



HAL
open science

Contribution rhéologique et optique à l'étude expérimentale de transitions induites par cisaillement dans des solutions micellaires

Emmanuel Cappelaere

► **To cite this version:**

Emmanuel Cappelaere. Contribution rhéologique et optique à l'étude expérimentale de transitions induites par cisaillement dans des solutions micellaires. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1996. Français. NNT : 1996METZ001S . tel-01777104

HAL Id: tel-01777104

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777104v1>

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>

VB 105789

SIM 3 96/1

UNIVERSITE DE METZ

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : Génie Physique et Mécanique

par

Emmanuel CAPPELAERE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
- METZ

N° inv.	19960025
Cote	SIM3 96/1
Loc	Magasin

**CONTRIBUTION RHEOLOGIQUE ET OPTIQUE A L'ETUDE
EXPERIMENTALE DE TRANSITIONS INDUITES PAR
CISAILLEMENT DANS DES SOLUTIONS MICELLAIRES**

Soutenue publiquement le 17 Janvier 1996 devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury

Rapporteur	M. J.F. BERRET	<i>Chargé de Recherche CNRS, Montpellier</i>
Directeur de thèse	M. R. CRESSELY	<i>Professeur, Université de Metz</i>
Rapporteur	Mlle D. DUPUIS	<i>Professeur, Université de Mulhouse</i>
Examineur	M. J.G. GASSER	<i>Professeur, Université de Metz</i>
Président	M. M. MOAN	<i>Professeur, Université de Bretagne Occidentale</i>

A mes parents,

A ma soeur,

A mes frères,

pour leur soutien

A mes amis,

pour leur fidélité !

Avant propos

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces, dans l'équipe de Rhéophysique des Colloïdes, sous la direction de Monsieur R. CRESSELY, professeur à l'Université de Metz. Je tiens à le remercier sincèrement pour la formation scientifique de qualité qu'il a su m'apporter et la grande disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Que sa droiture et sa compétence me servent d'exemple pour continuer mon chemin dans la recherche, qui ne fait que commencer.

Un merci tout particulier à Monsieur J. F. BERRET, Chargé de Recherche au CNRS, pour son enthousiasme communicatif (fax, mail...) et sa passion pour la Physique. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec Jean François m'ont beaucoup aidé. Je le remercie également pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Que Mademoiselle D. DUPUIS, Professeur à l'Université de Mulhouse, soit assurée de ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail et de participer au jury de thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur M. MOAN, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, d'avoir accepté, malgré ses multiples tâches, d'honorer de sa présence ce jury de thèse.

Je tiens à manifester toute mon admiration à Monsieur J.G. GASSER, professeur à l'Université de Metz pour ses qualités humaines et professionnelles, son dynamisme et sa gentillesse. Avec beaucoup de sympathie, il a accepté de participer au jury de thèse. Je lui exprime à cette occasion mes vifs remerciements.

Un grand merci à Monsieur J.P. DECRUPPE pour son aide lors des expériences de biréfringence d'écoulement. Il m'a initié à cette technique avec beaucoup de calme et de compétence.

Je veux remercier chaleureusement Monsieur N. FAZEL qui m'a permis de rencontrer MMS.J. CANDAU, B. MICHELS, J.M. GUENET à Strasbourg. Son soutien moral et technique m'ont été d'une aide très précieuse.

J'ai également souvent discuté avec Monsieur R. MAKHLOUFI de mes résultats rhéologiques et de la rédaction de mes premiers articles. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Merci à C. GEORGES, V. HARTMANN, D. FRISTOT, M. ROETH, F. DUJARDIN, N. MARREAUD, Z. FAZEL, A. AIT ALI avec qui j'ai partagé de bons moments ludiques, culinaires et j'en passe. Ils ont contribué quotidiennement à développer une bonne ambiance pendant les pauses café.

Qu'aurais-je fait sans musique ? Une très grande reconnaissance à celle, sous toutes ses formes, qui fut mon dernier refuge dans des moments difficiles.

Je voudrais finalement remercier du fond du coeur mes parents pour leur soutien moral, leurs bons conseils et pour avoir assuré la logistique tout au long de mes années d'étude. Qu'ils trouvent en cette thèse l'expression de ma profonde reconnaissance.

L'esprit d'invention se fonde sur l'observation et l'expérimentation, soutenues par une intuition forte dépassant les idées et les formalismes en vigueur...

Nous pensons aujourd'hui qu'un artiste n'a plus rien en commun avec un scientifique. Au premier, reviennent les débordements, la fantaisie et la liberté créatrice. Au second, l'exercice de la rigueur austère. On assiste cependant à une prise de conscience. Il faut élargir la vue, prendre du recul, favoriser une curiosité plus spontanée qui prendra appui sur l'esprit d'observation et non sur le savoir standardisé...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES. RESULTATS PRELIMINAIRES ...	4
INTRODUCTION.....	4
I. PROPRIETES STATIQUES ET DYNAMIQUES DES MICELLES.....	6
I.1 Propriétés statiques.....	6
I.2 Propriétés dynamiques.....	8
I.2.1 Coupure/recombinaison : théorie de Cates.....	10
I.2.2 Viscoélasticité linéaire.....	14
II. VISCOELASTICITE NON LINEAIRE.....	16
II.1 Théorie.....	16
II.2 Application aux polymères vivants.....	18
III. RESULTATS PRELIMINAIRES.....	21
III.1 Influence de la concentration et de la nature du sel sur le comportement rhéologique de solutions micellaires de CTAB.....	21
III.2 Discussion.....	23
<i>REFERENCES.....</i>	<i>25</i>
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	27
I. RHEOLOGIE.....	27
I.1 Définitions.....	27

I.1.1	Contrainte.....	27
I.1.2	Déformation de cisaillement et vitesse de cisaillement.....	29
I.1.3	Viscosité.....	30
I.2	Comportement viscoélastique.....	30
I.2.1	Solide élastique parfait.....	31
I.2.2	Liquide visqueux newtonien.....	31
I.2.3	Matériau viscoélastique.....	31
I.3	Mesures rhéologiques.....	31
I.3.1	Ecoulement permanent.....	31
I.3.2	Régime dynamique.....	32
I.3.3	Liquide viscoélastique de Maxwell.....	33
I.4	Appareillage.....	33
I.4.1	Description du rhéomètre.....	33
I.4.2	Géométrie plan-cône.....	36
I.4.3	Avantage de cette géométrie.....	36
II.	BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT.....	37
II.1	Rappels.....	37
II.2	Technique de mesures : détermination de la position des lignes neutres et de l'intensité de la biréfringence d'écoulement.....	40
II.3	Loi tensio-optique. Coefficient photoélastique	42
II.4	Dispositif expérimental.....	43
III.	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	45
	REFERENCES.....	47

CHAPITRE III : TRANSITIONS INDUITES DANS UN SYSTEME

ECRANTE.....	48
INTRODUCTION.....	48
I. RAPPELS SOMMAIRES DES PROPRIETES DU SYSTEME CTAB/KBr.....	50
I.1 Influence de la température.....	50
I.2 Influence de la concentration en sel.....	51
I.3 Influence de la concentration en surfactant.....	51
II. RHEOLOGIE EN REGIME DYNAMIQUE.....	52
II.1 Comportement viscoélastique linéaire du système CTAB/KBr.....	52
III. RHEOLOGIE EN REGIME PERMANENT.....	54
III.1 Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$	54
III.2 Viscoélasticité non linéaire.....	56
III.2.1 Courbes de viscosité, courbes d'écoulement.....	59
III.2.2 Variation du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$	62
III.3 Mise en évidence des instabilités mécaniques.....	63
III.4 Balayages en température.....	64
III.5 Comportements transitoires.....	69
III.6 Répétitions des cisaillements.....	70
IV. BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT (BE).....	72
IV.1 Observation globale du champ	72
IV.2 Mesures des paramètres χ et Δn	77
V. DISCUSSION.....	81
VI. CONCLUSION.....	85
REFERENCES.....	86

CHAPITRE IV : TRANSITIONS INDUITES DANS UN SYSTEME NON ECRANTE.....	88
INTRODUCTION.....	88
I. THEORIE.....	89
II. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	91
II.1 Diagramme de phase.....	91
II.2 Mesures rhéologiques.....	92
II.2.1 Nécessité de mesures à l'équilibre.....	92
II.2.2 Mesures en régime dynamique.....	95
II.2.2.1 Influence de la concentration en surfactant sur le module élastique G'	97
II.2.3 Rhéologie en régime non linéaire.....	99
II.2.3.1 Comportement rhéologique	99
II.2.3.2 Influence de la température.....	103
II.2.3.3 Influence de la concentration.....	104
II.2.3.4 Balayages en température.....	105
II.2.4 Diagrammes de phase dynamiques.....	107
II.2.5 Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$	109
II.2.6 Conclusions relatives aux propriétés rhéologiques non linéaires des solutions de CTAB sans sel.....	111
II.3 Biréfringence d'écoulement	111
II.3.1 Observation globale du champ.....	111
II.3.1.1 Influence du gradient de vitesse.....	111
II.3.1.2 Influence de la concentration.....	116

II.3.2 Mesures quantitatives.....	117
II.3.3 Détermination du coefficient photoélastique	121
II.3.4 Conclusion.....	124
III. DISCUSSION.....	124
III.1 Mise en évidence des corrélations de nature électrostatiques dans les solutions de CTAB sans sel.....	124
III.2 Comportement rhéologique et optique des solutions de CTAB sans sel.....	125
IV. CONCLUSION.....	134
<i>REFERENCES</i>	135
 CHAPITRE V : EFFET "MEMOIRE" PROVOQUES PAR LE CISAILLEMENT DANS DES SOLUTIONS ISOTROPES CONCENTREES SANS SEL.....	
I. SITUATION DU PROBLEME.....	137
II.RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	142
II.1 Comportement de la viscosité en régime permanent.....	142
II.2 Balayages en température sous cisaillement.....	145
II.2.1 Effet de la concentration sur la température de transition Nématique/Isotrope.....	145
II.2.2 Influence du temps de balayage.....	150
II.3 Précisaillement à température fixe (en fonction du temps).....	153
II.4 Retour à l'état d'équilibre thermodynamique.....	157
III. DISCUSSION.....	161
IV. CONCLUSION.....	163
<i>REFERENCES</i>	165

CONCLUSION GENERALE.....	166
LISTE DES PUBLICATIONS RELATIVES A CE TRAVAIL.....	169

INTRODUCTION

En présence de solvant, les molécules tensioactives s'agrègent pour donner une diversité de structures due à leur caractère amphiphile. Cette association des molécules tensioactives, appelée micelles, possède des propriétés rhéologiques dynamiques qui peuvent être similaires à celles des polymères "classiques". A la différence des polymères dont la longueur est fixée par une synthèse chimique, les micelles peuvent se couper et se recombinaient constamment au cours du temps en respectant l'équilibre thermodynamique. Pour les différencier des polymères "classiques" (macromolécules), les solutions micellaires ont été couramment appelées "polymères vivants".

Depuis ces dernières années, il existe un engouement des scientifiques de la matière molle pour l'étude théorique et expérimentale de ces systèmes micellaires. Jusqu'à présent, de nombreux travaux portant essentiellement sur l'étude du comportement statique des solutions micellaires ont été publiés. En particulier, les transitions de phase faisant intervenir la concentration, la taille, la forme, etc... des micelles de tensioactifs ioniques ont été les plus étudiées dans diverses situations expérimentales. Il existe une concentration micellaire critique (CMC) à partir de laquelle les micelles adoptent très généralement une forme sphérique. Quand la concentration en tensioactif augmente, les objets micellaires se déforment, s'allongent et peuvent s'associer en constructions plus complexes : cristaux liquides, réseaux cubiques et hexagonaux, phases lamellaires etc...

Très récemment, l'étude du comportement sous écoulement de ces systèmes micellaires a suscité un grand intérêt.

On s'est intéressé au cours de ce travail à l'action d'un cisaillement, générateur d'ordre, sur ces systèmes. Leur richesse morphologique nous oblige à caractériser de manière précise la structure d'un échantillon avant de le soumettre à l'action du cisaillement. Etant donné la diversité de structures obtenues en variant les paramètres tels que la nature du tensioactif, du sel, de la teneur et du rapport de ces deux quantités, il existera des comportements rhéologiques aussi variés que nombreux. Pour notre travail, nous nous affranchirons partiellement de l'étude structurale de nos échantillons qui sont très classiques en utilisant les connaissances acquises dans les années antérieures par d'autres afin de nous concentrer essentiellement à l'étude des

transitions induites par l'écoulement dans deux systèmes. L'un appartient au régime semi-dilué, écranté et l'autre non écranté, au régime concentré.

Lorsque l'on cisaille une solution micellaire, on observe souvent une forte augmentation du caractère biréfringent de celle-ci, souvent une diminution de la viscosité, une différence de contraintes normales plus grande que la contrainte de cisaillement, une anisotropie importante de la conductivité électrique, des pics de diffusion de neutrons anisotropes... L'action d'un gradient de vitesse sur une solution micellaire est un paramètre supplémentaire que les théories actuelles doivent prendre en compte pour expliquer les changements de structures induits par l'écoulement. Le cisaillement peut agir dans certains cas véritablement comme une variable thermodynamique induisant des transformations de phase, au même titre que la température et la pression par exemple.

Les interactions entre les micelles peuvent être soit de nature orientationnelle ou électrostatique. Des expériences de diffusion de neutrons au repos ont mis en évidence des pics de corrélations pour des systèmes concentrés et des systèmes non écrantés. Ces corrélations sont à lier aux transitions de phases du premier ordre induite par le cisaillement.

Les questions qui nous intéressaient, lorsque nous avons abordé ce sujet de recherche, étaient celles que posent les situations rencontrées lorsqu'on soumet les solutions micellaires à des écoulements de cisaillement.

Nous étudierons en détail les transitions de phases induites par l'écoulement d'abord sur un système très connu: le CTAB/KBr (bromure de cétyltriméthylammonium)/(bromure de potassium) dans une plage de concentration où les micelles sont longues, cylindriques et enchevêtrées. Nous nous intéresserons ensuite au même système, binaire cette fois, CTAB/eau sans addition de KBr que nous appellerons système sans sel. Ce dernier, contrairement au précédent, a la particularité de ne pas être écranté et présente des répulsions électrostatiques importantes entre les têtes polaires chargées. Nous nous intéresserons à ce système pour des concentrations telles qu'au repos, on soit proche d'une phase nématique.

Nous commençons dans le premier chapitre à rappeler rapidement les résultats connus, et qui nous seront utiles, concernant ces systèmes micellaires ainsi que les apports théoriques récents sur la viscoélasticité non linéaire.

Le deuxième chapitre traite de l'appareillage et des techniques mises en oeuvre pour l'étude des transitions de phase. La rhéologie linéaire et non linéaire ainsi que la biréfringence

d'écoulement (BE) seront les principales méthodes d'investigations utilisées au cours de ce travail. La technique optique de B.E., comme on le verra est une méthode bien adaptée au suivi de l'évolution des solutions micellaires lorsque des transitions apparaissent.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en évidence d'une transition de phase isotrope/nématique induite par le cisaillement dans le système CTAB/KBr pour des concentrations éloignées de celles correspondant à la phase nématique au repos. La biréfringence d'écoulement permet de visualiser, d'une part, les changements d'anisotropie optique qui ont lieu dans la solution lorsqu'on cisaille le système au delà d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ et, d'autre part, de corréler l'apparition du plateau de contrainte observé en rhéologie, à des instabilités correspondant à une transition de phase.

Nous envisageons dans le quatrième chapitre, une étude du comportement rhéologique en régime dynamique et permanent sur le système de micelles cylindriques chargées, concentré. où l'influence des interactions électrostatiques sur la croissance des micelles ne peut plus être négligée (système sans sel). L'apparition d'une phase nématique par application d'une contrainte de cisaillement sera analysée par l'utilisation conjointe des deux méthodes expérimentales déjà utilisées dans le troisième chapitre. Si ce système présente des similitudes de comportement avec celui étudié précédemment, des différences importantes apparaissent pour ce système sans sel.

La nature des corrélations électrostatiques et orientationnelles dans un tel système nous a conduit à analyser les "perturbations" apportées à une solution isotrope concentrée de CTAB dans l'eau (sans KBr) après qu'elle ait été soumise à une contrainte suffisante pour induire une phase nématique. Nous présentons en particulier les résultats de mesures rhéologiques montrant l'évolution de la température de transition Nématique/Isotrope sous cisaillement. La répétition des balayages en température sur une même solution se manifeste de façon sensible sur la température de transition, mettant ainsi en évidence une sorte d'effet mémoire que nous essayerons de caractériser. Après avoir éliminé la possibilité de l'évaporation, on constatera que la cinétique de retour à l'équilibre s'effectue sur des temps très longs. Cette étude fera l'objet du cinquième et dernier chapitre.

RAPPELS THEORIQUES ET RESULTATS PRELIMINAIRES**INTRODUCTION**

Les molécules, dites amphiphiles, sont constituées de deux parties de nature chimique très différente. L'une dite tête polaire (**partie hydrophile**), pourrait, si elle était seule, se dissoudre dans l'eau. L'autre, appelée **queue hydrophobe**, est incompatible avec l'eau (substance polaire) mais soluble dans des substances non polaires comme les huiles. Ces deux moitiés, à caractères antagonistes, sont fortement liées par une liaison chimique et sont donc condamnées à vivre ensemble. L'importance du rôle de ces substances tient à une "règle du jeu" aussi simple que générale: les têtes polaires ne sont à l'aise qu'entre elles ou immergées dans l'eau. A l'opposé, les queues hydrophobes ne supportent de contact qu'avec les huiles. D'où une incroyable diversité de structures et de comportements. L'auto-association des molécules amphiphiles est appelée **micelle** (terme introduit par Mc Bain en 1913 [1] pour désigner cette formation de particules colloïdales par les détergents). Les micelles sont des objets microscopiques (quelques dizaines à quelques centaines d'angström). La formation de la micelle est plus favorable que l'existence de molécules isolées parce qu'elle réalise un état de plus basse énergie. Des études de relaxation ultrasonore par exemple ont démontré la labilité de la micelle : ses molécules s'échangent rapidement ($\sim 10^{-6}$ s) avec celles dispersées en faible concentration dans la solution. En général, la forme quasi sphérique des micelles à faible concentration en amphiphiles précède celles sous forme cylindrique pour des concentrations en surfactant plus grandes. On peut attribuer à ces dernières le nom de micelles vermiculaires, rappelant ainsi le caractère long et semi flexible de ces entités. De nombreux travaux [2-5] ont montré que ces micelles cylindriques

ou vermiculaires possèdent dans certaines conditions, des propriétés statiques semblables à celles des polymères flexibles [6]. Contrairement aux polymères "classiques" (macromolécules) dont la longueur est fixée par la synthèse chimique, les micelles ont la faculté de se couper et de se recombinaison réversiblement, ce qui leur confère ainsi des propriétés dynamiques particulières. D'un point de vue expérimental, de nombreuses méthodes d'investigations pour l'étude des polymères ont été mise à profit pour les solutions micellaires.

Ainsi, la diffusion quasi élastique de la lumière [7,8], des mesures de viscosité intrinsèque [9], du coefficient de diffusion de translation des micelles dans le solvant par marquage du détergent [10] ont permis une évaluation de la taille des micelles. Par ailleurs, la biréfringence magnétique a montré que les micelles pouvaient être fortement flexibles et que la flexibilité était largement dépendante de la nature du contre-ion [2,5].

On regroupe généralement les tensioactifs selon la nature de leur groupement hydrophile (essentiellement la charge). Les différents types de tensioactifs sont les suivants :

- **les tensioactifs ioniques** : le groupement hydrophile s'ionise en solution, libérant un ou plusieurs contre-ions de charge positive ou négative; la partie tensioactive est alors chargée positivement (tensioactif cationique) ou négativement (tensioactif anionique).

- **les tensioactifs non ioniques** : contrairement aux précédents, ils ne s'ionisent pas en solution. Le groupe polaire ne porte pas de charges. Il n'y a donc pas d'effets électrostatiques, dûs à leur dissociation, entre les objets formés par leur agrégation.

- **les tensioactifs zwitterioniques** : deux charges opposées coexistent dans le groupement polaire dont la charge totale est nulle.

Lorsque les molécules de tensioactifs sont mises en solution, elles s'organisent pour créer des interfaces entre les régions hydrophiles et hydrophobes. En augmentant la concentration en surfactant (tensioactif), on génère diverses structures de formes et de tailles différentes. Une évolution possible est schématisée sur la figure I.1. Il faut insister ici sur le fait que les molécules amphiphiles, très diverses dans les détails de leurs structures, s'agrègent en structures de géométries très semblables. C'est le caractère amphiphile qui est prépondérant dans ces problèmes.

La richesse de ces systèmes se confirme en examinant les diagrammes de phases [11] à partir desquels on peut penser que les propriétés rhéologiques et optiques de ces structures seront tout aussi variées. En rhéologie, on a pour habitude de donner des lois de comportement en fonction de la concentration en tensioactif afin de "classer" (ou de rapprocher) les types de structure obtenus. Nous nous proposons donc dans une première partie de rappeler les propriétés statiques et dynamiques des micelles en fonction de la concentration.

I. PROPRIETES STATIQUES ET DYNAMIQUES DES MICELLES

I.1 Propriétés statiques

Les polymères et les micelles géantes sont caractérisés par une longueur, appelée longueur de persistance et notée l_p au dessus de laquelle ils peuvent être considérés flexibles (leur longueur de contour est plus grande que leur longueur de persistance). Ce modèle de la flexibilité des micelles a été confirmé en particulier par Candau et al [12-14], Porte et al [1,5,] qui ont analysé successivement les propriétés des systèmes CTAB/KBr et CpCl/NaSal en solution semi-diluée dans l'eau.

A partir de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules amphiphiles s'agrègent pour former des micelles. En rajoutant encore du tensioactif, des transitions de phase se produisent, conduisant à des structures organisées, différant selon les constituants et les variables thermodynamiques des systèmes (ex : phases lamellaires, hexagonales ou cubiques, ...). Comme dans le cas des polymères classiques, la concentration de recouvrement C^* des micelles (schéma I.1) sépare les régions diluée et semi-diluée, où les micelles commencent à se toucher. Dans le régime semi-dilué, les chaînes sont enchevêtrées et forment une sorte de réseau. Dans ce réseau, la solution semi-diluée peut être considérée comme une solution idéale formée de sous-unités - les blobs - indépendantes les unes des autres. La dimension d'un blob, ξ , introduite par Edwards [15] correspond à la distance moyenne entre points de contact de chaînes distinctes (schéma I.2). Dans un blob, les interactions sont du type volume exclu (interactions répulsives entre les unités de longueur des micelles) tant que $\xi > l_p$.

Dès que $\xi = l_p$, pour une concentration $C \gg C^*$ (notée parfois C^{**}), la notion de blob perd sa

signification et on atteint le régime concentré encore appelé régime d'Onsager dans lequel il existe, entre les objets, de fortes corrélations d'orientation mise en évidence expérimentalement par la présence d'un pic dans le facteur de structure statique.

Pour une même concentration en surfactant, la variation de la concentration en sel conduit à modifier les modes de relaxation des contraintes. En effet, à faible teneur en sel, les micelles de tensioactifs ioniques sont rigides, petites et présentent de fortes interactions électrostatiques mais leur croissance se fait beaucoup plus vite que leurs homologues suffisamment écrantées. Quand la quantité de sel est suffisante pour écranter les interactions électrostatiques, la croissance des micelles peut être décrite (suivant une approche théorique de champ moyen) par l'application du modèle de Cates [16]. A forte teneur en sel, le système peut évoluer sous forme d'un réseau saturé, multiconnecté pour lequel le mode de relaxation se trouve affecté. L'existence de branchements pouvant glisser le long de la partie cylindrique des micelles conduit à une viscosité η_0 plus faible que dans le cas d'un système de micelles linéaires enchevêtrées [17]. Dans un tel réseau, il n'y a plus d'enchevêtrements et un nouveau mécanisme de relaxation de la contrainte, basé sur le glissement des connexions, devient possible [18].

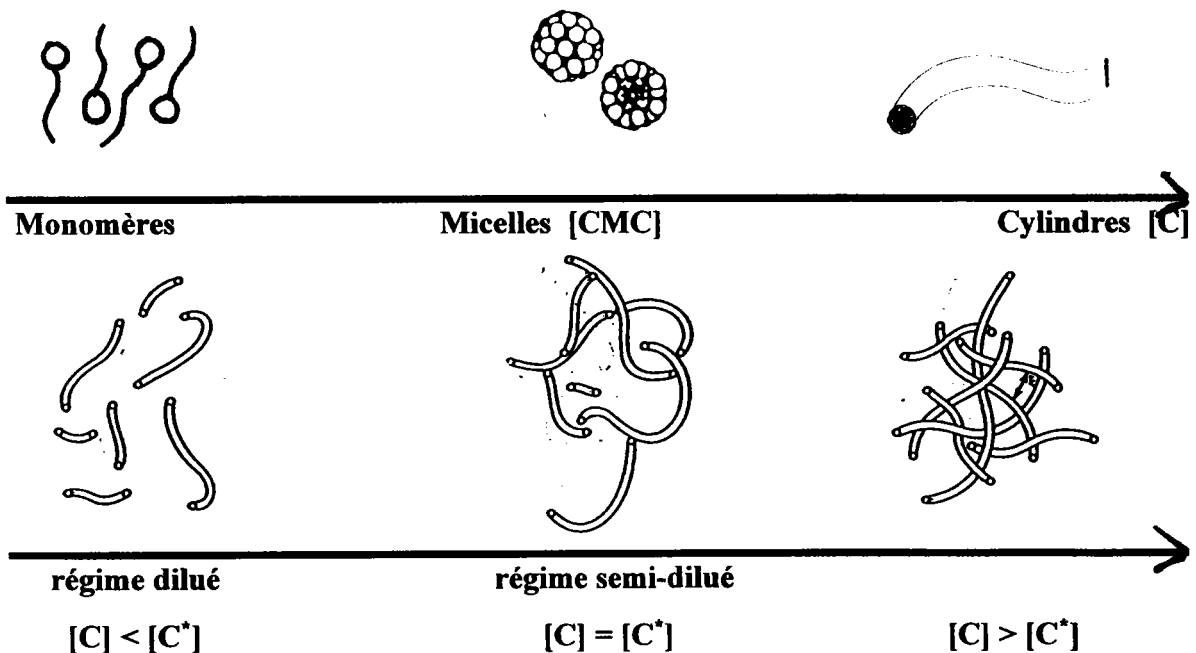


Schéma I.1 : Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en surfactant augmente.

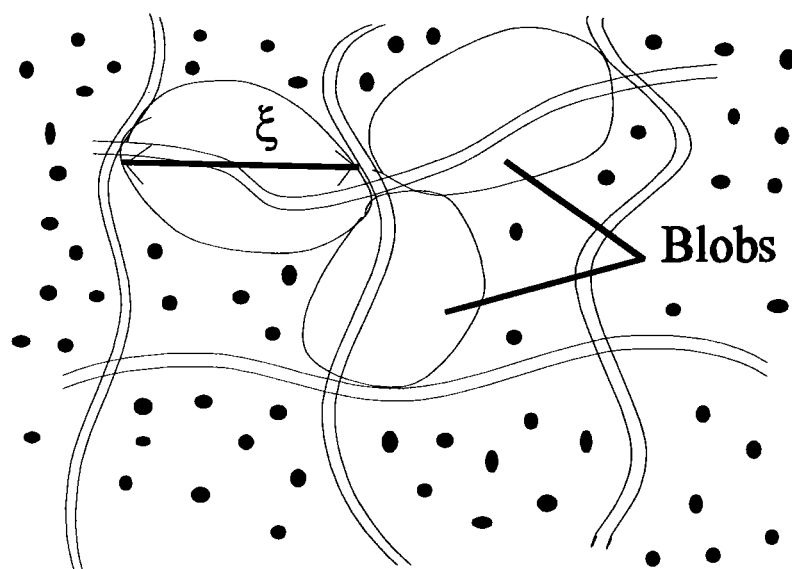


Schéma I.2 : Représentation schématique des blobs. La dimension d'un blob, ξ , est la distance moyenne entre deux chaînes voisines. Les points noirs représentent les obstacles constitués par des chaînes voisines.

I.2 Propriétés dynamiques

Une des grandes différences des micelles par rapport aux polymères est leur faculté de se couper et de se recombinaison. Ainsi, la réversibilité du processus d'auto-assemblage conduit à une distribution des masses moléculaires correspondant à l'équilibre thermodynamique et à une grande polydispersité des longueurs des chaînes. Les mouvements de ces dernières en présence de solvant auront des conséquences sur la relaxation des contraintes. Pour les chaînes polymériques, lorsqu'elles sont enchevêtrées, une chaîne ne se meut plus librement mais est gênée par l'ensemble des chaînes voisines constituant des obstacles infranchissables. S.F. Edwards introduit la notion de **tube** [19,20] pour décrire l'ensemble de ces obstacles causés par la présence d'autres chaînes : tout se passe comme si la chaîne était emprisonnée dans un tube, délimité par tous les obstacles qui sont immédiatement voisins. Une façon simplifiée de considérer les contraintes à l'oeuvre est de supposer que les mouvements locaux de la chaîne sont libres tant qu'ils sont inférieurs au diamètre du tube et bloqués au delà. La chaîne peut pourtant se déplacer sur des distances importantes. Par fluctuations, ses extrémités s'engagent au milieu de nouveaux obstacles et la tirent peu à peu dans un nouvel environnement. La chaîne définit

ainsi à tout instant un nouveau tube, dont une partie centrale est commune avec le précédent. Au bout d'un certain temps, cette dernière disparaît. Ce modèle de tube permet de prédire le temps mis par une chaîne pour renouveler son environnement. Ce temps est appelé temps de reptation τ_{rep} . On dira que lorsqu'un système enchevêtré subit une déformation, la contrainte résultante va relaxer par désengagement de la chaîne hors de son tube initial par disparition du tube déformé au profit d'un tube isotrope (schéma.I.3).

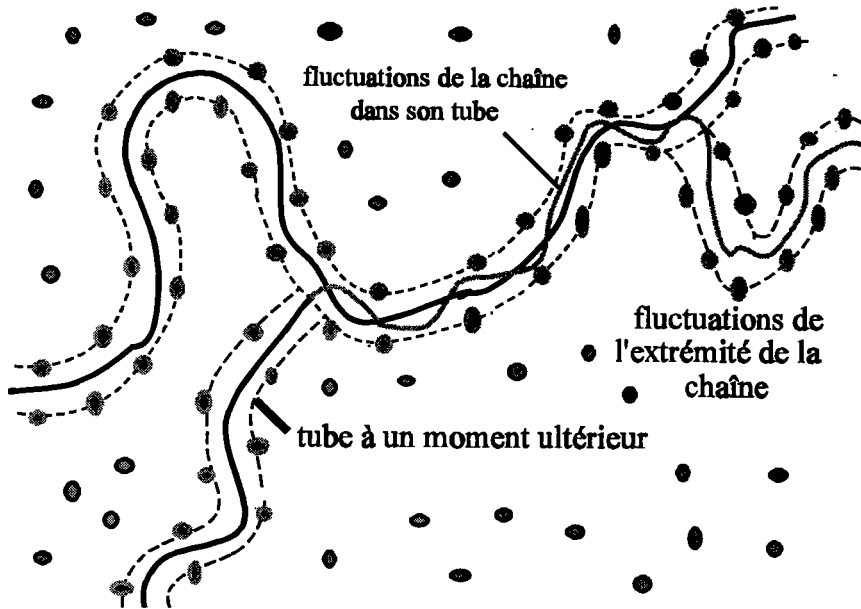


Schéma I.3 : Représentation d'une part, d'une chaîne confinée dans un tube imaginaire formé par un ensemble d'obstacles et d'autre part, du mouvement d'une chaîne dans son tube et de sa modification qui en résulte.

Le mouvement lié au désengagement de la chaîne linéaire est communément appelé mouvement de **reptation** [21].

Pour décrire la relaxation de contrainte dans le cas des micelles, Cates [22] a introduit les effets de coupures et de recombinaisons (schéma I.4), caractéristiques des polymères vivants (autre nom donné aux micelles) [23].

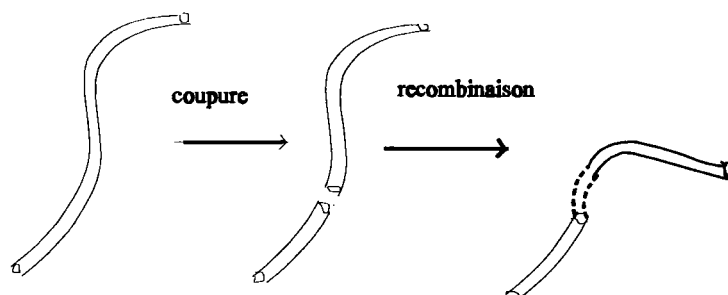


Schéma I.4: Schéma de coupure/recombinaison d'une micelle.

I.2.1 Coupure/recombinaison: Théorie de CATES

Le processus de cassure et de recombinaison illustré par le schéma I.4 est fondé sur les hypothèses suivantes :

- la coupure d'une chaîne a lieu avec une probabilité constante par unité de temps et par unité de longueur en tout point de la chaîne.
- le taux de recombinaison de deux chaînes L' et L'' est proportionnel au produit de leurs concentrations respectives et indépendant de leur longueur.
- une chaîne ne se recombine pas préférentiellement avec sa partenaire de la dissociation.

Avec ces hypothèses, le système peut être décrit par l'équation d'évolution suivante décrivant la variation du nombre $N(L)$ de chaînes de longueur L :

$$\frac{dN(L)}{dt} = -k_1 L N(L) - k_2 \int_0^{\infty} N(L') dL' + 2k_1 \int_L^{\infty} N(L') dL' + \frac{k_2}{2} \int_0^{\infty} N(L') N(L-L') dL'$$

Le premier terme, à droite, représente le taux de disparition d'une chaîne de longueur \bar{L} par coupure, le second, le taux de disparition d'une chaîne de longueur \bar{L} par combinaison avec

une autre. Le troisième terme est le taux de création de chaînes de longueur \bar{L} par coupure de chaînes plus longues et le quatrième est le taux de création de chaînes de longueur \bar{L} par combinaison de deux chaînes plus courtes.

La distribution des longueurs de chaînes, pour des micelles, peut être calculée en utilisant une approche de champ moyen de type Flory-Huggins. Cette distribution est calculée à partir de l'énergie libre de Flory-Huggins qui s'écrit sous la forme :

$$F = k_B T \sum_1^{\infty} N(L) \left[\ln N(L) + \frac{E_{sciss}}{k_B T} \right] + (1-\phi) \ln(1-\phi)$$

E_{sciss} est l'énergie de coupure d'une micelle qui correspond à l'énergie libre nécessaire pour créer deux nouvelles extrémités hémisphériques et ϕ est la fraction volumique des micelles donnée par :

$$\phi = \sum LN(L)$$

Le deuxième terme ne dépend que de la concentration totale de sorte que l'on peut l'omettre.

$$F = k_B T \sum N(L) \left[\ln N(L) + \frac{E_{sciss}}{k_B T} \right] \quad (I.1)$$

Le premier terme de cette équation représente la contribution entropique de mélange qui favorise la formation de petites micelles sphériques. Le deuxième terme privilégie lui, la formation de micelles allongées. En minimisant l'équation (I.1) par rapport à $N(L)$ à $\phi = cste$, on obtient :

$$N(L) \sim \exp\left(-\frac{E_{sciss}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right)$$

Le premier effet des phénomènes d'association et de dissociation est donc d'introduire une grande polydispersité des chaînes.

La longueur moyenne des chaînes est donnée par :

$$\bar{L} = \phi^{1/2} e^{\frac{E_{sciss}}{k_B T}} \quad (I.2)$$

Cette équation montre que \bar{L} augmente lentement avec la concentration et rapidement avec E_{sciss} . Les micelles sont d'autant plus allongées que E_{sciss} est grand. En agissant sur la nature, la concentration du détergent et des additifs, on agit directement sur E_{sciss} et donc sur l'allongement des micelles. Nous voyons également qu'avec ce modèle la longueur moyenne décroît exponentiellement lorsque la température augmente. Pour prendre en compte le processus de cassure, on définit le temps de cassure caractéristique τ_b :

$$\tau_b = \frac{1}{c_1 \bar{L}}$$

qui représente le temps de vie d'une chaîne de longueur moyenne \bar{L} avant une coupure en deux sous-chaînes (c_1 est la probabilité d'une cassure par unité de longueur et de temps). Il est expérimentalement difficile de mesurer \bar{L} . Pour les polymères classiques, on peut diluer le système puis l'étudier par diffusion de la lumière par exemple. Ici, cette méthode n'est pas applicable puisque \bar{L} varie avec la concentration en surfactant.

Comme nous l'avons déjà souligné, la principale différence entre les micelles vermiculaires et les polymères classiques est la réversibilité des processus de cassure/recombinaison. Deux temps caractéristiques ont été introduits : le temps de reptation τ_{rep} d'une chaîne de longueur \bar{L} et le temps de cassure τ_b d'une chaîne en deux sous-chaînes.

En ce qui concerne les processus de relaxation, on peut envisager deux cas limites :

$\tau_{rep} \ll \tau_b$: la relaxation des contraintes se fera selon le modèle de reptation applicable aux solutions semi-diluées de polymères classiques polymoléculaires. De nombreuses expériences ont montré cette analogie de comportement avec les polymères [24,27]. Ceci veut dire qu'il existe un large spectre de temps de relaxation différents. Ainsi la relaxation des contraintes $\sigma(t)$ sera décrite par une exponentielle étirée avec un exposant caractéristique de 0.25 telle que :

$$\sigma(t) \sim K \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rep}}\right)^{1/4}$$

$\tau_b \ll \tau_{rep}$: dans ce régime, coupures et recombinaisons d'une chaîne se produisent de nombreuses fois avant qu'elle ne se désengage de son tube par reptation. La fonction de

relaxation est monoexponentielle avec le temps terminal $\tau_R = \sqrt{(\tau_{rep} \cdot \tau_b)}$ (τ_R étant défini par $\eta_0 = G'_\infty \cdot \tau_R$ où G'_∞ représente le module élastique aux fréquences élevées). En effet, du fait des scissions et recombinaisons, un segment perd la mémoire de la chaîne à laquelle il appartenait initialement et de sa position initiale sur celle-ci. Par conséquent, tous les segments relaxent de la même façon et il n'y a pas alors de dispersion des temps de relaxation.

D'un point de vue pratique, la caractérisation de l'un ou l'autre de ces régimes peut être déterminée par la rhéologie en régime dynamique. La représentation généralement adoptée est celle du Cole-Cole : $G''(\omega) = f(G'(\omega))$. Il permet de mettre en évidence les processus lents (ω petit) et les processus rapides (ω grand). Cette représentation a l'avantage de permettre une reconnaissance facile d'un processus de relaxation monoexponentielle : la courbe obtenue est un demi-cercle. Dans ce cas, le système sera dit maxwellien et sera caractérisé par les paramètres η_0 , τ_R et G'_∞ avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \\ \tau_R = \sqrt{\tau_{rep} \tau_b} \\ G'_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_0 \end{array} \right.$$

$G'(\omega)$ est le module élastique encore appelé module de conservation, $G''(\omega)$ est le module de perte. L'intersection des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à la pulsation ω_0 permet de déterminer le temps de relaxation $\tau_R = 1/\omega_0$

Cates et Turner [28,29] ont calculé par des méthodes de simulations numériques les fonctions de relaxation des contraintes et les représentations de Cole-Cole correspondantes en fonction du rapport τ_b/τ_{rep} . Lorsque ce rapport est très petit, la courbe $G''(\omega) = f(G'(\omega))$ décrit un demi-cercle presque parfait, caractéristique d'un liquide maxwellien. Au contraire, lorsque le rapport τ_b/τ_{rep} augmente, le Cole-Cole s'écarte du demi cercle et la fonction de relaxation devient fortement non-exponentielle décrivant ainsi le processus de reptation des chaînes polydisperses. Le comportement aux hautes fréquences peut cependant être modifié par l'apparition d'autres modes de relaxation : les modes de "respiration" et les modes de type Rouse [26,27] se traduisant par la remontée de G'' dans la représentation Cole-Cole (correspondant à des fluctuations de longueur du tube). En incorporant les modes de relaxation dans le modèle

de Poisson renouvelé, Granek et al [28], Turner et al [29] ont montré que le rapport du minimum de G'' sur le module élastique à fréquence infini G'_∞ est de l'ordre de l_e / \bar{L} . Les mesures rhéologiques oscillatoires permettent d'accéder aux paramètres tels que :

ξ (longueur du blob) par :

$$G_0 = G'_\infty = \frac{k_B T}{\xi^3}$$

l_e (longueur de la partie de la micelle entre enchevêtrements) reliés à G''_{\min} , G'_∞ et \bar{L} par :

$$\frac{G''_{\min}}{G'_\infty} \sim \left(\frac{l_e}{\bar{L}} \right)$$

Ces relations permettent d'estimer la valeur moyenne de la longueur des micelles dans un régime enchevêtré.

1.2.2 La viscoélasticité linéaire

Le comportement linéaire est évidemment relié à l'aptitude des solutions micellaires à supporter des déformations sans modification de leur structure microscopique. A cet égard, on peut considérer que l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires des solutions micellaires permet de caractériser la structure "au repos".

Pour une solution viscoélastique de Maxwell, il est bien connu que la viscosité à gradient nul, notée η_0 est un paramètre fondamental qui dépend (car $\eta_0 = G_0 \cdot \tau_R$) à la fois de la structure du système puisque G_0 est déterminé par le nombre de points d'enchevêtrement ν , ($G_0 = \nu k T$) et du comportement dynamique de ce système à travers τ_R . Ces deux quantités sont déterminées par des mesures rhéologiques en régime dynamique. A partir de ces mesures, on peut établir des lois d'échelle caractérisant l'influence de la concentration en tensioactif sur l'évolution des paramètres tels que τ_{Rouse} , τ_R , η_0 , G'_{\min}/G'_∞ . On rappelle que la longueur moyenne d'une micelle augmente avec la fraction volumique ϕ en tensioactif.

Les lois d'échelle en fonction de ϕ sont [19,20,30,31] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_R \propto \phi^{5/4} \\ G'_\infty \propto \phi^{9/4} \\ \eta_0 \propto \phi^{7/2} \\ \frac{G''_{\min}}{G'_\infty} \propto \phi^{-7/2} \\ \tau_{Rouse} \propto \phi^{-5/2} \end{array} \right.$$

Elles nous permettent de savoir si le système a bien le comportement des micelles géantes en régime semi-dilué. La dynamique de coupure/recombinaison des polymères vivants a pour effet d'introduire une polydispersité dans la distribution des longueurs de chaîne mais aussi de rendre tous les segments de chaînes équivalents par le brassage de tous les éléments.

Dans le cas où la relaxation se fait par reptation, le temps de relaxation τ_R est réduit à τ_{rep} . Les lois d'échelle deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_R \approx \tau_{rep} \propto \phi^3 \\ \eta_0 = \phi^{5 - 5.3} \end{array} \right.$$

Nous verrons plus loin qu'une modification importante des lois d'échelle résulte des effets électrostatiques existant quand l'écrantage est insuffisant et lorsqu'on se rapproche d'une transition de phase.

Le comportement dynamique des micelles est assez bien décrit par le modèle de reptation/ coupure et recombinaison de Cates. Plusieurs résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions théoriques [12-16] quand les micelles en solution sont enchevêtrées (conditions d'application du modèle de Cates). Que se passe-t-il lorsque l'on applique un gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$? Pour répondre à cette question, une extension du modèle linéaire présenté dans le paragraphe précédent a été proposée par Spenley, et al [32] afin de décrire le comportement non linéaire des polymères vivants.

II. VISCOELASTICITE NON LINEAIRE

Pour des solutions de polymères, un des comportements le plus rencontré, correspond à une diminution de la viscosité quand la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (ou gradient de vitesse) augmente. Ce comportement est appelé rhéofluidifiant ou pseudoplastique. Il a été relié à des processus d'orientation, de déformation ou à des changements de structures induites par le cisaillement.

Les agrégats anisométriques de solutions micellaires peuvent aussi être orientés sous l'influence d'un gradient de vitesse. Des expériences de relaxation de contrainte [26,27] ont montré qu'à faible déformation, le module de relaxation $G(t)$ pouvait souvent être décrit par une simple monoexponentielle mais qu'à des déformations élevées, la décroissance de la contrainte est accélérée, ce processus pouvant être caractérisé par une fonction de relaxation exponentielle "étirée". Des évolutions semblables ont été observées pour des solutions de macromolécules enchevêtrées. Théoriquement, la réponse non linéaire d'un système est gouvernée par son équation constitutive.

II.1 Théorie

Doi, Edwards [31,33] et Marrucci [34,35] ont établi une équation constitutive pour la contrainte dans le cas des polymères flexibles insécables, l'application d'un cisaillement permanent ayant pour effet de modifier leurs positions et leurs orientations. Les calculs conduisant à l'expression de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse sont longs et fastidieux. Nous n'indiquerons ici que quelques points des raisonnements qui les ont guidés et des résultats obtenus.

D'un point de vue historique, Doi et Edwards furent les premiers à modéliser analytiquement le comportement de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de polymères enchevêtrées. Ce modèle prédit de fortes non linéarités de la contrainte à partir d'un gradient de vitesse critique (que nous noterons ici $\dot{\gamma}_{1c}$) de l'ordre de $1/\tau_{rep}$. L'équation constitutive de Doi et Edwards prédit un maximum de la contrainte égal à $1/\tau_{rep}$. Pour des gradients de vitesse inférieurs à $1/\tau_{rep}$, le comportement de la contrainte est

identique au comportement de la contrainte en régime linéaire dynamique : il n'y a pas d'effet d'orientation des chaînes. Pour des gradients de vitesse supérieurs à $1/\tau_{rep}$, la tendance de l'écoulement à aligner la chaîne est compensée par le phénomène de rétractation qui maintient sa longueur primitive. Cependant, la chaîne s'aligne parallèlement à la direction de l'écoulement. Doi et Edwards prédisent dans cette plage de cisaillement une décroissance de la contrainte (en trait plein épais sur le schéma I.6), signature du caractère instable de l'écoulement.

McLeish et Ball [36] incorpore au modèle de Doi et Edwards un terme phénoménologique prenant en compte les effets des temps de relaxation courts (temps de Rouse) dus aux fluctuations locales de la longueur de la chaîne. Pour des vitesses de cisaillement plus élevées de l'ordre de $\dot{\gamma}_{2c}$, le processus de rétractation ne peut plus répondre assez vite, conduisant à l'allongement du tube et en conséquence apparaît une contribution supplémentaire à la contrainte. Contrairement au modèle de Doi-Edwards, à partir de $1/\tau_{rep}$, la contrainte ne décroît plus infiniment. Le terme introduit par McLeish et Ball permet de rendre compte de la remontée de la contrainte à gradients élevés caractérisant un état redevenu stable (en traits discontinus sur le schéma I.6).

Des corrections théoriques significatives ont été apportées par Marrucci et Grizzuti [34,35] sur la rhéologie des polymères enchevêtrés soumis à des gradients de vitesse élevés pour montrer que la décroissance de la contrainte avec $\dot{\gamma}$ pouvait persister malgré les effets d'étirement de la chaîne.

Néanmoins, Cates et al [37] suggèrent un nouveau modèle prenant en compte l'étirement de la chaîne à l'intérieur d'un tube aligné dans la direction de l'écoulement (schéma I.5) dont les dimensions latérales sont soumises à des différences de vitesse d'écoulement. Ils donnent ainsi la possibilité à la chaîne d'avoir une dimension transverse dans le tube de l'ordre du rayon du tube (R_y).



