'intensité transmise dans le gap de la cellule de Couette en fonction du temps au démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 10 s ⁻¹	124

15.13	Position de la sous-bande en fonction du temps. Les premiers points permettent de déterminer une vitesse de diffusion de 0.14 mm/s. La ligne pointillée matérialise la position autour de laquelle la sous-bande fluctue.	125
15.14	Comparaison entre les évolutions temporelles de la contrainte tangentielle et de l'intensité transmise. La courbe en pointillés représente l'ajustement par un profil sigmoïdal. L'insert illustre les variations de ces mêmes grandeurs aux temps longs.	126
15.15	Diffusion de la lumière aux petits angles sous écoulement. Le taux de cisaillement imposé est 10 s^{-1} . Les graphes (a) et (b) correspondent respectivement aux plans d'observation $(\vec{v}, \vec{\omega})$ et $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$	127
15.16	Représentation schématique d'une solution micellaire semi-diluée : a) Au repos ou sous très faible déformation; b) Sous "forts" cisaillements.	128
15.17	Image de diffraction observée à 10 s^{-1} lorsque le faisceau laser incident se propage à travers la phase induite. Cette image collectée dans le plan d'observation $(\vec{v}, \vec{\nabla}v)$ est orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement.	129
15.18	Evolution au cours du temps de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence au démarrage du cisaillement pour l'échantillon de CTAB (0.3 M)/ NaNO_3 (0.405 M).	130
15.19	Visualisation du gap de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche et placé entre polariseur et analyseur croisés à différents instants après le démarrage de l'écoulement. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 15 s^{-1} . Les lettres A et B sur la première photo désignent respectivement les parois mobile et fixe.	131
15.20	Comparaison entre les proportions relatives α_h et α_l de chacune des bandes, évaluées à l'aide des mesures optiques et calculées par le théorème des moments ($\dot{\gamma} = \alpha_h \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_l \dot{\gamma}_{c2}$ avec $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ respectivement égaux à 7 et 150 s^{-1}).	132
15.21	Evolution au cours du temps a) de l'intensité de la biréfringence et b) de l'angle d'extinction pour différents taux de cisaillement imposés tels que $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{c1}$	133
15.22	Evolution en fonction du taux de cisaillement de valeurs remarquables relevées dans les profils d'angle d'extinction et d'intensité de la biréfringence.	134
15.23	Temps caractéristique de la relaxation sigmoïdale : comparaison entre les données de rhéologie et d'optique. On notera la superposition quasi-parfaite des données calculées à partir de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence.	135
15.24	Mise en évidence de l'analogie entre les comportements transitoires de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence. Le taux de cisaillement appliqué est ici de 12 s^{-1}	135
A.1	Représentation schématique de quelques états de polarisation d'intensité unité.	150
A.2	Effet d'une rotation du système de coordonnées sur un vecteur de Jones.	151
A.3	Ondes planes à l'entrée et à la sortie du système optique S représentées respectivement par les vecteurs de Jones \vec{E}_i et \vec{E}_o	152
B.1	Composition de trois biréfringents purs. L'orientation des deux éléments extérieurs, qui introduisent chacun un déphasage δ' , est supposée nulle par rapport à la référence. Le retardateur central (de déphasage δ) possède une orientation relative notée θ	156

Resumé

Nous nous sommes intéressés au comportement sous écoulement de solutions semi-diluées de micelles géantes flexibles qui présentent une transition de phase induite par le cisaillement au-delà d'un gradient de vitesse critique. La signature mécanique d'une telle transition se traduit par la présence, dans la courbe d'écoulement, d'un plateau de contrainte associé à l'apparition d'un écoulement hétérogène qui se structure en bandes de cisaillement. Afin d'étudier la cinétique de formation de ce type d'écoulement, nous avons mis en oeuvre différentes techniques expérimentales telles que la rhéologie, la biréfringence d'écoulement et la diffusion de la lumière aux petits angles. L'objectif principal de notre approche a été de corrélérer les réponses optiques et mécaniques à celle des propriétés microstructurales pour tenter d'apporter des informations sur les mécanismes à l'origine de la formation de la structure de bandes. Plusieurs échantillons ont été étudiés, tous préparés à partir du même agent tensio-actif, le bromure de cetyltriméthylammonium auquel nous avons ajouté différents sels minéraux ou organiques. Au travers des résultats obtenus, nous avons montré que l'établissement de la structure de bandes est associé à une évolution temporelle générique des grandeurs macroscopiques (contrainte tangentielle, angle d'extinction et intensité de la biréfringence) avec des effets plus ou moins marqués selon la composition de l'échantillon. Par contre, les visualisations directes de l'entrefer de la cellule de Couette révèlent que s'il existe une universalité du comportement macroscopique transitoire, il n'en est pas de même des propriétés au niveau microscopique, les structures de bandes observées en régime stationnaire étant elles-mêmes très variées.

Mots-clefs :

Surfactant	Biréfringence d'écoulement
Micelles géantes	Rhéologie
Transitions de phases	DLP

We have studied the flow behaviour of semi-dilute solutions of giant flexible micelles which undergo a shear-induced phase transition when the velocity gradient exceeds a critical value. The mechanical signature of such a transition appears in the flow curve which shows a plateau associated with the emergence of an heterogeneous flow organized in shear bands. In order to understand the kinetics of formation of this type of flow, we have used several experimental techniques like rheology, flow birefringence and small angle light scattering. The main goal of our study has been to find correlations between the rheo-optical responses and the microstructural properties in order to bring information on the mechanisms which lead to the formation of the band structure. Several samples have been studied, all containing the same surfactant, the cetyltrimethylammonium bromide with mineral and organics salts. We have shown that the emergence of the bands structure is associated with a generic time-dependent evolution of the macroscopic quantities (tangential stress, extinction angle and birefringence intensity) with more or less important effects depending on the composition of the sample. Although the macroscopic time-dependent properties seems to follow a universal behaviour, the direct observation of the gap of the Couette cell have revealed that this was not the case at the microscopic level, the bands structure in steady-state being very different too.

Keywords :

Surfactant	Flow birefringence
Giant micelles	Rheology
Phase transitions	SALS