Schéma I.5

Ainsi, dans la région des

gradients de vitesse tels que $\dot{\gamma}_{1c} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{2c}$ (les gradients de vitesse critiques sont définis sur le schéma I.6), la contrainte reste constante.

L'écoulement instable est en fait difficile à observer pour des solutions de polymères. On voit, plutôt que l'apparition d'un vrai plateau de contrainte, son augmentation très progressive pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$. En pratique, souvent les mesures sont difficiles à réaliser pour des raisons d'expulsion de la solution en dehors de la cellule cône-plan [38] du rhéomètre par exemple.

II.2 Application aux polymères "vivants"

Pour décrire le comportement viscoélastique des polymères vivants dans le domaine non-linéaire, Spensley, Cates et McLeish [32] ont repris l'équation constitutive établie pour les polymères en supposant que l'écoulement n'affecte pas les vitesses de réaction de coupure/recombinaison. Le temps terminal de relaxation n'est plus τ_{rep} mais un temps plus court donné par $\sqrt{(\tau_b \tau_{rep})}$. Même si le premier effet des phénomènes de coupure et de recombinaison est d'introduire une grande polydispersité des chaînes, Cates prévoit un comportement des polymères vivants proche de celui des solutions de polymères monodisperses. Du fait des coupures et des recombinaisons, un segment perd la mémoire de sa position et de la chaîne à laquelle il appartenait initialement. Par conséquent, tous les segments relaxent de la même façon avec le même temps $\tau_R = \sqrt{\tau_b \tau_{rep}}$ donné précédemment.

L'équation constitutive est résolue selon des procédures de calculs numériques [39].

Pour les écoulements permanents, le modèle de Cates et al prévoit que la contrainte augmente linéairement de zéro à une valeur critique σ_c à laquelle correspond un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ ($\dot{\gamma}_{1c} = 2.6/\tau_R$). Au delà de $\dot{\gamma}_{1c}$, la contrainte décroît à cause de l'alignement des chaînes dans la direction de la vitesse d'écoulement. Cette décroissance implique qu'à σ_c l'écoulement devient instable. Cependant, selon la théorie développée ci-dessus, on observera

une remontée de la contrainte. On notera $\dot{\gamma}_{2c}$ le gradient de vitesse critique pour lequel la contrainte atteint à nouveau σ_c . Deux ou plusieurs bandes peuvent apparaître si la solution est cisailée à $\dot{\gamma}$ tel que $\dot{\gamma}_{1c} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{2c}$ (la contrainte restant en fait constante et égale à σ_c). Dans cette région, on dira que l'écoulement présente des instabilités du type "bande de cisaillement" avec coexistence de zones cisillées différemment. A l'interface de (ou des) bandes, la contrainte est continue [34]. Cette instabilité décrite pour les solutions de polymères vivants est similaire à celle prédite pour les solutions de polymères fondus ou en solution.

Expérimentalement, on devra observer un plateau de contrainte dont la valeur théorique est reliée au module G_0 par $\sigma_c = 0.67 G_0$. La contrainte aura un comportement linéaire jusqu'à $\dot{\gamma}_{1c} = 2.6/\tau_R$

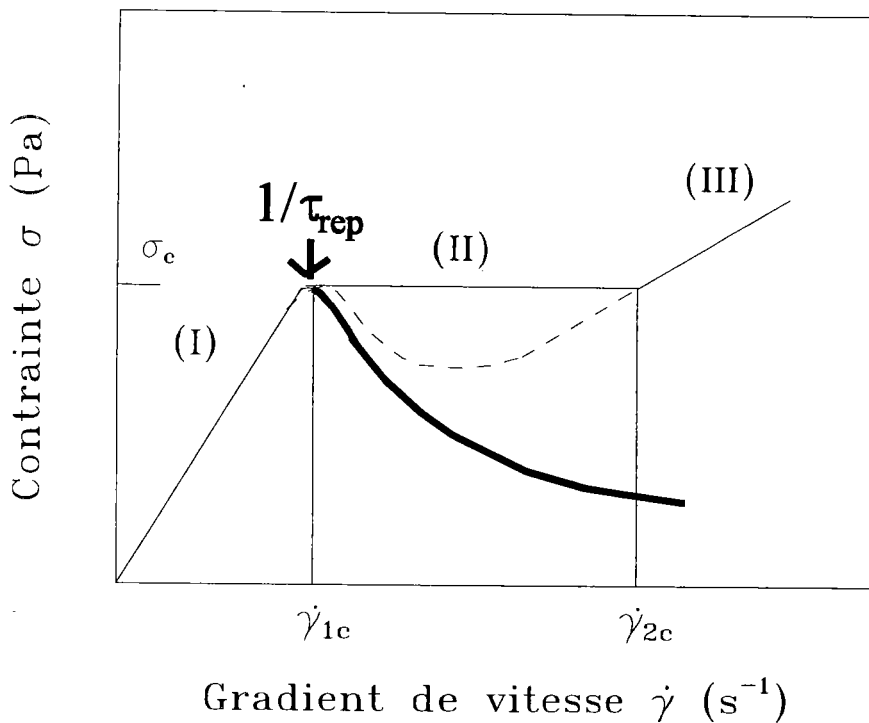


Schéma I. 6 : Représentation schématique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour un système monodisperse de polymères flexibles insécables.

Des études expérimentales sur différents systèmes ont montré que le rapport σ_c/G_0 peut être celui

prévu lorsque le processus de relaxation de contrainte est décrit par une fonction monoexponentielle [25-27]. Ceci correspond en fait aux conditions d'application des modèles développés par Cates.

Les résultats expérimentaux tels que ceux de Rehage et Hoffmann [27] sur le système micellaire de chlorure de cétypyridinium (CPCl : 100 mM) additionné de sel, le salicylate de sodium (NaSal : 60 mM) selon les concentrations respectives (100 M / 60 mM) sont en bon accord avec les prévisions théoriques précédentes.

Nous avons observé par exemple l'existence d'un plateau de contrainte pour d'autres solutions micellaires enchevêtrées telles que les solutions de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) en présence de salicylate de sodium (NaSal), de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en présence de bromure de potassium (KBr), (figure I.7). Les valeurs de σ_c/G_0 et de $\dot{\gamma}_{1c}$ prévues par la théorie de Cates ne semblent cependant pas en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Le tableau I.1 rassemble les valeurs de ces deux derniers paramètres pour les systèmes micellaires de la figure I.7 à $T = 30^\circ\text{C}$. Ce tableau nous montre que le rapport σ_c/G_0 est sensible aux concentrations du surfactant et du sel et qu'il peut s'éloigner de la valeur théorique de Cates. Même si l'observation d'une contrainte plateau dans des systèmes micellaires est reliée à des effets d'orientation, tout comme dans les systèmes polymériques, l'origine de celle-ci pourrait être interprétée de différentes façons. Elle pourrait être le résultat d'une instabilité mécanique pure où l'échantillon est séparé en domaines cisailés à des gradients de vitesse différents. En fait, les paramètres σ_c et $\dot{\gamma}_{1c}$ de la théorie de Cates et al sont obtenus à partir du critère d'instabilités mécaniques, le milieu peut se séparer en deux "fluides" dont l'un est soumis à un très fort gradient de vitesse et l'autre à un gradient plus modéré. C'est pourquoi Spenley et al [32] ont utilisé l'expression de "bandes de cisaillement" pour caractériser ces instabilités. Berret et al [40] ont imaginé que la phase fortement cisailée pouvait nucléer et donner naissance à une phase nématique pour un gradient de vitesse dont la valeur est inférieure à celle donnée théoriquement par Spenley et al [32] par $2.6/\tau_R$. Ces informations nous montrent qu'à σ_c , l'instabilité d'écoulement du système peut être essentiellement mécanique (validité de l'approche théorique de Spenley et al) ou thermodynamique : apparition de transition de phase (Isotrope/Nématique par exemple).

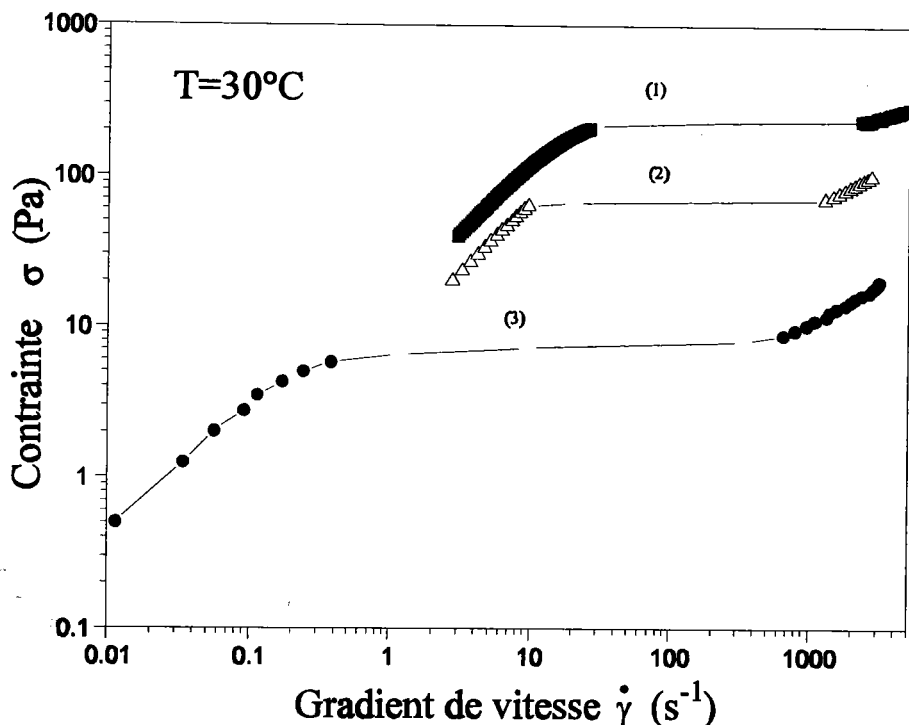


Figure I.7 : Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour différents systèmes micellaires. (1) : CTAB(0.4 M/l)/KBr(0.3 M/l), (2): CTAB(0.6 M/l)/KBr(0.018 M/l), (3): CTAC(0.07 M/l)/NaSal(0.042 M/l)

III. RESULTATS PRELIMINAIRES

III.1 Influence de la concentration et de la nature du sel sur le comportement rhéologique de solution de CTAB

La nature du surfactant, la teneur en sel, la nature du sel et la température contribuent à la richesse morphologique des systèmes micellaires. Nous avons mis en évidence sur les figures I.8 et I.9 la différence du comportement rhéologique de solutions de CTAB pour différentes concentrations en sel (fig.I.8) et différents sels (fig.I.9).

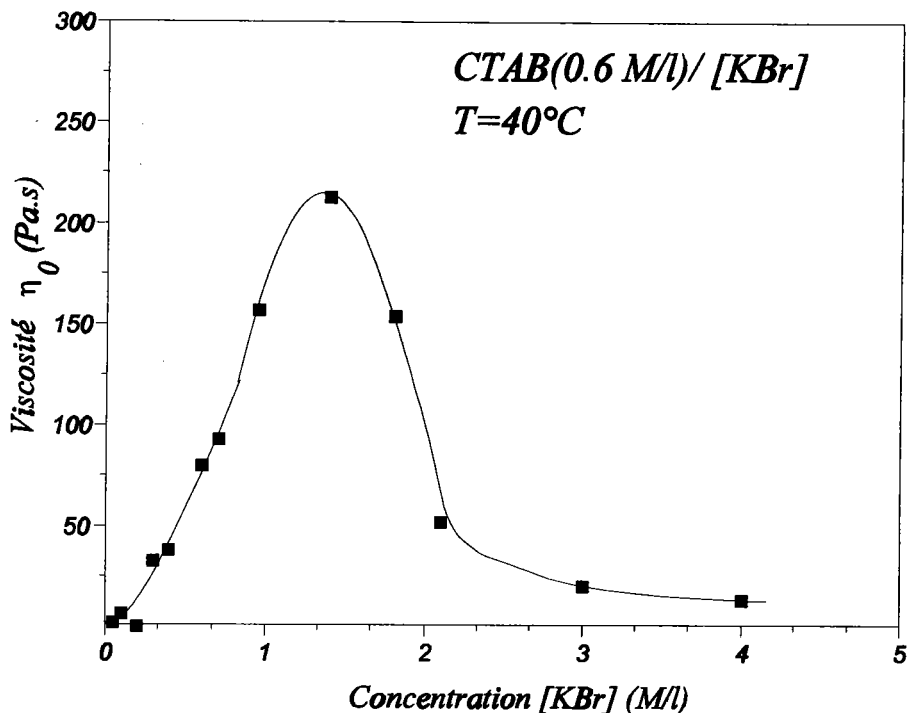


Figure I.8 : Variation de la viscosité à gradient nul η_0 en fonction de la concentration en sel.

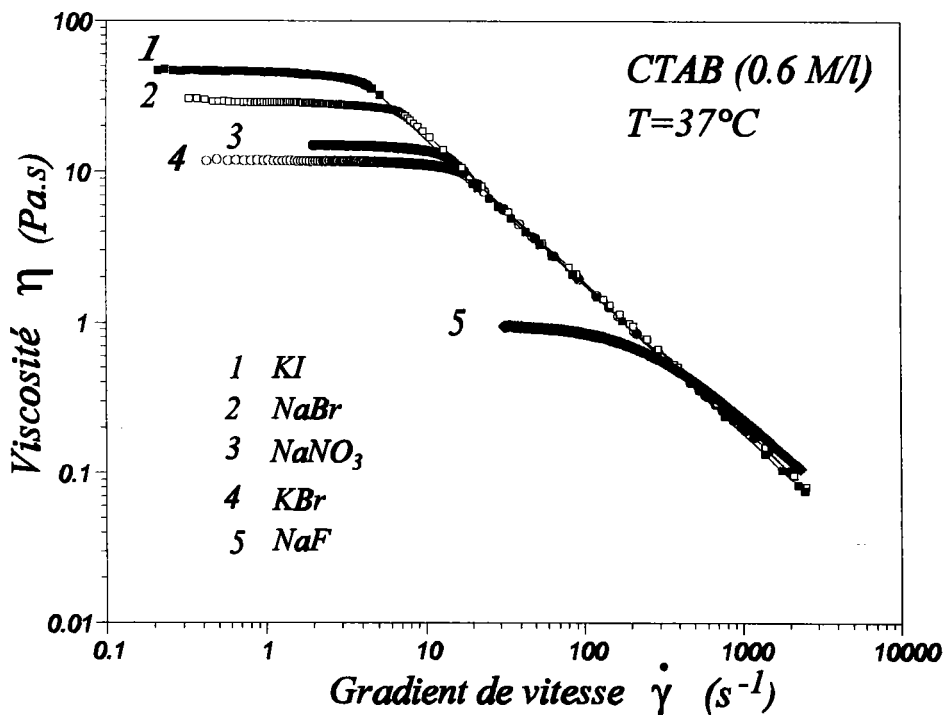


Figure I.9 : Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour le système CTAB (0.6M/l) avec différents sels à la concentration de 0.1 M/l.

Table I.1	σ_c/G_0	$\dot{\gamma}_{1c} (s^{-1})$
CTAB/KBr 0.4/0.3 (M/l)	0.58	9
CTAB/KBr 0.6/0.018 (M/l)	0.48	45
CTAC/NaSal 0.07/0.042 (M/l)	0.71	0.4

III.2 Discussion

Les constatations suivantes s'imposent lorsqu'on considère les résultats expérimentaux:

- la spécificité des contre-ions vis-à-vis du phénomène de l'allongement des micelles est extrêmement forte. Porte [41] a montré que la spécificité des contre-ions était liée à la capacité d'une fraction de ceux-ci à s'absorber spécifiquement sur la surface de la micelle chargée, réduisant ainsi sa densité de charge superficielle. Des travaux [42,43] ont confirmé l'absorption préférentielle des contre-ions (suivant leur nature) réduisant ainsi partiellement la charge apparente de la micelle.

- on peut noter que si les viscosités η_0 (à gradient nul) correspondant aux quatre premiers sels de la figure I.9 présentent des valeurs très nettement différentes, pour des gradients suffisamment élevés, dans le domaine non linéaire, les courbes coïncident pratiquement.

- la pente est égale à -1 pour les quatre premiers sels ce qui révèle l'existence d'un plateau de contrainte. Cette caractéristique est indépendante, ici, de la nature du sel.

- en augmentant la concentration de [KBr], on observe (fig.I.8) pour η_0 , un maximum. La longueur micellaire moyenne \bar{L} varie avec la concentration en sel. L'augmentation de la concentration saline accroît l'énergie de courbure du système aux extrémités des micelles par rapport à celle de la partie cylindrique des micelles provoquant ainsi une augmentation de la longueur micellaire et donc une augmentation de la viscosité. Au delà du maximum, la viscosité

décroit lorsque la concentration en sel augmente encore. Cette variation de viscosité est le résultat d'un comportement dynamique différent de la structure micellaire et non celui d'une variation de la structure. Cette dernière constatation a été mise en évidence par des expériences rhéologiques et confirmées par la microscopie électronique [44,45].

A forte concentration en sel, la présence de connexions entre les micelles peut expliquer la diminution de la viscosité η_0 [17].

REFERENCES

- [1] Bain Mc. J.W., *Faraday Soc.*, 9, (1913), 99.
- [2] Porte G., Appel J., Pogy Y., *J. Phys. Chem.* 84, 3105, (1980).
- [3] Appel J., Porte G., *Europhys. Lett.*, 12, 185, (1990).
- [4] Appel J., Porte G., Pogy Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 87, 492, (1982).
- [5] Porte G., Appel J., *J. Phys. Chem.*, 85, 2511, (1981).
- [6] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., *J. Colloid Interface Sci.*, 105, 521, (1984).
- [7] Mazer N.A., Carey M.C., Benedek G.B., *Micellization, Solubilization, Microemulsions, Proc. Int. Symp.*, 1, (1997), 359.
- [8] Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Young C.Y., Carey M.C., *J. Phys. Chem.*, 84, (1980), 1044.
- [9] Ekwall P., Mandell L., Sylom P., *J. Coll. Int. Sci.* 35, (1971), 519.
- [10] Lindman B., Brun B., *J. Coll. Int. Sci.*, 42, (1973), 388.
- [11] Thèse de Sauvage S., Université de Nancy (1993), Thèse de Auguste F., Université de Bordeaux (1993).
- [12] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Adam J., *Colloid Interface Sci.*, 122, 430, (1988).
- [13] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., *J. Phys. (Paris)*, 45, 1263, (1984).
- [14] Candau S.J., Hirsch E., *Langmuir*, 5, 1225, (1989).
- [15] Edwards S.F., *Proc. Phys. Soc. (London)*, 88, (1966), 265.
- [16] Cates M.E., Candau S.J., *J. Phys. Condens. Matter*, 2,(1990), 6869.
- [17] Lequeux F., *Europhys. Lett.*, 19, (1992), 675.
- [18] Appel J., Porte G., Khatory A., Kern F., Candau J.S., *J. Phys. II*, 2, (1992), 1045.
- [19] Edwards S.F. *Proc. Phys. Soc.* 92 (1967) 9.
- [20] Edwards S.F. *Polymer* 9 (1977) 140.
- [21] De Gennes P.G., " *Scaling Concepts in Polymer Physics*".
- [22] Cates M.E., *J. Phys. Chem.*, 94, (1990),371.
- [23] Messenger R., Ott A., Chatenay D., Urbach W., Langevin D., *Phys. Rev., Lett.*, 60, (1988),1410.
- [24] Appell J., Porte G., Khatory A., Kern F., Candau S.F., *J. Phys. II*, 2, 1045-1052, (1992)
- [25] Rehage H., Hoffmann H., *J. Phys. Chem.*, 92 4712-4719, (1988)

- [26] Khatory A., Lequeux F., Kern F., Candau S.J., *Langmuir*, 9, 1456, (1993)
- [27] Rehage H., Hoffmann H., *Molecular Physics*, 74, 933, (1991)
- [28] Granek R., Cates M.E., *J. Chem Phys.*, 96, (1992), 4758
- [29] Turner M.S., Cates M.E., *Langmuir* 7, 1590, (1991)
- [30] P.G. De Gennes *J. Chem. Phys.*, 55, (1971), 572.
- [31] Doi M., Edwards S.F., "the Theory of Polymer Dynamics" (Oxford: Clarendon)
- [32] Spenley N.A., Cates M.E., McLeish T.C.B., *Phys. Rev. Lett.*, 71, 939, (1993)
- [33] Doi M., Edwards S.F., *J. Chem Soc., Faraday. Trans. 274*, 1709-1802-1818, (1979)
- [34] Marrucci G., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 21, 329, (1986)
- [35] Marrucci G., Grizzuti N., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 21, 319, (1986)
- [36] Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G., *Europhys. Lett.*, 21, 451, (1993)
- [37] McLeish T.C.B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, Edn 1987, 25, 2253.
- [38] Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager R.C., (Wiley, New-York, N.Y. 1987)
- [39] Cates M.E., *J. Phys. Chem.*, 94, 371, (1991)
- [40] Berret J.F., Roux D., Porte G., *J. Phys. II France*, 4, 1261, (1994)
- [41] Porte G., Thèse, Montpellier, (1982).
- [42] Gamboa C., Sepulveda L., Soto R., *J. Phys. Chem.* 85, 1429, (1981)
- [43] Mirallas P., Thèse Montpellier (1980)
- [44] Hoffmann H., "Structure and Flow in Surfactant Solution", Chapitre 1, p.11.
- [45] Clausen T.M., Vinson P.K., Minter J.R., Davis H.T., Talmon Y., Miller W. G., *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 474.

I. RHEOLOGIE

La rhéologie a pour objet l'étude du comportement mécanique de la matière c'est-à-dire l'étude des relations entre les déformations et les contraintes de la matière. L'étude de la rhéologie des solutions aqueuses de micelles présente un intérêt considérable. Le comportement rhéologique inhabituel de certains tensioactifs a été mis à profit dans l'industrie notamment cosmétique et agro-alimentaire car il est facile d'obtenir pour des fractions volumiques de tensioactifs très faibles des produits dont la viscosité est très élevée et qui présentent des effets rhéofluidifiants considérables. Nous rappellerons tout d'abord sommairement les définitions des différentes grandeurs macroscopiques mesurées en rhéologie (et qui nous seront directement utiles lors de notre travail).

I.1. Définitions

I.1.1 Contrainte

On considère un échantillon situé entre deux plans infinis parallèles P et P' distants de e . Le plan P' est animé d'un mouvement de translation de vitesse V par rapport au

plan P maintenu fixe (schéma.II.1). Sous l'action du frottement, il s'établit dans le fluide un état de mouvement tel que les couches qui se trouvent en contact avec les plaques ont la même vitesse qu'elles (adhérence) tandis que les couches intermédiaires glissent les unes sur les autres avec des vitesses U_x proportionnelles à leur distance y à la plaque fixe [1].

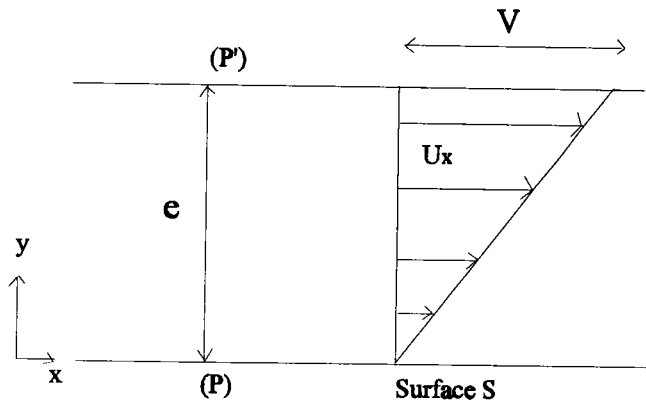


Schéma II.1

On définit phénoménologiquement la contrainte de frottement tangentielle $\sigma = F/S$ par la loi dite de Newton :

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{dU_x}{dy} \quad (II.1)$$

σ_{xy} s'exprime en N/m^2 ou en Pascal (Pa)

Les indices x et y rappellent que la contrainte s'exerce suivant la direction x le long de surface S de normale y .

I.1.2. Déformation de cisaillement et vitesse de cisaillement

On appelle souvent la vitesse de cisaillement : gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ (dans cette géométrie). Considérons dans la configuration d'écoulement (schéma II.2), deux morceaux de plan (P) et (P') distants de dy et les points A et B sur une droite orthogonale [2]. Les deux points sont animés des vitesses respectives u et $u+du$ et entre t et $t+dt$, ils parcourent $AA' = udt$ et $BB' = (u+du)dt$.

Une mesure de la déformation du milieu est l'angle de cisaillement γ (sans dimension) défini par (pour γ petit, $\tan \gamma \approx \gamma$) :

$$\gamma = \frac{B''B'}{A'B''} = \frac{du \cdot dt}{dy}$$

soit :

$$\frac{du}{dy} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (II.2)$$

$\dot{\gamma}$ est appelé gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement et exprimé en s^{-1} (inverse d'un temps).

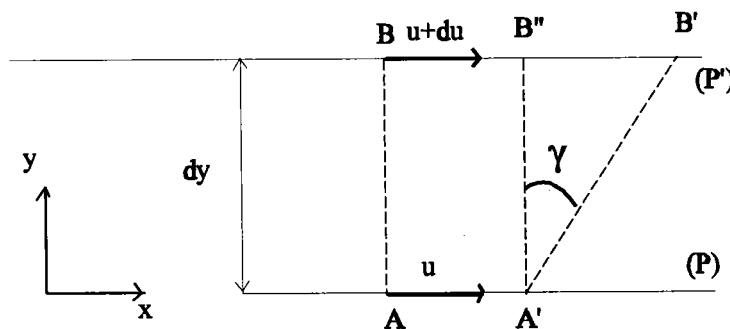


Schéma II.2

I.1.3. Viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui joue un rôle essentiel en rhéologie. Sa connaissance suffit parfois à caractériser de façon précise le comportement rhéologique du matériau. Des relations (II.1) et (II.2), on tire :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

Cette relation est connue sous le nom de **loi de Newton** η étant la viscosité, exprimée en Pa.s. On peut distinguer plusieurs types de comportement:

- pour un **fluide dit newtonien**, η est indépendante du temps et du gradient de vitesse. C'est le cas des liquides purs ordinaires tels que l'eau et le glycérol.

- pour un **fluide dit non-newtonien**, η dépend de la vitesse de déformation et est souvent appelée viscosité apparente. C'est le cas par exemple des solutions de polymères, des suspensions et des polymères fondus. Ce sera le cas de nos systèmes micellaires.

La viscosité apparente peut dépendre de la durée de cisaillement. On dit qu'il y a **thixotropie** si lorsqu'on applique une contrainte ou un gradient constant, la viscosité η diminue avec le temps. On parlera de **d'antithixotropie (rhéopexie)** quand au contraire la viscosité augmente avec la durée de cisaillement.

I.2. Comportement viscoélastique

Le comportement d'un corps **viscoélastique** est intermédiaire entre celui d'un **solide élastique parfait** et celui d'un **liquide visqueux newtonien**. Nous allons donc rappeler les propriétés de ces deux matériaux idéaux et limites [3].

I.2.1 Solide élastique parfait

Il obéit à la **loi de Hooke** : $\sigma = G_0 \cdot \gamma$. Dès qu'une contrainte est appliquée, instantanément une déformation prend naissance, proportionnelle à la contrainte. Inversement, si la contrainte est ramenée à zéro, immédiatement la déformation s'annule. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable. Un solide élastique parfait sera symbolisé par un ressort.

I.2.2. Liquide visqueux newtonien

Il satisfait à la loi de Newton: $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ (avec $\eta = \text{cste}$). Le fluide se déforme, sous une contrainte constante, de manière continue. La déformation croît linéairement avec le temps, le matériau s'écoule indéfiniment. Si la contrainte est ramenée à zéro à un certain instant, la déformation reste constante et égale à la valeur qu'elle possédait au même instant: la déformation est irrécupérable. Un liquide visqueux newtonien sera symbolisé par un piston.

I.2.3. Matériau viscoélastique

Un matériau viscoélastique est un matériau dont le comportement s'apparente à la fois à celui du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien. On envisagera par la suite, par exemple, un comportement maxwellien. Il est symbolisé par un ressort en série avec un piston.

I.3. Mesures rhéologiques

I.3.1 Écoulement permanent ($\dot{\gamma}$)

En écoulement permanent, l'échantillon peut être soumis à une vitesse de déformation ou à une contrainte constante. Au cours de ce travail, nous travaillerons essentiellement à contrainte imposée et nous utiliserons des balayages en contrainte. Les valeurs limites de la

contrainte, l'intervalle de temps, la forme de la variation, sont définis par l'opérateur. Le comportement de l'échantillon sera caractérisé soit par la représentation graphique de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse : $\eta(\dot{\gamma})$ (courbe de viscosité), soit par celle de la contrainte tangentielle en fonction du gradient de vitesse $\sigma(\dot{\gamma})$: courbe d'écoulement.

I.3.2. Régime dynamique (ω)

On dira qu'un matériau a un comportement linéaire ou encore qu'il satisfait au principe de superposition de Boltzmann si soumis à une contrainte $\sigma = \sum \sigma_i$ il subit une déformation $\gamma = \sum \gamma_i$ égale à la somme des déformations γ_i qu'il subirait s'il était soumis isolément à la contrainte σ_i . Le comportement linéaire est relié à l'aptitude du matériau à supporter des déformations sans modifications de sa structure microscopique. A cet égard, on peut considérer que l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires permet de caractériser la structure au repos. Il convient de rappeler que tous les matériaux présentent un comportement linéaire s'ils sont soumis à des contraintes ou des déformations suffisamment faibles.

Lors d'un essai harmonique (contracté souvent en "en oscillatoire") l'échantillon viscoélastique est soumis à un cisaillement variant sinusoïdalement dans le temps à la fréquence N (la pulsation $\omega = 2\pi N$). La réponse à une déformation sinusoïdale est une contrainte elle même sinusoïdale et réciproquement mais déphasée d'un angle δ .

En utilisant les complexes, si on impose une contrainte $\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$, la déformation résultante pourra s'écrire : $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)}$

où σ_0 et γ_0 représentent respectivement les amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation.

La contrainte possède une composante σ_p en phase avec la déformation et une composante σ_q en quadrature avec la déformation :

$$\begin{aligned}\sigma_p &= \sigma_0 \cos \delta \\ \sigma_q &= \sigma_0 \sin \delta\end{aligned}$$

δ est l'angle de perte.

En rapportant ces composantes à l'amplitude de déformation, on est amené à définir deux grandeurs ayant la signification physique d'un module. G' est le module de conservation. G'' est le module de perte.

avec :

$$\begin{cases} G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \\ G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \end{cases}$$

Ainsi :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$$

où G^* représente le module complexe.

G' représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau. G'' représente la composante visqueuse du milieu, proportionnelle à l'énergie dissipée. Les modules G' et G'' sont les paramètres fondamentaux à partir desquels se feront toutes les caractérisations et interprétations de la viscoélasticité linéaire en régime dynamique.

On définit aussi la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ par :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*(t)}{\dot{\gamma}^*(t)}$$

En introduisant les parties réelles et imaginaires de $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega)$, on peut écrire:

$$\begin{cases} \eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \\ \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \end{cases}$$

$\eta'(\omega)$ est souvent appelée viscosité dynamique.

I.3.3. Liquide viscoélastique de Maxwell

On voit qu'un déphasage nul est caractéristique de propriétés solides. Dans ce cas, $G'' = 0$ et $\delta = 0^\circ$, $G' = G_0$. Pour un comportement liquide, le déphasage δ tend vers 90° , $G' = 0$ et $G'' = \omega \eta_0$. Le liquide viscoélastique de Maxwell est un liquide visqueux possédant une élasticité instantanée et un déphasage compris entre 0 et 90° . On démontre que :

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

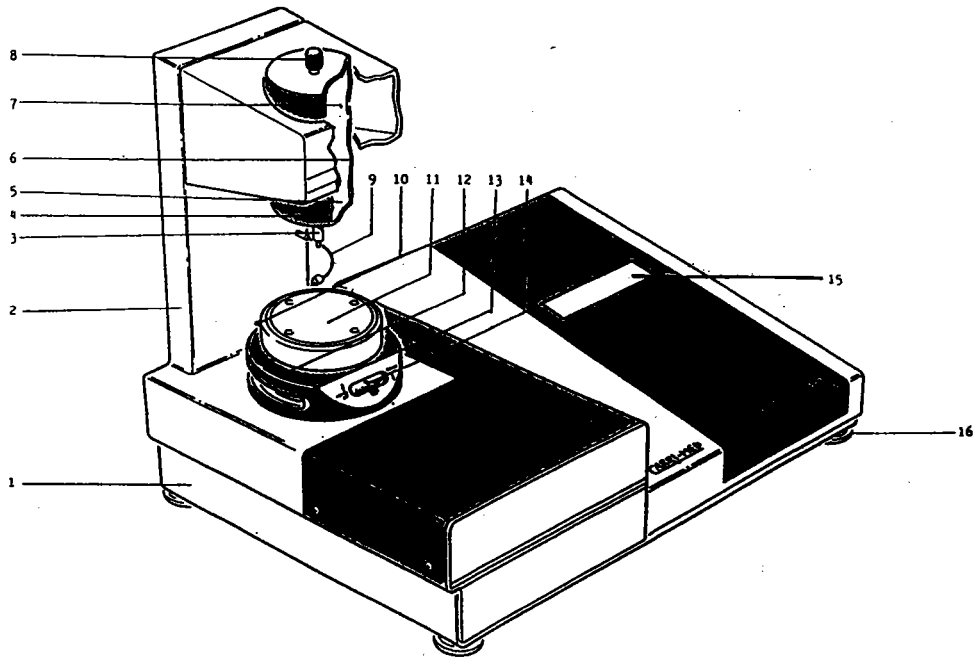
avec $\tau = \eta / G_0$ temps de relaxation

Pour un fluide de Maxwell, on peut voir que pour $\omega \tau \gg 1$, G' atteint une valeur limite G_0 appelée module plateau. Dans ces conditions, la solution se comporte comme un solide élastique. Par contre, quand $\omega \tau \ll 1$, G' devient proportionnel à ω^2 , la solution se comporte comme un liquide.

I.4. Appareillage

I.4.1 Description du rhéomètre

Toutes les mesures rhéologiques présentées dans ce travail ont été effectuées avec un rhéomètre rotatif à contrainte imposée (Carri-med CSL 100). Il permet d'effectuer des mesures pour des fréquences comprises entre 10^{-3} et 40 Hz et à des vitesses de cisaillement $\dot{\gamma}$ variant entre 10^{-3} et 6.10^3 s^{-1} selon la cellule utilisée. C'est un rhéomètre totalement automatisé, relié à un ordinateur. Le logiciel de travail permet le contrôle du type d'expérience désiré et des paramètres de mesures nécessaires ou voulus. Cet appareil est équipé de plusieurs cellules de mesures de dimensions différentes, cellules de Couette, plans et cônes (de 0.5° à 4°) en inox.



1. pièce en métal rigide comprenant les circuits électroniques
2. colonne supportant le palier fluide.
3. arbre de rotation
4. enceinte à air comprimé
5. stator du moteur
6. Palier fluide, centrage axial et radial.
7. Encodeur opto-électronique
8. Partie de l'axe permettant de visser ou dévisser les cellules de mesure
9. Câble de connexion- réglage du gap
10. Entrée/sortie du circuit d'eau pour l'élément Peltier
11. Plateau mobile ou partie inférieure de l'ensemble plan/cône
12. Système de mise en place automatique du matériau
13. Vis micrométrique
14. Graduations micrométriques
15. Ecran cristaux liquides
16. Vis de niveau pour les pieds du rhéomètre

I.4.2 Géométrie plan cône

Pour nos mesures, nous avons essentiellement utilisé la géométrie plan-cône. La substance étudiée est placée entre un plateau et un cône de révolution de rayon R dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau et dont le sommet est situé sur le plateau. Afin d'éviter l'effet d'abrasion, le sommet du cône est tronqué. Pour des angles "cône/plateau" α très petits ($\leq 5^\circ$) on peut considérer avec une très bonne précision que la contrainte σ et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ sont constants dans tout l'espace occupé par l'échantillon entre le cône et le plateau. Ces deux grandeurs sont données par les relations :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\alpha}$$

M est le moment mesuré, ω_0 est la vitesse angulaire de rotation du cône.

I.4.3. Avantage de cette géométrie

C'est une géométrie pratique à utiliser et ce pour diverses raisons :

- elle permet une mise en place facile des échantillons.
- elle ne nécessite que peu d'échantillon.
- elle est facile à nettoyer.
- la mise en température est rapide
- la totalité de l'échantillon est soumise à un gradient de vitesse uniforme.
- le grand choix d'angle et de diamètre lui permet de convenir pour une large plage de viscosités

II. BIREFRINGENCE D'ÉCOULEMENT (BE)

Lorsqu'on soumet une solution micellaire à un champ hydrodynamique, elle peut, dans certaines conditions devenir biréfringente. L'apparition de la biréfringence nécessite que la structure puisse être orientée (ou déformée) par le champ hydrodynamique.

II.1 Rappels

Les observations de biréfringence d'écoulement sont effectuées en plaçant la solution entre deux cylindres coaxiaux. L'un des cylindres étant fixe et l'autre animé d'un mouvement de rotation, il s'établit un gradient de vitesse dans le liquide situé dans l'entrefer. Lorsque celui-ci est petit comparativement au rayon des cylindres, le gradient de vitesse est sensiblement constant et normal aux parois. La cellule est placée entre polariseur et analyseur croisés. Nous faisons tourner l'ensemble de ces nicols autour de la direction du faisceau lumineux monochromatique. On constate que quand la solution est au repos, il y a extinction de la lumière transmise quelle que soit l'orientation des nicols croisés. La solution est isotrope.

S'il en est de même lorsque la solution est soumise à un écoulement, elle ne présente pas de BE. Par contre, elle en présente s'il y a rétablissement de la lumière lors de l'écoulement. L'extinction ne se produit alors que pour deux directions perpendiculaires de l'ensemble des nicols croisés, directions pour lesquelles l'axe optique de la solution est parallèle au plan de vibration de la lumière transmise par chacun des nicols. Ces deux directions sont appelées lignes neutres. Tout l'entrefer est alors éclairé à l'exception de quatre régions obscures qui forment les branches d'une croix, appelée croix d'isocline (schéma.II.3).

La biréfringence d'une solution est caractérisée par deux grandeurs : l'orientation du milieu, défini par l'angle d'extinction χ correspondant au plus petit angle entre la croix d'isocline et les plans de polarisation et d'autre part, par la valeur Δn de biréfringence du milieu en écoulement. L'origine de la croix obscure observée entre polariseurs croisés est facile à comprendre si l'on considère par exemple une solution de particules rigides en forme d'ellipsoïdes allongés (schéma

II.4). Au repos, les particules sont orientées aléatoirement par suite du mouvement brownien de rotation et aucune biréfringence n'est observée. Lorsqu'un gradient de vitesse est imposé à la solution, les particules ont tendance à s'orienter selon la direction d'écoulement mais cette orientation est contrariée par le mouvement brownien. En régime permanent, les particules prennent une orientation moyenne dont l'angle χ avec la direction d'écoulement dépend de l'intensité du gradient de vitesse. Si l'on suppose que l'axe optique des particules est dirigé suivant l'axe du bâtonnet, les bandes obscures observées correspondent aux régions de la solution où les axes des bâtonnets sont parallèles ou perpendiculaires aux directions de polarisation. En effet, pour ces régions, le faisceau lumineux polarisé linéairement chemine sans être affecté et ressort sous forme d'une vibration linéaire polarisée suivant la même direction. Il se trouve donc éteint par l'analyseur orienté à 90° par rapport au polariseur. Pour les ellipsoïdes ne se trouvant pas dans les régions obscures, le vecteur champ électrique du faisceau incident fait un certain angle avec l'axe du bâtonnet, donnant des composantes parallèle et perpendiculaire à cet axe qui cheminent à des vitesses différentes. La lumière résultante, polarisée elliptiquement, ne peut être éteinte complètement par l'analyseur, d'où l'apparence de clarté de l'espace correspondant. Lorsque les particules sont déformables, ce qui est le cas ici, les phénomènes sont plus complexes. En effet, dans le liquide en écoulement, il existe des contraintes de tension et de compression à angle droit les unes des autres. Sous l'influence de ces forces, il se produit un effet de déformation périodique de la particule qui se superpose à l'effet d'orientation décrit ci-dessus. D'une manière générale, pour des particules déformables ou non, une solution biréfringente se comporte en chaque point de l'écoulement comme une lame cristalline (d'orientation continuellement variable).

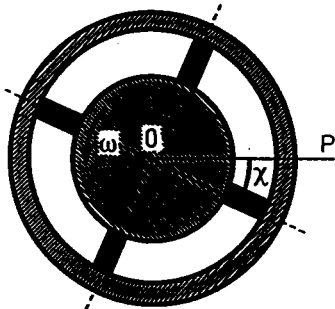


Schéma II.3 : Représentation des quatre branches de la croix d'isocline (d'après [4])

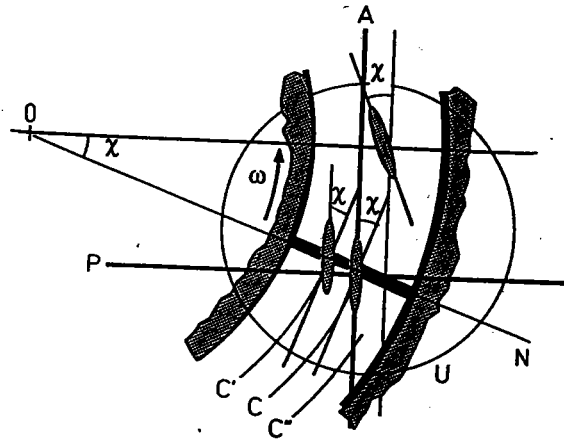


Schéma II.4: Orientation de particules allongées contenues dans une solution placée entre deux cylindres coaxiaux (celui de l'intérieur est en rotation). P: polariseur; A : analyseur; U: région d'observation; C', C'', C''': différentes lignes de courant; χ : angle d'extinction (d'après [4]).

Expérimentalement on déterminera deux grandeurs:

- **l'angle d'extinction χ en fonction de $\dot{\gamma}$**

Cet angle caractérise l'orientation d'une ligne neutre du milieu par rapport à la direction de l'écoulement.

- **l'intensité de la biréfringence Δn en fonction de $\dot{\gamma}$**

Le milieu en écoulement étant équivalent à une lame cristalline (d'orientation et de biréfringence variant avec $\dot{\gamma}$), étudions son action sur un faisceau de lumière polarisée rectilignement [5], l'axe optique de la lame étant orienté de façon quelconque.

Une vibration rectiligne peut être décomposée en deux vibrations parallèles aux deux directions des lignes neutres Ox et Oy de la lame. La traversée de la lame introduit une différence de marche entre la vibration parallèle à Ox et celle parallèle à Oy : elles se propagent à des vitesses différentes car l'indice de réfraction est différent suivant Ox et Oy. Si n_1 est l'indice pour une vibration parallèle à Ox et n_2 celui pour une vibration parallèle à Oy alors la différence $n_2 - n_1$ est la biréfringence Δn de la lame. La différence de phase introduite par la traversée de la lame d'épaisseur e entre les deux composantes parallèles aux lignes neutres est :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e$$

On peut démontrer que l'intensité de la lumière transmise par le système "polariseur-milieu biréfringent - analyseur" est donnée par :

$$I = I_0^2 [\cos^2(\alpha - \beta) - \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2}\right)]$$

où I_0 est égale au carré de l'amplitude de la vibration incidente polarisée rectilignement; α et β sont les angles entre les polariseurs et la lignes neutre repérant l'axe rapide; φ est le déphasage défini ci-dessus.

Il est facile de voir alors qu'entre nicols croisés et à 45° des lignes neutres, l'intensité résultante s'écrit :

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

II.2 Technique de mesures : détermination de la position des lignes neutres et de la différence de phase

La cellule en écoulement est placée entre polariseur P et analyseur A croisés. Pour repérer la position d'une ligne neutre il suffit de tourner de façon solidaire polariseur et analyseur

croisés (à 90° l'un de l'autre) jusqu'à obtention de l'extinction (schéma II.4). On suit le déplacement de cette orientation lorsque le gradient varie en notant les nouvelles orientations de l'ensemble (P + A). On effectue plusieurs mesures de l'orientation correspondant à l'extinction, et on en prend la valeur moyenne.

L'ensemble des valeurs obtenues pour un sens de rotation du rotor constitue une branche de la courbe expérimentale $\chi(\dot{\gamma})$. En inversant le sens de rotation, on obtient une deuxième branche qui doit être symétrique de la première par rapport à la direction de l'écoulement, ce qui permet de définir une origine des angles d'extinction sur les courbes $\chi(\dot{\gamma})$.

Pour mesurer la différence de phase ϕ introduit par le milieu en écoulement, on utilise la méthode classique de **Senarmont** [6]. Elle nécessite la connaissance préalable de la position des lignes neutres du milieu. Pour une détermination visuelle, lorsque l'intensité de la biréfringence est suffisante, la succession des opérations est la suivante (voir schéma II.6) :

- au départ, le polariseur P et l'analyseur A sont croisés et la lame quart d'onde n'est pas encore disposée sur le faisceau. On n'observe pas de lumière si la solution est au repos. En mouvement, on sait qu'il n'y a pas d'extinction en général et que la lumière transmise par la solution est elliptique. On transforme cette vibration elliptique (E) transmise par la solution et dont les axes sont parallèles aux lignes neutres en une vibration rectiligne en introduisant la lame quart d'onde Oxy ($\lambda/4$).

Une fois l'extinction obtenue (repérage des lignes neutres OXY), on tourne le polariseur P d'un angle de 45°; ainsi, on situe exactement l'axe de l'ellipse suivant P [4]. On intercale une lame quart d'onde dont on fait coïncider une ligne neutre avec la direction de P. La vibration elliptique est transformée en la vibration rectiligne OR (schéma II.5) dont on repère l'orientation à l'aide de la rotation de l'analyseur d'un angle β qui rétablit l'extinction. On a $\phi = 2\beta$. On accède ainsi à la biréfringence par la relation :

$$\Delta n = \frac{\beta \lambda}{\pi e} = \frac{\phi \lambda}{2\pi e}$$

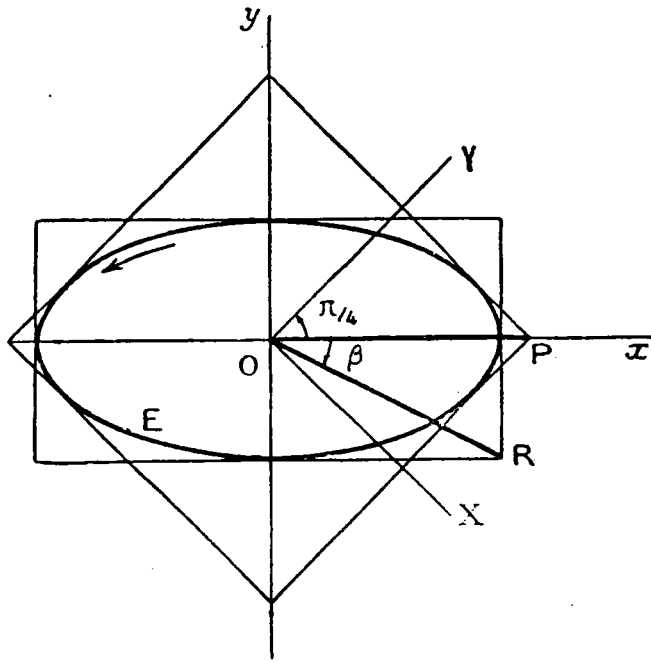


Schéma II.5 : Action d'une lame quart d'onde sur une vibration elliptique de mêmes axes : on obtient la vibration rectiligne OR.

II.3 Loi tensio-optique

Une relation entre le tenseur des contraintes (caractérisant les propriétés rhéologiques de la solution) et le tenseur des indices (caractérisant les propriétés optiques) proposée pour la première fois par Lodge [7] et reprise par Doi et Edwards [8] pour des solutions contenant des bâtonnets rigides et enchevêtrés fournissent les équations suivantes:

$$\Delta n \sin (2\chi) = 2C \sigma \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta n \cos (2\chi) = C (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (\text{II.4})$$

Dans ces deux dernières expressions σ et $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$ représentent respectivement la contrainte de cisaillement et la première différence de contrainte normale (notée N_1).

Les résultats de mesures de biréfringence d'écoulement nous permet de tirer la valeur de C en

utilisant la relation (II.3).

La théorie de Kuhn-Grün [9] pour des systèmes polymériques enchevêtrés conduit à l'expression de C :

$$C = (2\pi/45) (n^2+2)^2 (\alpha_1-\alpha_2) / (n kT) \quad (\text{II.5})$$

dans laquelle n est l'indice de réfraction moyen du milieu et $(\alpha_1-\alpha_2)$ l'anisotropie de polarisabilité du chaînon statistique (α_1 suivant la direction de l'axe du chaînon et α_2 suivant une direction transverse)

II.4 Dispositif expérimental utilisé

Le principe du montage adopté au laboratoire, (schématisé sur la figure II.6), consiste à placer la solution à étudier entre deux cylindres coaxiaux dont l'un est fixe et l'autre (intérieur) est animé d'un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire ω variable. L'entrefer étant petit, le gradient de vitesse peut être considéré comme pratiquement constant et est approximé par $\omega R/e$ (R étant le rayon du cylindre intérieur).

La cellule de Couette utilisée en inox est thermostatée grâce à une circulation d'eau. Les mesures de l'angle d'extinction χ et de la biréfringence Δn ont été effectuées avec une radiation monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ alors que pour l'observation globale du champ on a utilisé une lumière blanche.

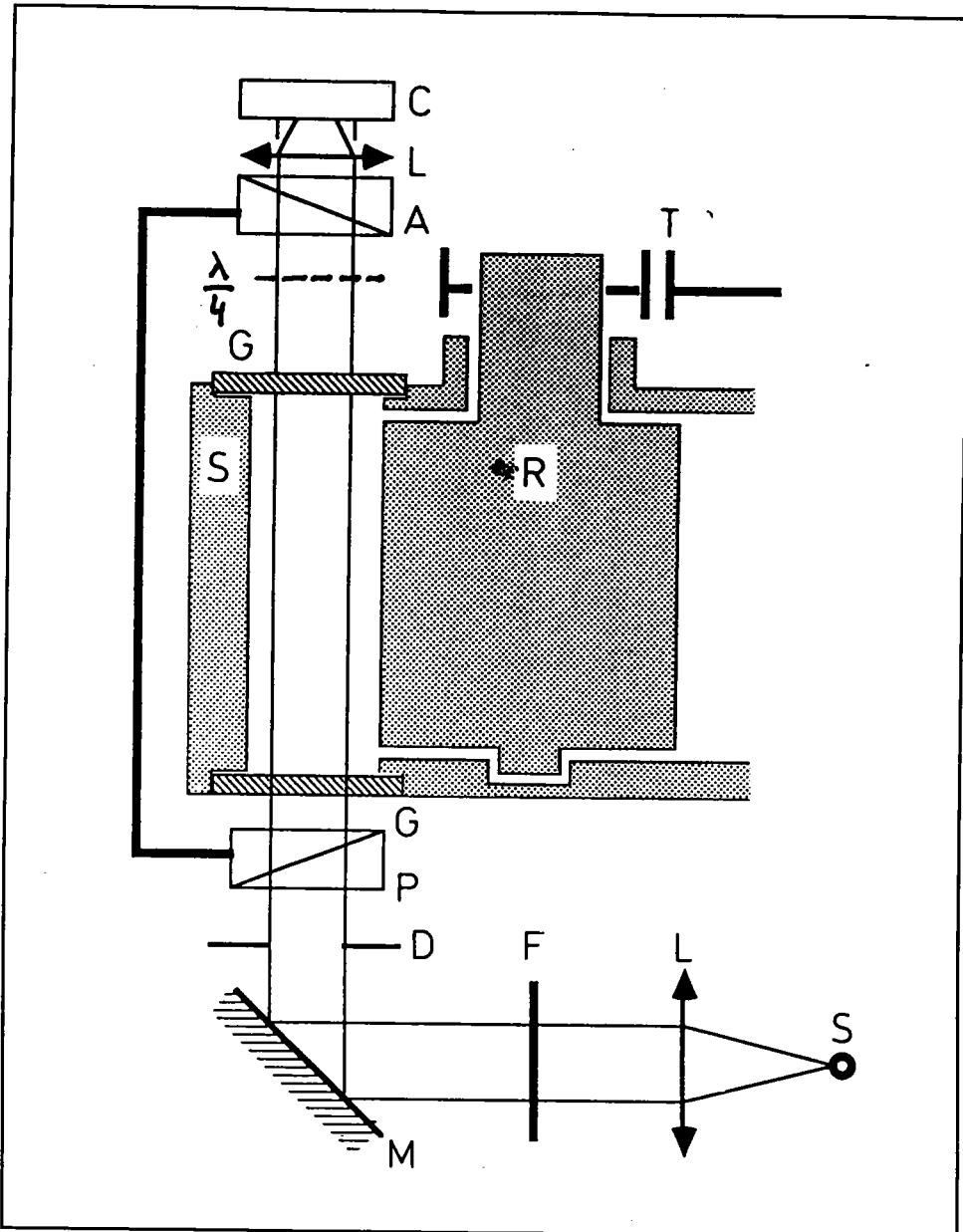
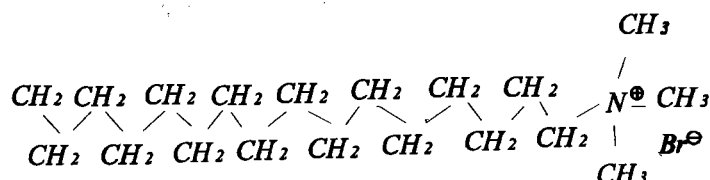


Schéma II.6 : Représentation du montage expérimental de la B.E. P: polariseur; A: analyseur; L: lentille; C: oculaire; T: axe de transmission du moteur; G: glace; S: source de lumière; R: rotor; S: stator; F: filtre monochromatique; D: diaphragme; $\lambda/4$: lame quart d'onde amovible (d'après [4]).

III. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons choisi un amphiphile cationique très utilisé dont les micelles sont susceptibles de présenter un polymorphisme large : le CTAB, bromure de cethyltriméthylammonium de formule $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$ commercialisé par Janssen Chemica pour l'essentiel des études réalisées au cours de ce travail. Le surfactant est livré sous forme de poudre et sera utilisé tel quel (ce CTAB est pur à 99% +). La représentation de la molécule de CTAB est donnée par le schéma suivant :



Les solutions aqueuses sont préparées avec de l'eau bidistillée, avec selon les besoins addition ou non de sel KBr (bromure de potassium fourni par Johnson Matthey).

En solution aqueuse, le CTAB (surfactant) et le KBr (sel) s'ionisent pour donner les cations CTA^+ , K^+ et l'anion Br^- . La présence du sel KBr aura pour effet d'écranter les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires du tensioactif. Vraisemblablement les contre-ions Br^- ne pénètrent pas à l'intérieur de la micelle. Ils se répartissent dans la solution au voisinage de la micelle chargée, certains d'entre eux s'absorbent à la surface de la micelle, réduisant ainsi sa densité de charge superficielle.

Après dissolution complète du surfactant, en présence ou non du sel, en utilisant une cuve à ultrasons, les échantillons sont laissés ensuite trois jours environ dans l'étuve entre $35^{\circ}C$ et $40^{\circ}C$ de façon à parfaire la mise en solution et à atteindre l'équilibre avant de commencer les

essais expérimentaux.

Les solutions obtenues et utilisées pour l'ensemble de ce travail sont homogènes et transparentes. Les concentrations sont exprimées le plus souvent en mole/litre (M/l). Au cours de nos expériences, nous avons toujours vérifié que les solutions "fraîches", (sortant de l'étuve), comme les solutions cisillées, étaient complètement transparentes et nous ne présentons les résultats expérimentaux que lorsque les solutions étaient après cisaillement sans mousse ni bulle d'air. Leurs comportements rhéologiques sont plus ou moins dépendants du temps de cisaillement (suivant les échantillons) c'est pourquoi toutes les mesures sont rigoureusement faites en suivant la même procédure expérimentale.

REFERENCES

- [1] Couarraze, J.L., Grossiord "Initiation à la rhéologie", Technique et Documentation (Lavoisier), 1983.
- [2] Midoux N., "Mécanique et Rhéologie des Fluides", Technique et Documentation , (1985).
- [3] Agassant J.F., Avenas P., Sergent J. Ph., "La mise en forme des matières plastiques", Technique et Documentation (Lavoisier), 1986.
- [4] Cressely R., Decruppe J.P., Experiments in Fluids, 13, (1992), 43.
- [5] Bruhat G., "Cours de Physique Générale", Optique, Masson et Compagnie, (1965).
- [6] Scheraga H.A, Edsall J. T., Gadd J.O. J. Chem. Phys., 19, 1101, (1951).
- [7] Lodge A.S., Trans. Faraday Soc. 52, (1956), 120.
- [8] Doi M., Edwards S.F., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74, (1978), 418.
- [9] Kuhn W., Grun F., Kolloid-Z, 28, (1942), 248.

TRANSITIONS INDUITES DANS UN SYSTEME ECRANTE

INTRODUCTION

Il est bien connu que la structure micellaire et par conséquent les phases créées, peuvent être fortement modifiées par l'action du cisaillement. Tout comme la température, le gradient de vitesse peut agir comme une variable thermodynamique. On parlera alors de structure induite par l'écoulement. Le cisaillement étant devenu, pour les systèmes micellaires, un paramètre à part entière, les techniques habituellement appropriées à l'étude des structures au repos telles que les rayons X, la diffusion de neutrons, la diffusion de la lumière, la microscopie, ont été adaptées pour permettre la mise en écoulement de ces systèmes [1].

Les diagrammes de phases des systèmes micellaires sont de plus en plus représentés en régime dynamique, étant donné la richesse des structures obtenues sur ces solutions en écoulement. Hoffmann et al [2] ont étudié le système CODMABr/eau (bromure d'hexadecyloctyldiméthylammonium) à 50 mM ($\phi = 0.03\%$) par diffusion de neutrons, rhéologie et biréfringence d'écoulement. Toutes ces techniques mises en oeuvre, ont pu mettre en évidence l'apparition d'une transition de phase du type phase isotrope-phase hexagonale et ce, malgré la faible fraction volumique du surfactant. Un certain nombre de résultats expérimentaux [3] sur des solutions isotropes proches du domaine nématique ont montré qu'elles pouvaient transiter vers une phase nématique par application d'un cisaillement.

La possibilité d'une transition de phase du premier ordre dans des solutions de micelles géantes sous cisaillement repose sur plusieurs indications expérimentales :

- des mesures de contraintes effectuées en fonction de la vitesse de cisaillement révèlent un changement abrupt de comportement au dessus d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$.
- la pente de la viscosité non linéaire en fonction du gradient de vitesse en représentation $\ln-\ln$, est égale à -1 (impliquant l'existence d'un plateau de contrainte caractérisé par σ_c).
- des mesures de relaxation de contrainte au plateau ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$), implique un temps de relaxation représentant le temps de transition d'une phase à l'autre.
- des expériences de diffusion de neutrons mettent en évidence des corrélations d'orientation dans une phase isotrope quand celle-ci est cisailée et une anisotropie croissante avec le gradient de vitesse prouvant la coexistence de deux phases dont les proportions varient avec le gradient de vitesse.
- le paramètre d'ordre (définissant l'ordre orientationnel) reste inchangé pour tout gradient de vitesse supérieur à $\dot{\gamma}_{1c}$, prouvant ainsi l'existence d'une phase nématique.

Les propriétés statiques et dynamiques des solutions micellaires ont montré que dans certaines situations, le comportement de la structure micellaire est analogue à celle des solutions de polymères [4,5]. La structure et les transitions de phase font actuellement l'objet d'investigations intensives tant sur le plan expérimental [2,6-10] que théorique [11-15].

Les calculs d'énergie d'activation, d'enthalpie, d'entropie etc...nécessitent de connaître l'influence de la température sur le comportement rhéologique des solutions. Krafft a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au delà d'une température déterminée. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles. L'agitation moléculaire, qui s'accroît avec la température, diminue rapidement la taille des micelles cylindriques.

Il est commode expérimentalement de procéder à un balayage en température pour observer l'évolution d'une structure dans laquelle, par exemple, pour un réseau enchevêtré, la formation ou la destruction des noeuds est directement reliée à la température [16].

L'application d'un cisaillement associé à un balayage en température est un moyen pratique pour révéler les phases induites. L'obtention d'une transition de phase sous cisaillement

pour des systèmes éloignés en concentration de celle correspondant à la transition vers une phase de type "cristal liquide" au repos reste pour l'instant inexplicée. Nous allons tenter d'explorer la possibilité d'un tel phénomène avec un système connu : CTAB/KBr par les techniques de la rhéologie et de la biréfringence d'écoulement. Si l'effet du cisaillement dans ce système est d'orienter les micelles, dans quelles conditions est-il suffisant pour les organiser en une phase mésomorphe ?

I. RAPPELS SOMMAIRES DES PROPRIÉTÉS DU SYSTÈME CTAB/KBR

Pour aborder l'étude expérimentale du phénomène de transition de phase induite par l'écoulement d'un système micellaire loin d'une phase nématique au repos, nous avons choisi les trois systèmes suivants : **CTAB (0.3 M/l)/KBr(0.3 M/l)**; **CTAB(0.3 M/l)/KBr(0.5 M/l)**; **CTAB(0.6 M/l)/KBr(0.3 M/l)**.

Des expériences de diffusion élastique et quasi-élastique de la lumière complétées par des mesures rhéologiques ont été effectuées par Candau et al [17] pour déterminer l'effet du sel KBr sur la croissance des micelles du système CTAB/KBr. Elles ont pu mettre en évidence l'analogie de comportement dynamique de ces micelles avec celui d'un réseau enchevêtré de longues chaînes polymériques.

Les résultats obtenus par Khatory [18] dans le cadre d'un travail de thèse fournissent les ordres de grandeur des longueurs moyennes des micelles des solutions choisies pour ce travail. Elles sont comprises entre 1500 Å et 2500 Å alors que les longueurs de persistance sont de l'ordre de 320 Å .

I.1 Influence de la température

La variation de la viscosité η_0 en fonction de la température est reliée à la variation de la longueur moyenne des micelles. La décroissance de la viscosité lorsque la température augmente est le résultat de la diminution de la longueur moyenne \bar{L} de la micelle (voir relation I.2, chapitre I).

L'énergie d'activation de ce système est de l'ordre de 60 $k_B T$. Cette valeur est proche de celles obtenues pour les systèmes CPCL/Sal (51 $k_B T$) et CTAC/NaCl (65 $k_B T$).

I.2 Influence de la concentration en sel

L'augmentation de la teneur en sel, pour une concentration fixe en surfactant, provoque une augmentation de la longueur micellaire et donc une augmentation de la viscosité. La viscosité à gradient nul η_0 passe par un maximum en fonction de la concentration en sel. Cette diminution de la viscosité semble pouvoir être expliquée par la présence de connexions à forte teneur en sel. Un mécanisme de glissement des connexions proposé par Lequeux [20], ne nécessitant pas de désenchevêtrement, serait efficace pour conférer au système une plus grande fluidité.

I.3 Influence de la concentration en surfactant

La variation de la viscosité en fonction de la concentration en surfactant, à taux de sel constant, est en bon accord avec les prédictions théoriques du modèle de Cates [19] dans la mesure où $\tau_b \ll \tau_{rep}$.

L'influence de la concentration en CTAB à taux de sel (KBr) constant a été étudiée en détail par Kern et al [21,22] et dans la thèse de Khatory [18]. On rappelle ici que la longueur moyenne d'une micelle augmente avec la fraction volumique ϕ en tensioactif. La variation de la viscosité à gradient nul (très sensible au changement de taille des micelles) en fonction de la concentration en CTAB fait apparaître trois régions distinctes :

- région 1 : elle est obtenue pour des concentrations très faibles en tensioactif, inférieures à C^* . Dans cette région la viscosité η_0 est faible et de l'ordre de la viscosité de l'eau.

- région 2 : dans cette région, la viscosité η_0 varie en loi de puissance avec un exposant proche de 3.5 : les micelles sont longues et enchevêtrées.

- région 3 : c'est le domaine caractéristique des solutions très concentrées où la notion de blobs disparaît et où les chaînes interagissent entre elles. Les fluctuations de blobs sont remplacées par des fluctuations d'orientation. Les micelles ont des orientations corrélées et on s'approche de la phase nématique.

Les solutions étudiées dans ce chapitre, appartiennent à la région 2 décrite ci-dessus.

II. RHEOLOGIE EN REGIME DYNAMIQUE

Nous nous contenterons de donner ici quelques caractéristiques utiles concernant les paramètres η_0 , G_0 , τ_R des solutions que nous étudierons par la suite en écoulement permanent.

II.1 Comportement viscoélastique linéaire du système CTAB/KBr

Le comportement habituellement observé en fonction de la concentration en tensioactif dans les systèmes de micelles avec sel est caractérisé par une augmentation de G_0 et une accélération des fluctuations locales. Ces deux phénomènes sont visibles dans une représentation Cole-Cole et se traduisent par une augmentation du rayon du cercle osculateur à l'origine et par un décalage aux hautes fréquences de la courbe $G'' = f(G')$ par rapport à ce cercle. Lorsque la concentration en surfactant augmente, la viscosité η_0 croît de façon très sensible.

L'augmentation raisonnable de la concentration en sel conduit à une augmentation de la longueur micellaire.

Les valeurs de G_0 , τ_R et η_0 obtenues lorsque la teneur en sel augmente confirment l'allongement des micelles (Tableau III.1).

La représentation Cole-Cole d'une solution maxwellienne se caractérise par un demi-cercle parfait. C'est presque le cas pour la solution 0.3 M/l/0.5 M/l (fig.III.1) pour laquelle la quantité de sel est suffisante pour écranter les interactions électrostatiques : la relaxation des contraintes est très proche d'une monoexponentielle. On s'aperçoit que plus on augmente la concentration en sel, meilleur est l'ajustement du demi-cercle aux points expérimentaux. L'augmentation du rayon du cercle osculateur à l'origine et le décalage aux hautes fréquences de la deuxième partie du Cole-Cole pour la solution 0.6/0.3 M/l proviennent du fait que le module élastique G_0 augmente et que les fluctuations locales s'accélèrent.

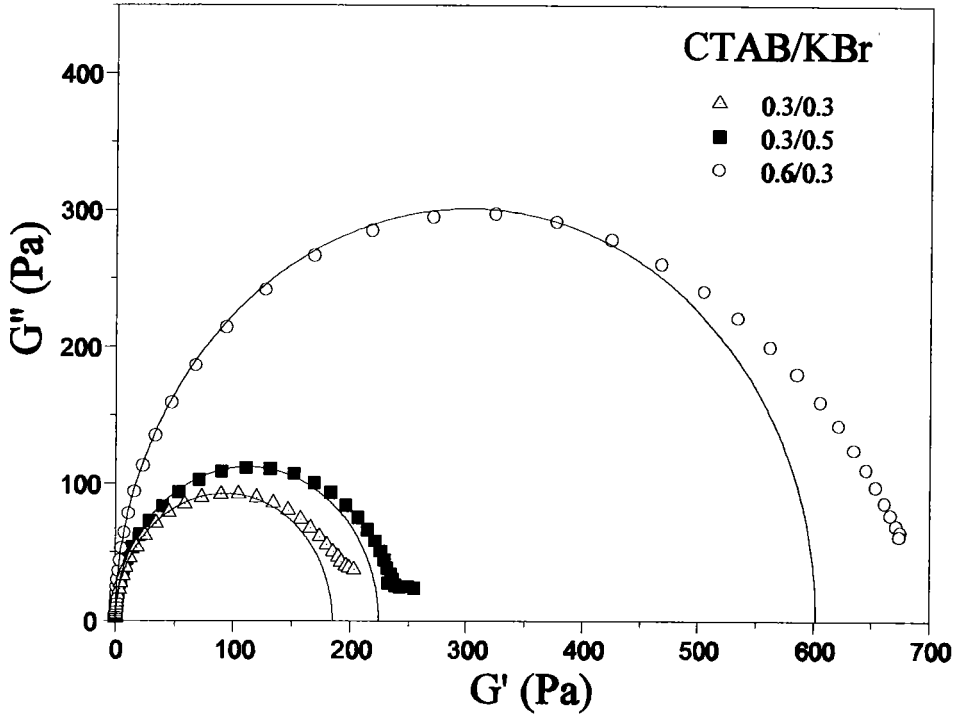


Figure III.1 : Comportement viscoélastique du système CTAB/KBr : représentation Cole-Cole pour différentes concentrations en surfactant et en sel.

CTAB/KBr	0.3/0.3	0.3/0.5	0.6/0.3
T=30°C			
η_0 (Pa.s) (ω et $\dot{\gamma}$)	16.9	37.2	185
G_0 (Pa)	200	238	820
τ_R (ms)	84.5	156	239

Tableau III.1

III. RHEOLOGIE EN REGIME PERMANENT

III.1 Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$

La loi empirique de Cox et Merz [21] prévoit une relation simple entre la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ et la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$. Les viscosités $\eta^*(\omega)$ et $\eta(\dot{\gamma})$ coïncideraient pour des réseaux enchevêtrés de polymères. Une déviation peut avoir lieu si la nature des liaisons ou interactions entre les particules est différente d'une liaison chimique classique (ex : liaison hydrogène). Il est souvent admis que l'écoulement permanent réduit le nombre de points de contact alors qu'il reste inchangé en régime dynamique : c'est pourquoi on pourrait observer $\eta(\dot{\gamma}) < \eta^*(\omega)$.

On a comparé les viscosités $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$ des solutions de CTAB/KBr 0.3/0.3, 0.3/0.5 et 0.3/0.6. On constate, d'après les figures.III.2-3-4, qu'à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$, les déviations entre ces deux fonctions sont nettement visibles. Elles s'amplifient lorsque la concentration en surfactant augmente. L'augmentation de la concentration en sel ne semble pas induire elle une déviation plus importante.

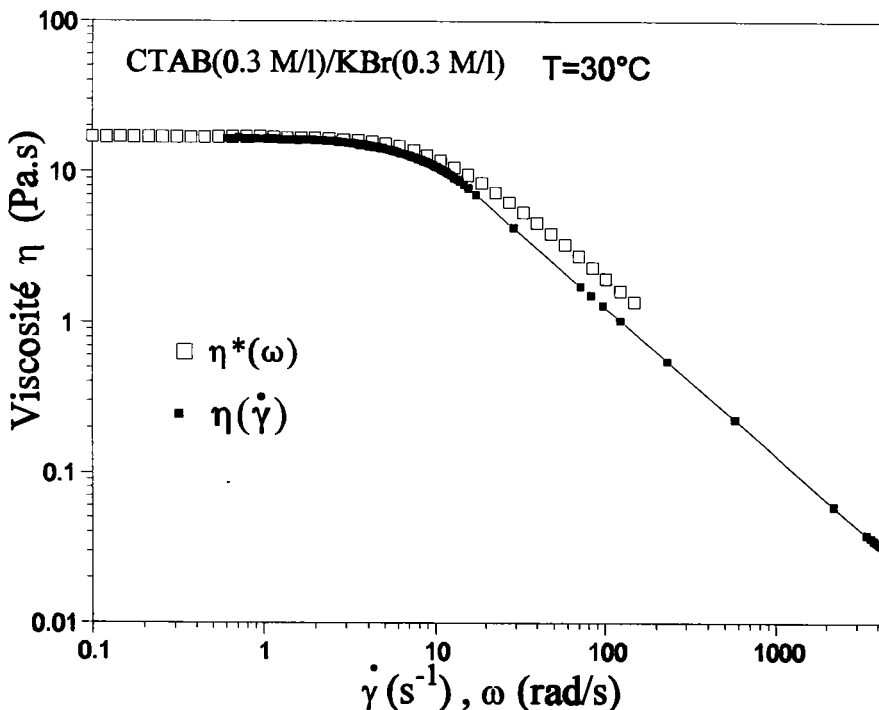


Figure III.2: Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta(\omega)$ pour la solution CTAB/KBr (0.3 M/l)/(0.3 M/l). $\dot{\gamma}_{1c} \approx 9 \text{ s}^{-1}$.

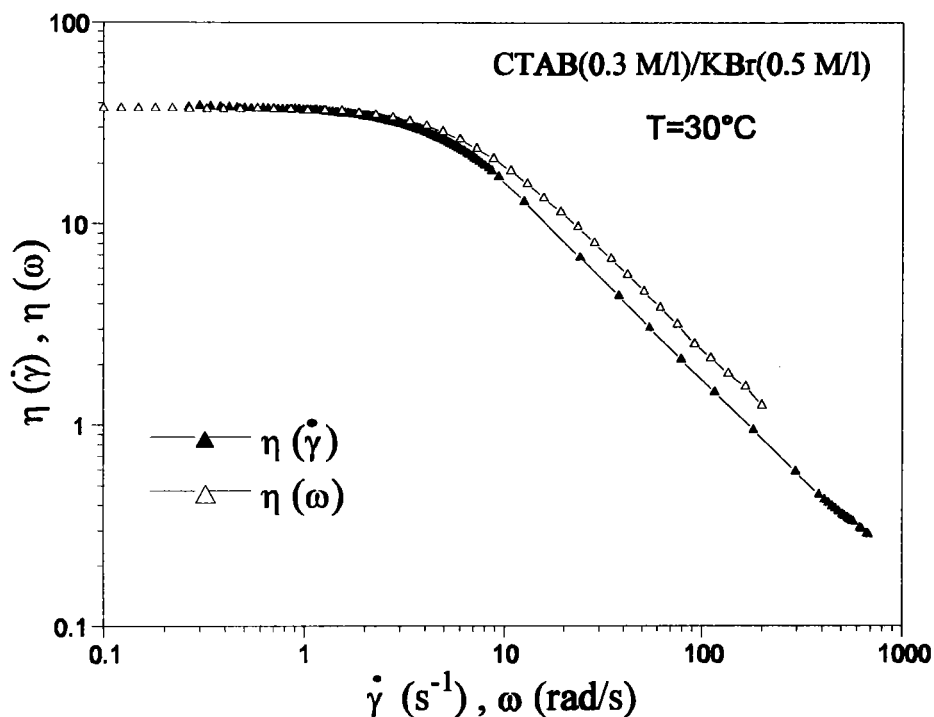


Figure III.3: Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$ lorsqu'on augmente la concentration en sel (par rapport à la figure III.2).

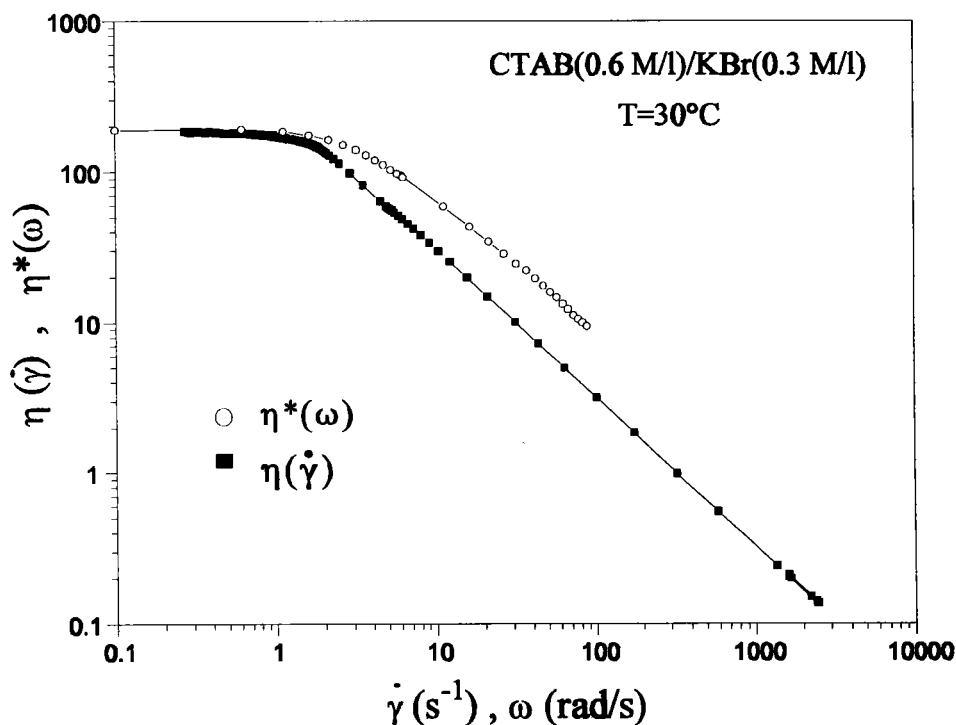


Figure III.4 : Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$ lorsqu'on augmente la concentration en surfactant (par rapport à la figure III.2)

Les déviations entre $\eta^*(\omega)$ et $\eta(\dot{\gamma})$ peuvent s'expliquer par le fait qu'à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$, les systèmes micellaires étudiés ici deviennent biphasiques (comme on le verra par la suite).

III.2 Viscoélasticité non linéaire

Pour les systèmes du tableau III.1, on a déterminé dans un premier temps les valeurs de $\dot{\gamma}_{1c}$, de σ_c . Dans la seconde partie du tableau III.2, nous avons calculé les rapports σ_c/G_0 et $2.6/\tau_R$ intervenant dans la théorie de Cates.

CTAB/KBr T=30°C	0.3/0.3	0.3/0.5	0.6/0.3
$\dot{\gamma}_{1c}$ (s ⁻¹)	9	4.8	2.6
σ_c (Pa)	115	160	315
σ_c/G_0	0.57	0.67	0.38
$2.6/\tau_R$	30.77	16.66	10.88

Tableau III.2

Khatory et al [18] ont montré qu'il existait une certaine corrélation des valeurs de σ_c/G_0 avec les valeurs du rapport τ_b/τ_{rep} . Plus ce dernier est petit, plus σ_c/G_0 est proche de 0.67.

On remarque, d'après le tableau III.2 qu'une augmentation de la concentration en surfactant entraîne une diminution non négligeable de σ_c/G_0 par rapport à la valeur théorique 0.67 prévue par Spenley et al [24]. Ce résultat n'est pas surprenant puisque nous venons de voir dans le paragraphe II.1 que ce système présentait une déviation importante du Cole Cole par rapport au demi-cercle (signature d'une relaxation de contraintes non monoexponentielle). Le système 0.6/0.3 est un système concentré où le temps de cassure τ_b ne serait plus très petit par rapport temps de reptation τ_{rep} . Le processus de relaxation correspondrait principalement à la reptation des chaînes polydisperses.

Les objets plus longs, dans le régime semi-dilué, s'alignent plus facilement sous écoulement. Effectivement $\dot{\gamma}_{1c}$ diminue quand la concentration en sel augmente.

D'autre part, d'après le tableau III.2, les valeurs du gradient de vitesse critique théorique donné par $2.6/\tau_R$ au delà duquel apparaissent les instabilités mécaniques sont nettement supérieures à celles de $\dot{\gamma}_{1c}$ déterminées expérimentalement. Les valeurs théoriques ne sont donc pas en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Les travaux menés par Berret et al [25] sur le CPCI/Sal ont montré que ce désaccord entre la théorie et les résultats expérimentaux pouvait provenir d'un phénomène de croissance par nucléation. Il y a possibilité pour les trois systèmes CTAB/KBr 0.3/0.3 M/l, 0.3/0.5 M/l et 0.6/0.3 M/l de "nucléer" avant que le critère d'instabilités mécaniques ne soit atteint.

III.2.1 Courbes de viscosité, courbes d'écoulement

Les trois concentrations étudiées dans ce chapitre ont été choisies dans le but d'étudier l'influence de la teneur en surfactant et en sel sur les propriétés rhéologiques et optiques, principalement dans le domaine non linéaire. On observe un comportement rhéofluidifiant des solutions étudiées pour des gradients de vitesse $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$. Cette plage de gradient définit le domaine non-newtonien où la viscosité décroît lorsque le gradient augmente. Cette décroissance de la viscosité peut être décrite par une loi de puissance du type $\eta = k\dot{\gamma}^n$ où η est la viscosité apparente. Les figures III.5.a, III.5.c, et III.5.e montrent l'évolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures pour nos trois systèmes 0.3/0.3, 0.3/0.5 et 0.6/0.3 M/l. Le temps de balayage est de 15mn pour toutes les expériences. Nous avons constaté que les mesures à l'équilibre ne sont pratiquement pas différentes de celles effectuées avec un temps de balayage de l'ordre de 15 mn (c'est-à-dire hors équilibre).

Pour une température donnée, on peut distinguer trois régions:

- quand $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{1c}$, la viscosité η reste constante et égale à η_0 qui correspond à la viscosité dite à gradient nul.

- pour $\dot{\gamma}_{1c} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{2c}$, la viscosité décroît linéairement, en accord avec la loi de puissance donnée ci-dessus avec une pente pratiquement égale à -1 (de l'ordre de -0.98). Dans ce domaine, on observe un pseudo plateau de contrainte.

- pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$ (gradient critique au delà duquel la contrainte croît à nouveau), la viscosité est très faible. La remontée de la contrainte semble correspondre à un nouvel état de la solution.

Malgré les gradients de vitesse élevés atteints dans cette région, la solution n'a jamais été expulsée en dehors de la cellule et elle ne présentait aucune dégradation apparente.

Contrairement à ce qu'on observe pour des solutions de polymères fondus ou en solutions, les différentes courbes représentées sur les figures III.5-a,b,c,d,e se coupent. Ce comportement inhabituel avait déjà été signalé dans un travail précédent [10].

Les figures III.5.b, III.5-d et III.5-f représentent les courbes d'écoulement relatives aux systèmes 0.3/0.3 M/l, 0.3/0.5 M/l et 0.6/0.3 M/l. Les plateaux (ou pseudo plateau) de contrainte sont toujours bien définis et présentent pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$ une remontée de la contrainte nettement visible dans le cas des systèmes 0.3/0.3 et 0.3/0.5.

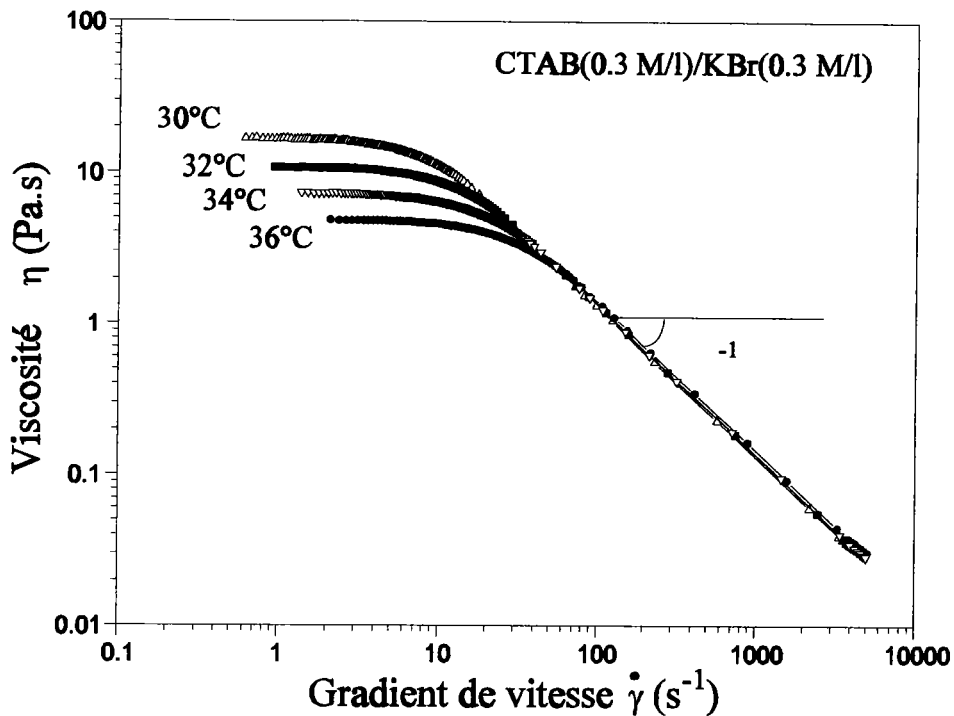


Figure III.5-a: Courbes de viscosité obtenues sur le système CTAB(0.3 M/l)/KBr(0.3 M/l) pour différentes températures. (Mesures hors équilibres).

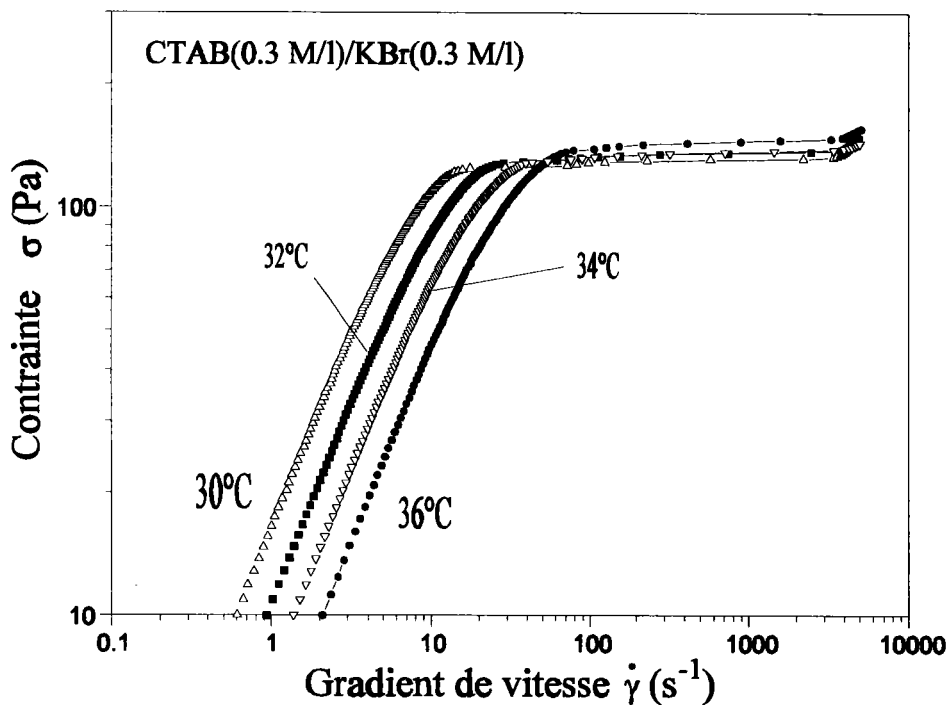


Figure III.5-b: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse (hors équilibre). On notera la remontée de la contrainte à gradient de vitesse élevé ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$).

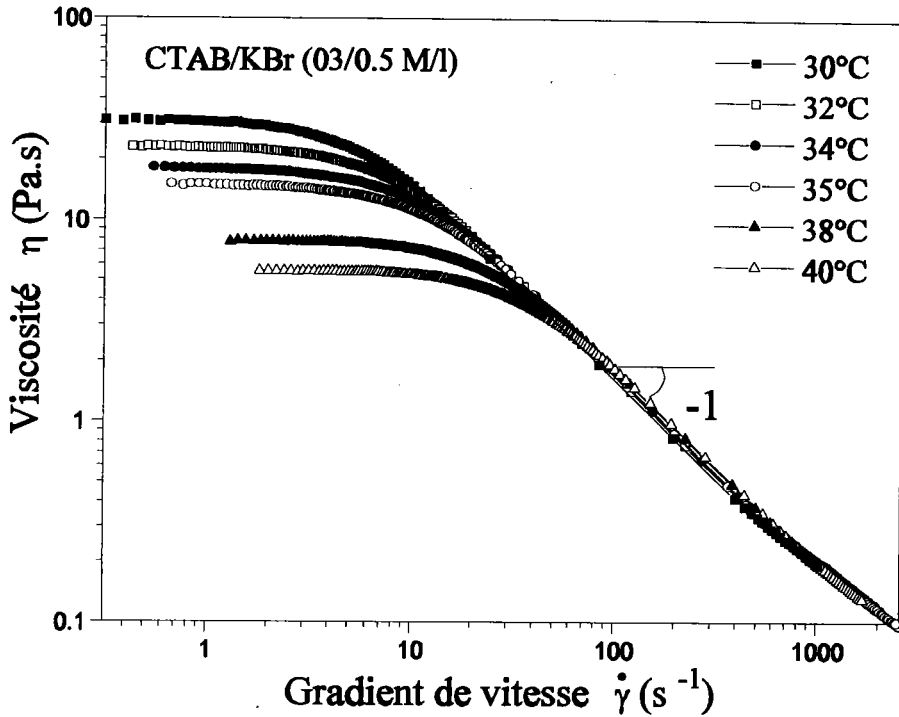


Figure III.5.c: Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse du système CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l). Au delà de $\dot{\gamma}_{2c}$, la pente est égale à environ -0.85.

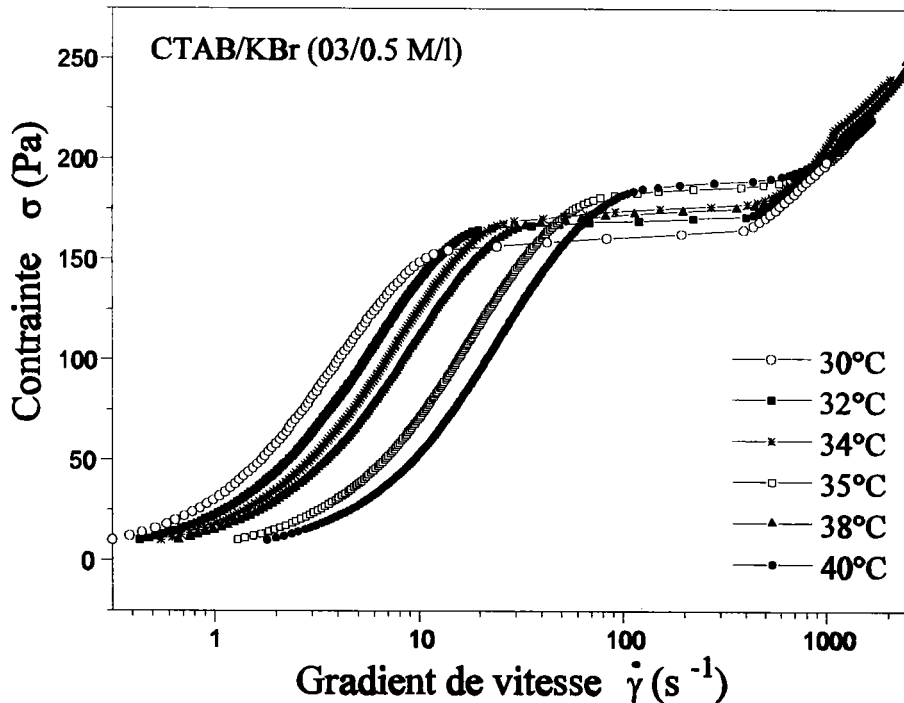


Figure III.5.d : Représentation semi-logarithmique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures du CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l).

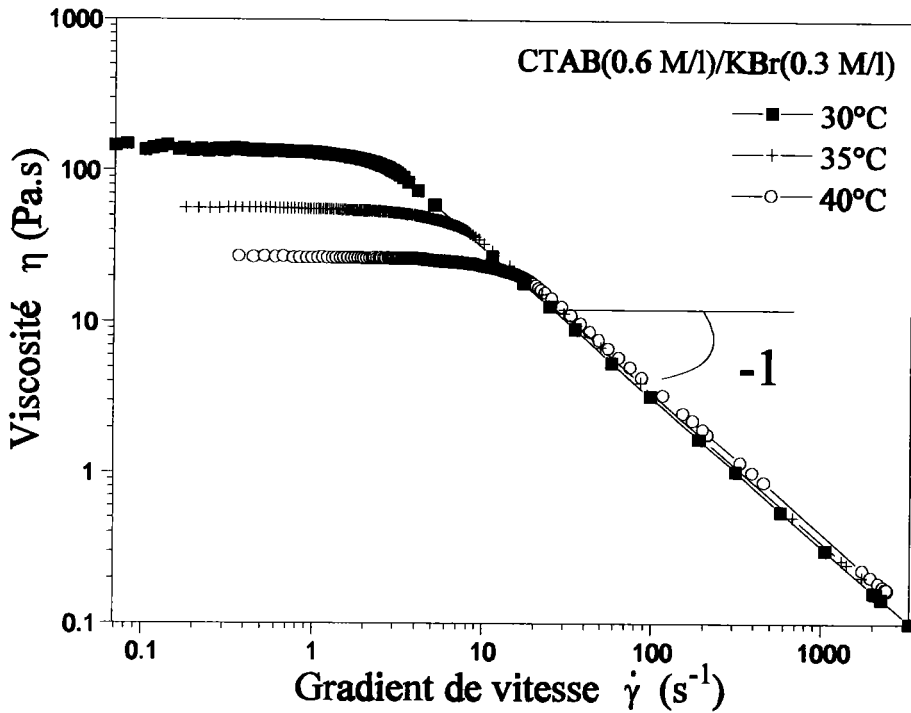


Figure III.5.e: Représentation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse du système CTAB/KBr (0.6/0.3M/l) pour différentes températures.

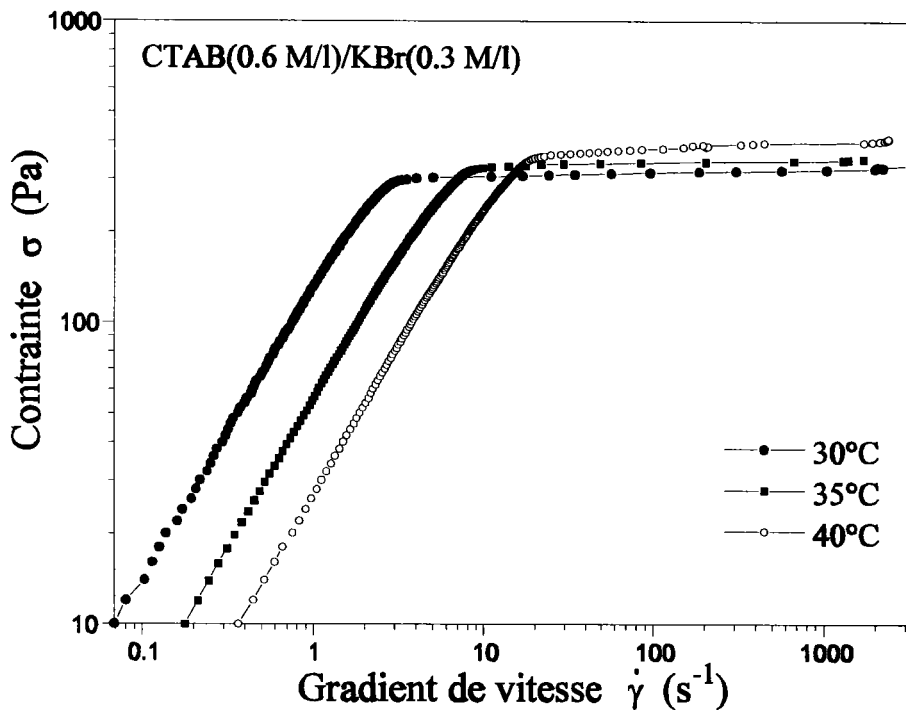


Figure III.5.f: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de l'échantillon CTAB/KBr (0.6/0.3 M/l) pour différentes températures.

La représentation simultanée des courbes de viscosité et des courbes d'écoulement permet de corréler l'apparition d'une pente environ égale à -1 (en viscosité) à celle d'un plateau (ou pseudo plateau) de contrainte. Nous avons, pour le système 0.3/0.5, utilisé volontairement une échelle semi-logarithmique afin de mettre davantage en avant le troisième domaine correspondant à la remontée de la contrainte.

III.2.2 Variation du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$

On peut remarquer que, pour nos trois systèmes, le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ est dépendant de la température comme le montre la figure III.6. Lorsqu'on augmente la température, le gradient de vitesse nécessaire pour atteindre la saturation en contrainte, augmente aussi. La figure III.6 indique que le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{1c}$ évolue en fonction de la température selon $\ln(\dot{\gamma}_{1c}) \sim 1/T$. Plus la température augmente, plus la flexibilité des micelles, dépendant de leur longueur, diminue. La création d'un système organisé est reliée à la flexibilité de la micelle.

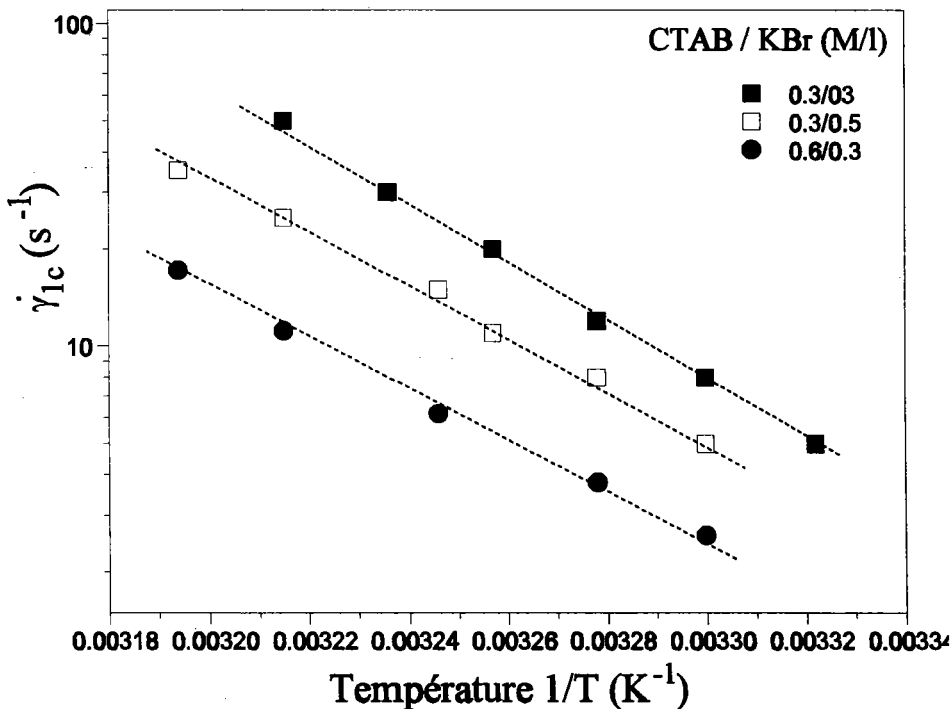


Figure III.6 : Variation du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes 0.3/0.3, 0.3/0.5 et 0.6/0.3.

Les micelles plus courtes ont plus de difficulté à s'orienter par rapport à leurs homologues de taille plus importante [10] et donc la valeur du gradient de vitesse critique conduisant à l'apparition du plateau de contrainte sera plus élevée.

III.3 Mise en évidence des instabilités mécaniques

Sur la figure III.7, nous avons montré le phénomène d'instabilités mécaniques auquel est soumis le système CTAB/KBr (0.3/0.3) lorsque $\dot{\gamma}$ devient supérieur au gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$. Nous avons, pour cela, procédé à un balayage en contrainte dans le sens croissant puis décroissant sur le même échantillon. L'arrêt du balayage "aller" (pour des contraintes croissantes) s'effectue à $\dot{\gamma} = 413 \text{ s}^{-1}$ (point A sur la figure III.7). Dès le début du balayage "retour" (en B), (contraintes décroissantes). On constate que malgré la diminution de la contrainte à partir de B, le gradient de vitesse continue à augmenter jusqu'à $\dot{\gamma} = 2000 \text{ s}^{-1}$ environ.

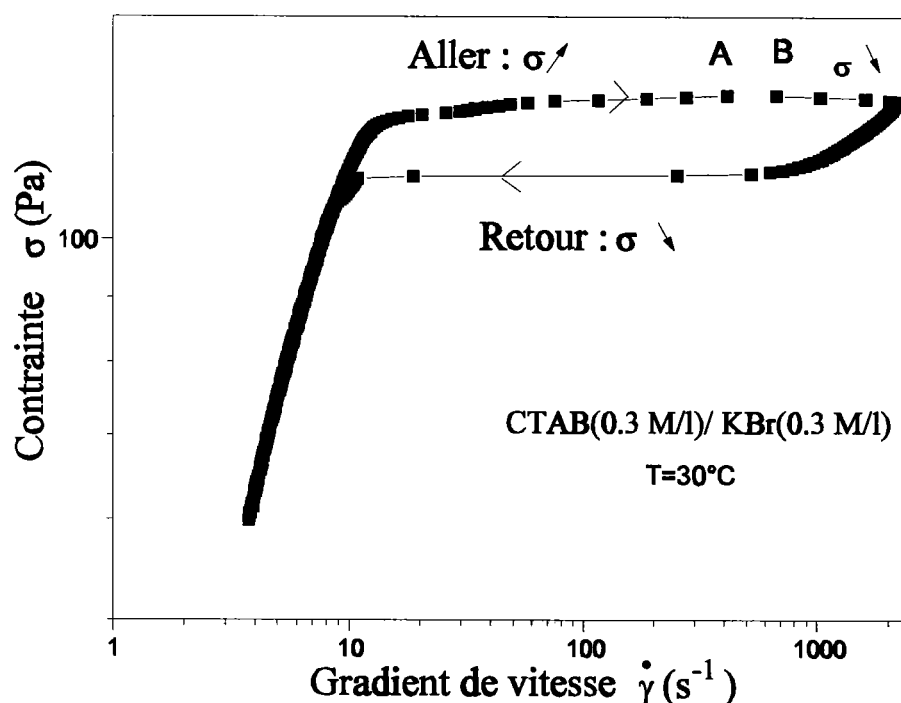


Figure III.7 : Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse (mesures hors équilibre) avec arrêt du balayage (aller) en contrainte en A dans le plateau et décroissance de la contrainte en B.

Ce comportement de l'évolution de la contrainte rappelle les prédictions théoriques de Doi et Edwards prédisant, dans cette zone de cisaillement, une décroissance de la contrainte liée à l'alignement des polymères parallèlement à la direction de l'écoulement lors du cisaillement, accompagnée d'une augmentation du gradient de vitesse. Il est cependant important de signaler qu'ici les mesures ne sont pas faites à l'équilibre mais elles montrent néanmoins l'instabilité mécanique de la situation.

On remarquera sur la figure III.7, que la courbe d'écoulement présente une boucle d'hystérésis. Cette hystérésis avec deux pseudo plateaux correspond à des positions possibles de l'interface de coexistence entre une phase isotrope initiale faiblement cisillée et une phase fortement cisillée. Cette courbe montre d'une part que la structure induite par le cisaillement nécessite du temps pour revenir à l'équilibre et que, d'autre part, elle possède une plus grande "fluidité" qu'à l'état initial.

III.4 Balayages en température

La figure III.8 montre l'évolution de la viscosité apparente lorsqu'on fait subir à la solution CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) un balayage en température sous différentes contraintes (durée de balayage fixé à 15 mn). Les points ont été reliés pour une meilleure lisibilité des courbes. La forme des courbes $\ln \eta = f(T)$ est fortement influencée par la valeur de la contrainte de cisaillement. Pour de faibles valeurs de la contrainte, la viscosité décroît selon une loi de type Arrhénius (avec une légère distorsion dans une représentation en $\ln \eta = f(1/T)$). Quand on augmente la contrainte imposée, il apparaît une évolution très particulière de la viscosité décrivant une espèce de "cuvette". Quand la contrainte excède 122 Pa, le saut de viscosité est si important que le gradient de vitesse correspondant dépasse les limites de mesures du rhéomètre.

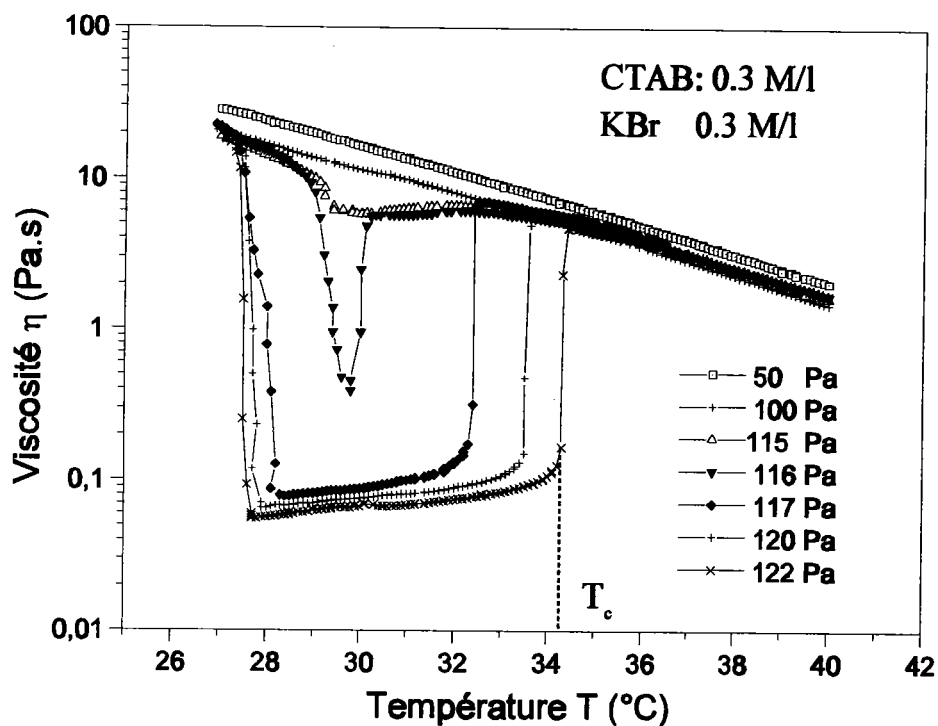


Figure III.8 : Evolution de la viscosité apparente, en fonction de la température pour différentes contraintes, du système CTAB/KBr 0.3/0.3 M/l.

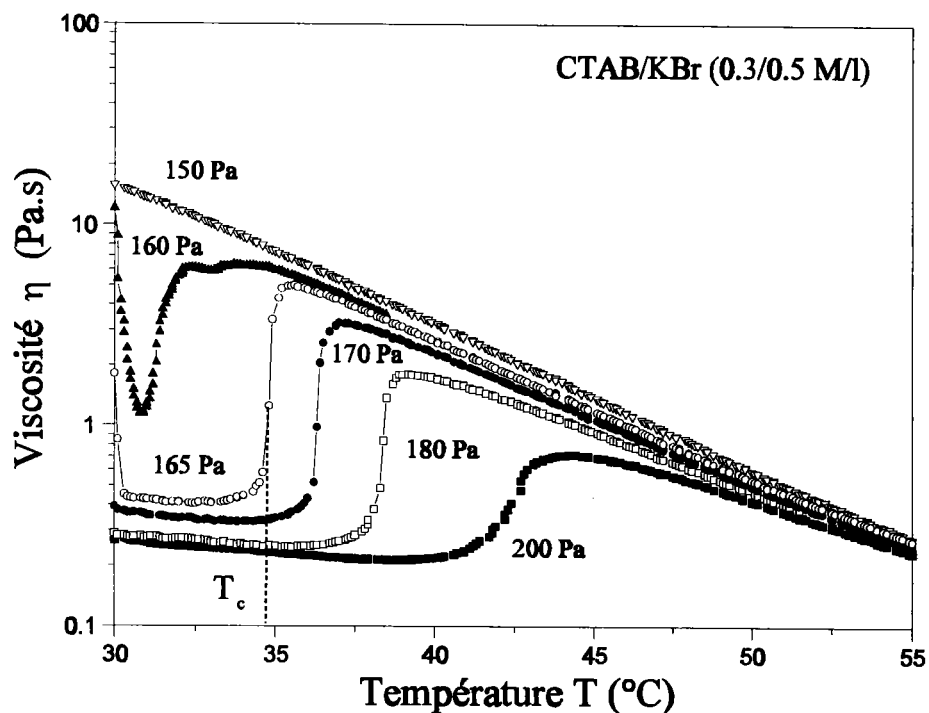


Figure III.9 : Evolution de la viscosité apparente, en fonction de la température pour différentes contraintes de cisaillement, du système CTAB/KBr 0.3/0.5 M/l.

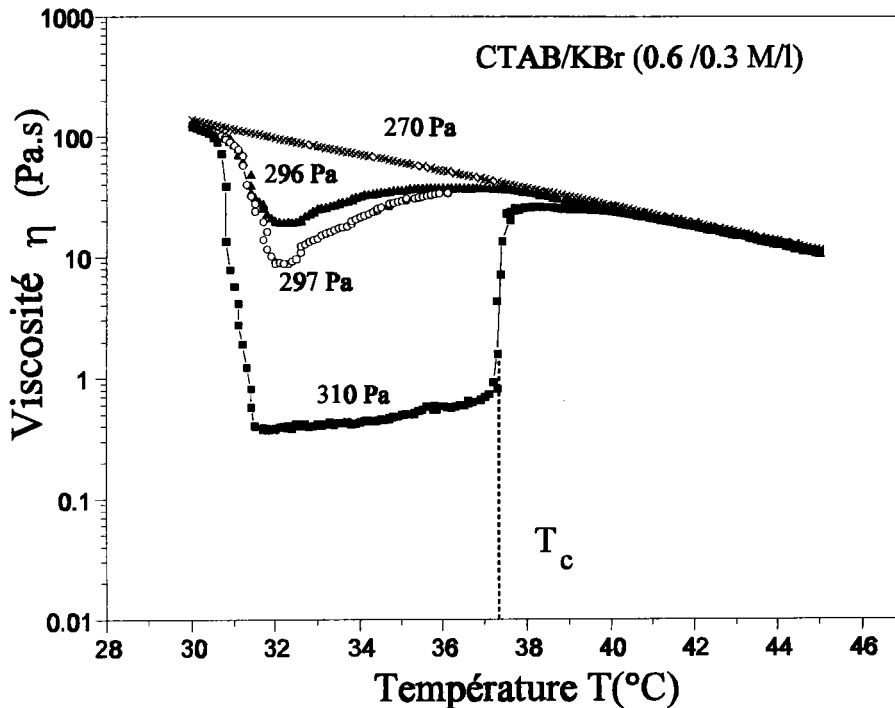


Figure III.10 : Evolution de la viscosité apparente en fonction de la température pour différentes contraintes du système CTAB/KBr 0.6/0.3 M/l.

Les figures III.8, III.9 et III.10 (plus particulièrement III.8 et III.10) font apparaître deux transitions. La première fait diminuer très fortement la viscosité de plusieurs décades; la seconde, au contraire, provoque une augmentation de celle-ci pour une température critique T_c fonction de la contrainte imposée. Pour la première transition, comme on le verra par la suite, ce n'est pas l'augmentation de température qui provoque la chute de viscosité, mais l'application d'un cisaillement sur la structure micellaire. Les contraintes nécessaires pour obtenir les deux transitions pour les systèmes CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l) et (0.6/0.3 M/l) sont nettement supérieures à celles nécessaires dans le cas du système 0.3/0.3 M/l. On peut penser que cela est dû aux dimensions micellaires différentes de ces différents systèmes.

La seconde transition est la signature d'un changement, avec la température (comme pour les cristaux liquides thermotropes) de la phase induite par le cisaillement. Cette transition est très sensible à la valeur de la contrainte de cisaillement. La température de transition, notée T_c , augmente avec la contrainte appliquée. Plus celle-ci est importante, plus les micelles sont alignées par le champ hydrodynamique et plus il sera nécessaire d'apporter de l'énergie sous

forme de chaleur (donc élever la température) pour contrecarrer les forces hydrodynamiques et induire la transition reconduisant à une phase isotrope.

Nous avons vu que le gradient critique $\dot{\gamma}_{1c}$ (fig.III.6) augmente avec la température. Cette évolution indique que la structure induite par l'écoulement se réalise avec des micelles de longueur plus courte au fur et à mesure que la température s'élève. La figure III.11 montre que le changement de structure induit dans le sens décroissant des températures nécessite une température de transition plus basse qu'à l'aller. Les températures de transition T_c sont donc fortement dépendantes du sens de balayage (existence d'un phénomène d'hystérésis).

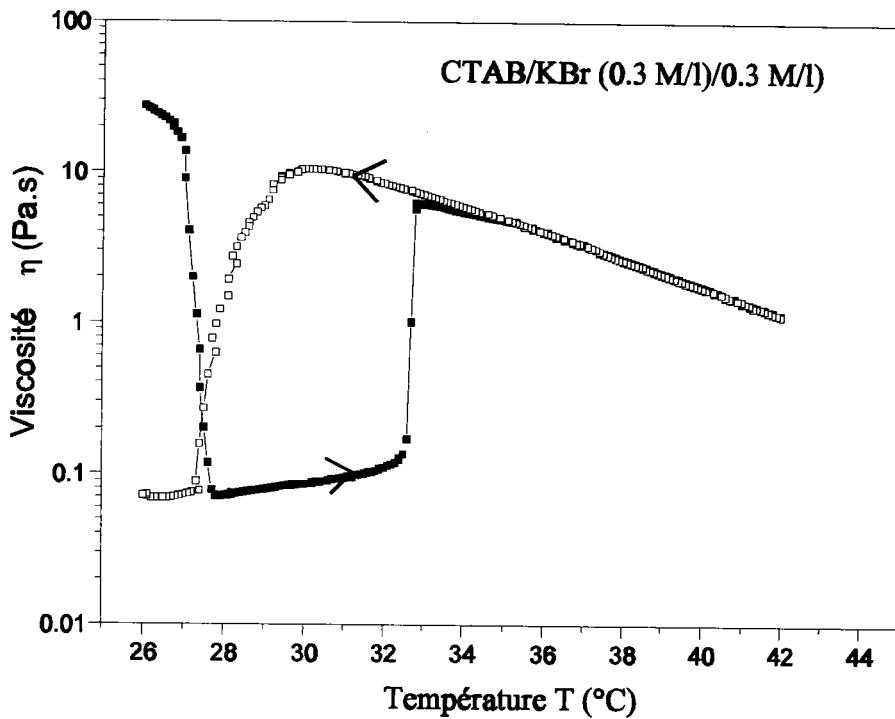


Figure III.11: Evolution de la viscosité apparente lors d'un balayage aller-retour en température (sans changement de l'échantillon) pour une solution de CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) soumise à une contrainte $\sigma = 135$ Pa.

Nous insistons encore sur le fait que le temps de cisaillement est un facteur qui peut changer de manière significative l'évolution de la viscosité apparente liée au changement de structure.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, nous avons dans ce type de mesures suivi strictement la même procédure expérimentale :

- utilisation d'une nouvelle solution (dite fraîche) pour chaque courbe (sauf mention contraire)
- réalisation des balayages durant le même temps (en contrainte ou en température)

La figure III.12 met en évidence les modifications importantes des courbes $\eta = f(T)$ de la figure III.8 lorsque l'on varie le temps de balayage. Le phénomène disparaît complètement quand le balayage est fait en 5 mn. Il existe donc un temps de cisaillement minimal nécessaire pour obtenir la première transition. Les courbes de la figure III.12 nous montrent aussi que la position de la seconde transition T_c (pour laquelle la viscosité augmente) dépend peu de la vitesse de balayage. Nous avons effectué des balayages en température avec des temps beaucoup plus longs (30 mn, 45mn 60mn).

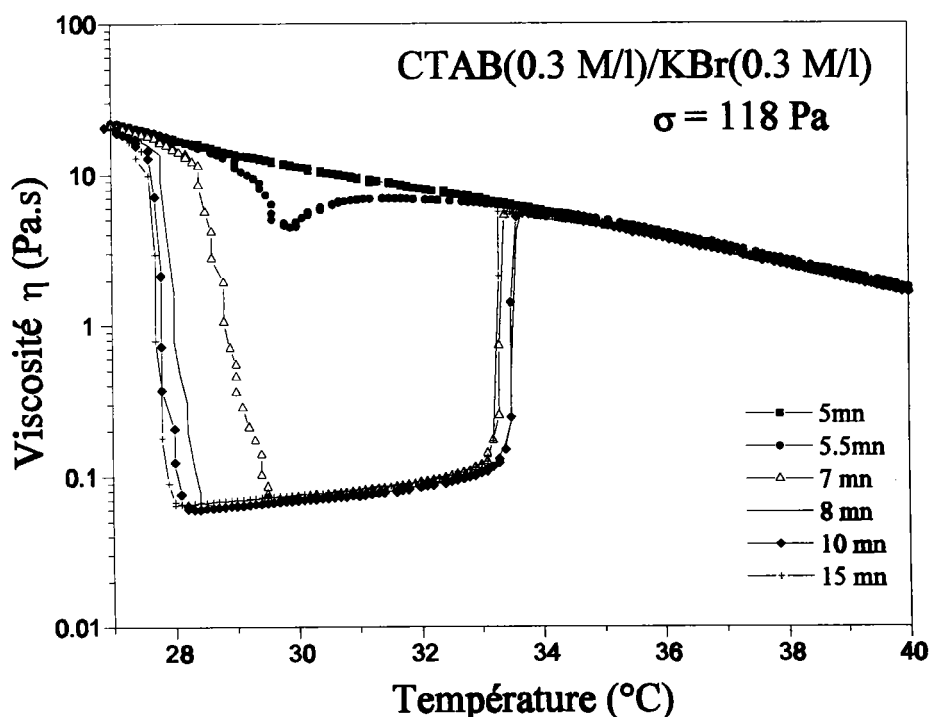


Figure III.12 : Variation de la viscosité en fonction de la température à $\sigma = 118$ Pa et pour différents temps de balayage variant de 5 mn à 15 mn. Au delà de ce dernier temps, il n'y a plus de différence sensible sur la seconde transition.

Si la première transition se produisait alors plus rapidement, la seconde transition, T_c , était pratiquement identique pour ces trois temps avec celle observée en 15 mn. Ces observations permettent de penser que le système anti-évaporation du Carrimed CSL 100 semble efficace (le problème des possibilités d'évaporation se reposera, en particulier dans le chapitre V).

III.5 Comportements transitoires

On remarque que pour une contrainte $\sigma \ll \sigma_c$, la viscosité de la solution de CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) reste constante au cours du temps. Quand σ est proche de σ_c , (c'est-à-dire s'approche de la contrainte plateau), la viscosité diminue de manière importante au cours du temps. Ce comportement montre l'existence d'une transition de phase. Pour que cette décroissance ait lieu, il faut que la solution subisse un cisaillement pendant un temps minimum t_m . Ce temps minimum dépend de la valeur de la contrainte appliquée. Cette influence apparaît clairement sur la figure III.13 : elle montre l'apparition de la structure induite à température constante ($T=30^\circ\text{C}$) lorsque la contrainte σ varie.

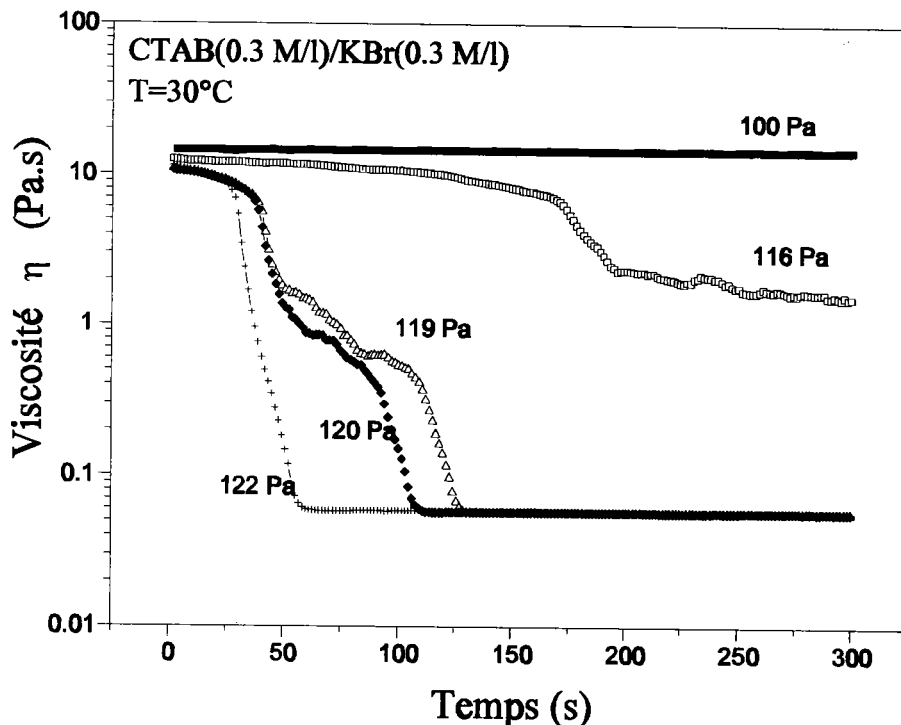


Figure III.13 : Variation de la viscosité apparente en fonction du temps à $T=30^\circ\text{C}$ pour différentes contraintes.

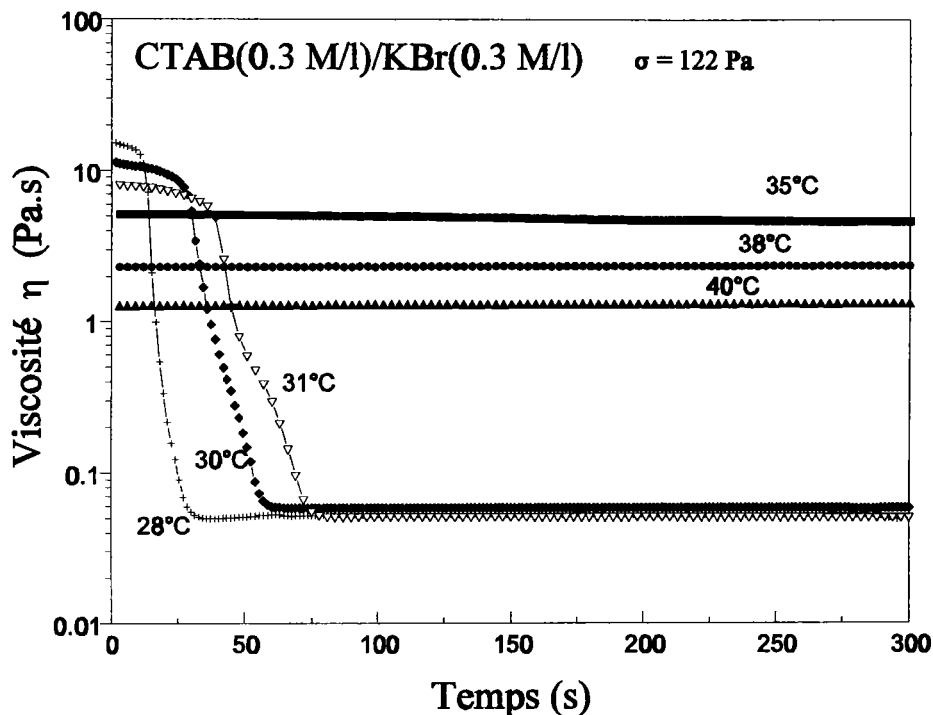


Figure III.14: Variation de la viscosité apparente en fonction du temps , pour différentes températures, pour une contrainte imposée $\sigma = 122$ Pa.

On peut remarquer qu'à la plus forte contrainte, la structure est plus rapidement induite. La figure III.14 indique aussi que pour une contrainte donnée (ici $\sigma = 122$ Pa), la température joue un rôle sur l'apparition ou non de la transition et, dans le cas où cette transition existe, sur la rapidité avec laquelle elle est induite. Au delà d'une certaine température (34 °C), la viscosité reste constante quelle que soit la durée du cisaillement : aucune structure n'est induite. Ce résultat est en accord avec les résultats de la figure III.8.

III.6 Répétitions des cisaillements

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'évolution de la viscosité en fonction du temps lorsqu'on effectue des répétitions de cisaillements. Le but de ces manipulations est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la phase induite (dont la viscosité est de l'ordre de 0.05 Pa.s) en imposant une contrainte répétitivement et en maintenant la température fixe. La figure III.15 montre que la viscosité chute de plus en plus vite à mesure que l'on augmente le nombre de cisaillements à contrainte fixe égale à 141 Pa et à la température $T=30^\circ\text{C}$.

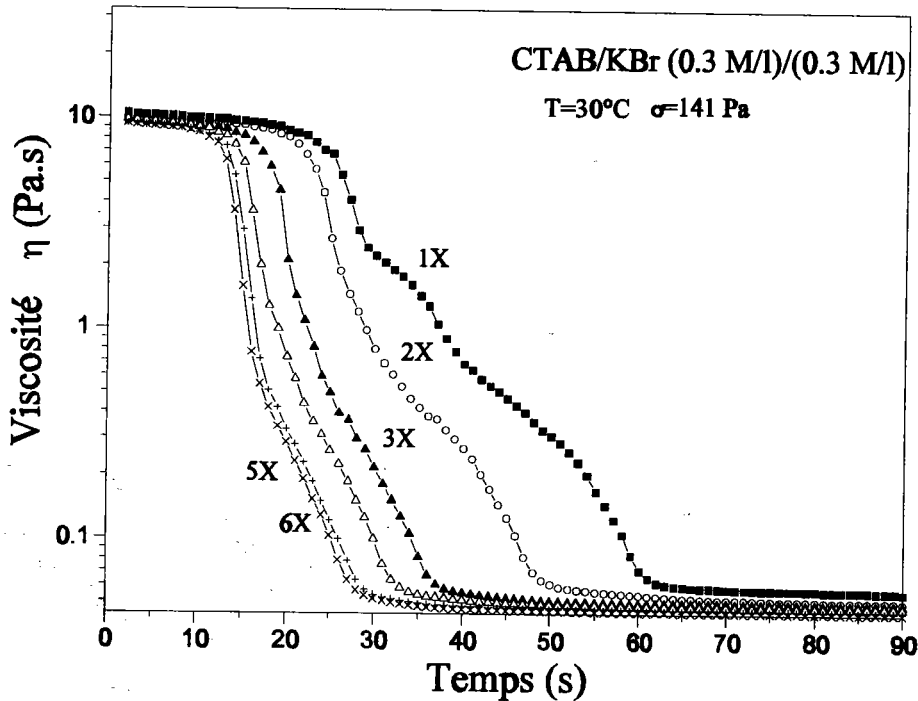


Figure III.15 : Evolution de la viscosité apparente du CTAB/KBr (0.3/0.3M/l) en fonction du temps lors d'une succession de cisaillements à une contrainte fixe de 141 Pa et à $T=30^\circ\text{C}$. Arrêt de 10s après chaque cisaillement.

(ex : 3x = évolution au 3^{ième} cisaillement de durée 90s).

Nous remarquons sur la figure III.15 que la viscosité initiale est de l'ordre de 10 Pa.s. Au fur et à mesure que le nombre de passages augmente, la viscosité initiale diminue très légèrement. L'évaporation éventuelle de la solution ferait élever la viscosité. (L'évaporation n'est donc pas le facteur expliquant l'évolution des courbes observée lors des passages suivants).

En continuant à augmenter le nombre de cisaillements, l'évolution de la viscosité met en évidence un temps limite d'apparition de la structure induite qui ne se modifie plus à partir du sixième passage. Tout se passe comme s'il existait une "saturation" de la proportion de la structure induite "conservée".

Après avoir cisailé cinq fois la solution de CTAB/KBr (0.3/0.3) à $T=30^\circ\text{C}$ sous la contrainte $\sigma=141$ Pa, nous avons imposé un temps de pause de 15 mn puis mesuré à nouveau la viscosité en fonction du temps (sous la même contrainte). La figure III.15 révèle un retour partiel vers l'état initial de la solution.

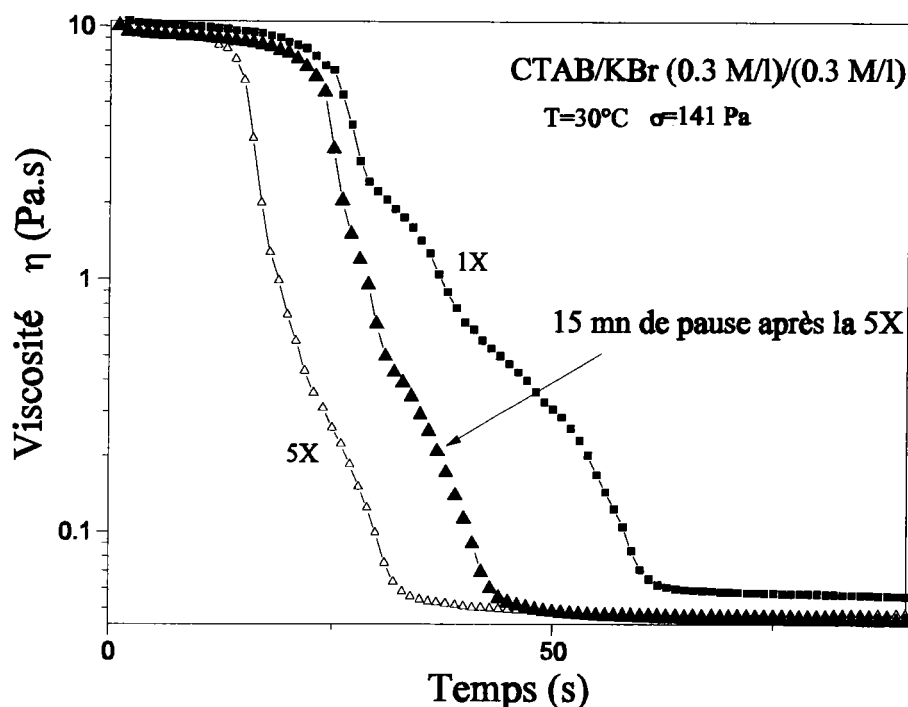


Figure III.16 : Variation de la viscosité apparente en fonction du temps. Apparition d'une structure "résiduelle" issue du cisaillement.

III. BIREFRINGENCE D'ÉCOULEMENT (BE)

IV.1 Observation globale du champ

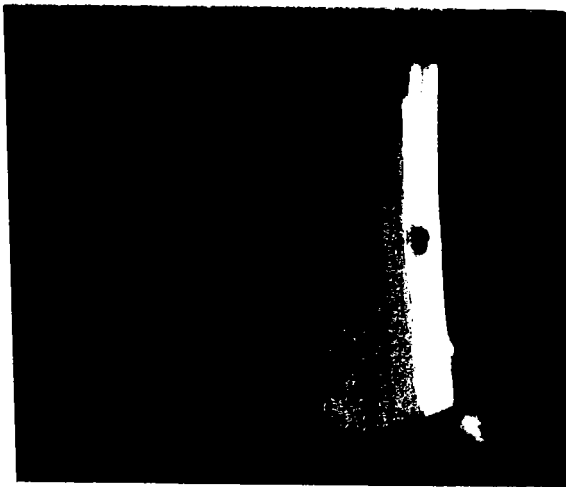
Les systèmes étudiés optiquement ici sont le CTAB/KBr (0.3 M/l)/(0.3 M/l) et le (0.3 M/l / 0.5 M/l). Au repos, ces systèmes ne présentent aucune biréfringence. Nous avons remarqué que les solutions placées entre polariseurs croisés, à la température ambiante, "émettent des flashes de lumière" lorsque les solutions subissent des chocs. Dès qu'on applique un faible gradient de cisaillement, on observe de façon très nette l'apparition de BE se caractérisant par un fond lumineux dans le champ de l'entrefer de la cellule de Couette.

Pour nos observations qualitatives, nous utilisons la lumière blanche. Déjà Scheraga et al [27] avaient montré que les solutions micellaires de CTAB/KBr présentaient une forte biréfringence à l'écoulement. Celle-ci augmentait avec la concentration en sel. Pour nos deux solutions, le paramètre influençant l'intensité de la biréfringence sera la taille des micelles dont la longueur

augmente avec la teneur en sel.

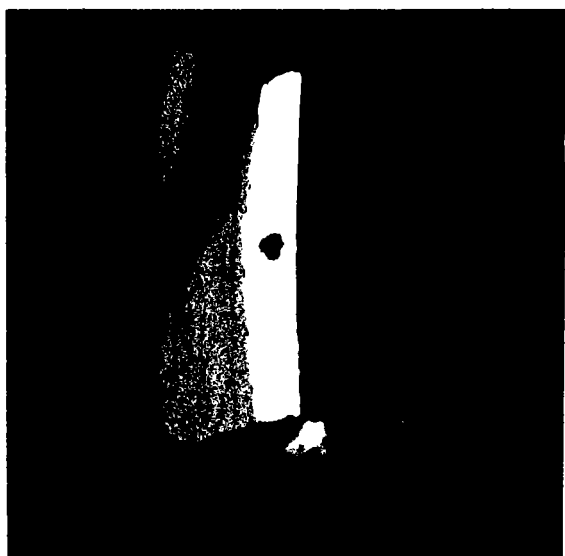
Pour la solution CTAB/KBr (0.6/0.3 M/l) les observations ont été rendues difficiles étant donné sa trop forte intensité de biréfringence. Il nous a été impossible de repérer les lignes neutres de façon satisfaisante même en élevant la température. D'un point de vue qualitatif et à $T=30^{\circ}\text{C}$, nous avons pu observer des strilles "colorées" dans la direction de l'écoulement du côté du cylindre mobile (sur une faible épaisseur) lorsque $\dot{\gamma}$ est supérieur à une valeur critique. L'autre partie de l'entrefer, était plus homogène mais également colorée. Quand on arrête le rotor, la partie "strillée" reste très brillante pendant quelques secondes alors que la partie "homogène" de l'entrefer s'éteint pratiquement instantanément. Cela suppose qu'au delà d'un gradient de vitesse critique la solution se sépare en deux domaines dont l'anisotropie optique semble très différente. Pour les systèmes CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) et CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l), nous avons observé la division de l'entrefer de la cellule en deux bandes concentriques sombres et brillantes.

Les photos III.17.a-e effectuées avec la solution CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) en écoulement, révèlent l'apparition d'une bande "brillante" du côté du cylindre mobile, à partir d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_c$. Nous nous sommes aperçu qu'en augmentant le gradient de vitesse, la largeur de la bande brillante saturait vers une limite assez bien définie sur la photo III.17-d prise pour les gradients les plus élevés étudiés qualitativement ici.

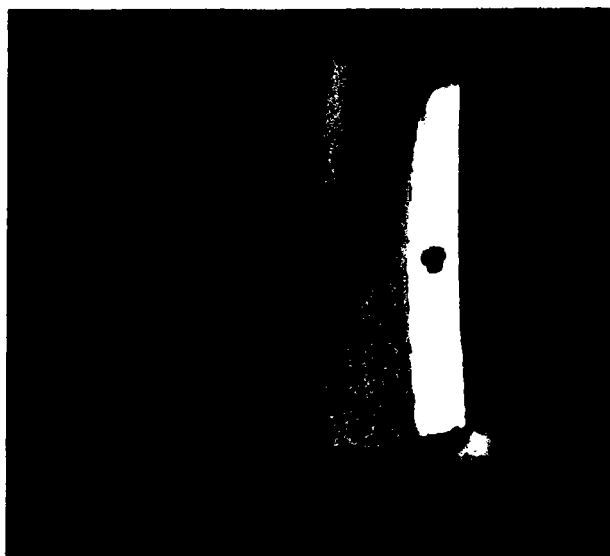


17 -a

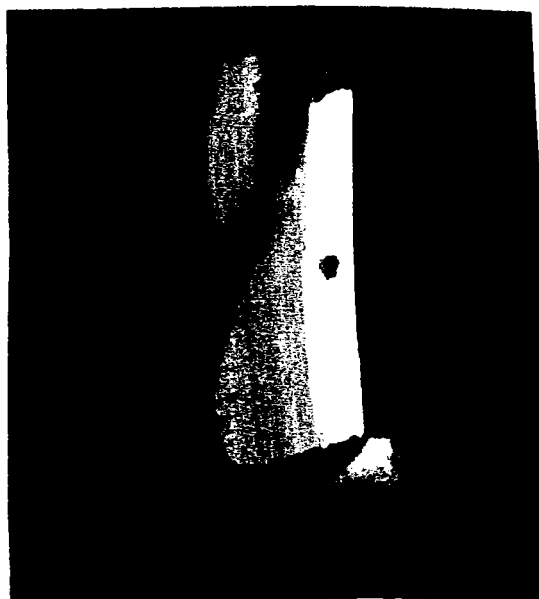
17 -b



17 -c



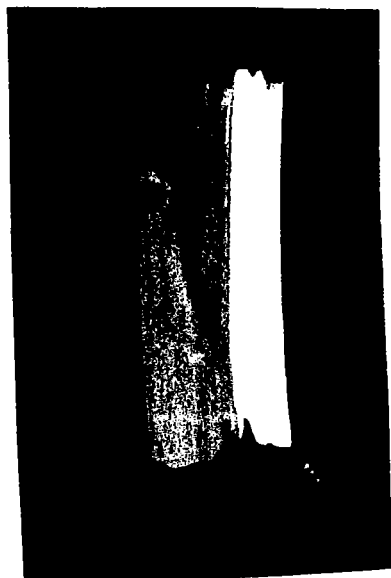
17 -d



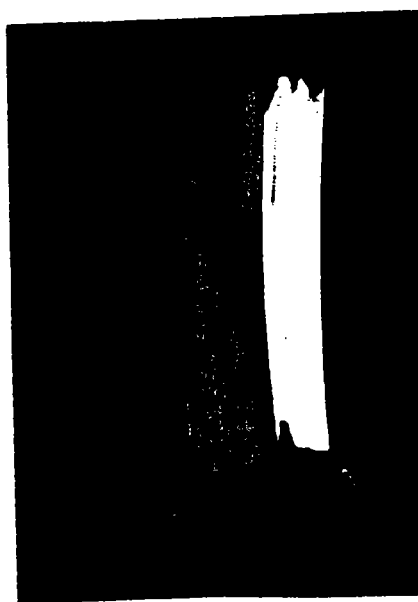
17 -e

Photos III.17.a-e : Visualisation de l'entrefer de la cellule de Couette lorsqu'on augmente le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Solution de CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) à $T = 36^\circ\text{C}$, cisailée à (a) : $\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$ (b) : $\dot{\gamma} = 87 \text{ s}^{-1}$; (c) : $\dot{\gamma} = 109.5 \text{ s}^{-1}$; (d) : $\dot{\gamma} = 182.5 \text{ s}^{-1}$; (e) : $\dot{\gamma} = 209.7 \text{ s}^{-1}$.

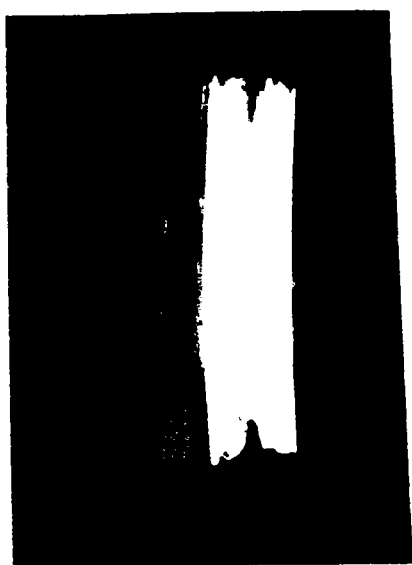
Les photos III.18.a-d mettent en évidence la séparation de l'entrefer en deux bandes concentriques, sombres et brillantes également, pour le système CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l) à $T=34^{\circ}\text{C}$.



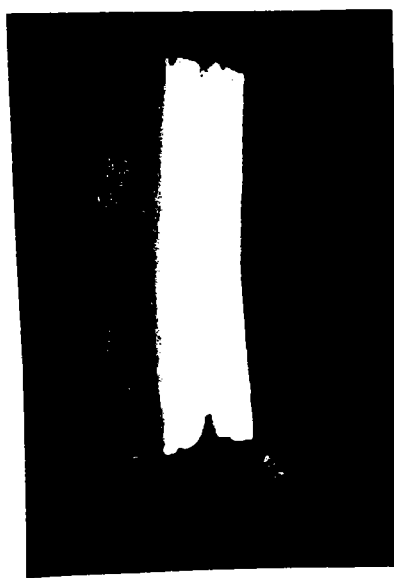
18-a



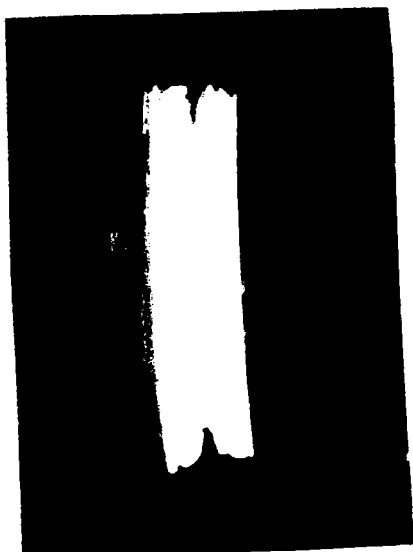
18-b



18 -c



18-d



18-e

Photos III.18.a-e : Visualisation de l'entrefer de la cellule de Couette lorsqu'on augmente le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Solution de CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l) à $T = 34^\circ\text{C}$, cisailée à **(a)**: $\dot{\gamma} = 72 \text{ s}^{-1}$ **(b)** : $\dot{\gamma} = 91 \text{ s}^{-1}$; **(c)** : $\dot{\gamma} = 148.5 \text{ s}^{-1}$; **(d)** : $\dot{\gamma} = 182.5 \text{ s}^{-1}$; **(e)** : $\dot{\gamma} = 200.3 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons représenté sur la figure III.19 l'évolution de la largeur de la bande brillante l_N en fonction du gradient de vitesse pour les systèmes CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) et CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l). L'extrapolation à $l_N = 0$ nous permet de donner la valeur d'un gradient de vitesse critique à partir duquel l'entrefer de la cellule commence à se séparer en deux zones d'anisotropie optique très différentes. Ce gradient de vitesse est environ égal à 35 s^{-1} pour le système 0.3/0.3 et à 9 s^{-1} pour le système 0.3/0.5. Nous avons constaté que ces valeurs aux incertitudes près sont pratiquement égales aux valeurs des gradient de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ obtenus en rhéologie.

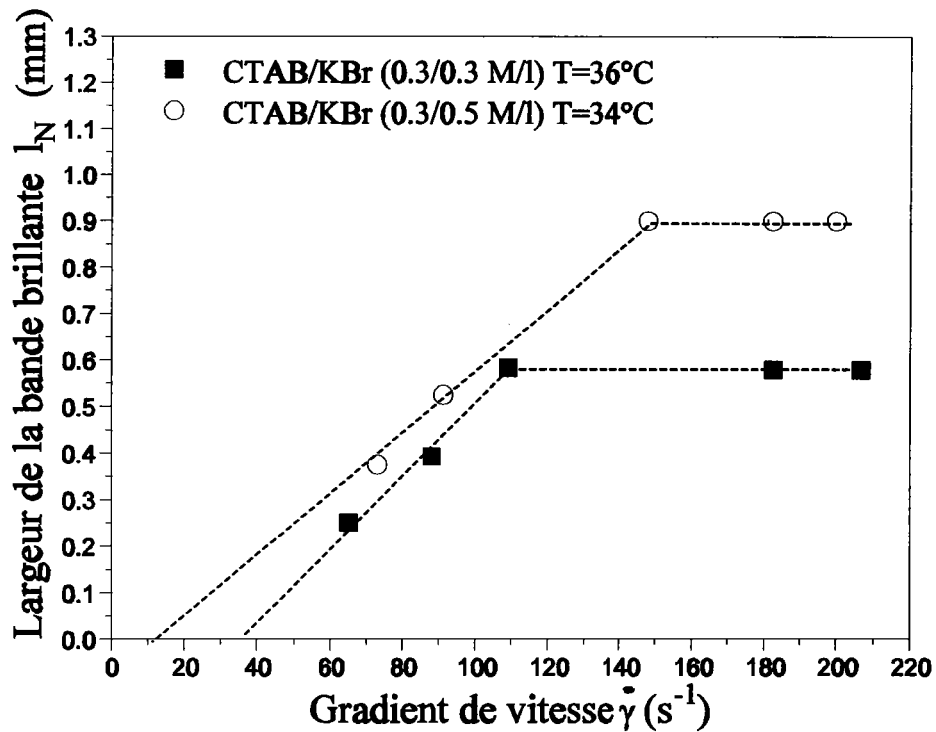


Figure III.19 : Variation de la largeur de la bande brillante l_N en fonction du gradient de vitesse

IV.2 Détermination de $\chi(\dot{\gamma})$ et de $\Delta n(\dot{\gamma})$

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, les mesures de biréfringence d'écoulement fournissent deux paramètres importants qui sont l'angle d'extinction et l'intensité de la biréfringence, notées respectivement χ et Δn . Nous avons reporté sur les figures III.19, III.20, III.21 et III.22 l'évolution de l'angle d'extinction χ et de l'intensité de la biréfringence d'écoulement Δn respectivement pour les systèmes CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) et (0.3/0.5 M/l). Les mesures optiques ont toujours été réalisées dans la bande dite "sombre" (quand les bandes sombre et brillante coexistent). L'angle d'extinction, qui mesure l'orientation micellaire moyenne en écoulement, est proche de 45° pour les très faibles gradients de vitesse. Cette valeur limite correspond à celle attendue lorsque $\dot{\gamma}$ tend vers 0. A faible vitesse de cisaillement, les solutions CTAB/KBr sont pratiquement newtoniennes jusqu'à $\dot{\gamma}_{1c}$. On s'aperçoit, d'après les figures III.20 et III.21, que l'écoulement à faible gradient de vitesse (région newtonienne) provoque une

diminution linéaire de l'angle d'extinction et une augmentation linéaire également de la biréfringence. Dans la région newtonienne, les solutions présentent une anisotropie liée à l'orientation progressive des micelles sous l'action du cisaillement. L'apparition des bandes, à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$ (photos III.1.a-e) semble donc marquer une différence d'organisation et d'orientation dans chacune d'elle, l'anisotropie dans la bande brillante étant beaucoup plus importante.

Les changements d'allure des courbes $\chi = f(\dot{\gamma})$ et $\Delta n = f(\dot{\gamma})$ se font de manière brutale; les cassures sont nettes et les plateaux pratiquement horizontaux. Le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}'_{1c}$ définissant l'apparition des plateaux des courbes d'extinction coïncide pratiquement avec le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}''_{1c}$ définissant les cassures dans les courbes $\Delta n = f(\dot{\gamma})$. En comparant les valeurs des gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ correspondant aux mesures rhéologiques et $\dot{\gamma}'_{1c}$, $\dot{\gamma}''_{1c}$, on constate que :

$$\dot{\gamma}_{1c} \approx \dot{\gamma}'_{1c} \approx \dot{\gamma}''_{1c}$$

Il apparaît que les discontinuités des courbes $\chi = f(\dot{\gamma})$ et $\Delta n = f(\dot{\gamma})$ sont directement liées à l'apparition d'un changement de phase dans la solution à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$. En particulier, les courbes $\chi = f(\dot{\gamma})$ indiquent que l'orientation des micelles dans la bande sombre n'est plus influencée par l'augmentation du gradient de vitesse global imposé par la rotation du cylindre dès qu'on atteint le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$. Seule la largeur de la bande brillante augmente avec le gradient de vitesse, jusqu'à saturation pour ces systèmes. (cf fig.III.19).

Contrairement aux mesures de $\chi = f(\dot{\gamma})$ pour d'autres systèmes [28], la saturation de χ pour les systèmes 0.30/0.3 M/l et 0.3/0.5 M/l n'a pas lieu à 0° ce qui veut dire que les micelles ne sont pas préférentiellement alignées dans la direction de l'écoulement. Nous avons aussi remarqué, pour les deux solutions étudiées que la ligne neutre changeait de forme avant l'apparition de la bande brillante et qu'elle devenait ensuite très inclinée dans la partie isotrope. En utilisant un analyseur et un polariseur circulaire, qui permet de ne plus tenir compte de l'orientation des particules, nous avons constaté qu'avant d'atteindre $\dot{\gamma}_{1c}$, le déphasage passait deux fois par 2π révélant ainsi le caractère fortement biréfringent de la solution en écoulement, avant d'arriver à la séparation de phase (bande sombre et bande brillante).

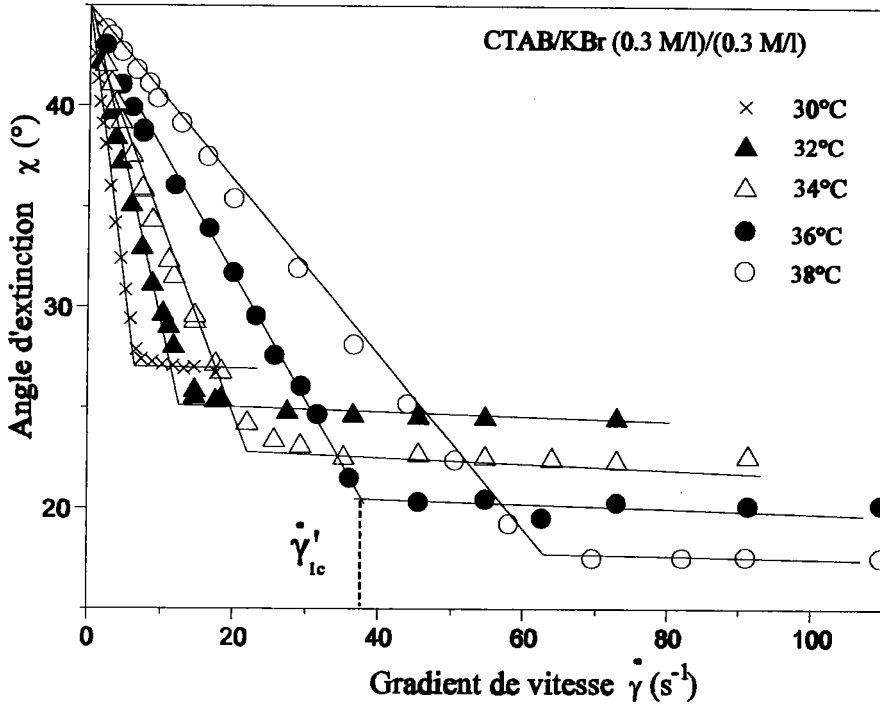


Figure III.20 : Variation de l'angle d'extinction, en fonction du gradient de vitesse pour le système CTAB/KBr (0.3 M/l/0.3 M/l). On remarquera les cassures très nettes des courbes $\chi(\dot{\gamma})$.

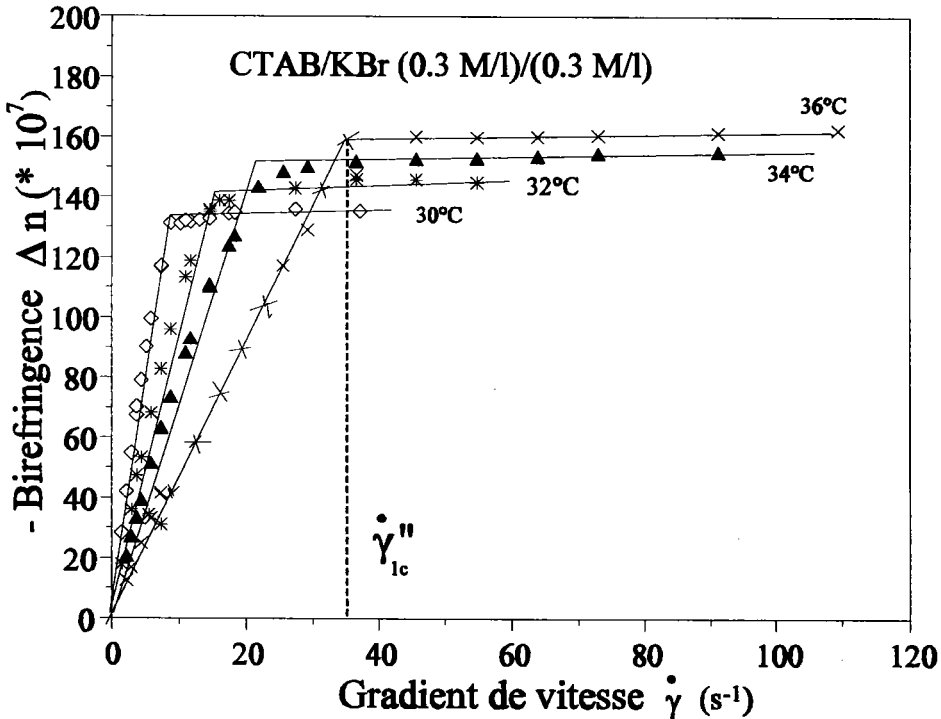
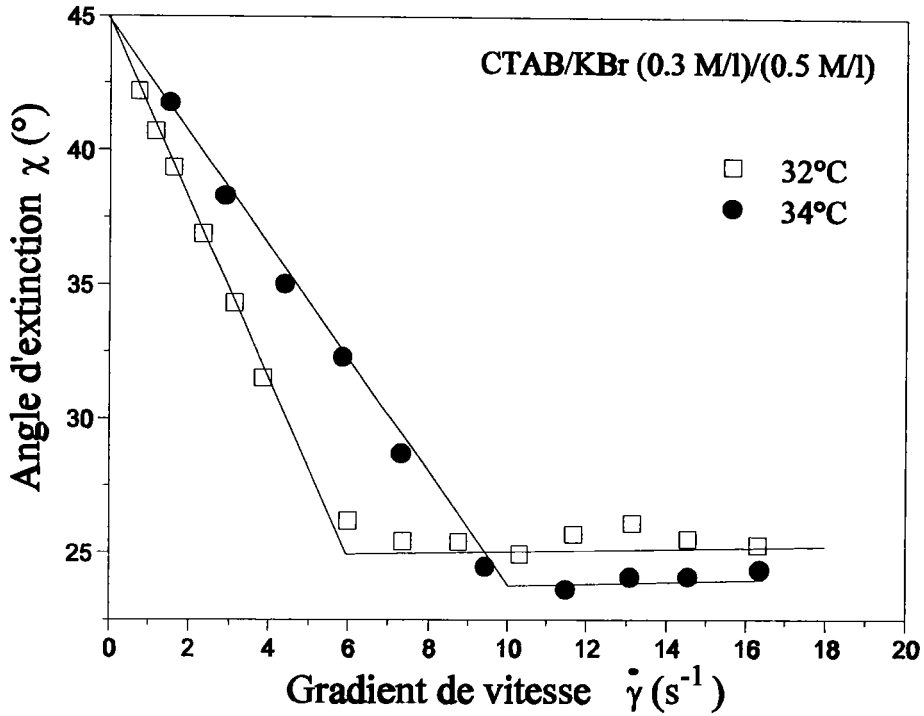
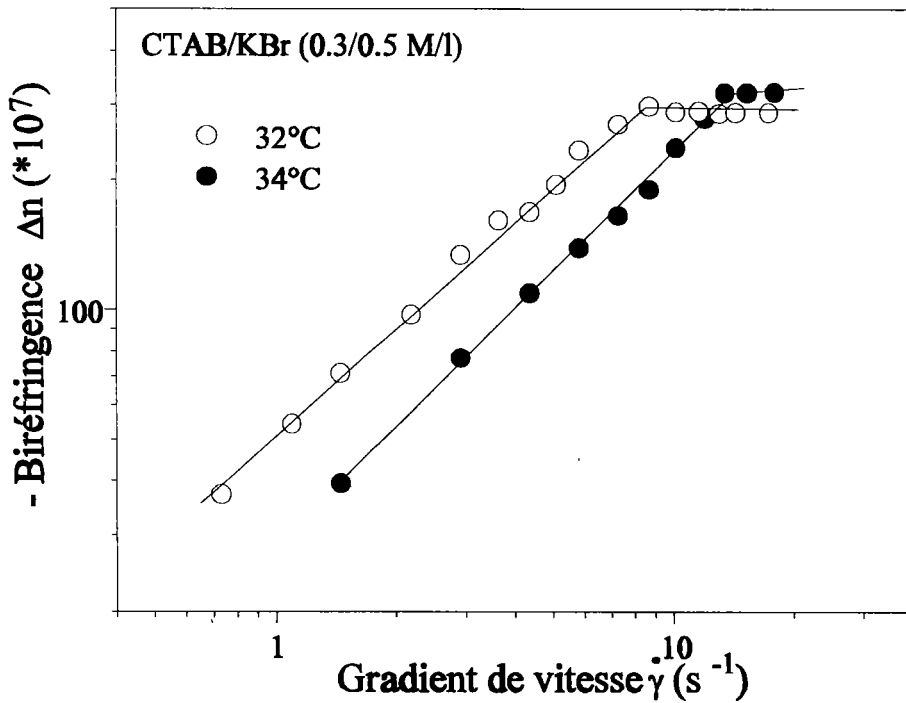


Figure III.21 : Evolution de la biréfringence d'écoulement, en fonction du gradient de vitesse, pour le système 0.3 M/l/0.3 M/l.



22-a



22-b

Figures III.22.a-b : Evolution de l'angle d'extinction et de l'intensité de biréfringence, en fonction du gradient de vitesse, du système CTAB/KBr (0.3/0.5 M/l).

IV. DISCUSSION

Les expériences de rhéologie sur les systèmes CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l), (0.3/0.5 M/l) et (0.6/0.3 M/l) montrent qu'une transition peut avoir lieu sous cisaillement. Cette transition correspond à une importante diminution de la viscosité, dont la valeur est divisée par un facteur de plus de cent. Comme nous l'avons déjà vu, pour une valeur minimale de la contrainte de cisaillement, un temps minimum de cisaillement est nécessaire pour que la solution en écoulement subisse ce changement de structure. Au repos, les solutions citées ci-dessus sont optiquement isotropes. Il paraît évident que le cisaillement affecte la forme, la taille, les interactions moléculaires entre les micelles et leur organisation, tout comme d'autres paramètres thermodynamiques tels que la concentration, la pression ou la température. En général, les solutions viscoélastiques de surfactant sont très sensibles au cisaillement. En fait, l'effet d'un gradient de vitesse est d'aligner, de déformer ou d'orienter les micelles dans la direction de l'écoulement, produisant ainsi une augmentation des interactions entre les particules en écoulement. Au repos, lorsque la concentration en CTAB augmente (autour de 0.7 M/l), nous savons aussi que les interactions entre les micelles augmentent, entraînant la transition d'une phase isotrope vers une phase cristal liquide où les longs objets sont organisés selon une structure du type nématique. En écoulement les changements de structures apparaissent à partir d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ qui dépend fortement de la température et des rapports de concentrations "surfactant/sel". Il est donc raisonnable de penser que le cisaillement produise le même effet et change la structure isotrope (présente au repos) en une phase cristalline [29]. La phase hexagonale a un ordre de position à longue portée et est a priori plus visqueuse que la phase isotrope. La phase nématique est donc probablement la phase induite. De telles transformations ont été aussi prédites théoriquement par Marques et al [30]. Différents types de structures induites par le cisaillement ont été observées par Kalus et Hoffmann dans des solutions de $C_{16}C_8DMABr$ [31,32]. Des expériences de diffusion de neutrons en écoulement [31] ont montré que l'ordre du système augmente quand le gradient de vitesse augmente. Un pic du second ordre apparaît sous cisaillement quand $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$, sa position étant caractéristique de l'apparition d'une phase hexagonale. Il semble donc possible qu'une solution micellaire isotrope, soumise à un gradient de vitesse supérieur au gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$, puisse être en partie transformée en une phase cristal liquide.

Turner et al [33,34] ont montré qu'il était possible d'induire sous cisaillement, une transition de phase du type isotrope→lamellaire ou isotrope→hexagonale avec des solutions de polymères et des microémulsions. Ces mêmes auteurs ont précisé que l'obtention de telles transitions était possible pour des systèmes de micelles géantes.

Ici le cisaillement fournit au système micellaire l'énergie nécessaire pour créer la phase nématique. La diminution de la viscosité, mise en évidence par nos résultats expérimentaux, est donc due à l'orientation des micelles allongées, expliquant ainsi la première transition observée. (Des transitions vers d'autres phases cristallines pourraient au contraire provoquer une augmentation de la viscosité [35,36]).

Lors des balayages en température, la seconde transition (fig.III.8.a-c) est obtenue pour une température critique T_c . Cette transition, comme pour les polymères thermotropes, semble correspondre à une transition du type phase nématique→ phase isotrope (N/I) dont la viscosité redevient plus importante. La première chute brutale de la viscosité est due à la transformation de la phase isotrope en phase nématique alors qu'après la seconde transition, la solution nématique redevient isotrope (à T_c).

Les courbes de viscosité en fonction de la température (Fig.III.8.a-c) indiquent clairement que si on ignore les deux transitions et que l'on joint les deux parties extrêmes des courbes, on obtient une courbe monotone décroissante, similaire à celle que l'on a pour $\sigma < \sigma_c$ et qui correspondrait à la décroissance classique de type Arrhénius de la viscosité en fonction de la température.

A la température constante, les observations qualitatives dans l'entrefer d'une cellule de Couette des deux phases (isotrope et probablement nématique) dans le plan de l'écoulement et le comportement asymptotique de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse sont en faveur d'un écoulement sous forme de bandes de cisaillement, à l'origine d'instabilités mécaniques. Comme le montrent les expériences de BE, toute la solution n'est pas transformée en phase nématique lorsque $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$.

En effet, lorsque le gradient de cisaillement augmente, la bande lumineuse n'occupe pas tout l'entrefer et sa largeur ne varie pratiquement plus, soulignant ainsi une espèce de saturation de la proportion de la phase nématique induite. Juste au dessus de $\dot{\gamma}_{1c}$ les domaines orientés de la phase nématique peuvent être en équilibre avec des micelles "non alignées". Les résultats

rhéologiques des figures III.15 et III.16 sont compatibles avec l'idée de saturation de la proportion de la phase cristalline induite par le cisaillement, avec coexistence de cette phase cristalline avec une phase isotrope (état stationnaire). On peut penser que le système 0.3/0.3 ne possède pas suffisamment de "matière" pour être totalement organisé sous une forme entièrement nématique dans tout l'entrefer aux forts gradients.

L'émergence de la bande brillante (photos III.17 et III.18) correspond effectivement au changement (cassure), dans les courbes montrant les évolutions de l'angle d'extinction χ et de la biréfringence Δn avec le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. L'entrefer n'étant pas infiniment petit dans notre cellule de Couette, le gradient de vitesse n'est pas strictement constant dans tout l'entrefer. Il est légèrement plus important du côté du cylindre intérieur. C'est la raison pour laquelle la bande brillante apparaît du côté du cylindre intérieur de la cellule. A $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$, χ et Δn ont atteint leurs valeurs extrémales et la bande brillante apparaît. Dans la bande "sombre", les résultats expérimentaux montrent que χ et Δn restent pratiquement constants dans cette géométrie. La contrainte reste constante au passage de la phase nématique à la phase isotrope. η_I étant la viscosité de la phase isotrope, $\dot{\gamma}_I$ étant le gradient existant dans cette phase, η_N étant celle de la phase nématique, $\dot{\gamma}_N$ étant le gradient existant dans cette phase, on doit avoir :

$$\eta_I \dot{\gamma}_I = \eta_N \dot{\gamma}_N$$

η_N est très inférieure à η_I (comme le montrent nos résultats expérimentaux) ce qui entraîne que :

$$\dot{\gamma}_N > \dot{\gamma}_I$$

La bande nématique est donc cisailée à un gradient de vitesse très supérieur à celui existant dans la bande "isotrope".

Les propriétés optiques de la bande brillante semblent inchangées lorsqu'on augmente le gradient de vitesse. Seule sa largeur varie lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. Ceci constitue une indication importante car cela montre qu'il n'y a pas de modification de l'ordre orientationnel de la phase nématique induite par le cisaillement.

Cette propriété de la phase nématique induite serait conforme avec le fait que le paramètre d'ordre déterminé par des expériences de diffusion de neutrons sur le système CPCI/Hex [3] (de concentration semblable à celle de nos solutions) reste inchangé.

Pour des systèmes non micellaires, des transitions de phase I/N peuvent avoir lieu. Il est bien connu que des solutions de polymères isotropes à faibles concentrations peuvent subir une transition de phase du type nématique si, au repos, leurs fractions volumiques excèdent une valeur critique. See et al [37] ont montré que dans une certaine plage de concentration, l'effet d'un écoulement sur une phase isotrope au repos peut induire une transition de phase nématique si la vitesse de cisaillement est supérieure à une valeur critique (celle-ci diminuant quand la concentration augmente). Dans le cas des solutions micellaires étudiées dans ce chapitre, les concentrations sont loin des concentrations menant à la phase nématique au repos. Cependant, l'action du cisaillement permet d'abaisser la concentration à partir de laquelle la phase nématique commence à se former.

Des expériences de biréfringence d'écoulement nous ont permis de constater que les solutions de CTAB/KBr présentaient une biréfringence beaucoup plus rapidement au redémarrage du rotor de la cellule de Couette si on leur avait fait subir au préalable un cisaillement. Cela nous indique que la structure induite par l'écoulement relaxe moins vite que la biréfringence. La variation de la viscosité en fonction du temps lors de cisaillements successifs, à une température fixe, (fig.III.15 et III.16) semble corroborer ces observations optiques.

Des expériences de diffusion de neutrons sous écoulement effectuées sur le système C16-C18DAB (bromure d'hexadecyloctyldiméthylammonium) connu pour former des micelles cylindriques [37], ont montré l'existence de la persistance de l'anisotropie (créée à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{lc}$) après suppression du cisaillement, ce qui paraît inhabituel. Deux types de micelles ont été introduits pour décrire les spectres de diffusion. D'une part des micelles fortement orientées et organisées sous forme de structure cristalline donnant un pic de diffusion étroit, d'autre part des micelles moins orientées, constituant la phase isotrope au repos.

On peut imaginer pour nos systèmes CTAB/KBr (0.3/0.3 M/l) et (0.3/0.5 M/l) le même type de structure.

V CONCLUSION

Sous cisaillement nous avons montré qu'il était possible d'induire, pour une solution isotrope au repos loin de la transition de phase I/N, une transition conduisant à une phase nématique. Il est nécessaire pour cela que le gradient de vitesse imposé soit supérieur à une valeur critique $\dot{\gamma}_{1c}$. Les expériences de BE nous ont permis de mettre en évidence, dans ces conditions, la coexistence de deux phases, d'anisotropie très différente, présentes sous forme de couches concentriques d'épaisseurs variables avec $\dot{\gamma}$. La phase nématique se trouve localisée en bande contre le cylindre intérieur, la phase isotrope étant localisée, elle, contre le cylindre extérieur. Un résultat important obtenu est que la largeur de la bande nématique (obtenue pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$) augmente avec $\dot{\gamma}$ mais semble ensuite saturer en largeur pour des valeurs de $\dot{\gamma}$ encore plus importantes. Des observations soigneuses à gradients très élevés restent encore à réaliser de façon à avoir une bonne compréhension de l'évolution du système dans le domaine où la contrainte après le plateau (ou pseudo plateau) augmente à nouveau.

REFERENCES

- [1] Diat O., Roux D., Nallet F., *J. Phys. II*, 3, 1427, (1993)
- [2] Hoffmann H., Hofmann S., Rauscher A., Kalus J., *Prog Colloide Polym., Sci*, 84, 24, (1991)
- [3] Berret J.F., Roux D., Porte G., Lindner P., *Europhysics Letters*, 25, 521, (1994)
- [4] Bruinsma R., Gelbart W.M., Ben-Shaul A. (1992), *J.Chem.Phys.* 96: 7710-7727
- [5] Cates M.E. (1990), *J.Phys.Chem.* 94: 371-375
- [6] Cates M.E. and Candau S.J.,(1990), *J.Phys.Condens Matter* 2: 6869-6892
- [7] Decruppe J.P., Cressely R, Makhloufi R, Cappelaere E (1994)
- [8] Hu Y. Wang S.Q. and Jamieson A.M. (1993) *J.Rheol* 37: 531-546
- [9] Hu Y. Wang S.Q. and Jamieson A.M. (1993), *J Colloid Interface Sci.* 156: 31-37
- [10] Makhloufi R. and Cressely R. (1992), *Colloid and Poly. Sci.* 270: 1035-1041
- [11] Marques C.M. and Cates M.E. (1990), *J.Phys.France* 51: 1733-1747.
- [12] Porter R.S., Barrall E.M., Johnson J.F. (1966), *J.Chem.Phys.* 45: 1452-1456
- [13] Rehage H. and Hoffmann H., *Molecular Physics* (1991)74: 933-973
- [14] Rehage H. and Hoffmann H. (1982), *Rheol. Acta* 21: 561-563
- [15] Rehage H., Wunderlich I., Hoffmann H. (1986). *Progr Colloid and Polymer Sci* 72: 51-59
- [16] Guenet J.M., "Thermoreversible gelation of polymers and biopolymers", Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers. (1992)
- [17] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Adam M., *J. of Colloid and Interface Sc.* 122, (1988), 430.
- [18] Khatory A, Thèse de l'Université de Strasbourg, 1993
- [19] Candau S.J., Hirsch E., Zana R., Delsanti M., *Langmuir*, 5, (1989), 1225.
- [20] Lequeux F., *Europhys. Lett.*, 19, (1992), 675.
- [21] Kern F., Zana R., Candau S.J., *Langmuir* 7, (1991), 1344.
- [22] Kern F., Lemaréchal P., Candau S.J., Cates M., *Langmuir*, 8 (1992), 437.

- [23] Cox W.P., Merz C.H., *J. Polym. Sci.*, 28, (1958), 619.
- [24] Spenley N.A., Cates M.E., McLeish T.C.B. , *Physical Review Letters* 71, (1993), 939.
- [25] Berret J.F., Roux D., Porte G., *J. Phys. II*, 4 (1994), 1261
- [26] Imae T., Sasaki M., Ikeda S., *J. Colloid Interface Sci.*, 127, (1989), 511.
- [27] Scheraga H.A., Backus J.K., *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1951), 5108.
- [28] Stern P, Myska J., Lu B., Smith B.C., Chou L.C., Zakin J.L., *Congrès International, Séville* 94
- [29] Kalus J., Hoffmann H., Chen S.H., Lindner P., *J. Phys. Chem.*, 93, (1989), 4267.
- [30] Marques C.M., Cates M.E., *J. Phys.*, 51, (1990), 1733.
- [31] Kalus J., Hoffmann H., Lindner P., *Progress Colloid Polym Sci*, 79, (1989), 233.
- [32] Kalus J., Hoffmann H., Ibel K., *Colloid Polym Sci*, 267, (1989), 818.
- [33] Turner M.S. and Cates M.E. (1991), *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* 87: 2073-2078
- [34] Tuner M.S. and Cates M.E. (1992), *J. Phys. Condens. Matter* 4: 3719-3741
- [35] Wang S.Q. (1990), *J.Chem.Phys.* 94: 8384-8387
- [36] Wang S.Q. (1991), *Macromolecules* 24: 3004-3009
- [37] See H., Doi M., Larson R., *J. Chem. Phys.*, 92, (1990), 792.
- [38] Jindal V.K., Kalus J., Pils H., Hoffmann H., Lindner P., *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 3129.

TRANSITIONS INDUITES DANS UN SYSTEME NON ECRANTE**INTRODUCTION**

Le système micellaire étudié dans le chapitre précédent était formé de micelles ioniques dont les interactions électrostatiques étaient écrantées par le sel. Cependant, à faibles concentrations en sel les lois d'échelle de viscosité à gradient nul, de coefficient de diffusion en fonction de la concentration en surfactant diffèrent des systèmes fortement écrantés ou neutres : les exposants sont largement supérieurs à ceux prévus par la théorie classique. Cette modification des lois d'échelle résulte des effets électrostatiques quand l'écrantage est insuffisant.

Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre les transitions induites par l'écoulement de cisaillement de solutions aqueuses de CTAB sans sel de sorte que les interactions électrostatiques entre micelles seront à prendre en compte dans l'expression de l'énergie de scission intervenant dans leur croissance. Nous tenterons par la suite de voir l'influence de ces interactions sur le comportement rhéologique et optique de ce système. Dans la plage de concentrations étudiées ici, des expériences de diffusion de la lumière, de rayons X [1] ont montré que les micelles ont une forme cylindriques dont le rayon est $r=45\text{\AA}$. En solution aqueuse, les molécules de CTAB sont assemblées pour former des micelles géantes polyélectrolytes. Nous allons donc dans un premier temps donner quelques rappels concernant l'influence des interactions électrostatiques sur l'allongement des micelles.

I. THEORIE

Si la chaîne du polyélectrolyte est flexible, tout facteur modifiant l'ionisation provoque un changement de forme de "l'édifice" car la présence de charges de même signe sur la molécule de surfactant entraîne des phénomènes de répulsion et par suite une expansion de chaîne beaucoup plus importante que s'il s'agit de surfactant neutre ou écranté.

Dans le cas des systèmes micellaires à faible teneur en sel, la variation de viscosité avec la fraction volumique de surfactant est plus grande que dans les systèmes neutres. L'approche théorique décrite dans le chapitre I conduisant à la distribution des longueurs micellaires et à l'expression de la longueur moyenne des micelles à partir de la minimisation de l'énergie libre de Flory-Huggins, ne s'applique en toute rigueur qu'à des micelles neutres (ou écrantées).

Lorsque les micelles sont formées de molécules de tensioactifs ioniques tel que c'est le cas ici, l'énergie de rupture qui intervient dans l'expression:

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp\left(\frac{E_{sciss}}{2k_B T}\right) \quad (IV.1)$$

doit prendre en compte les effets électrostatiques. Lorsque ϕ augmente, l'influence du réarrangement des charges qui se produit sur les extrémités hémisphériques devient prépondérante. Cette contribution a été discutée par Mackintosh et al [2]. La croissance micellaire va dépendre de la portée des interactions électrostatiques, caractérisées par la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} définie par $\kappa^2 = 4\pi l_B(\alpha c + 2c_s)$ avec l_B la longueur de Bjerrum, α le degré d'ionisation, c la concentration en tensioactif et c_s la concentration en sel.

Pour des micelles neutres, l'énergie de scission est égale à l'énergie de formation d'extrémités hémisphériques. Pour des systèmes chargés, on définit deux régimes d'écrantage limites:

$$\kappa^{-1} > \bar{L}$$

La compétition entre l'énergie électrostatique répulsive favorisant la cassure des micelles et l'énergie de formation de bouts qui favorise l'allongement des micelles conduit à un minimum bien défini de l'énergie libre par micelle. Les micelles sont monodisperses et leur longueur

moyenne augmente très lentement avec la fraction volumique :

$$\bar{L} \sim \frac{\epsilon}{l_B a} \left(\frac{E_{sciss}}{k_B T} + \log \left(\frac{\phi}{L} \right) \right)$$

où a est la longueur de la molécule du surfactant, ϵ est la distance moyenne entre les deux charges. Elle dépend du degré d'ionisation des micelles.

$$\kappa^{-1} < \bar{L}$$

On retrouve, comme dans le cas des micelles neutres, une distribution de tailles micellaires plus large mais l'énergie de rupture effective est réduite et dépend de la longueur d'écrantage de Debye κ^{-1} .

\bar{L} s'écrira sous la forme:

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp \left(\frac{E_{sciss}}{2k_B T} - \frac{\epsilon^2 l_B}{2\kappa} \right)$$

Une augmentation des répulsions électrostatiques, due à une augmentation de κ^{-1} favorise la formation de micelles courtes. La longueur de Debye κ^{-1} dépend de la concentration en ions mobiles présents dans la solution. La croissance des micelles est rapide et ne peut-être représentée par une simple loi de puissance. La variation avec la fraction volumique de la longueur micellaire moyenne est beaucoup plus rapide que celle correspondant à la loi de puissance caractéristique des micelles neutres. Mackintosh et al [2] ont donné par un calcul théorique, la variation de la longueur micellaire pour un système sans sel : la signature des effets électrostatiques est l'apparition entre le régime dilué et semi-dilué d'une "cassure" très nette entre un régime de faible croissance micellaire et un régime de croissance rapide. La portée des interactions κ^{-1} , dans le cas de solutions sans sel, est du même ordre de grandeur que la distance entre les chaînes de sorte qu'une chaîne est constamment sous l'effet d'une forte interaction avec ses voisines.

Dans la suite de ce travail, nous nous proposons d'étudier le comportement rhéologique linéaire et non linéaire de solutions aqueuses de CTAB sans sel. Nous avons cherché dans un premier temps à caractériser le système CTAB/eau par des mesures rhéologiques en régime oscillatoire.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement de la solution en écoulement permanent sur une large plage de gradients de vitesse. Ces deux types de mesures nous permettront de souligner ici les différences fondamentales avec les systèmes écranés. Des mesures de biréfringence d'écoulement viendront compléter les observations rhéologiques pour mettre en évidence le phénomène d'instabilités sous forme de bandes de cisaillement (bandes décrites par Spenley et al [3]).

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après chaque mesure avec le rhéomètre, nous avons observé l'état de la solution pour savoir si elle avait subi une dégradation (mousse ou précipitation). Les courbes présentées ici sont issues de mesures reproductibles avec des solutions parfaitement transparentes. Le comportement rhéologique de nos solutions est plus ou moins dépendant du temps. En conséquence, toutes les mesures ont été effectuées en changeant l'échantillon pour chaque expérience (sauf mention explicite contraire) et en définissant de façon précise les temps de balayage (ou en travaillant à l'équilibre).

II.1 Diagramme de phase

Il est bien connu qu'une augmentation de la concentration en CTAB (à température fixe), entraîne l'apparition d'une transition d'une phase isotrope à une phase biréfringente. Les micelles sont sphériques sur la plage de concentration variant de la CMC ($\sim 9 \cdot 10^{-4}$ M/l) à environ 0.2 M/l. Pour des concentrations plus grandes, les micelles commencent à croître en taille et deviennent vermiculaires. Lindblom et al [4] ont montré par RMN qu'entre 7 et 14% (0.2 M/l et 0.4 M/l) la forme des micelles transitait d'une forme sphérique vers une forme ellipsoïdale. Des mesures de viscosité et de diffusion de la lumière [5] ont confirmé ces derniers résultats. Il est souvent mentionné dans la littérature que pour le système CTAB/eau, la séquence : phase isotrope \rightarrow phase biréfringente est la suivante : **phase isotrope** \rightarrow **phase hexagonale** consistant en de très longues micelles, empilées les unes sur les autres et formant un réseau hexagonal [6,7]. Une étude plus détaillée réalisée par Hartel et Hoffmann [8] montre qu'en fait on obtient la séquence des phases suivante: **Isotrope** \rightarrow **Nématique** avant d'obtenir la phase **Héxagonale**.

Le diagramme de phase (limité) concentration-température donné ici (fig. IV.1), est en accord avec [8]. Ce diagramme a été réalisé avec la technique de D.S.C. (calorimétrie différentielle à balayage) et de microscopie optique polarisant au laboratoire "Ultrasons et Dynamique des Fluides Complexes" à Strasbourg.

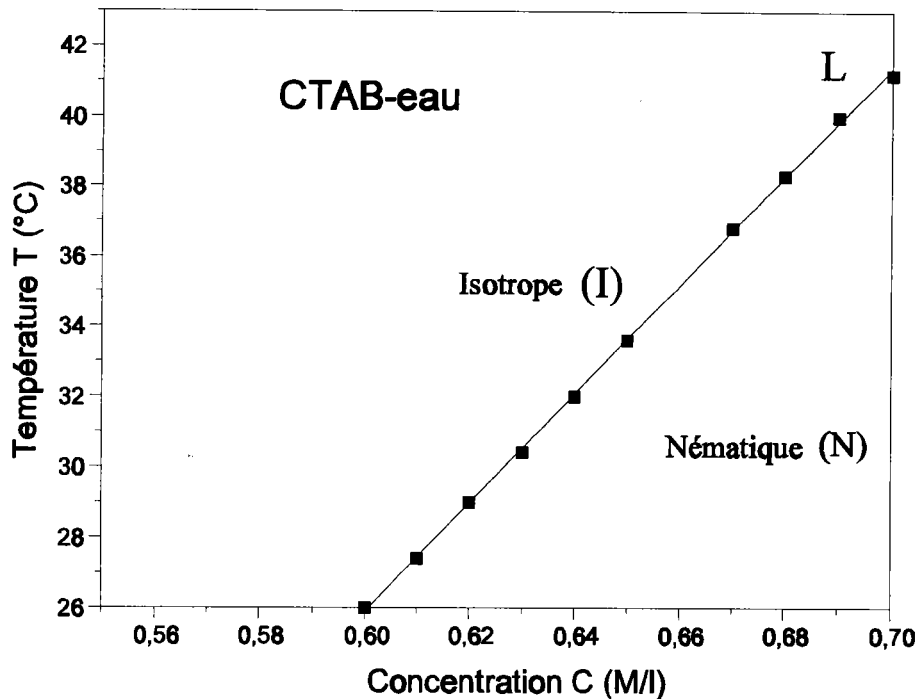


Figure IV.1: Diagramme de phase du système CTAB/eau en fonction de la concentration en surfactant et de la température

II.2 Mesures rhéologiques

II.2.1 Nécessité de mesures à l'équilibre

On a distingué sur les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ pour les solutions de CTAB sans sel trois domaines distincts (fig.IV.2 par ex) :

- le domaine linéaire, noté (I), pour lequel la contrainte est proportionnelle au gradient de cisaillement.

- le domaine non linéaire, noté (II), pour lequel la contrainte reste pratiquement constante, égale à σ_c et indépendante du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. (II) commence à partir d'un

gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ séparant le régime linéaire du régime non linéaire.

- un domaine non linéaire, correspondant à la remontée de la contrainte, noté (III), obtenu pour des gradients de vitesse $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$

Les paramètres rhéologiques σ_c , $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$ sont représentés sur la figure IV.2 et seront les notations utilisées dans toute l'étude non linéaire des solutions de CTAB.

La figure IV.2 montre les résultats que l'on a obtenus avec une solution de CTAB sans sel de concentration 0.6 M/l ($C=21.86\%$) pour différents temps de balayage en contrainte : 5mn, 15mn, 60mn. On peut remarquer que les premiers et troisièmes domaines (I et III) sont similaires avec cependant des valeurs de σ_c , $\dot{\gamma}_{1c}$, $\dot{\gamma}_{2c}$ du domaine (II) différentes. La dernière courbe de cette figure IV.2 donne l'évolution de $\sigma_c(\dot{\gamma})$ pour des expériences réalisées dans les conditions d'équilibre. On a remarqué que l'équilibre pour des contraintes proches de la contrainte critique, est atteint après des temps de cisaillement pouvant être longs (parfois de l'ordre d'une heure) alors qu'à $\sigma \ll \sigma_c$ ou $\sigma \gg \sigma_c$, quelques secondes suffisaient.

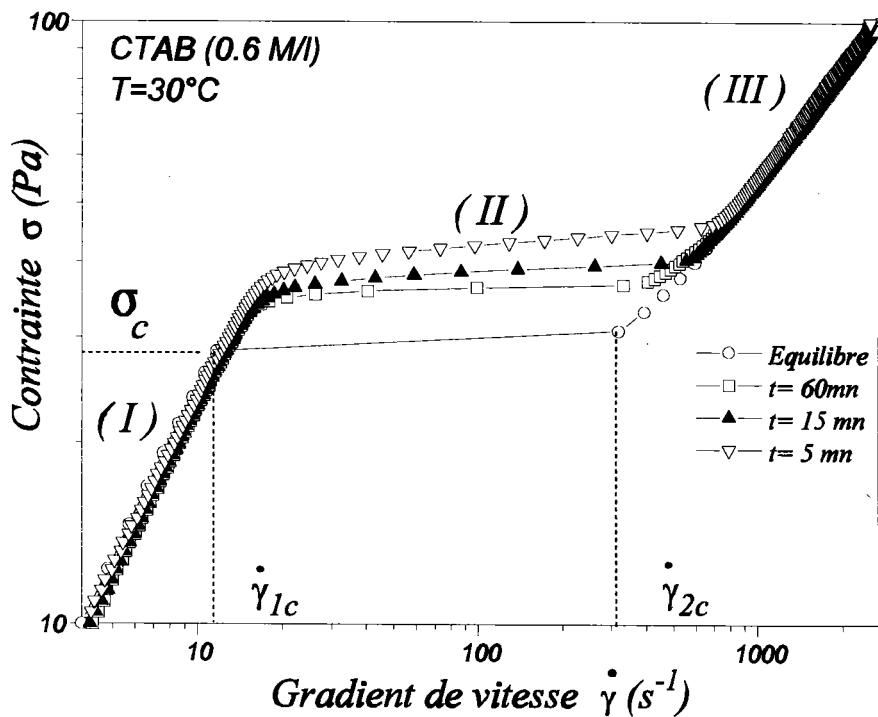


Figure IV.2 : Représentation de la contrainte σ en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.6 M/l à $T=30^\circ\text{C}$ et pour différents temps de balayages.

On peut remarquer sur la courbe à l'équilibre, que la véritable transition se produit lorsque σ atteint σ_c sans qu'apparaissent des points expérimentaux entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$. C'est une première différence importante avec le système CTAB/KBr (chapitre III) pour lequel les courbes d'écoulement à l'équilibre faisaient apparaître des points expérimentaux entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$.

Les courbes obtenues sont parfaitement reproductibles si on travaille toujours avec une solution "fraîche", dans les mêmes conditions (temps de balayage en température et en contrainte)

Dans la figure IV.3, nous avons porté les résultats correspondant à la variation du gradient de vitesse en fonction du temps pour différentes contraintes de cisaillement (à température fixe $T=30^\circ\text{C}$). Pour $\sigma=30$ Pa, le gradient de vitesse semble constant; en fait, après une heure et demi de cisaillement, une augmentation du gradient de vitesse a lieu jusqu'à une valeur limite de 325 s^{-1} . Pour $\sigma \gg \sigma_c$ (par exemple $\sigma=70$ Pa), le gradient de vitesse atteint une valeur constante très rapidement (avec un temps de l'ordre de la seconde).

L'étude précédente montre la nécessité de travailler à l'équilibre pour pouvoir définir de façon correcte, précise et sans ambiguïté σ_c , $\dot{\gamma}_{1c}$, $\dot{\gamma}_{2c}$.

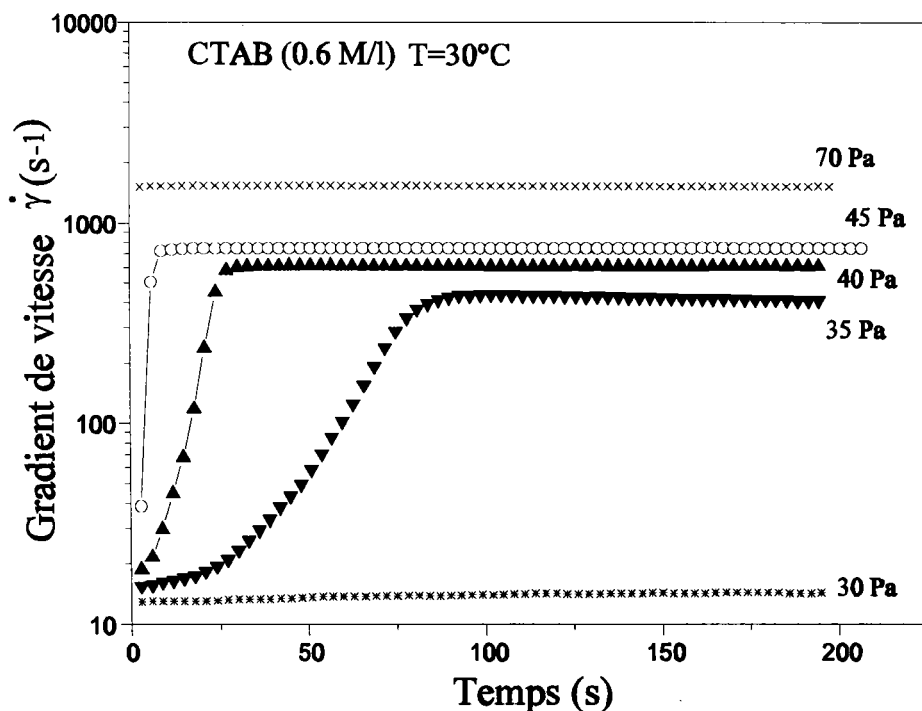


Figure IV.3 : Variation du gradient de vitesse en fonction du temps pour différentes contraintes de cisaillement à $T=30^\circ\text{C}$

II.2.2 Mesures en régime dynamique

Nous avons étudié l'influence de la concentration en tensioactif sur le comportement de la viscosité dynamique à fréquence nulle η_0 à 30 °C (fig.IV.4). On observe de façon très distincte un changement abrupt de comportement de la viscosité pour une concentration critique $C_c \approx 0.33\text{M/l}$ ($\approx 12\%$). La variation de viscosité fait apparaître seulement deux régions distinctes : on a constaté que pour $C < C_c$, la viscosité varie très peu avec la concentration et est de l'ordre de la viscosité de l'eau (régime dilué). Pour $C > C_c$, on obtient une variation de la viscosité, qui, dans une représentation ln-ln est caractérisée par une droite de pente 12.

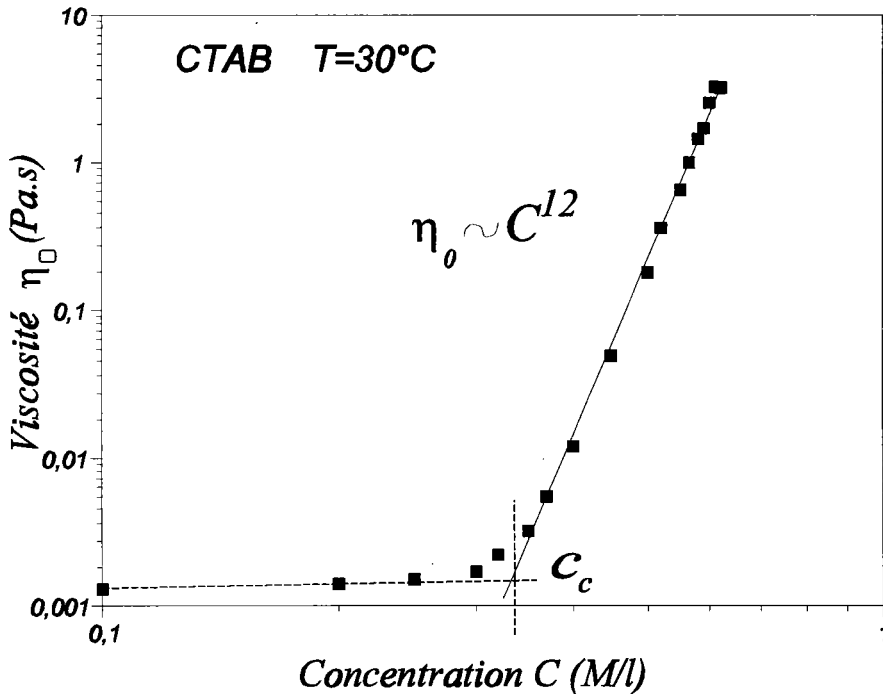


Figure IV.4 : Effet de la concentration en CTAB sur la viscosité à fréquence nulle η_0 à $T=30^\circ\text{C}$. C_c représente la concentration critique délimitant les deux régimes.

Il est souvent admis qu'en l'absence de sel, le régime semi-dilué est très limité. Dans notre cas, on ne peut le discerner du régime concentré (régime d'Onsager).

L'exposant de la loi d'échelle pour η_0 obtenu ici pour des solutions de CTAB sans sel est très élevé. Nous précisons qu'il caractérise tout le domaine limité de concentration avant l'apparition de phases mésomorphes. Ceci montre que la valeur de l'exposant est significative dans tout le

domaine de concentrations telles que $C > C_c$, le milieu restant isotrope au repos.

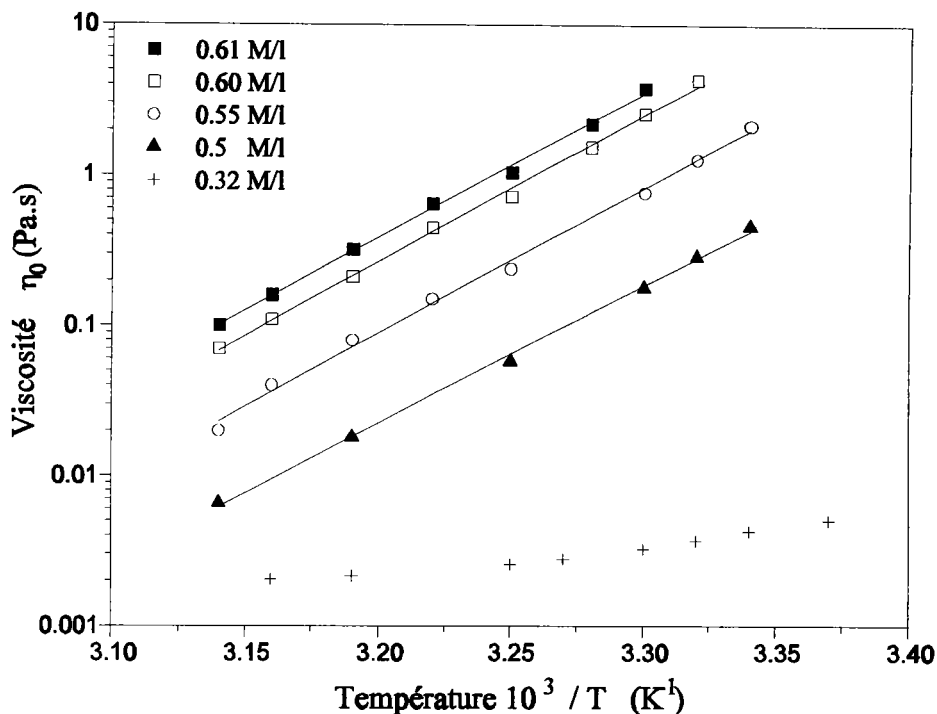


Figure IV.5 : Représentation de la viscosité à gradient nul en fonction de la température pour différentes concentrations: évaluation de l'énergie d'activation E_a .

Les variations de $\ln(\eta_0)$ en fonction de l'inverse de la température, représentées sur la figure IV.5 pour les différents échantillons de CTAB, sont linéaires, traduisant en échelle semi-logarithmique un comportement d'Arrhénius. Les énergies d'activations, obtenues en déterminant la pente de ces droites sont de l'ordre de 16 kcal/mol (ou ~ 74 kT). On constate que la valeur de l'énergie d'activation est pratiquement identique pour toutes les solutions de CTAB étudiées appartenant au régime "concentré". Pour nos systèmes sans sel, les valeurs de l'énergie d'activation sont supérieures à celles obtenues pour des systèmes contenant du sel qui sont de l'ordre de 60 kT. Cette différence pourrait provenir des effets électrostatiques existant dans le système binaire CTAB/eau.

Des essais en régime dynamique sur des solutions isotropes concentrées à 0.6 M/l en CTAB ont donné les résultats présentés sur la figure IV.6. Elle montre l'évolution de $\ln G'$, $\ln G''$ en fonction de $\ln \omega$. On note une analogie avec des résultats obtenus sur des solutions de polymères.

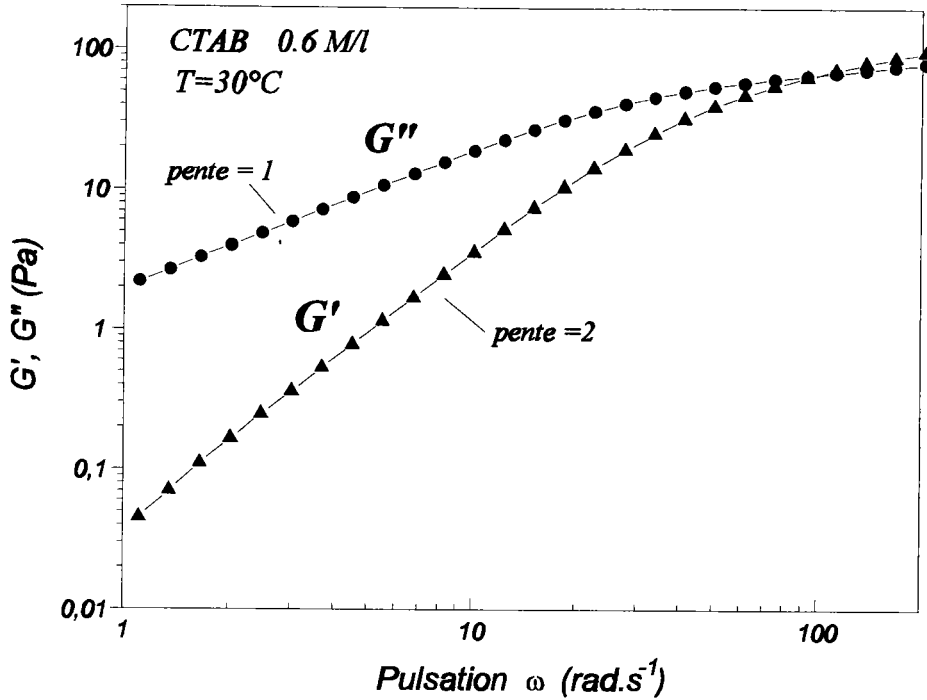


Figure IV.6 : Variation du module élastique et du module de perte en fonction de la fréquence angulaire pour la solution de 0.6 M/l CTAB à T=30°C

II.2.2.1 Influence de la concentration en surfactant sur le module élastique G'

Les figures IV.7.a-b représentent la variation du module élastique G' avec la pulsation ω pour des concentrations de CTAB comprises entre 0.56 M/l et 0.64 M/l à T=30°C : lorsque la concentration en surfactant est comprise entre 0.56 M/l et 0.62 M/l, on remarquera que le module élastique augmente de façon très sensible (fig.IV7.a). Pour les concentrations supérieures à 0.62 M/l (fig.IV.7.b), G' diminue : à l'approche de la transition statique, le comportement en régime dynamique en fonction de la concentration diffère totalement du comportement habituel. La diminution de G' pour des concentrations supérieures à 0.62 M/l semble indiquer que les corrélations entre les micelles sont de plus en plus fortes. Ce comportement est typique des effets prétransitionnels existant au voisinage d'une transition isotrope/nématique. Nous discuterons par la suite de la nature des corrélations présentes dans le système concentré de CTAB sans sel.

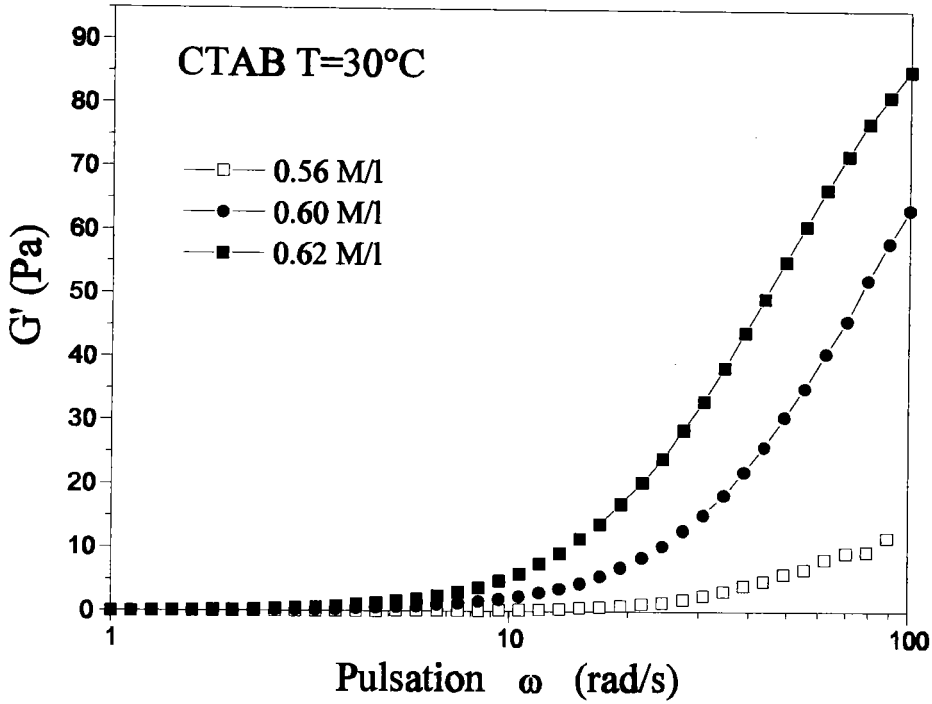


Figure IV.7.a

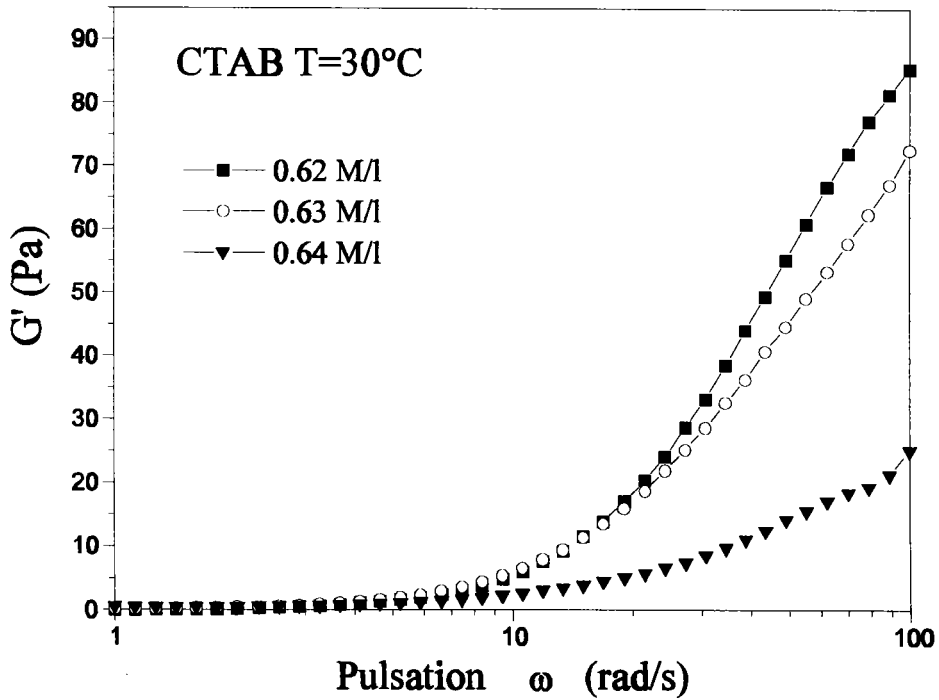


Figure IV.7.b

Figures IV.7.a-b : Comportement rhéologique du module élastique G' pour différentes concentrations en CTAB à $T=30^\circ\text{C}$.

Pour compléter l'étude linéaire, on a tracé le Cole-Cole $G''=f(G')$ à $T=30^{\circ}\text{C}$ pour les solutions de CTAB 0.565 M/l, 0.6 M/l, 0.62 M/l . Les courbes ne sont pas des demi-cercles; l'évolution du Cole-Cole indique que ces solutions ne sont pas du type Maxwell (caractérisées par un seul temps de relaxation). Cette information nous permet de dire d'un point de vue dynamique, que le système CTAB/eau possède une distribution de temps de relaxation, semblable aux systèmes polydispersés de chaînes "incassables" où plusieurs types de mouvements configurationnels de la chaîne flexible contribuent à la décroissance de la contrainte.

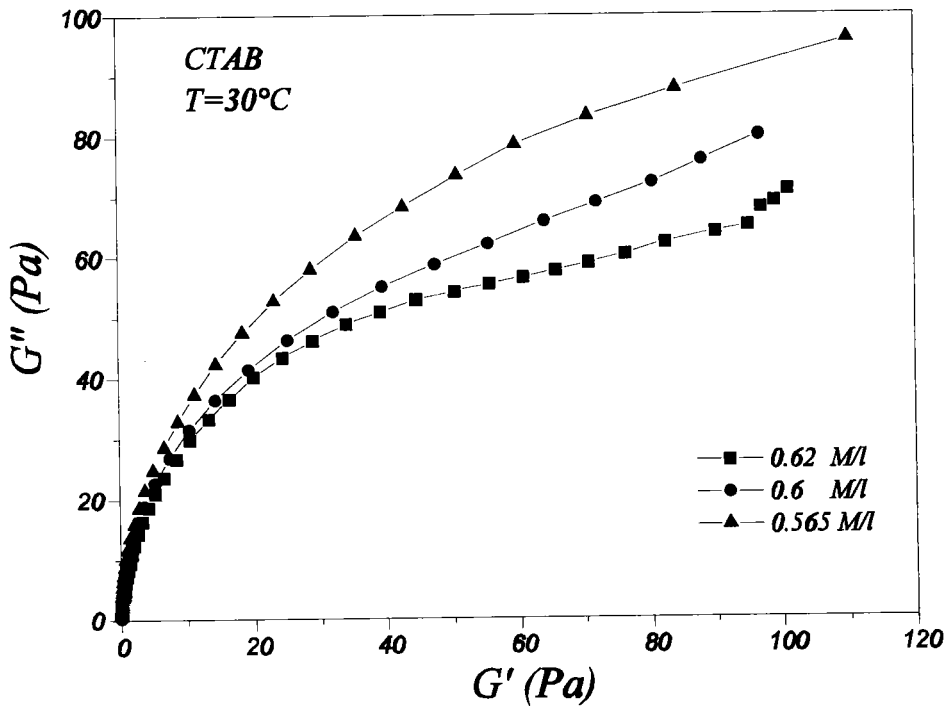


Figure IV.8 : Représentation Cole-Cole pour différentes concentrations en CTAB

II.2.3 Rhéologie en régime non-linéaire

II.2.3.1 Comportement rhéologique

Nous avons mesuré la viscosité apparente $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ en fonction du gradient de vitesse pour trois concentrations en CTAB (fig.IV.9).

La représentation souvent plus utile $\sigma=f(\dot{\gamma})$ est utilisée (fig.IV.10). Elle est plus commode pour la comparaison avec l'approche théorique. Comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la Figure IV.1, à $T=30^{\circ}\text{C}$, les concentrations 0.5 M/l (éloignée de la transition) et 0.6 M/l (proche de la transition) correspondent à la phase isotrope au repos. Au contraire, la concentration 0.67 M/l correspond à une phase nématique au repos.

La courbe correspondant à **0.5 M/l** est classique. Pour cette concentration, on peut définir sur la figure IV.9 deux domaines bien définis: le premier correspond au domaine linéaire défini par la valeur constante η_0 de la viscosité. Pour des gradients plus élevés, au delà d'un gradient critique, on observe, dans une représentation ln-ln, une décroissance linéaire de la viscosité avec une pente $m \sim -0.7$. Cette partie de la courbe est caractéristique d'une évolution en loi de puissance du type $\eta=K\dot{\gamma}^m$ qui est classique pour des polymères en solution ou les fondus.

Pour la concentration **0.6 M/l**, l'évolution de la courbe est très différente. Après la valeur plateau de η_0 et pour un gradient de vitesse bien défini $\dot{\gamma}_{1c}$, on observe ici une décroissance de la viscosité avec une pente égale à -1. Cette évolution correspond, en représentation $\sigma = f(\dot{\gamma})$ (fig.IV.10) à un plateau de contrainte dont la valeur est égale à σ_c . Après ce plateau, pour des gradients encore plus élevés la contrainte augmente à nouveau. La pente correspondante, en représentation $\eta = f(\dot{\gamma})$, est voisine de -0.4 ce qui correspond à un domaine non-newtonien.

L'évolution correspondant à **0.67 M/l** est plus compliquée. Au repos, la solution est nématique (voir diagramme de phase (fig.IV.1)). Il est bien connu, essentiellement pour des solutions de polymères cristaux liquides, que la courbe d'écoulement dépend de l'histoire du cisaillement préalable [9,10]. Nous avons obtenu différentes courbes pour différentes conditions expérimentales, les différences étant plus marquées dans la région des faibles gradients de vitesses. La dernière partie des courbes (domaine III) est pratiquement indépendante de l'histoire du système. On peut remarquer l'émergence d'un pseudo plateau newtonien mais pour les phases cristaux liquides au repos, on ne peut définir une viscosité à gradient nul (avec sa signification habituelle).

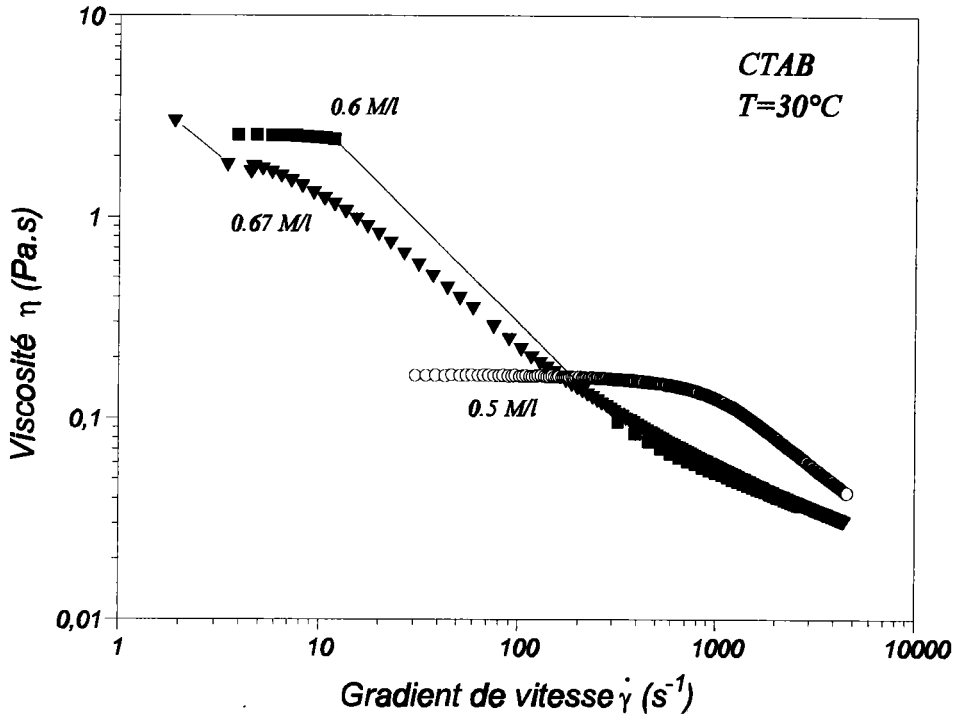


Figure IV.9: Viscosité apparente mesurée en fonction du gradient de vitesse à $T=30^{\circ}C$. Différence de comportement entre solutions isotropes (0.5 M/l,; 0.6 M/l) et cristalline (0.67 M/l)

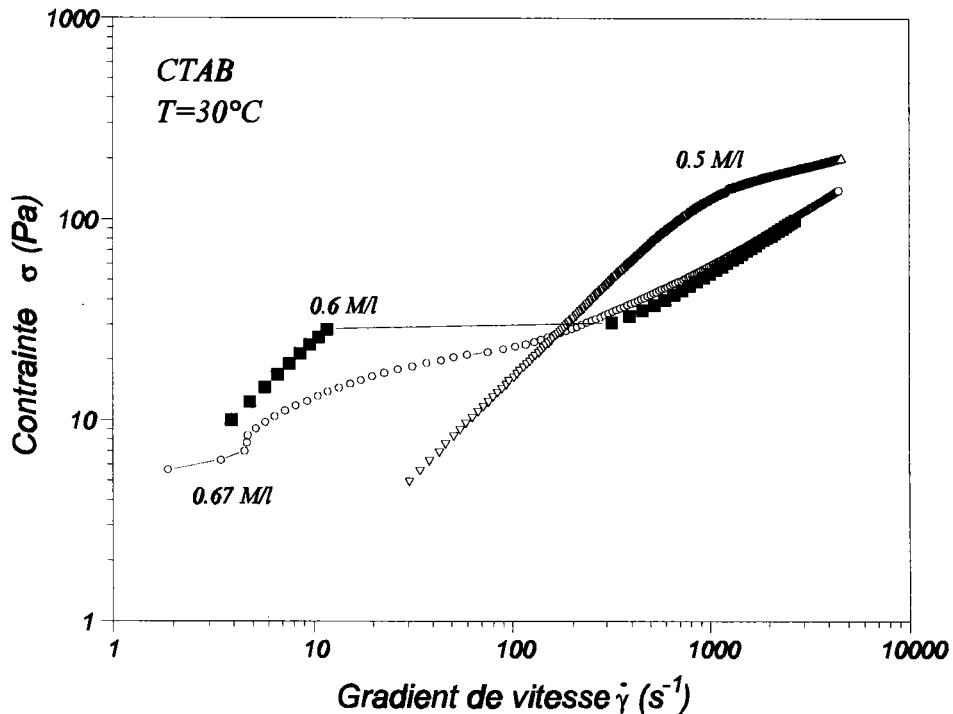


Figure IV.10: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse dans les mêmes conditions que la figure IV.9.

Les courbes comme celles de la figure IV.9 (pour le 0.6 M/l) permettent de définir la valeur critique $\dot{\gamma}_{1c}$ qui limite supérieurement le domaine newtonien. Le domaine non linéaire apparaît pour des valeurs de $\dot{\gamma}$ supérieures à cette valeur critique. On peut définir ainsi un temps de relaxation τ de la structure en écoulement par :

$$\tau = \frac{1}{\dot{\gamma}_{1c}}$$

La figure IV.11 montre l'évolution de $\ln \tau$ en fonction de $\ln C$. On obtient, pour ce domaine limité de concentration, une évolution linéaire avec une pente proche de 62 conduisant à un exposant, lorsqu'on exprime τ en fonction de la concentration : $\tau \sim C^n$, $n = 62$.

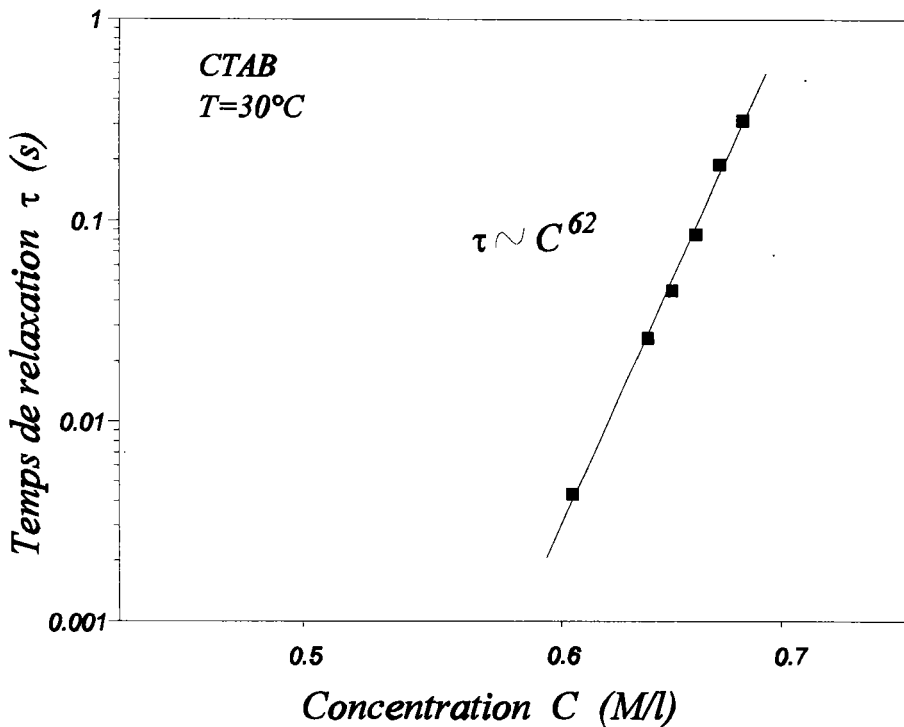


Figure IV.11 : Effet de la concentration sur un temps de relaxation défini comme $1/\dot{\gamma}_{1c}$.

II.2.3.2. Influence de la température

Sur la figure IV.12, nous avons porté un ensemble de résultats correspondant à la variation de la contrainte σ en fonction de $\dot{\gamma}$ pour différentes températures: 28°C, 30°C, 32°C et 35°C. Dans tous les cas, on distingue clairement les trois domaines mentionnés auparavant. Les cassures marquant la limite entre les domaines I et II sont très nettes (elles se produisent à $\dot{\gamma}_{1c}$). Toutes les courbes possèdent un plateau pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$. A la concentration fixe égale à 0.6 M/l, les différentes courbes ne convergent pas vers un même plateau : σ_c dépend fortement de la température. La longueur du plateau de contrainte est déterminée par les valeurs limites des gradients de vitesse $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$. Elle dépend de la température. Les valeurs de ces gradients de vitesse limites dépendent aussi de la température. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$, on obtient très nettement une nouvelle croissance de la contrainte. Avec notre rhéomètre à contrainte imposée, les courbes $\sigma=f(\dot{\gamma})$ mettent en évidence une transition du premier ordre pour $\sigma=\sigma_c$ (aucun points expérimentaux entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$).

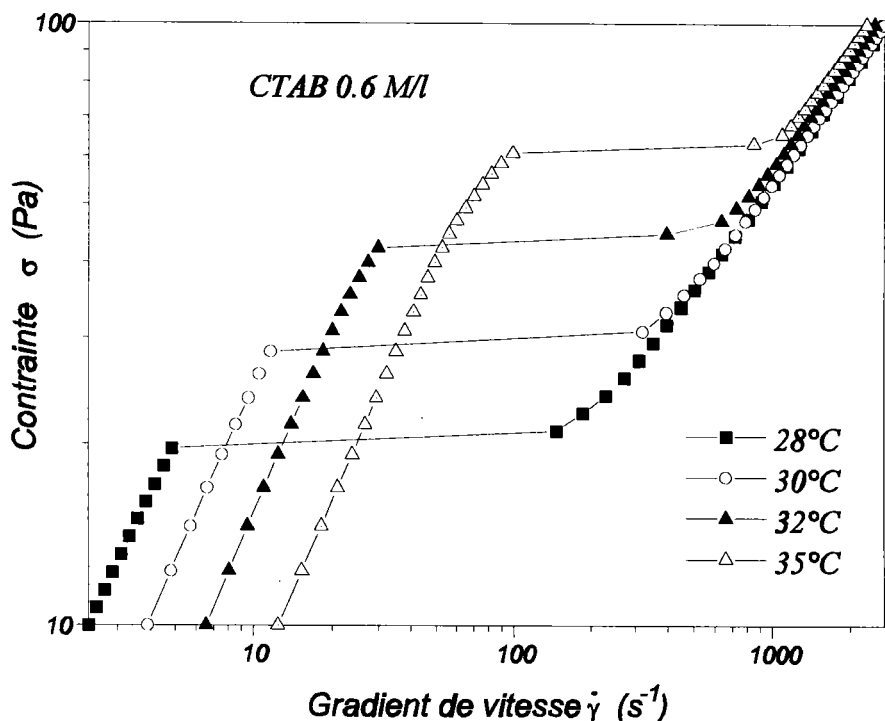


Figure IV.12: Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution isotrope de CTAB à 0.6 M/l pour différentes températures. Au delà de $\dot{\gamma}_{1c}$, on observe un "vrai" plateau. On remarquera la remontée de la contrainte à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$.

Nous avons relié les domaines I et III des courbes d'écoulement par une ligne en trait plein pour permettre une meilleure lecture.

Dans le cas où les mesures sont effectuées à gradient imposé tel que $\dot{\gamma}_{1c} < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{2c}$, la solution devient biphasique (situation stable dans le temps).

II.2.3.3 Influence de la concentration

Nous avons porté sur la figure IV.13, un ensemble de résultats correspondant à la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations variant de 0.55 M/l à 0.62 M/l (à $T=30^{\circ}\text{C}$).

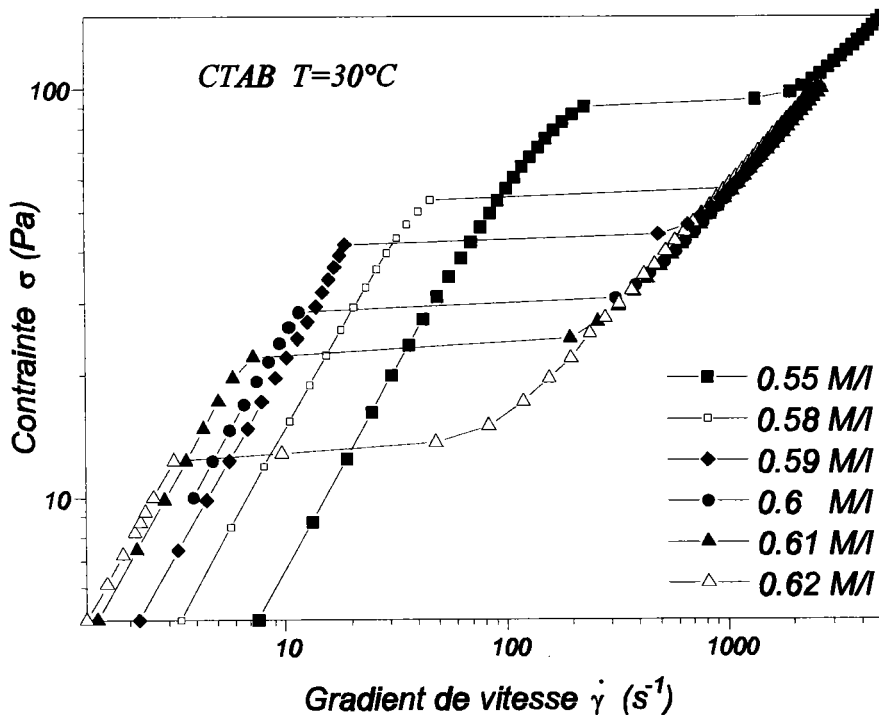


Figure IV.13 : Variation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en CTAB.

L'aspect global de chacune des courbes d'écoulement dans cette plage de concentrations est le même. Il faut remarquer néanmoins qu'au delà de $\dot{\gamma}_{2c}$, toutes les courbes d'écoulement se superposent, quelle que soit la concentration en surfactant. Cela peut signifier que la phase induite dans le domaine (III) présente des similitudes de structure peu sensible à la concentration

(dans ce domaine de concentration).

II.2.3.4 Balayages en température

L'évolution de la viscosité d'une solution de CTAB à 0.6M/l en fonction de la température pour différentes contraintes est représentée sur la figure IV.14. On remarque que l'écoulement peut induire une transition Isotrope/Nématique à condition de cisailer à des contraintes suffisamment élevées (comme on l'a vu dans le chapitre III pour le système CTAB/KBr). On notera sur cette figure que la valeur de la viscosité η de la phase nématique reste pratiquement constante avec la température et est de l'ordre de 0.05 Pa (valeur habituellement observée pour le nématique [11]).

.Quand on augmente la température, on obtient pour $T=T_c$ une seconde transition reconduisant à la phase isotrope. Cette seconde transition est équivalente à celle que l'on obtient en chauffant des polymères cristaux liquides thermotropes. Les courbes mettent en évidence un point important: la viscosité de la phase nématique est pratiquement indépendante de la température. En effet, $\eta(T)$ montre un plateau horizontal dans le domaine de température correspondant à la phase nématique. Ce fait explique pourquoi le troisième domaine des courbes d'écoulement de la figure IV.12 se superposent pratiquement. Une expérience similaire a montré qu'en fonction de la concentration, toutes les courbes (fig.IV15) dans le plateau horizontal se superposent également. Cela est conforme à l'évolution des courbes de la figure IV.13 qui se superposent dans le troisième domaine. L'observation du fait que les courbes correspondant à la phase nématique dans le troisième domaine de $\sigma = f(\dot{\gamma})$ se superposent est en bon accord avec le fait que la viscosité de la phase nématique est pratiquement indépendante de la température et de la concentration.

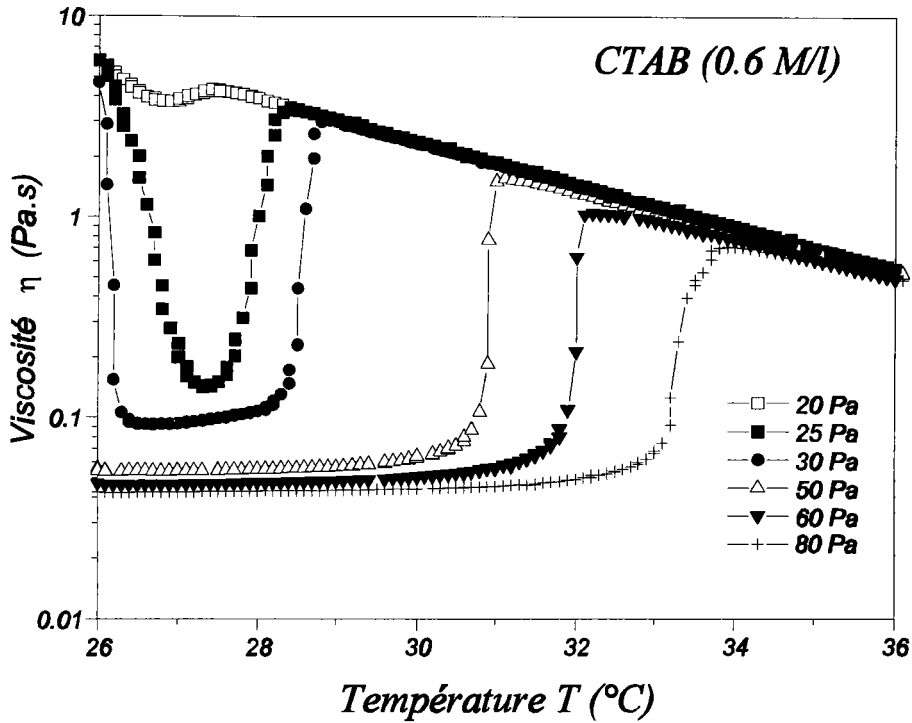


Figure IV.14: Variation de la viscosité apparente en fonction de la température de la solution de CTAB 0.6 M/l pour différentes contraintes. On notera la nécessité d'une contrainte suffisante pour que la 1^{ère} transition se manifeste pleinement.

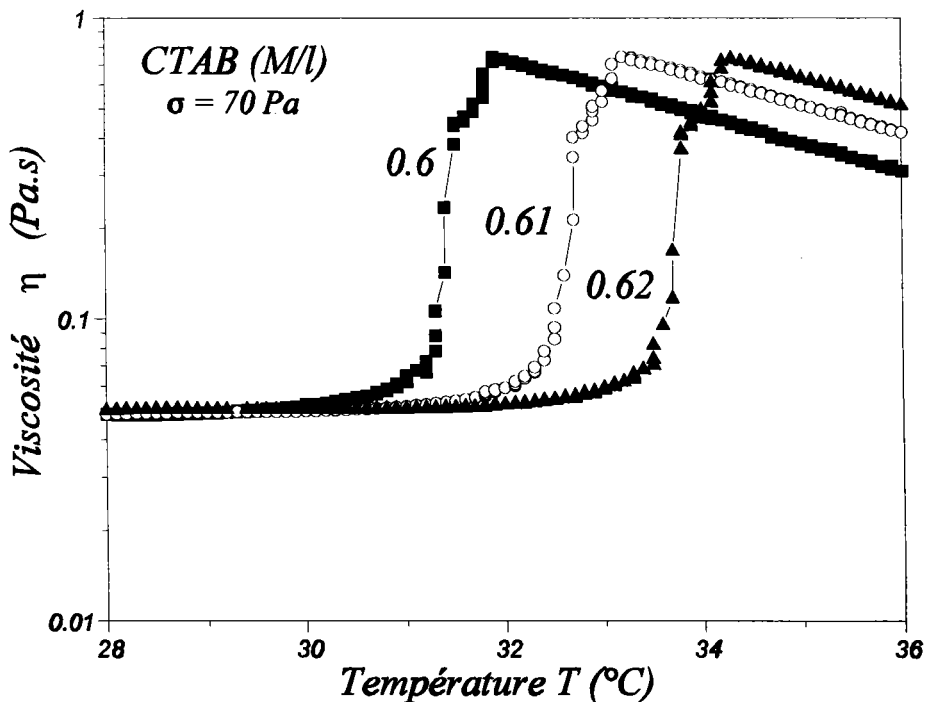


Figure IV.15 : Evolution de la viscosité apparente en fonction de la température pour différentes concentrations en CTAB à $\sigma = 70$ Pa.

II.2.4 Diagrammes de phase dynamiques

Nous avons tracé (fig.IV.16) un diagramme de phase dynamique à partir des données de la figure IV.12. En représentation $\ln(\sigma_c) = f(T)$, on obtient une évolution linéaire croissante. Cette droite sépare l'espace en deux domaines : l'un du type isotrope (pour des contraintes $\sigma < \sigma_c$) et l'autre du type nématique (pour des contraintes $\sigma > \sigma_c$).

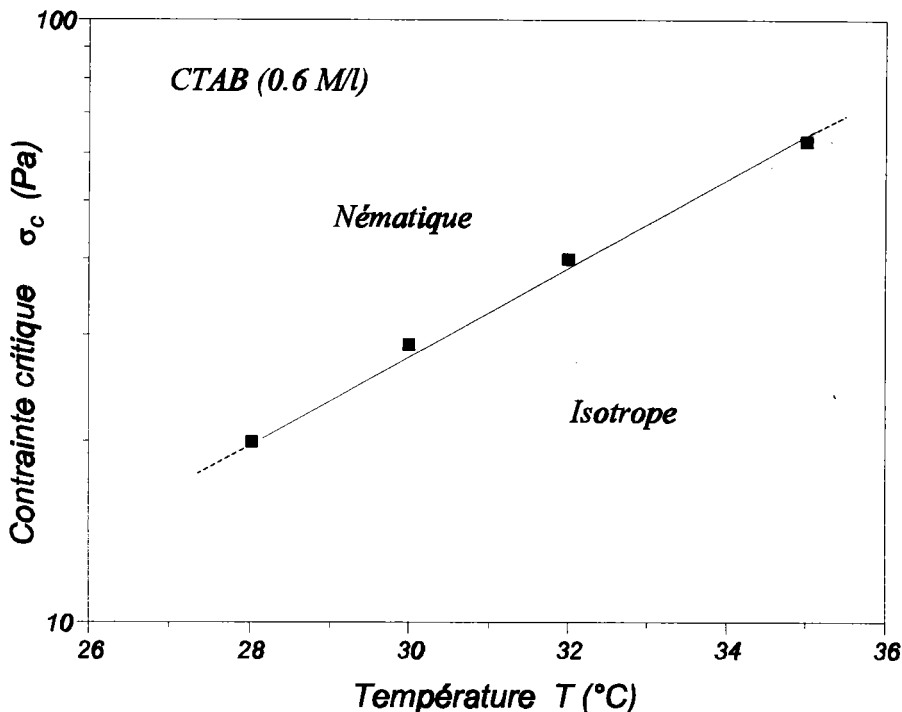


Figure IV.16 : Diagramme de phase dynamique du CTAB à 0.6 M/l : contrainte critique / température.

La région (II) des courbes d'écoulement de la figure IV.12 étant limitée par les gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$, on construit un second diagramme de phase dynamique où on voit apparaître un domaine biphasique (fig.IV.17): pour des gradients supérieurs à $\dot{\gamma}_{1c}$, on commence à induire une phase nématique, et pour des gradients supérieurs à $\dot{\gamma}_{2c}$, tout ce qui pouvait être induit, l'a été. Ces expériences de rhéologie montrent l'existence d'un domaine biphasique dans l'écoulement. Grâce au réseau de courbes de la figure IV.13, on peut en tirer les valeurs de σ_c , $\dot{\gamma}_{1c}$, $\dot{\gamma}_{2c}$ pour chaque concentration. Les résultats sont rassemblés sur les figures IV.18 et IV.19 sur lesquelles on peut constater que la contrainte critique σ_c et les gradients de vitesse critiques

diminuent lorsque la concentration en surfactant augmente; cette évolution semble logique car on se rapproche de la phase nématique au repos.

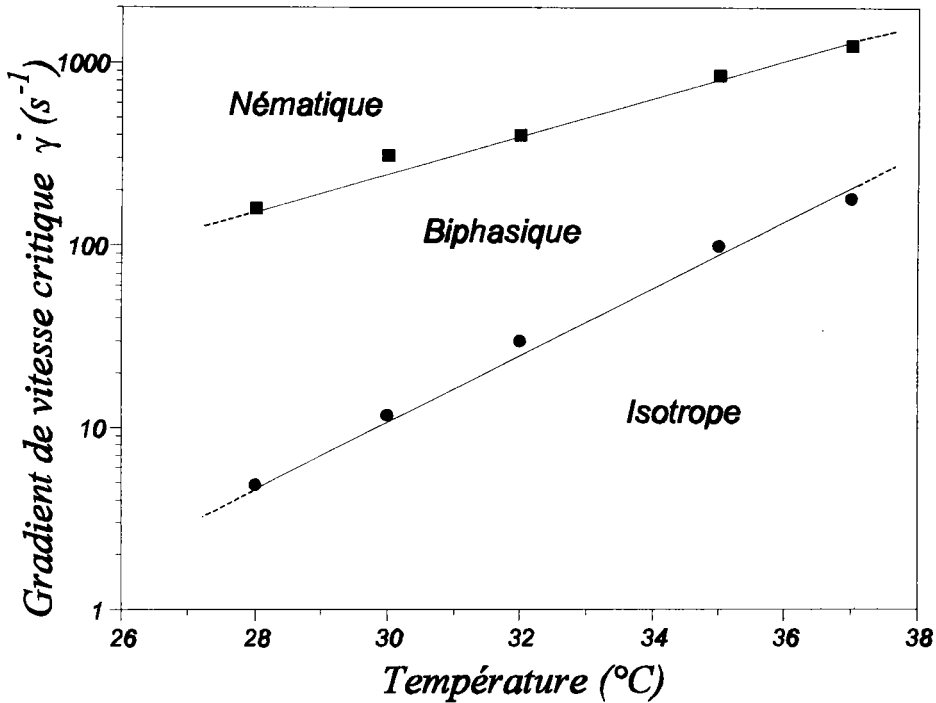


Figure IV.17: Diagramme de phase dynamique du CTAB 0.6 M/l gradients de vitesse critiques / température.

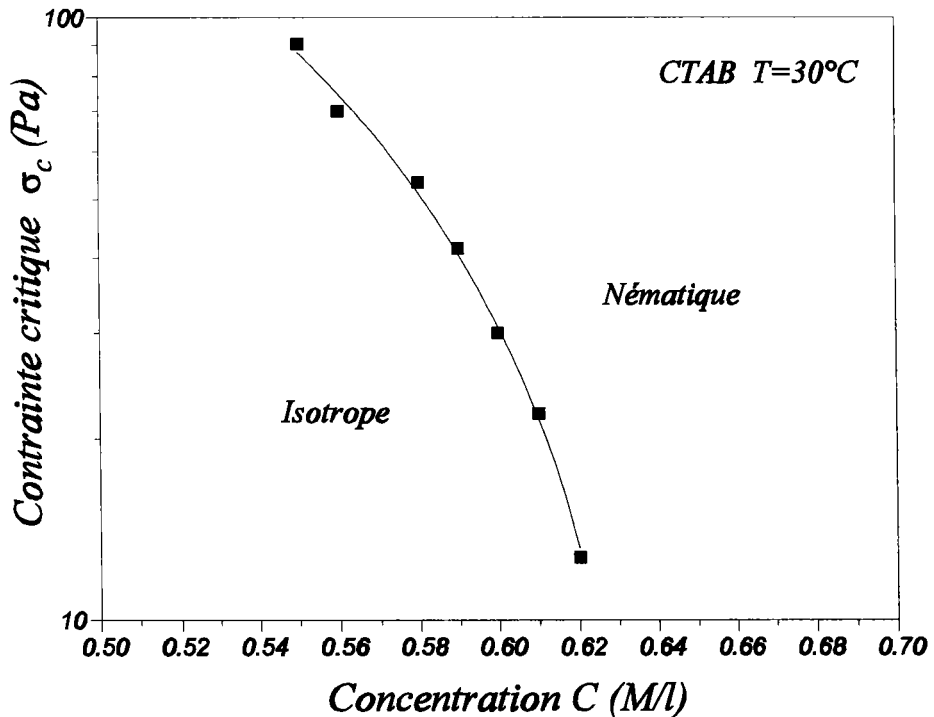


Figure IV.18 : Diagramme de phase dynamique contrainte critique/concentration en CTAB à T=30°C.

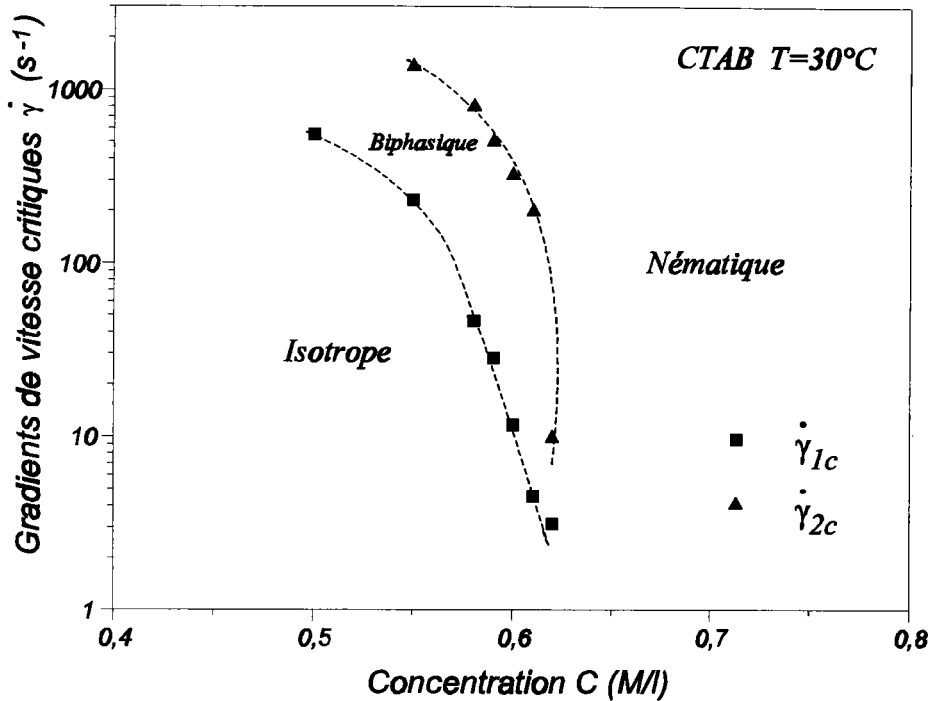


Figure IV.19 : Diagramme de phase dynamique: gradients de vitesse critiques/ concentration en CTAB à $T=30^{\circ}C$

II.2.5 Comparaison entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$

On a représenté sur les figures IV.20.a-b les variations des viscosités $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta^*(\omega)$ à $T=30^{\circ}C$ pour deux concentrations en CTAB : 0,6 M/l, 0,62 M/l.

Les déviations des courbes de viscosités en régime dynamique et permanent (fig IV.20.a-b) sont très nettes. L'écart augmente lorsque la concentration en CTAB croît de 0,6 à 0,62 M/l. Le changement de comportement (newtonien \rightarrow non-newtonien) a lieu à $\dot{\gamma}_{1c} \approx \omega_c$ pour les solutions 0,6 M/l et 0,62 M/l. Pour des valeurs supérieures, les deux courbes s'écartent l'une de l'autre. Cette comparaison de comportement de la viscosité (effectuée par Cox et Merz [12] sur des solutions de polymères classiques), nous permet de voir que pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$, la structure du milieu en écoulement est ici profondément modifiée (la règle de Cox et Merz ne s'applique plus).

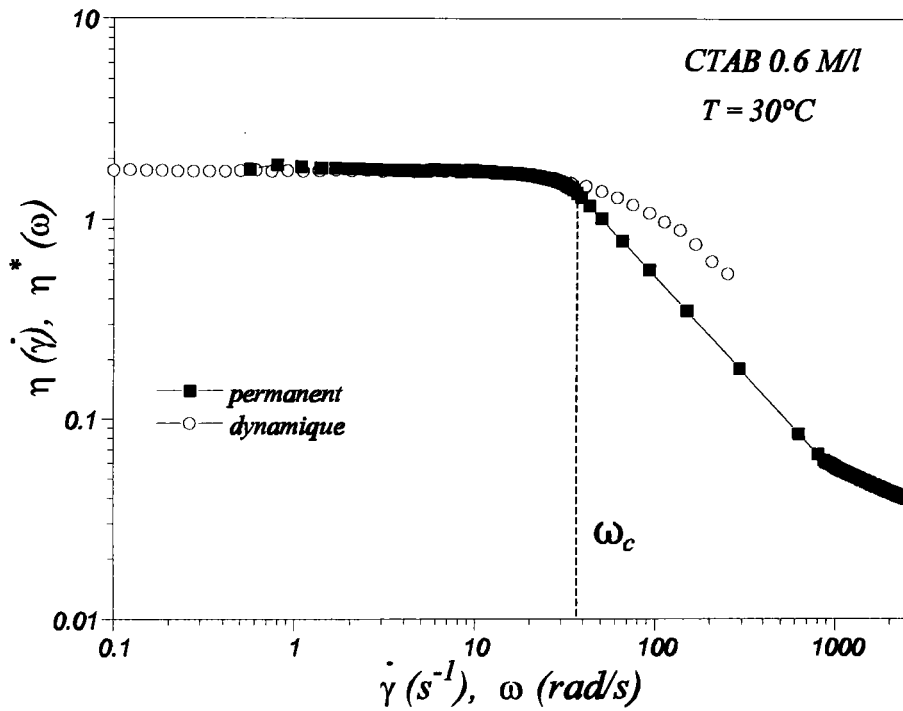


Figure IV.20.a

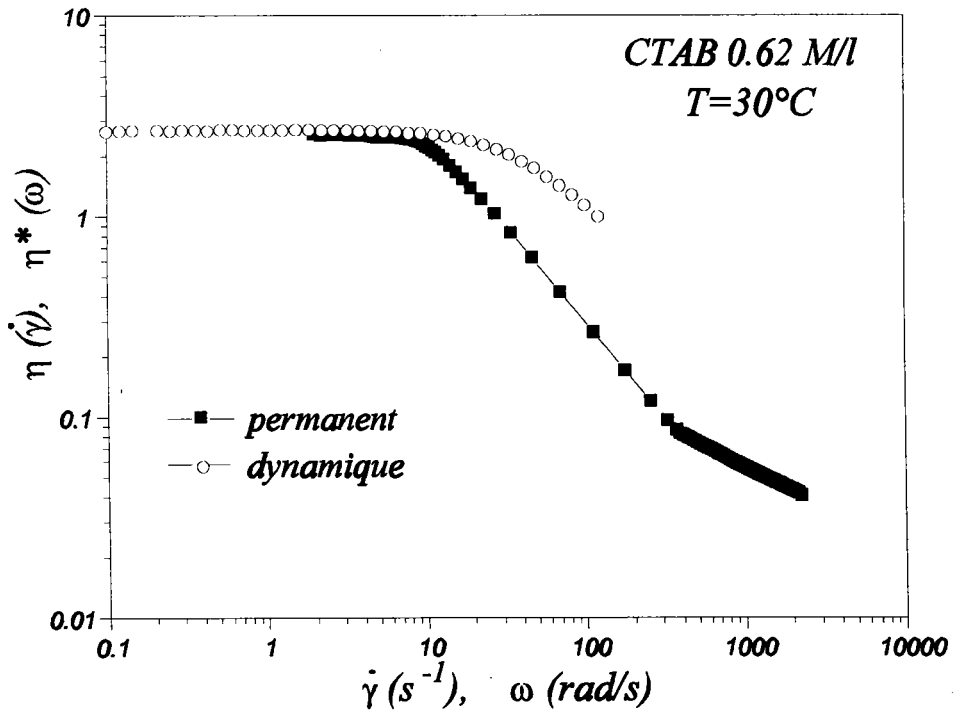


Figure IV.20.b

Figures IV.20.a-b : Comparaison entre les viscosités dynamiques en ω et de cisaillement en $\dot{\gamma}$ (mesures hors équilibre) pour différentes concentrations en CTAB à T=30°C.

II.2.3.6 Conclusions sur les propriétés rhéologiques non linéaires des solutions de CTAB sans sel

Les résultats présentés sont conformes à l'obtention d'une phase nématique induite par le cisaillement. On a montré en particulier :

- la diminution du module élastique G' au voisinage de la transition I/N.
- une cassure très marquée dans les courbes de viscosité à $\dot{\gamma}_{1c}$ suivi d'un comportement en loi de puissance du type $\eta = K\dot{\gamma}^n$ avec $n = -1$ (existence d'un vrai plateau de contrainte pour $\sigma = \sigma_c$ la contrainte correspondante).
- la décroissance des valeurs du gradient critique $\dot{\gamma}_{1c}$ avec l'augmentation de la concentration en surfactant (et la diminution de la température).
- la diminution de la contrainte plateau σ_c pour des concentrations se rapprochant de la transition I/N statique.
- les faibles valeurs de la viscosité après transition, (≈ 0.05 Pa.s) compatible avec une phase nématique.
- variation rapide du gradient de vitesse au voisinage de σ_c

II.3 Mesures de biréfringence d'écoulement (BE)

L'étude de la biréfringence d'écoulement a été réalisée ici au laboratoire en collaboration avec Mr J.P. Decruppe.

II.3.1 Observation globale du champ

II.3.1.1 Influence du gradient de vitesse

Les résultats qualitatifs de nos observations sont présentés sur des photos montrant l'entrefer de la cellule de Couette éclairé en lumière blanche, entre polariseurs croisés, avec des solutions de CTAB sans sel. Nous avons soumis une solution de CTAB (0.6 M/l) à différents gradients de vitesse. La photo 21-a correspond au gradient le plus faible et égal à 8 s^{-1} . La partie

noire centrale, qui correspond à une des branches de la croix d'isocline, est le lieu des points où un des axes du milieu anisotrope est parallèle (ou perpendiculaire) à la direction de polarisation de l'onde lumineuse incidente. On considère le gradient de vitesse comme pratiquement constant dans tout l'entrefer si celui-ci est très étroit. Quand on augmente le gradient de vitesse [13], on peut voir distinctement (photos 21 a-e) deux zones concentriques du liquide présentant des propriétés d'anisotropie très différentes. Une des zones est vraiment brillante, l'autre étant plus sombre. L'apparition de ces deux bandes a lieu lorsque le gradient de vitesse devient supérieur à un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ que nous essaierons par la suite de déterminer quantitativement. (L'apparition des phénomènes ressemble assez à ce qui se passe pour les systèmes avec du sel du chapitre précédent).

Dans ces conditions, on obtient une structure biphasique en écoulement : la bande brillante correspond à une phase fortement orientée de type nématique (N) selon toute vraisemblance et la bande plus sombre, à une "phase isotrope" (I). L'expression "phase isotrope" est utilisé ici (comme dans le chapitre III) par opposition à celle de la "phase cristal liquide" (du type nématique). Cette phase isotrope est néanmoins biréfringente comme le montrent les mesures quantitatives effectuées par la suite. L'augmentation de la largeur de la bande brillante est représentée sur la figure IV.22. On a constaté expérimentalement que la bande brillante semblait pouvoir envahir tout le champ de l'entrefer au fur et à mesure que l'on augmentait le gradient de vitesse. Ceci constitue une différence importante avec le système CTAB/KBr étudié dans le chapitre III (pour lequel semblait exister une saturation de la largeur de la bande nématique).

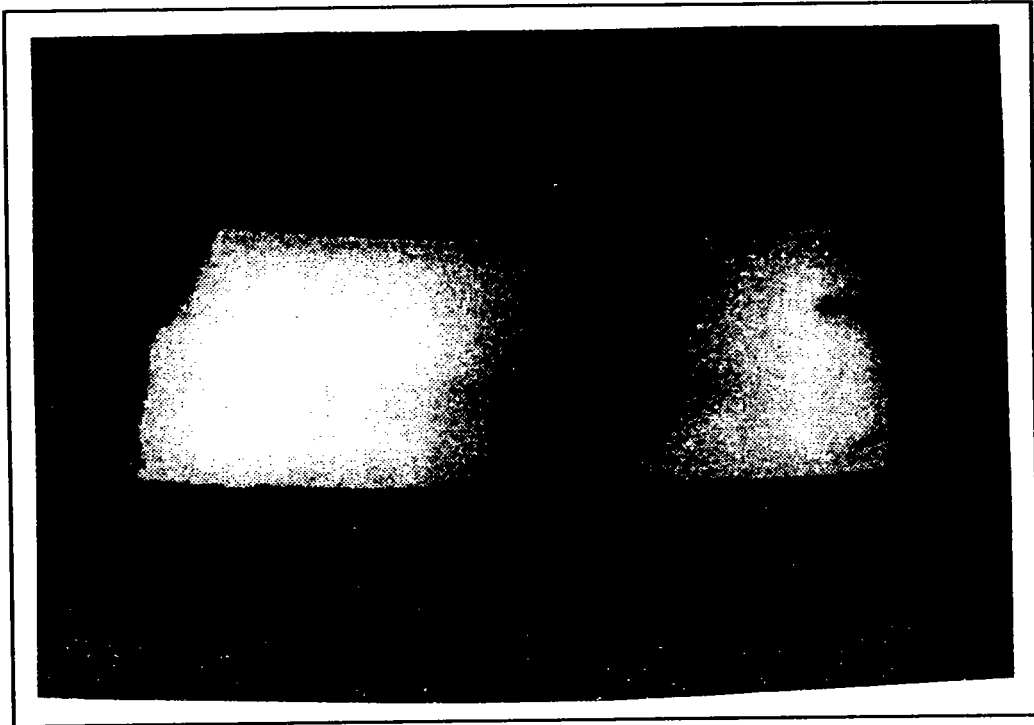


Photo IV.21.a : Photographie de l'entrefer de la cellule de Couette durant le cisaillement du CTAB (0.6 M/l) à $\dot{\gamma} \approx 8 \text{ s}^{-1}$.

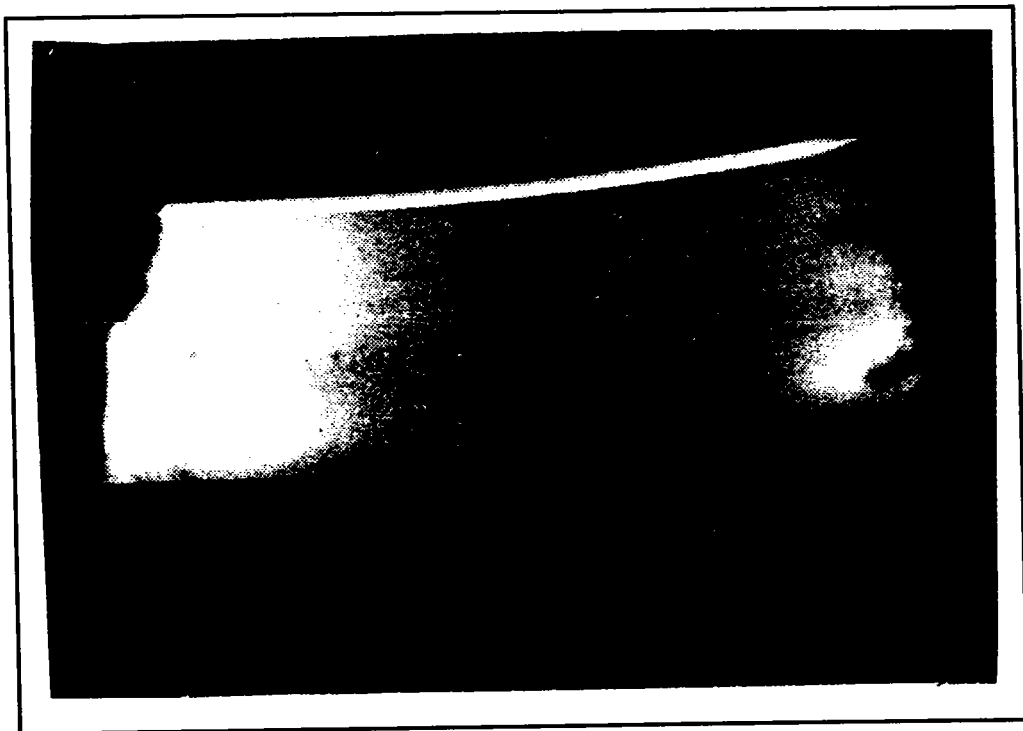


Photo IV.21.b: $\dot{\gamma} = 16 \text{ s}^{-1}$

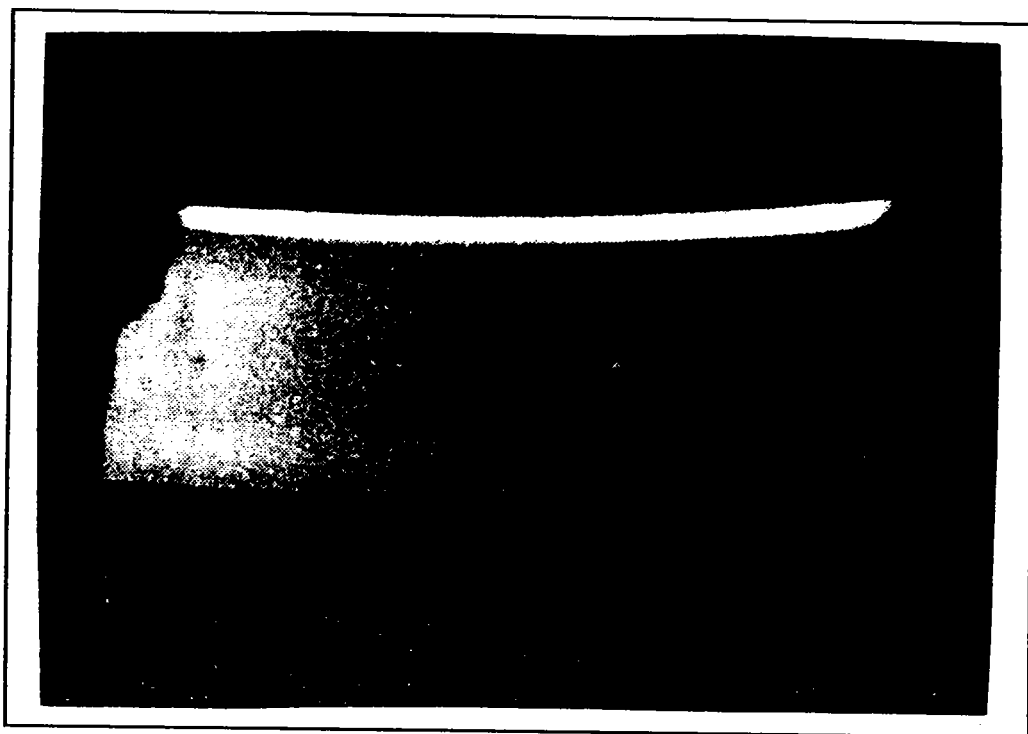


Photo IV.21.c : $\dot{\gamma} \sim 30 \text{ s}^{-1}$

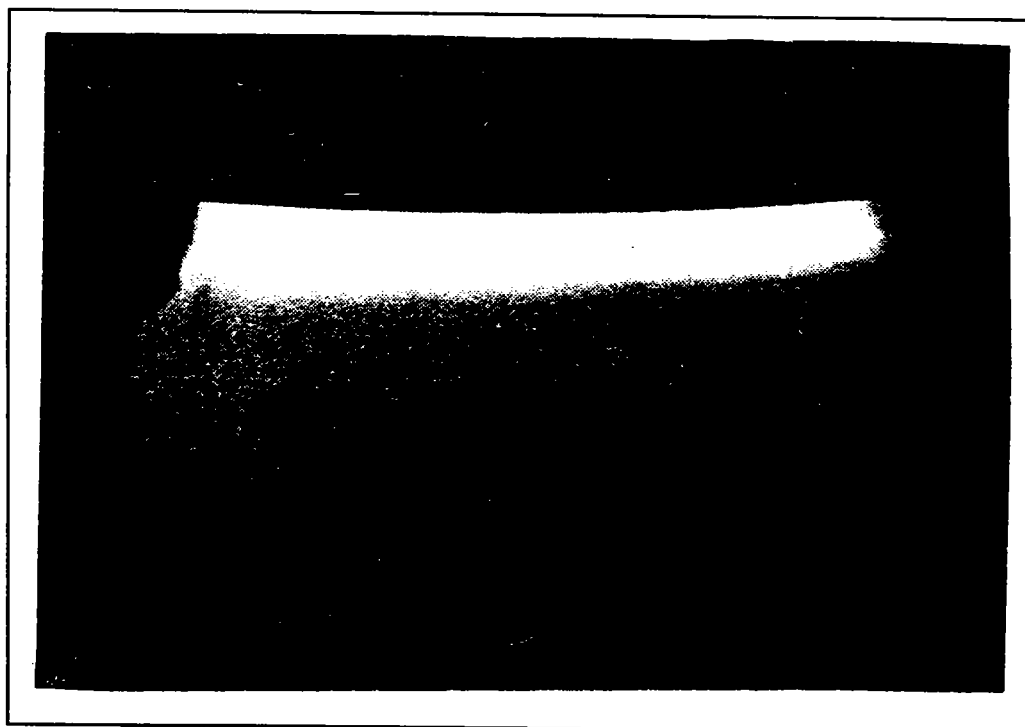


Photo IV.21.d : $\dot{\gamma} \sim 38 \text{ s}^{-1}$

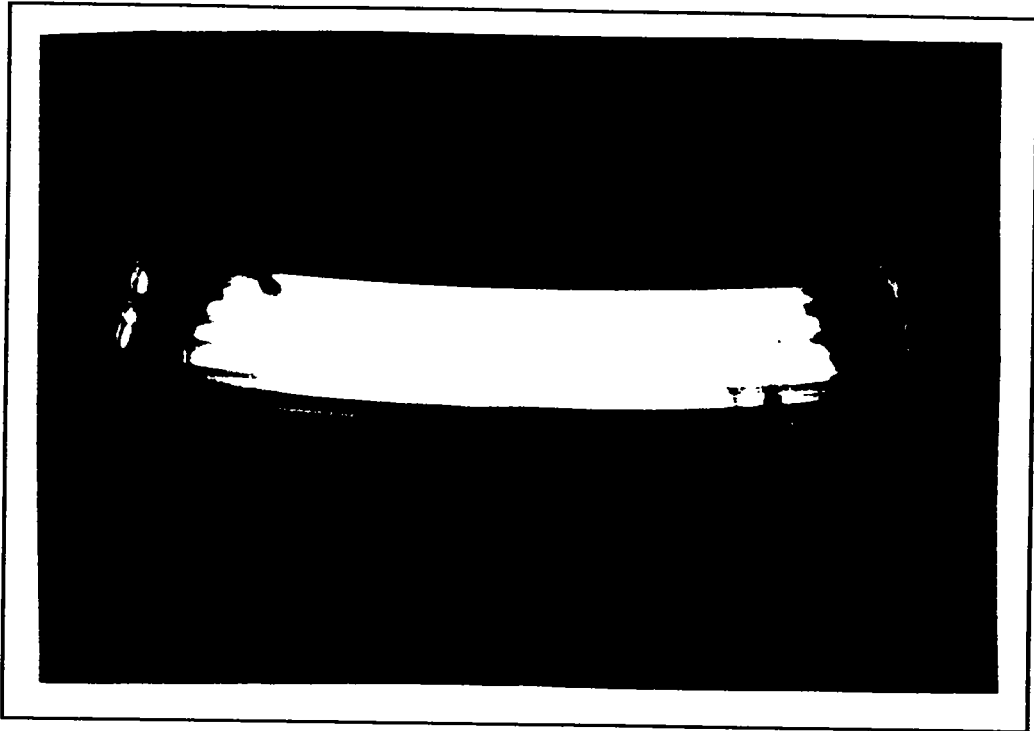


Photo IV.21.e : $\dot{\gamma} \sim 50 \text{ s}^{-1}$

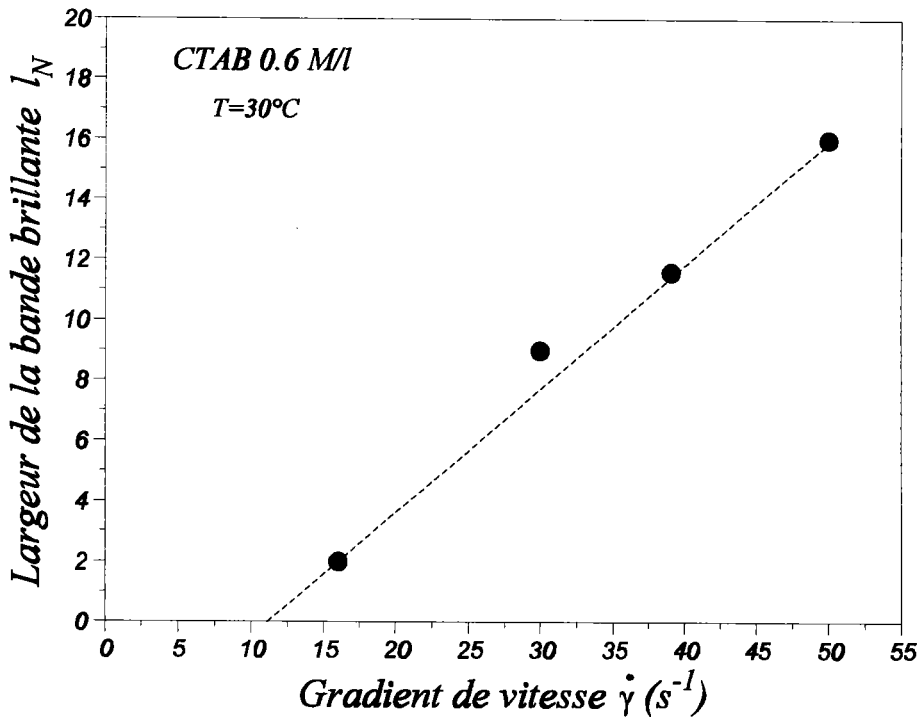


Figure IV.22 : Variation de la largeur de la bande brillante l_N en fonction du gradient de vitesse.

La variation de la largeur de la bande brillante en fonction du gradient de vitesse après $\dot{\gamma}_{1c}$ est pratiquement linéaire. La valeur extrapolée à $I_N = 0$ correspond bien au gradient critique $\dot{\gamma}_{1c}$

II.3.1.2 Influence de la concentration

D'après les diagrammes de phase dynamiques (fig.IV.18, IV.19), la transition de phase I/N apparaît à des contraintes critiques σ_c de plus en plus petites lorsque la concentration en CTAB augmente. Si une augmentation du gradient de vitesse a pour effet d'élargir les bandes (c'est-à-dire la proportion de la phase nématique), on peut regarder l'influence de la concentration en CTAB sur la largeur des bandes pour un même gradient de vitesse.

On constate que (photos IV.23.a-b), pour deux concentrations différentes telles que 0.6 M/l et 0.61 M/l, il apparaît une bande brillante plus large pour la concentration la plus grande. La largeur de la bande brillante est donc dépendante de la concentration. Cela peut s'expliquer par un accroissement des corrélations entre micelles quand la concentration augmente ce qui favorisent l'orientation des micelles lorsqu'un cisaillement est appliqué.

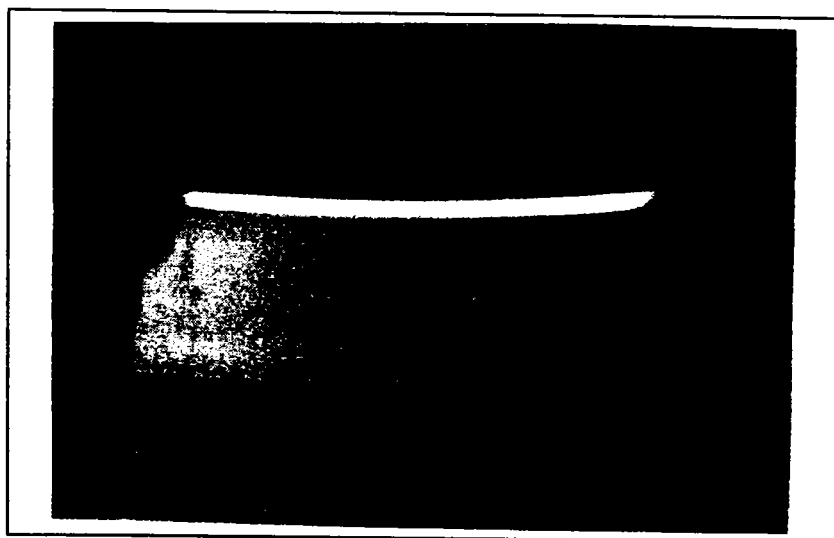


Photo IV.23-a: 0.6 M/l

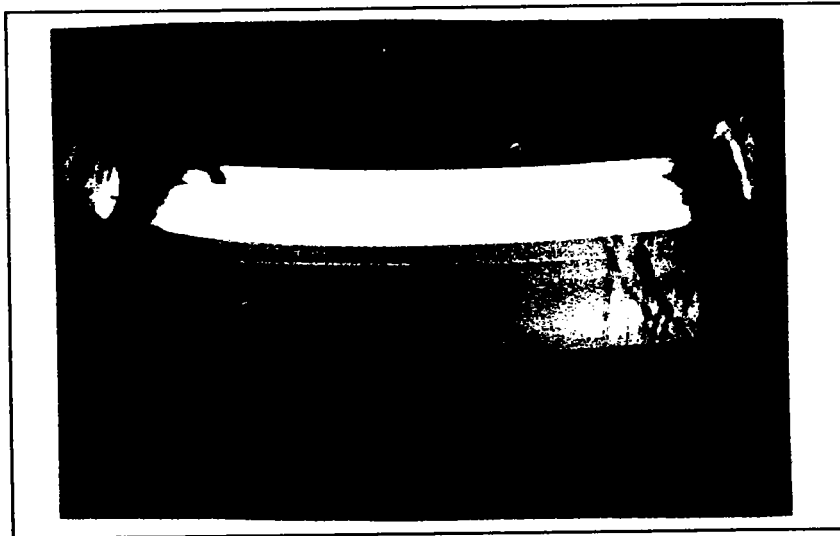


Photo IV.23-b: 0.61M/l

Photos IV.23.a-b : Influence de la concentration en surfactant sur la largeur de la bande brillante pour $\dot{\gamma} = 12 \text{ s}^{-1}$.

II.3.2 Mesures quantitatives de biréfringence d'écoulement

La biréfringence de ces solutions sous écoulement est tellement forte que l'on peut effectuer des mesures de l'angle d'extinction (définissant l'orientation du milieu) et du déphasage (donc de la biréfringence) introduits par l'écoulement avec une bonne précision.

On peut mesurer l'évolution de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse dans le domaine (I), celui-ci étant également anisotrope. Les mesures de la biréfringence sont pratiquement impossibles dans la zone brillante N.

On a représenté sur les figures IV.24 et IV.25 les résultats des mesures de biréfringence en fonction du gradient de vitesse dans le domaine (I). χ , comme le prévoit la théorie [14], tend vers 45° quand $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Aux grands gradients de vitesse, χ devrait approcher 0: le système serait dynamiquement aligné dans la direction de l'écoulement. On ne peut pas obtenir cette évolution dans nos expériences car à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$, se produit une cassure dans la courbe $\chi=f(\dot{\gamma})$ conduisant à une valeur "plateau" de l'angle d'extinction.

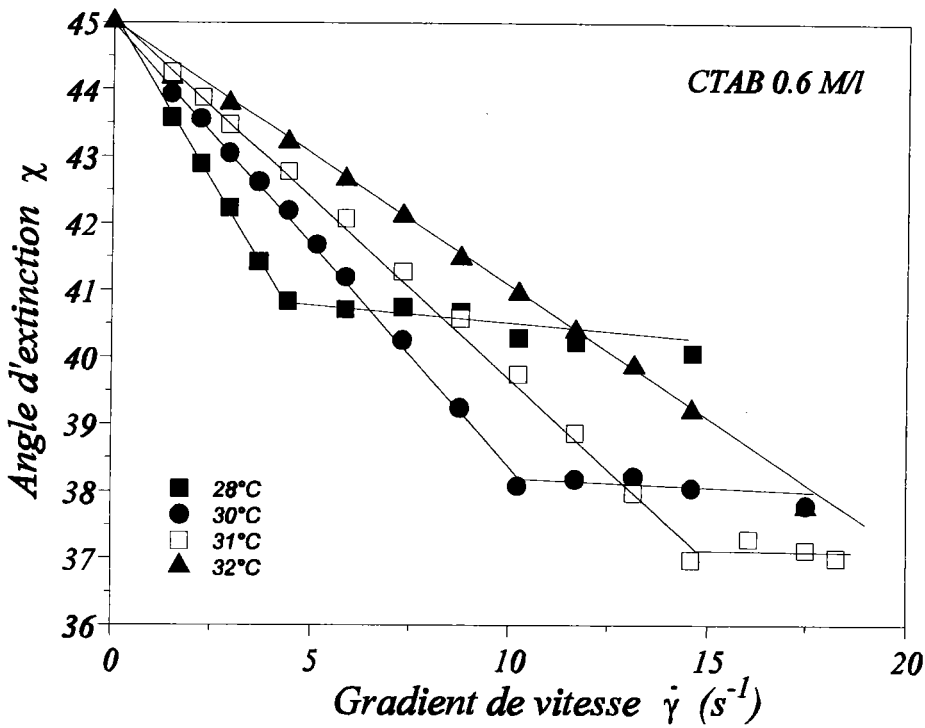


Figure IV.24: Variation de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

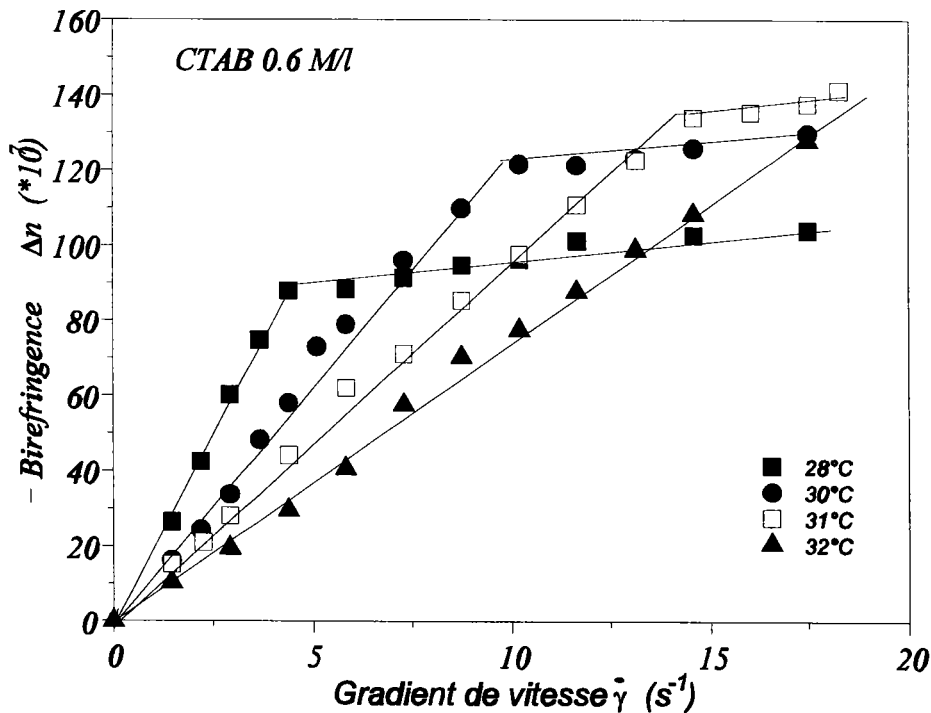


Figure IV.25: Variation de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

Comme on le constate sur la figure IV.24, toutes les courbes $\chi(\dot{\gamma})$ aux différentes températures présentent une décroissance linéaire aux gradients de vitesse inférieurs à $\dot{\gamma}_{1c}$. Les courbes de biréfringence (fig.IV.25) présentent jusqu'à $\dot{\gamma}_{1c}$ une croissance linéaire.

Au delà de $\dot{\gamma}_{1c}$, une cassure apparaît de manière identique à celle observée sur la figure IV.24 pour $\chi(\dot{\gamma})$. Les gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ sont pratiquement les mêmes pour $\Delta n(\dot{\gamma})$ et $\chi(\dot{\gamma})$. On remarque que le changement brusque de comportement de l'angle d'extinction et de la biréfringence correspond précisément à l'émergence de la bande brillante.

Les figures IV.26 et IV.27 montrent l'évolution des paramètres χ et Δn en fonction du gradient de vitesse pour trois concentrations en CTAB. Une différence fondamentale entre un régime semi-dilué et un régime concentré est l'évolution de la contrainte critique σ_c en fonction de la concentration en surfactant. Dans le régime concentré σ_c diminue quand la concentration augmente (fig.IV.18) (alors que σ_c augmente dans le régime semi-dilué (voir tableau III.2)). Les résultats de biréfringence d'écoulement indiquent que l'intensité de la biréfringence augmente lorsque la concentration augmente. La cassure des courbes $\chi(\dot{\gamma})$ et $\Delta n(\dot{\gamma})$ caractérisant l'apparition d'un système biphasique apparaît à des gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{1c}$ de plus en plus petits lorsque la concentration en CTAB croît.

La décroissance de la biréfringence dans la bande lumineuse, après arrêt de la rotation du rotor de la cellule de Couette, a lieu avec des temps différents, suivant la température et la concentration. De 28°C à 30°C, la biréfringence de la bande brillante dans la solution de CTAB (0.6 M/l) disparaît seulement après quelques secondes. Si on rétablit à nouveau le cisaillement, les bandes apparaissent plus vite qu'avec une solution fraîche (c'est-à-dire une solution non cisailée au préalable). Tout se passe comme s'il existait une sorte de mémoire de l'état de cisaillement (étude qui fera l'objet du chapitre V).

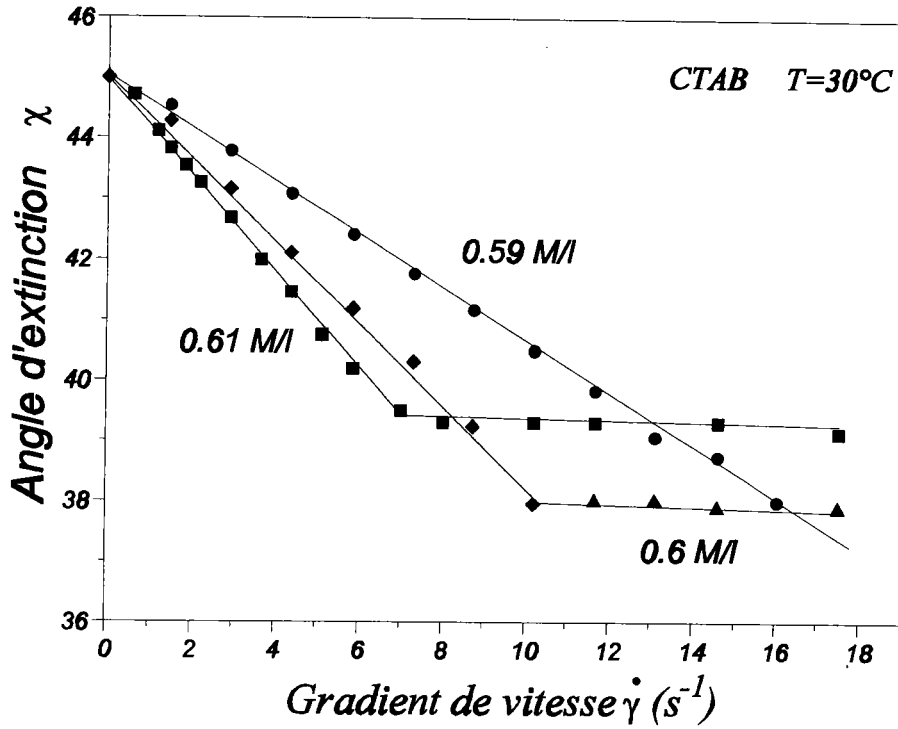


Figure IV.26 : Variation de l'angle d'extinction χ en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations.

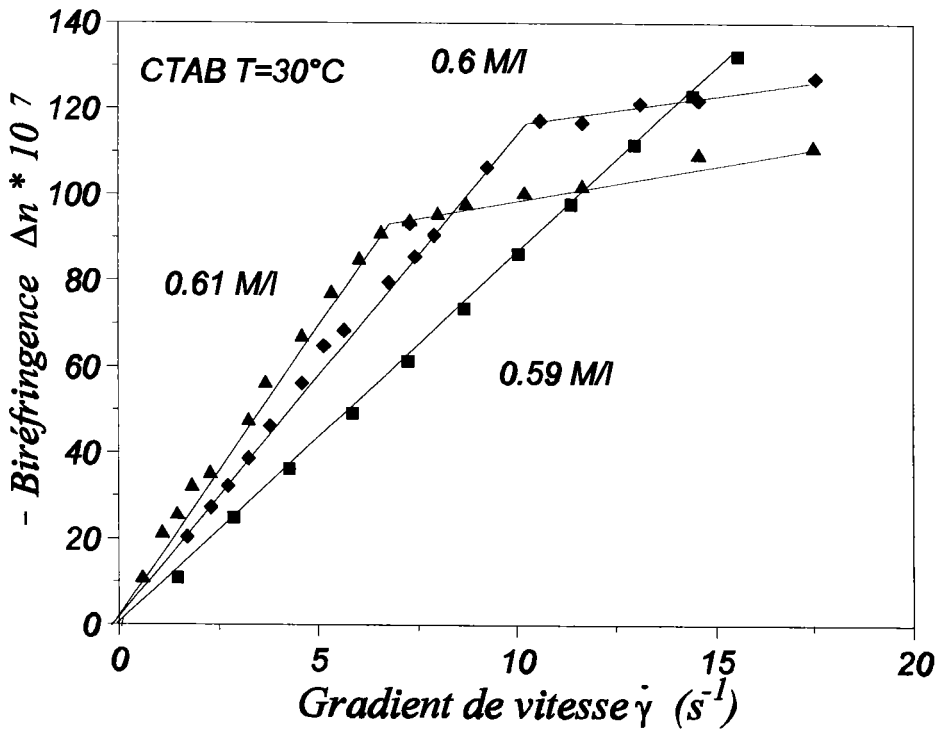


Figure IV.27 : Evolution de la biréfringence d'écoulement en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations

II.3.3 Détermination du coefficient photoélastique C

Le coefficient photoélastique C (facteur de proportionnalité entre le tenseur des contraintes et celui des indices) décrit l'anisotropie optique du système enchevêtré. Les résultats de biréfringence donnés précédemment nous permettent de déterminer la valeur de C en utilisant la relation (II.3 chapitre II). Nous avons déterminé d'une part la valeur de C pour une solution de CTAB 0.6 M/l pour différentes températures puis, d'autre part, sa valeur pour différentes concentrations à $T=30^{\circ}\text{C}$. C reste presque constant pour les deux températures étudiées

$C \approx -2.4 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ (fig.IV 28). Dans le domaine de concentration en surfactant exploré (fig.IV.29) C reste également pratiquement constant. Les valeurs typiques de C rencontrées le plus souvent dans la littérature sont de l'ordre de $-2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ [15] pour le tétradecylpyridinium salicylate, de $-2.5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ pour le tétradecyltriméthylammonium salicylate, le signe - étant dû au fait que les molécules de surfactant sont orientées perpendiculairement à l'axe de la micelle de type cylindrique. C'est aussi le cas pour les micelles de CTAB dans l'eau. La valeur $(\alpha_1 - \alpha_2)$ est donc négative ce qui veut dire que la polarisabilité est plus grande suivant une direction transverse que suivant l'axe de la micelle. Cela justifie le signe négatif de la biréfringence.

La valeur de C obtenue ici est de l'ordre de celle obtenue avec des solutions de macromolécules enchevêtrées dans les solutions de polymères [16,17].

La relation (II.4) du chapitre II nous permet, une fois connue la valeur de C, de calculer les valeurs de $\sigma_{11} - \sigma_{22} = N_1$ (appelée première différence de contraintes normales) en fonction du gradient de vitesse. Le gradient de vitesse mesuré ici correspond au gradient de vitesse macroscopique correspondant à la rotation du cylindre. Or dans le plateau, nous verrons que celui-ci peut être décomposé en deux gradients, l'un existant dans la phase isotrope et l'autre dans la phase nématique. C'est pourquoi nous ne pouvons pas obtenir les valeurs de N_1 au delà de $\dot{\gamma}_{1c}$. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$ la phase induite n'est plus du même type que dans le domaine linéaire : il n'y a plus proportionnalité entre les tenseurs des contraintes et des indices.

On constate néanmoins la croissance de la première différence de contraintes normales N_1 lorsque $\dot{\gamma}$ augmente (fig.IV30-a et b). Elle est plus élevée pour les concentrations les plus fortes en CTAB.

Ce dernier paragraphe est juste destiné à montrer qu'on peut ainsi accéder à la première

différence de contraintes normales à l'aide de mesures de biréfringence d'écoulement.

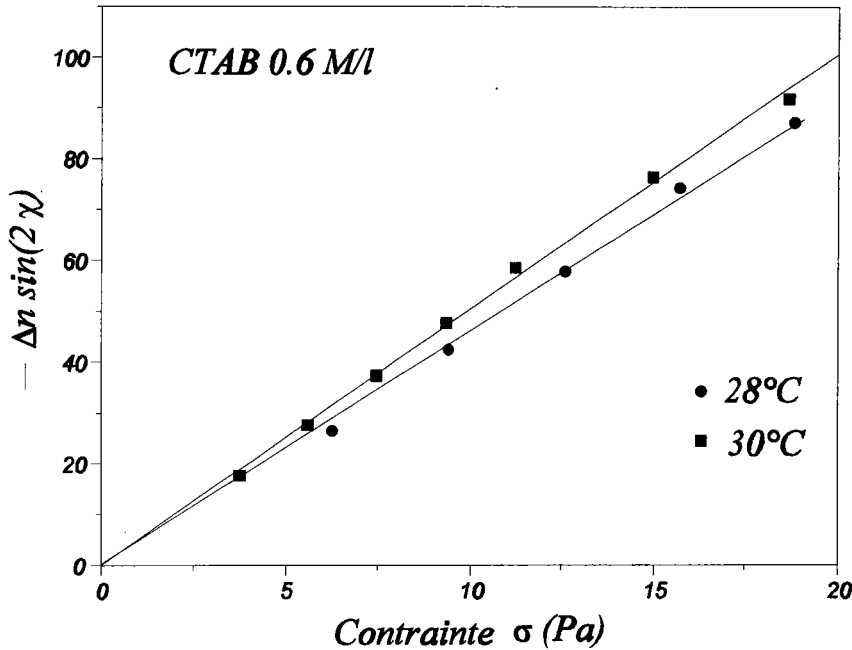


Figure IV.28 : Evolution de $\Delta n \sin(2\chi)$ avec la contrainte pour une solution de CTAB 0.6 M/l à deux températures. La pente des droites nous fournit la valeur de $C \approx -2.4 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$.

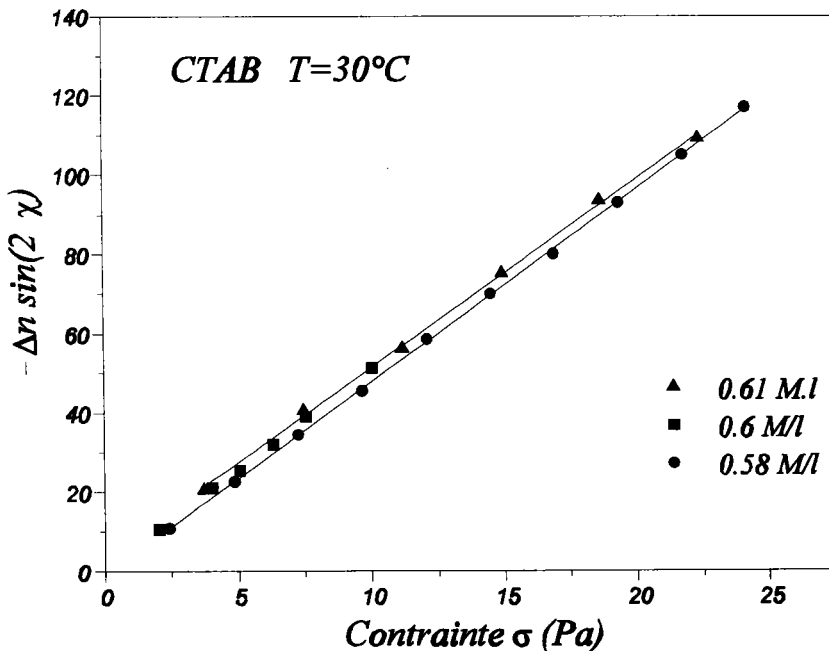


Figure IV.29 : Variation de $\Delta n \sin(2\chi)$ en fonction de la contrainte de cisaillement pour différentes concentrations en CTAB permettant de déterminer la constante C, d'où $C \approx -2.4 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$.

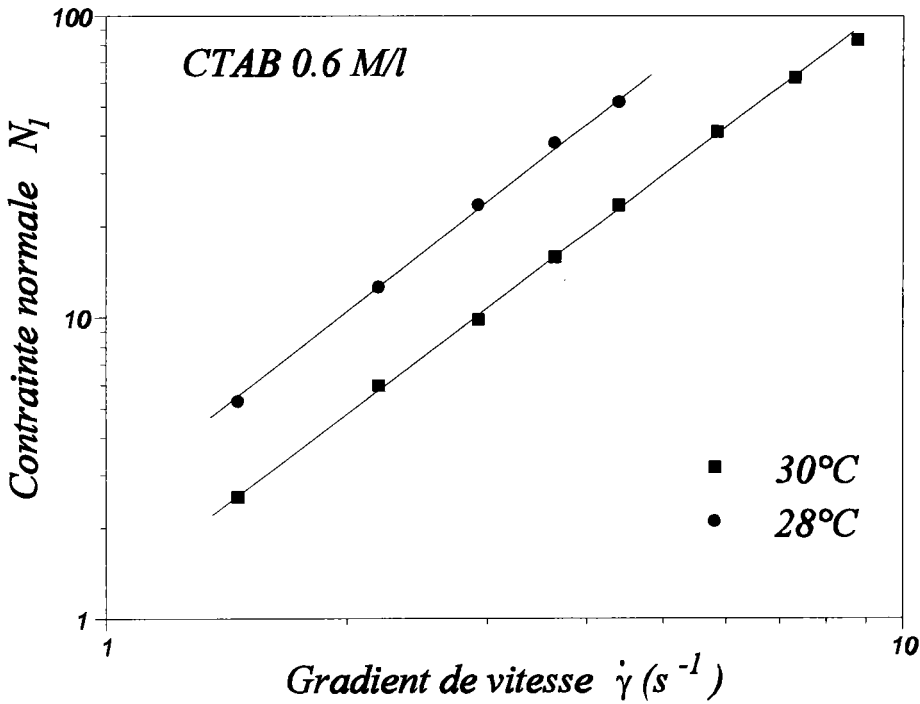


Figure IV.30-a

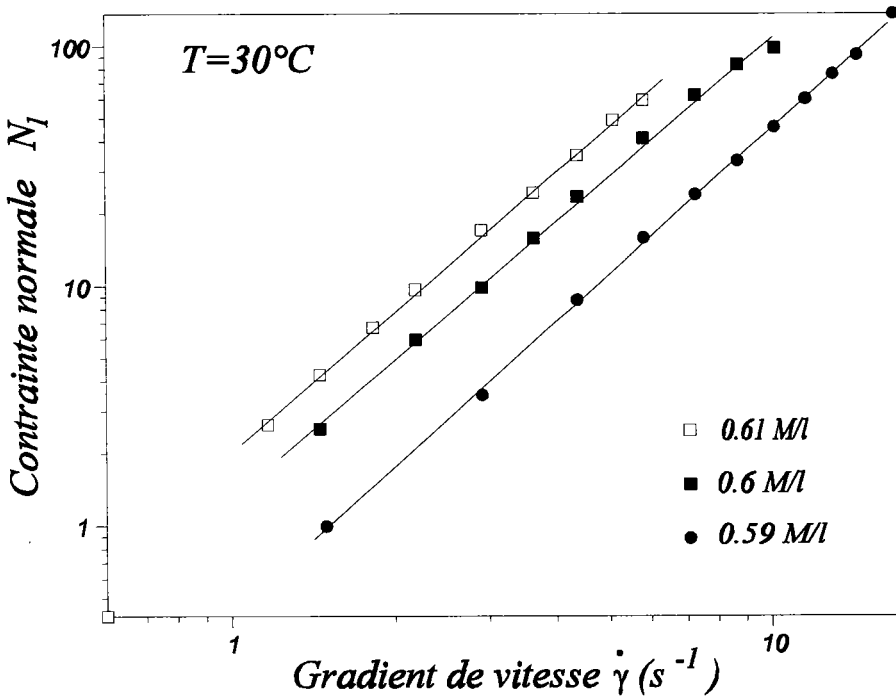


Figure IV.30-b

Figures IV.30.a-b: Evolution de la première différence de contrainte normale N_1 pour des solutions de CTAB, à différentes températures (a) et concentrations (b).

II.3.4 Conclusion

Les résultats de B.E sont en accord avec ceux obtenus en rhéologie. Les gradients critiques caractérisant la transition "domaine linéaire" et "non linéaire" en rhéologie sont quasiment les mêmes aux incertitudes de mesure près que ceux définissant l'apparition du plateau en biréfringence (tableau IV.1).

CTAB T=30°C	Rhéologie	BE
0.59 M/l	18 s ⁻¹	---
0.6 M/l	11 s ⁻¹	10 s ⁻¹
0.61 M/l	6.5 s ⁻¹	5.5 s ⁻¹

Tableau IV.1

III DISCUSSION

III.1 Mise en évidence des corrélations de nature électrostatique dans les solutions de CTAB sans sel

Des expériences de diffusion de neutrons sous écoulement, réalisées sur des solutions micellaires sans sel [18], ont pu mettre en évidence la disparition du pic de corrélation par addition de sel dans ces dernières. Ces résultats révélèrent l'existence de corrélations électrostatiques entre les micelles dans des systèmes sans sel.

Il est souvent admis que suivant la concentration, la plage d'interactions κ^{-1} dans le cas d'une solution sans sel, est du même ordre de grandeur que la distance entre les chaînes de sorte qu'une chaîne est constamment sous l'effet d'une forte interaction avec ses voisines. Barrat et al [19] ont supposé par ailleurs qu'en absence de sel, on pouvait voir apparaître une phase cristalline lorsqu'on travaille avec des solutions de concentration $\phi < \phi^*$ (concentration de recouvrement).

Les interactions électrostatiques dominantes dans nos solutions de CTAB pourraient alors favoriser l'apparition d'un ordre d'orientation au repos, celui-ci augmentant avec la concentration. Des expériences préliminaires de RX effectuées sur des solutions de CTAB sans sel à Montpellier avec J.F. Berret, ont mis en évidence l'existence d'un second pic de corrélation. Cet "épaulement" au deuxième ordre est compatible avec une forte orientation et devrait être relié à l'aspect orientationnel dû aux corrélations entre micelles dans les solutions de CTAB sans sel. Pour notre système, les courbes de viscosité nous permettent de tirer les mêmes conclusions. En effet, la figure IV.31 fait apparaître une modification profonde de l'allure de la viscosité entre une solution de CTAB (0.7 M/l) et une solution saline de CTAB/KBr (0.7 M/l) / (0.05 M/l) à 35°C. A cette température, le CTAB (0.7 M/l) sans sel est nématique. On constate que l'addition d'une petite quantité de sel suffit à détruire la structure cristalline et retrouver le comportement d'une solution viscoélastique semi-diluée isotrope avec un plateau η_0 bien défini et une évolution de la viscosité, au delà de $\dot{\gamma}_{1c}$, en loi de puissance du type $\eta = K\dot{\gamma}^n$ avec $n=-1$.

III.2 Comportement rhéologique et optique des solutions micellaires de CTAB sans sel

En étudiant le comportement rhéologique des solutions binaires de CTAB/eau à des concentrations proches de la phase nématique au repos, nous sommes confrontés à trois types d'interactions : de type hydrodynamique, électrostatique et stérique.

D'après la figure IV.4, la variation de la viscosité à gradient de vitesse nul η_0 en fonction de la concentration en CTAB met en évidence deux régimes de comportement: le premier correspond au régime où la viscosité varie peu avec la concentration (et est de l'ordre de la viscosité de l'eau). Le second, correspond à des concentrations supérieures, avant l'obtention de la phase nématique, pour lesquelles la viscosité η_0 varie considérablement. Kern et al [20] ont étudié la variation de la viscosité à gradient nul η_0 en fonction de la fraction volumique de bromure de dodecyldiméthylammonium sans sel. Ils ont observé une évolution de η_0 présentant un maximum suivi d'une décroissance lorsque la concentration en surfactant augmente ce qui laisse supposer que la longueur des micelles passe aussi par un maximum. Dans notre système, nous n'observons pas ce phénomène. En effet, quand la concentration augmente, on arrive directement dans une phase cristal liquide avec un arrangement des micelles cylindriques sous forme nématique [21]. La différence de comportement peut s'expliquer par un arrangement vraiment

différent des groupes chargés à l'interface entre l'eau et la partie hydrophobe pour les deux systèmes micellaires.

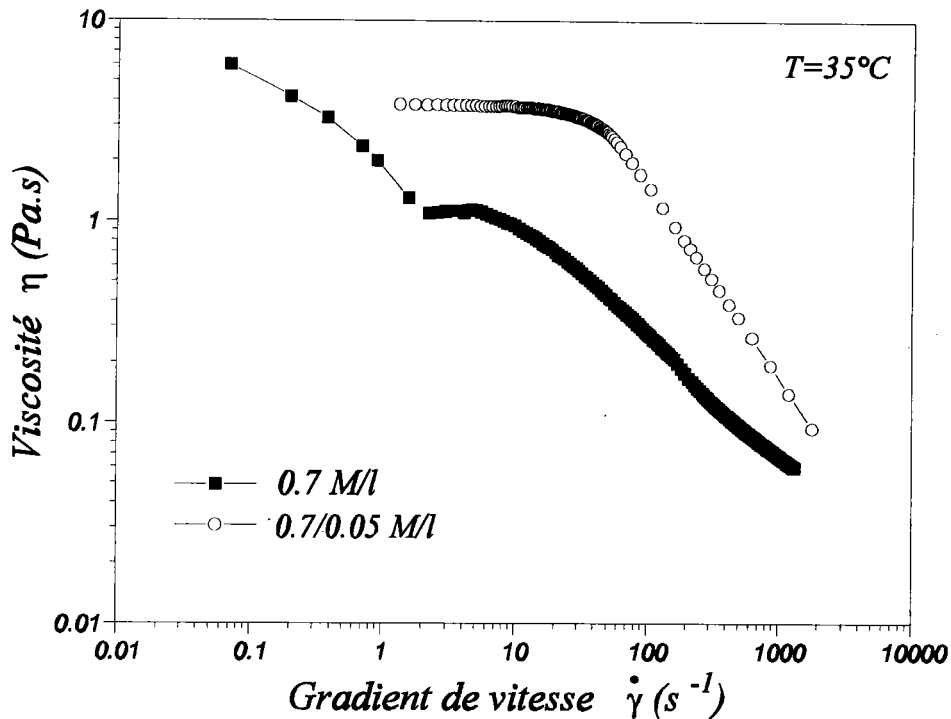


Figure IV.31 : Variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution nématique sans sel (0.7 M/l) et une solution isotrope faiblement "salée" (0.7/0.05 M/l). Mise en évidence des corrélations électrostatiques entre les micelles de CTAB en l'absence de sel.

L'étude de η_0 indique, que dans notre système, la longueur des micelles croît très vite sur un domaine de concentrations restreint avant d'aboutir à la mésophase nématique. Ce changement brusque est considérablement plus marqué que dans le cas des micelles neutres. En représentation ln-ln, la pente de la viscosité η_0 en fonction de la concentration dans ce domaine est de 12. Dans la littérature, on peut trouver des exposants plus grands que ceux prévus et observés habituellement. Des valeurs égales à 5 ou 8 ont été obtenues [22,23]. Hoffmann donne des valeurs comprises entre 1.3 et 8.5 pour différents systèmes. Il suggère que l'exposant ne semble pas varier continûment et possède des valeurs discrètes telles que 8.5 - 4.5 - 3.5 - 2.3 - 1.3, [24]. Un exposant élevé est le résultat d'une croissance rapide des micelles lorsque la concentration est supérieure à une concentration de recouvrement C^* . Il est connu qu'à faible

concentration en sel, les micelles sont plus rigides et plus petites, mais elles croissent plus vite que les micelles neutres (ou suffisamment écrantées). Mackintosh et al [2] ont montré que pour des systèmes sans sel, le changement abrupt de l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en surfactant est caractéristique des effets électrostatiques. Ils suggèrent que pour des systèmes sans sel, les interactions coulombiennes impliquent une contribution supplémentaire dans l'énergie de scission composée alors d'un terme appelé énergie de formation de bouts et d'un second terme appelé énergie électrostatique. Mackintosh et al obtiennent une évolution théorique de la longueur des micelles (qui conditionne celle de la viscosité) selon la concentration du type $C^{1/2(1+x)}$, où x est fonction de la charge coulombienne renormalisée. Safran et al [25] estiment que la prise en compte des effets électrostatiques entraîne une augmentation de l'ordre de 1, pour la valeur de l'exposant dans l'expression de la loi de puissance.

Les prédictions de la théorie de Cates [26] sont en bon accord avec les expériences menés sur le système CTAB/KBr lorsque la concentration en sel est suffisamment importante. La théorie prédit que la viscosité η_0 varie avec la concentration C selon la loi de puissance C^α avec $\alpha \sim 3.5$. Les résultats expérimentaux sont proches de cette prédiction à des teneurs en sel [KBr] suffisantes pour écranter les interactions électrostatiques. L'exposant augmente lorsqu'on diminue la concentration en sel pour aboutir à $\alpha \sim 5$ [22].

Ici, l'approche théorique de Mackintosh et al [2] n'est pas suffisante pour expliquer le comportement inhabituel des micelles de CTAB sans sel. La croissance micellaire rapide explique la forte variation de la viscosité, mais, jusqu'à maintenant, une interprétation quantitative de nos résultats est impossible étant donné qu'aucune théorie portant sur la croissance micellaire dans ce type de système, et prenant en compte la forme réelle des micelles et leurs interactions, n'existe. Dans notre système, les corrélations d'orientation sont à la fois de nature électrostatique et hydrodynamique. De plus, la théorie de la croissance des micelles dans des systèmes sans sel décrite par Mackintosh concerne des fractions volumiques $\phi \ll 1$. Dans notre étude expérimentale, ϕ est proche de celle conduisant à une phase cristalline au repos et donc les effets prétransitionnels ne peuvent plus être négligés. La figure IV.8 montre que le CTAB sans sel n'est pas un fluide maxwellien caractérisé par une fonction de relaxation de contrainte monoexponentielle. Le diagramme Cole-Cole indique que le système CTAB présente plutôt une distribution des temps de relaxation comme dans le cas des systèmes polymériques

polydisperses. De plus, la décroissance de G' avec la concentration C (fig.IV.7.b) traduit la présence d'effets prétransitionnels déjà décrits par Doi et Edwards pour des solutions de polymères cylindriques rigides [27]. Ces effets prétransitionnels révèlent alors la présence de corrélations d'orientation. Toutes ces considérations pourraient expliquer les exposants inhabituellement grands obtenus avec le système CTAB sans sel au cours de ce travail.

En ce qui concerne le comportement de $\eta(\dot{\gamma})$ ou de $\sigma(\dot{\gamma})$, il est possible avec ce système d'obtenir clairement les trois domaines I, II, III de l'évolution de la viscosité (ou de la contrainte de cisaillement) en fonction du gradient de vitesse. Il était souvent souligné dans la littérature que le troisième domaine après le plateau de contrainte (différent de η_{∞}) ne pouvait pas être obtenu pour des raisons purement techniques : le liquide était expulsé du système de mesure à gradient très élevé, des instabilités de surface entre la solution et l'air faisant mousser l'échantillon, rendant impossible les mesures aux forts gradients. Dans cette étude, après les mesures à gradients très élevés, nos échantillons avaient gardé la même apparence qu'au début de l'expérience (sans apparition de mousse ni éjection de la solution).

On pouvait penser au départ qu'à des gradients de vitesse élevés, la cassure nettement visible à $\dot{\gamma}_{1c}$ ou à $\dot{\gamma}_{2c}$ pouvait être la conséquence de l'apparition d'écoulement secondaire, comme les tourbillons de Taylor, pouvant apparaître lorsque le cylindre intérieur tourne. Avec des fluides complexes, par exemple des fluides viscoélastiques, il n'est pas possible de prédire théoriquement l'apparition de tels écoulements (qui peuvent avoir lieu à de faibles vitesses de rotation). La biréfringence d'écoulement est sensible à l'émergence de tels écoulements [28] et apparemment, les résultats obtenus dans ce travail ne sont pas la conséquence de ces écoulements secondaires. Il est bien connu que ceux-ci peuvent avoir lieu à des valeurs de gradients de vitesse différents, suivant le système de mesures utilisé. Pour exclure cette hypothèse, nous avons travaillé avec plusieurs types de cellules cône-plan d'angle différent (0.5°, 1°, 2°, 4°). Cela implique des vitesses de rotation différentes pour obtenir le même gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Les courbes d'écoulement obtenues sont les mêmes : en particulier, les gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$ sont pratiquement identiques. Nous avons pu ainsi exclure la possibilité que ce soient des écoulements secondaires qui soient la cause de l'apparition des changements de pente présentés par les courbes $\eta = f(\dot{\gamma})$ ou $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

Récemment, plusieurs résultats expérimentaux réalisés sur d'autres systèmes micellaires

contenant du sel, ont montré l'évolution de $\sigma(\dot{\gamma})$ dans le premier et deuxième domaine (I et II). Une saturation de la contrainte apparaît pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$, comme dans notre système. Cette transition sous cisaillement est différente d'une simple orientation de particules en écoulement que l'on rencontre souvent avec des systèmes de polymères classiques ou avec des systèmes micellaires dont la concentration est inférieure à une concentration critique C_c comme nous l'avons déjà vu sur les figures IV.9 et IV.10 ($C=0.5$ M/l). Dans les conditions expérimentales de notre étude, la transition du régime newtonien au régime non-newtonien est progressive pour des concentrations inférieures à 0.55 M/l. Pour des concentrations comprises entre 0.55 M/l et 0.63 M/l, la transition est abrupte. On n'obtient aucun point expérimental (pour des mesures effectuées à l'équilibre) entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$. Pour des concentrations plus grandes que 0.63 M/l, en accord avec la figure IV.1, les courbes d'écoulement sont similaires à celles obtenues pour des solutions de polymères cristaux liquides [9,28,29]. La décroissance du gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{1c}$ et de la contrainte de cisaillement critique σ_c avec la concentration à l'approche de la transition statique (fig.IV18 et fig.IV19) nous permet de penser que la phase nématique peut être plus facilement induite dans ces situations. Des expériences de diffusion de neutrons sur différents systèmes micellaires sous écoulement réalisées par Berret et al [10,31], Hoffmann et al [32], et Schmitt et al [17] montrent que pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$ les spectres de diffusion sont ceux d'une phase nématique. Plus précisément, Roux et al [33] ont suggéré qu'une augmentation du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ entraîne l'augmentation du paramètre d'ordre de la phase nématique jusqu'à saturation. Cette approche en terme de paramètre d'ordre indique que les micelles d'une phase nématique sont orientées cinématiquement par l'écoulement.

Dans le second domaine (au plateau de contrainte) de la courbe d'écoulement, nous avons un système biphasique comme le révèlent les observations de biréfringence d'écoulement. On peut voir sur les figures IV.21.a-d deux zones distinctes. Une bande brillante, (nématique) dont l'épaisseur augmente avec le gradient de vitesse; une autre plus sombre diminuant au contraire quand le gradient de vitesse croît. En cellule de Couette, ces deux zones sont soumises à la même contrainte de cisaillement mais le gradient de vitesse est différent dans les deux zones. Si on note $\dot{\gamma}_N$ et η_N respectivement le gradient de vitesse et la viscosité dans la zone brillante et $\dot{\gamma}_I$ et η_I respectivement le gradient de vitesse et la viscosité de la zone sombre "isotrope", on a:

$$\eta_I \dot{\gamma}_I = \eta_N \dot{\gamma}_N$$

η_N étant inférieur à η_I , comme l'a montré l'étude rhéologique des solutions de CTAB dans lesquelles on induit une phase nématique, on obtient $\dot{\gamma}_N > \dot{\gamma}_I$ (situation semblable à celle rencontrée chapitre III).

Optiquement on a montré qu'une augmentation du gradient de vitesse a pour effet de diminuer la proportion de la phase isotrope au profit de la phase nématique; ainsi le gradient global mécaniquement imposé par la rotation du rotor s'écrit:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_I x_I + \dot{\gamma}_N x_N \tag{IV.2}$$

avec $x_N = (1-x_I)$

x_I est la proportion de la phase isotrope et x_N la proportion de la phase nématique.

Il a été montré [13] (et fig.IV.22) qu'au dessus de $\dot{\gamma}_{1c}$ la largeur de la bande lumineuse, et donc la proportion de la phase nématique, augmente approximativement linéairement avec le gradient de vitesse global appliqué.

Les courbes $\chi(\dot{\gamma})$ et $\Delta n(\dot{\gamma})$ sont divisées en deux parties selon que $\dot{\gamma}$ est plus petit ou plus grand que $\dot{\gamma}_{1c}$. L'effet du champ hydrodynamique est de donner une orientation moyenne cinématique aux micelles. L'angle d'extinction est une mesure de cette orientation et ses variations avec $\dot{\gamma}$ indiquent que les micelles tendent à s'orienter de plus en plus dans la direction de l'écoulement. La variation de Δn met en évidence le même phénomène au fur et à mesure que le gradient de vitesse augmente. On comprend aisément que le champ de cisaillement facilite la formation d'une phase nématique orientée.

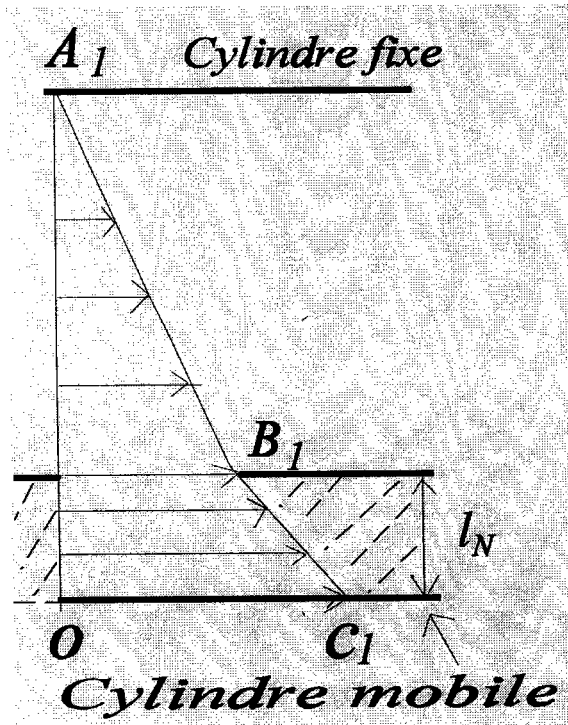
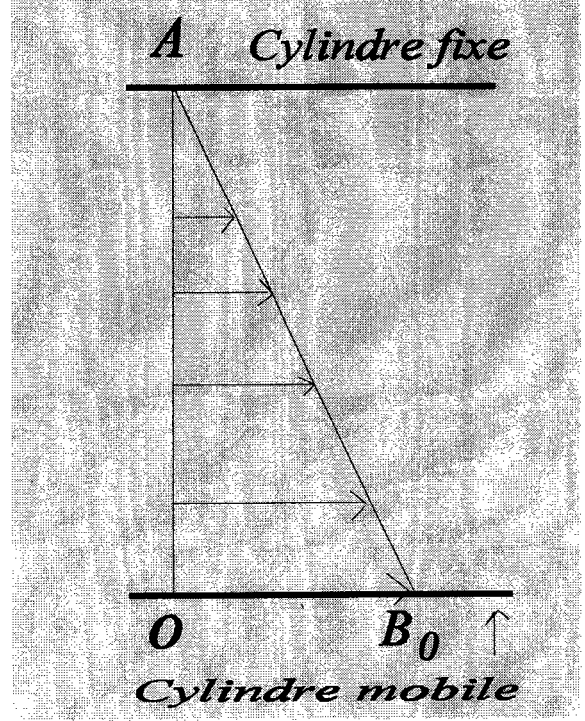
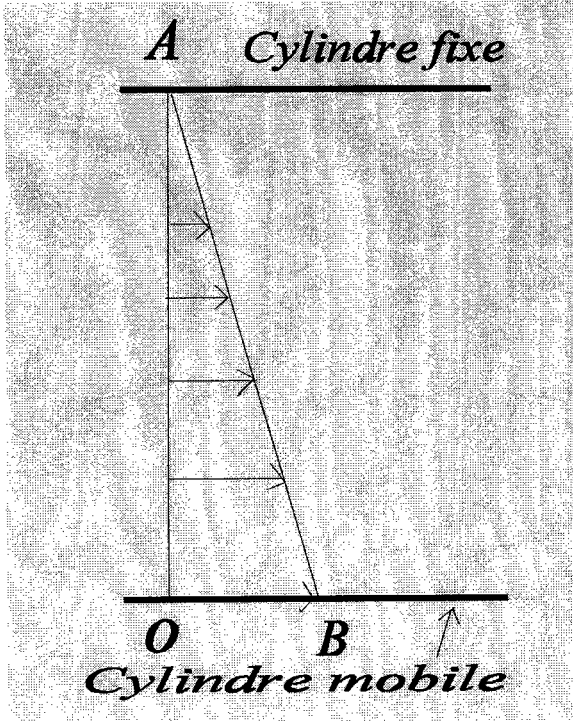
Lorsque la température augmente, la cassure des courbes $\chi(\dot{\gamma})$ et $\Delta n(\dot{\gamma})$ a lieu à des gradients critiques plus grands. Ce fait est explicable puisque la longueur des micelles décroît quand la température augmente. On sait que l'orientation préférentielle dans la direction de l'écoulement est plus difficile à réaliser pour des particules moins allongées. Il faudra alors un gradient de vitesse plus élevé pour atteindre la même orientation qu'à des températures plus basses d'autant plus que la viscosité est plus faible lorsque la température est plus élevée.

La bande nématique semble en fait constituée de sous bandes, montrant ainsi que le domaine biphasique peut être plus complexe que deux bandes uniques. Les photos IV.21.a-d ne mettent pas en évidence de façon nette ces sous bandes pour des raisons de qualité de reproduction photographique.

L'apparition de la zone N commence à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$. Les figures IV.24 à IV.27 indiquent qu'à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$ (mais inférieur à $\dot{\gamma}_{2c}$), $\Delta n(\dot{\gamma})$ et $\chi(\dot{\gamma})$ restent pratiquement constant et indépendant de $\dot{\gamma}$ appliqué. Cette évolution peut expliquer l'apparition d'un système biphasique.

Nous avons tracé très schématiquement les profils de vitesse dans l'entrefer pour différentes vitesses de rotation du cylindre (fig.IV.32.a-f). Tant que $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{1c}$, le profil de vitesse est représenté par le schéma IV.32.a et $\tan(O\hat{A}B)$ correspond au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Lorsque $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$, l'angle d'extinction χ et la biréfringence Δn ont atteint leur valeur limite (nous sommes dans la situation du schéma IV.32.b et $\tan(O\hat{A}B_0) = \dot{\gamma}_{1c}$. En augmentant la vitesse de rotation du cylindre, le gradient de vitesse appliqué devient supérieur à $\dot{\gamma}_{1c}$ et la bande lumineuse nématique est apparue (schéma.IV.32.c). Une augmentation du gradient de vitesse entraîne un élargissement de la bande brillante (schéma IV.32.d). Dans ces deux derniers cas l'entrefer est séparé en "deux" bandes distinctes dans lesquelles les gradients sont différents, les plus importants se situant dans la bande brillante nématique.

Pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{2c}$, la bande brillante semble occuper tout l'entrefer (schéma IV.32.e). Dans cette dernière situation, tout l'entrefer serait fortement éclairé entre polariseurs croisés. Lorsqu'on continue à augmenter le gradient de vitesse pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$, la bande brillante ne peut plus croître en largeur; la figure IV.32-f représenterait cette situation. La contrainte cette fois reaugmenterait. Pour des raisons techniques, en BE, nous n'avons pas pu atteindre ces gradients. Les résultats de biréfringence d'écoulement permettent de justifier le fait que pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$ le gradient dans la phase "isotrope" reste constant : on constate dans ces situations (fig.IV.26 et 27) que χ et Δn ne varie plus. L'explication la plus simple est que ce liquide pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$ (mais inférieur à $\dot{\gamma}_{2c}$) est soumis à un gradient constant (ce que montrent les schémas correspondants).



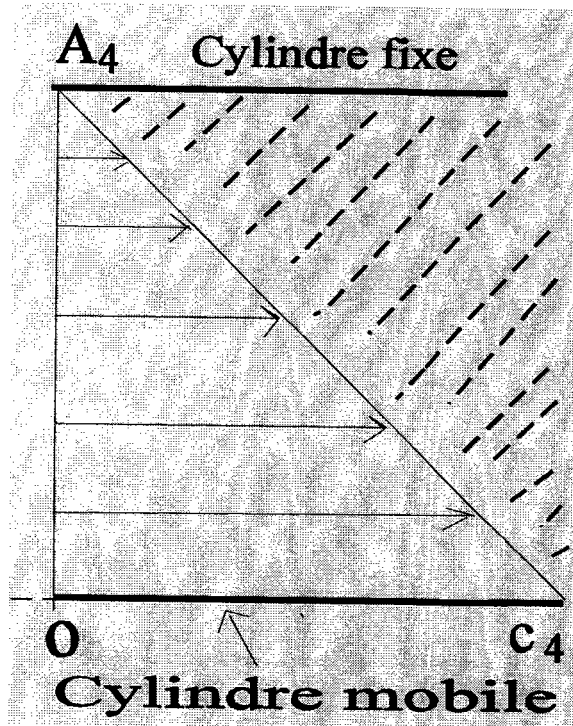
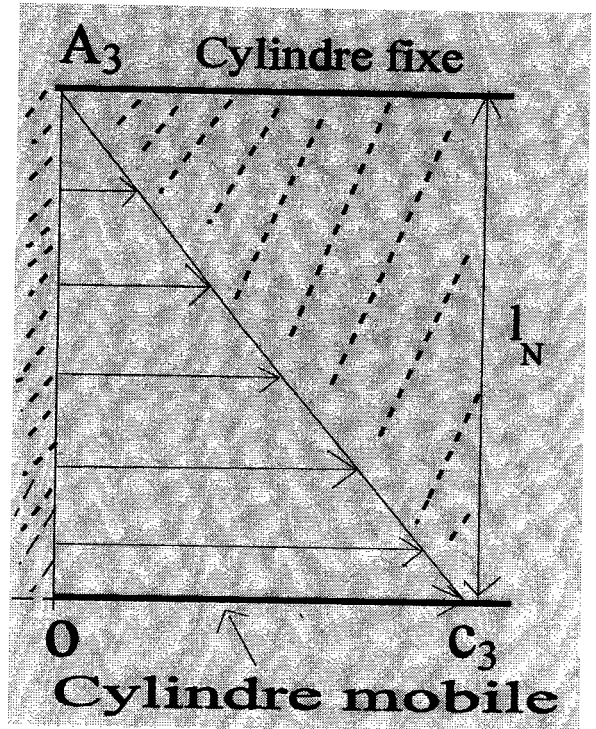
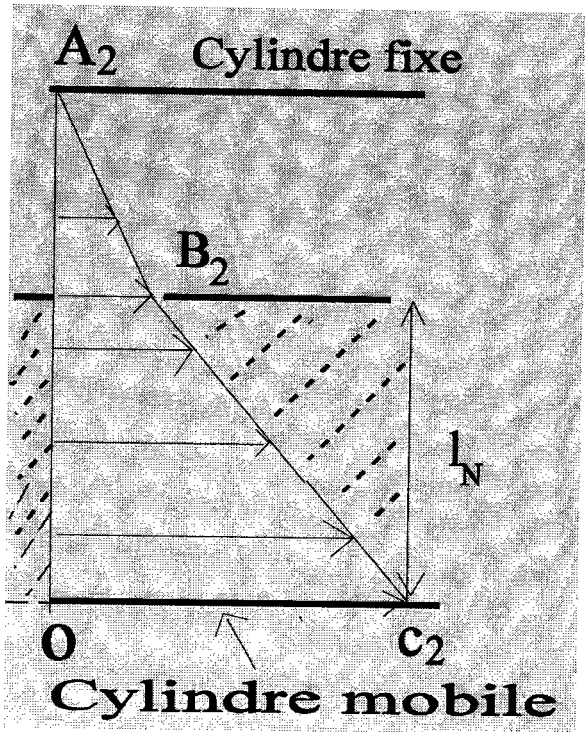


Schéma IV.32.a-f : Représentation très schématique de l'évolution des phases I et N dans l'entrefer en fonction du gradient de vitesse appliqué.

IV CONCLUSION

Ce travail expérimental sur le CTAB sans sel nous a montré que ce système chargé non écranté constituait un système riche mais très complexe. Nos observations de BE ont indiqué sans ambiguïté qu'à $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$, un système biphasique apparaissait. L'un correspond à une phase mésomorphe de type nématique orientée et l'autre à une phase isotrope très partiellement orientée par le cisaillement comme l'ont indiqué les résultats de BE. Ces derniers sont en accord avec ceux obtenus en rhéologie.

L'évolution de $\eta_0(C)$ fait apparaître la nature électrostatique des interactions entre les micelles puisque l'exposant obtenu à partir de la loi d'échelle est anormalement élevé et égal ici à 12.

Un temps de "relaxation" τ défini ici comme l'inverse de $\dot{\gamma}_{1c}$ varie pour ce système comme C^{62} indiquant ainsi l'extrême dépendance en concentration.

Les théories existantes, modifiées pour prendre en compte les interactions électrostatiques présentes dans les systèmes chargés non ou très faiblement écrantés, ne permettent pas d'expliquer l'existence de tels exposants.

Lors de cette étude, nous nous sommes confrontés simultanément à deux problèmes importants:

- l'effet des fortes concentrations (régime d'Onsager)
- l'effet des interactions électrostatiques (non écrantées).

Les corrélations d'orientation (effet des fortes concentrations) permettent d'expliquer l'apparition, sous écoulement, d'une phase nématique mais elles ne suffisent pas à expliquer par exemple l'émergence au repos d'un épaulement au deuxième ordre révélée par des expériences de RX. Les interactions électrostatiques pourraient jouer un rôle dans cette manifestation.

Dans le chapitre suivant, nous verrons que la superposition des deux effets mentionnés ci-dessus pourraient expliquer l'apparition "d'effets mémoire" sur des solutions isotropes concentrées ayant subi une contrainte suffisante pour induire une phase nématique.

REFERENCES

- [1] Ekwall P., Mandell L., Solyom P., *J. of Colloid and Interface Sc.*, 35, (1971), 519.
- [2] Mackintosh F.C., Safran S.A., Pincus P.A., *Europhys. Lett.*, 12 (1990) 697
- [3] Spenley N.A., Cates M.E., Mcleish T.C.B., *Physical Review letters*, 71(1993) 939.
- [4] Lindblom G., Lindman B., Mandell L., *J. of Colloid and Interface Sc.*, 42, (1973), 400.
- [5] Reiss-Husson F., Luzzati V., *J. Colloid Sci.*, 13, (1958), 206.
- [6] Shikata T., Hirata H., *Langmuir*, 3, (1987) 1081.
- [7] Wolff T., Von Büнау G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, (1984) 1098.
- [8] Hertel G., Hoffmann H., *Progr Colloid Polym. Sci.* 76, (1988), 123.
- [9] White J.L., *J. of Applied Polymer Science*, 41 (1985) 241.
- [10] Berret J.F., Roux D., *J. Rheol.*, 39, (1995), 4..
- [11] Panizza P., Archambault P, Roux D., *J. Phys. II France*, 5, (1995), 303.
- [12] Cox W.P., Merz C.H., *J. Polym. Sci.*, 28, (1958), 619.
- [13] Decruppe J.P., Cresssely R., Makhloufi R., Cappelaere E., *Colloid Polym Sci* 273 (1995) 346.
- [14] Peterlin A., Stuart H.A., *J. Phys.*, 12 (1939) 129
- [15] Rehage H., Hoffmann H., *Molecular Physics*, 5, (1991), 933.
- [16] Janeschitz-Kriegl H., (1987), *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence* (Springer-Verlag).
- [17] Vinogradov G.V., Malkin A. Ya., *Rheology of Polymers* (Springer-Verlag)
- [18] Schmitt V., Schosseler F., Lequeux F., *Europhys. Lett.* 30, (1995), 31.
- [19] Barrat J.L., Joanny J.F., *J. Phys. II*, 4, (1994), 1089.
- [20] Kern F., Lequeux F., Zana R., Candau S.J., *Langmuir*, 10, (1994) 1714.
- [21] Ekwall P., Mandell L., Fontell K., *J. of Colloid and Interface Sc.*, 29 (1969) 639.

- [22] Candau S.J., Khatory A., Lequeux F., Kern F, J. de Phys. IV colloque C1, supplément au Journal de Physique II, 3 (1993) 197.
- [23] Hoffman H., Hofmann S., Illner J.C., Progr. Colloid Polym. Sci., 97 (1994) 103.
- [24] Hoffmann H., in C.A.Herb and R.K. Prud'homme (Eds), Structure and Flow in Surfactants Solutions , 206th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, 22-27 August 1993, American Chemical Society, Washington, 1994, p. 29.
- [25] Safran S.A., Pincus P.A., Cates M.E., Mackintosh F.C., J. Phys. France, 51,(1990) 503.
- [26] Cates M.E., J.Phys.Chem., 94, (1990) 371.
- [27] Doi M, Edwards S.F. "The theory of Polymer Dynamics."Clarendon Press: Oxford, 1986.
- [28] Decruppe J.P.,Hocquart R.,Cressely R., Rheol. Acta, 30, (1991), 575.
- [29] Peuvrel E.,Navard P.,Macromolecules, 24 (1991), 5683
- [30] Kiss G.,Porter R.S., J. of Polym.Sci. Symposium}, 65 (1978), 193
- [31] Berret J.F., Roux D., Porte G., Lindner P., Europhys. Lett., 25, (1994), 521.
- [32] Hoffmann H., Hofmann S., Rauscher A., Kalus J., Progr. Colloid Polym. Sci., 84 (1991) 24
- [33] Roux D., Berret J.F., Porte G., Peuvrel E., Lindner P., Macromolecules, 28, (1995) 1681

EFFET "MEMOIRE" PROVOQUE PAR LE CISAILLEMENT DANS DES SOLUTIONS ISOTROPES CONCENTREES

I. SITUATION DU PROBLEME

Des expériences préliminaires sur une solution de CTAB à 0.7 M/l ont été effectuées à une température de l'ordre de 29°C au GDPC de Montpellier. Sous microscope polarisant ces solutions, qui sont nématiques au repos, ont présenté une forte biréfringence ainsi que l'existence de textures typiques durant et après l'écoulement, comme rencontrées avec des systèmes de cristaux liquides polymères [1] ainsi que sur un autre système micellaire [2]. Les photos V.1.a-b correspondent à la situation où l'échantillon a été fortement cisailé à l'aide d'une cellule circulaire plan élaborée au GDPC (photo V.1.a) puis laissé au repos pendant 40 mn (photo V.1.b). L'observation entre analyseur et polariseur croisés montre des textures emmêlées par l'alternance progressive de zones sombres et de zones claires allongées suivant une direction radiale. Le retour à l'équilibre a eu lieu avec un temps de l'ordre de l'heure et s'est manifesté par un champ homogène, très biréfringent.

Nous avons vu dans le chapitre précédent, qu'un gradient de cisaillement suffisamment élevé appliqué à des solutions micellaires de CTAB (proches d'une phase nématique mais isotropes au repos) pouvait induire une structure de type nématique. Nous nous sommes alors intéressés aux caractéristiques de la cinétique de retour à l'état d'équilibre d'une solution rendue nématique par le cisaillement.

Des expériences qualitatives menées sur des solutions de CTAB à 0.62 M/l, isotrope au repos cette fois, cisailées avec un gradient de vitesse $\dot{\gamma} \approx 1000 \text{ s}^{-1}$ à 30°C puis observées entre polariseurs croisés, ont mis en évidence une structure biréfringente remarquablement stable dans le temps et évoluant sous forme de textures (zones sombres, zones claires), assez similaires à la solution nématique de CTAB à 0.7 M/l. En tournant le polariseur et l'analyseur croisés, on s'aperçoit que les zones sombres changent progressivement en zones claires et les zones claires en zones sombres. On peut en déduire que les textures observées sont les conséquences d'une orientation spatiale des domaines non homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Les textures observées entre polariseur et analyseur croisés ne sont pas des structures à l'équilibre. La solution est redvenue pratiquement isotrope au bout d'une heure. Les photos V.2.a-d illustrent ces dernières observations.

En biréfringence d'écoulement, lorsque le cisaillement est interrompu, il semblerait que la phase créée par l'écoulement subsiste beaucoup plus longtemps que la contrainte comme cela a déjà été signalé (cf : chapitre IV).

Toutes ces expériences, plus descriptives que quantitatives (nous n'avons pas pu mesurer la biréfringence "résiduelle" pour des raisons techniques) montrent que les "nématiques" créées par le cisaillement présentent des similitudes avec les solutions nématiques au repos (CPCI/Hex/NaCl à 30%) étudiés en détail par Berret et al [3]. Une des particularités fondamentales du système CTAB/eau par rapport à celui étudié dans [3] réside dans la nature des corrélations. Outre les corrélations d'orientation existant dans les systèmes isotropes concentrés, il faut prendre en compte ici les interactions électrostatiques entre objets qui pourraient maintenir les objets à une distance intermicellaire caractéristique.

En rhéologie, on peut caractériser une solution de cristaux liquides au repos, ou induite sous cisaillement, par sa température critique T_c de transition de phase N/I en réalisant un balayage en température. Nous présentons, ici dans cette dernière partie de notre travail expérimental, les résultats rhéologiques montrant l'évolution du décalage de la température T_c de transition N/I sous cisaillement lors de balayages successifs en température. La répétition de ces balayages sur une même solution se manifeste de façon sensible sur cette température de transition, mettant ainsi en évidence une sorte d'effet "mémoire" que posséderait la solution après avoir été cisailée dans certaines circonstances.



V.1.a



V.1.b

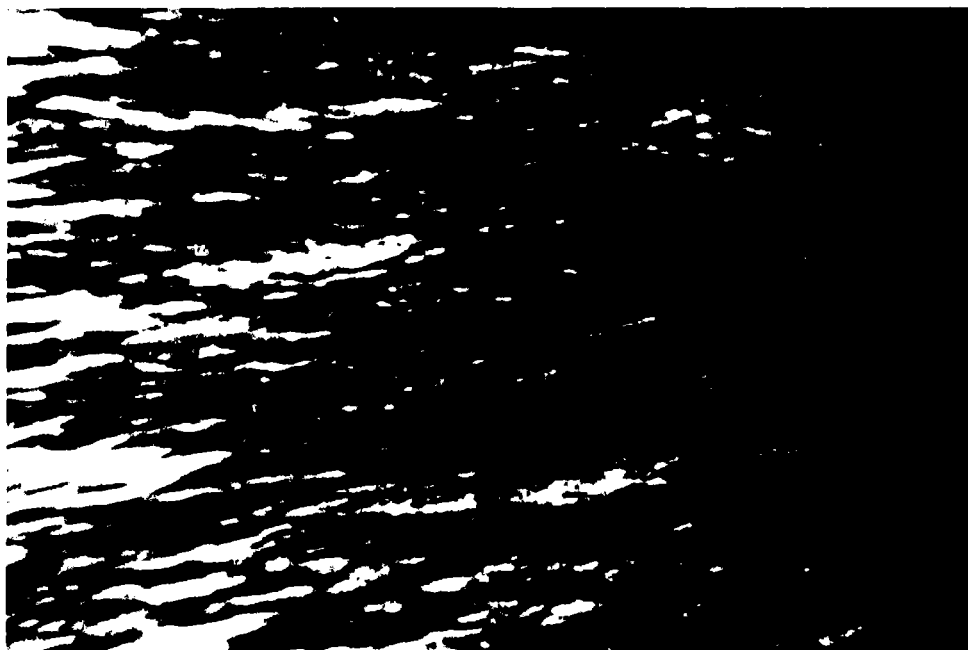
Photos V.1.a-b : Solution nématique de CTAB à 0.7 M/l (25.5 %) observée (avec le même grossissement) entre polariseurs croisés d'un microscope polarisant **a**) à l'arrêt, juste après avoir été cisailée ($\dot{\gamma} \sim 10 \text{ s}^{-1}$); **b**) après 40 mn d'attente.

V.2.a



V.2.b





V.2.c



V.2.d

Photos V.2.a-d: Observations entre polariseurs croisés de l'évolution de la structure d'une solution de CTAB à 0.62 M/l cisailée au préalable à $T=30^{\circ}\text{C}$ à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$; à l'arrêt, **a)** juste après le cisaillement; **b)** après 20 mn; **c)** 40 mn; **d)** 60 mn .

Comme on le verra par la suite, une augmentation de la concentration de la solution donnerait des effets assez semblables à ceux étudiés dans ce chapitre. Les problèmes liés à l'évaporation (à son importance) pendant la réalisation des expériences décrites par la suite se sont posés de façon cruciale. Les mesures réalisées l'ont été, lorsque cela était nécessaire, avec un système anti-évaporation que nous avons amélioré. Au système déjà prévu à cet effet sur le Carrimed CSL 100, nous avons rajouté une couronne creuse en dural, remplie d'eau, pouvant être chauffée à la température de consigne et être placée sous le cache du système anti-évaporation. Ce dispositif est destiné à réduire l'évaporation de la solution étudiée en augmentant par ce système annexe l'humidité de l'atmosphère sous le cache anti-évaporation. De plus, pour permettre une comparaison valable des courbes présentées par la suite, les procédures de mise en place de l'échantillon, les temps d'attente, les vitesses de balayage... ont été codifiés et scrupuleusement respectés.

Avant d'étudier de façon précise les décalages ΔT_c induits par différentes procédures, nous présentons les évolutions de $\eta(\dot{\gamma}, T^\circ)$ pour des situations proches en concentration ou en température de la ligne de séparation I/N statique (fig.IV.1) pour des solutions de CTAB sans sel.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 Comportement de la viscosité en régime permanent.

Sur la figure V.3 on a représenté les évolutions de $\eta(\dot{\gamma})$ pour six concentrations de CTAB comprises entre 0.56 M/l et 0.64 M/l (sans addition de sel). Les six courbes obtenues peuvent être classées en deux groupes. A 30°C, température qui correspond aux mesures réalisées, le diagramme de phase de la figure IV.1 (chapitre IV) montre que les concentrations 0.56 M/l, 0.58 M/l, 0.6 M/l, et 0.62 M/l correspondent à des solutions isotropes au repos.

La courbe qui correspond à 0.56 M/l est très classique. Elle présente deux domaines bien définis: dans le premier, $\eta(\dot{\gamma})$ garde une valeur constante η_0 (correspondant à la viscosité dite à gradient nul). Pour $\dot{\gamma}$ supérieur à une valeur critique, en coordonnées ln-ln, on observe très progressivement une décroissance linéaire qui traduit un comportement en loi de puissance de type loi d'Ostwald : $\eta = k\dot{\gamma}^n$. Ici $n = -0.9$.

Pour les concentrations supérieures : 0,58 M/l, 0,6 M/l, et 0,62 M/l, les solutions sont toujours

isotropes au repos. Elles présentent toujours un premier domaine newtonien caractérisé par η_0 . On constate que η_0 augmente avec la concentration (résultat classique). A partir d'une valeur critique de $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$ on observe toujours en coordonnées ln-ln une décroissance linéaire, mais cette fois, avec une pente n parfaitement définie, fixe et égale à -1. Cela implique que la contrainte de cisaillement σ demeure constante et égale à σ_c dans ce domaine de $\dot{\gamma}$. Cette évolution a déjà été signalée dans la littérature [4,5] et les chapitres précédents. Nous avons vu dans les chapitres III et IV que le cisaillement agit comme une variable thermodynamique, ce qui a pour effet de déplacer vers les concentrations plus faibles l'apparition de la phase nématique. Ici les mesures sont faites hors équilibre, la durée de balayage en gradient étant de 10 mm. Des mesures à l'équilibre mettraient en évidence l'apparition d'une transition du premier ordre pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$ [6]. On peut remarquer sur les courbes données que le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ diminue lorsque la concentration en CTAB augmente, se rapprochant de celle correspondant à la transition I/N au repos.

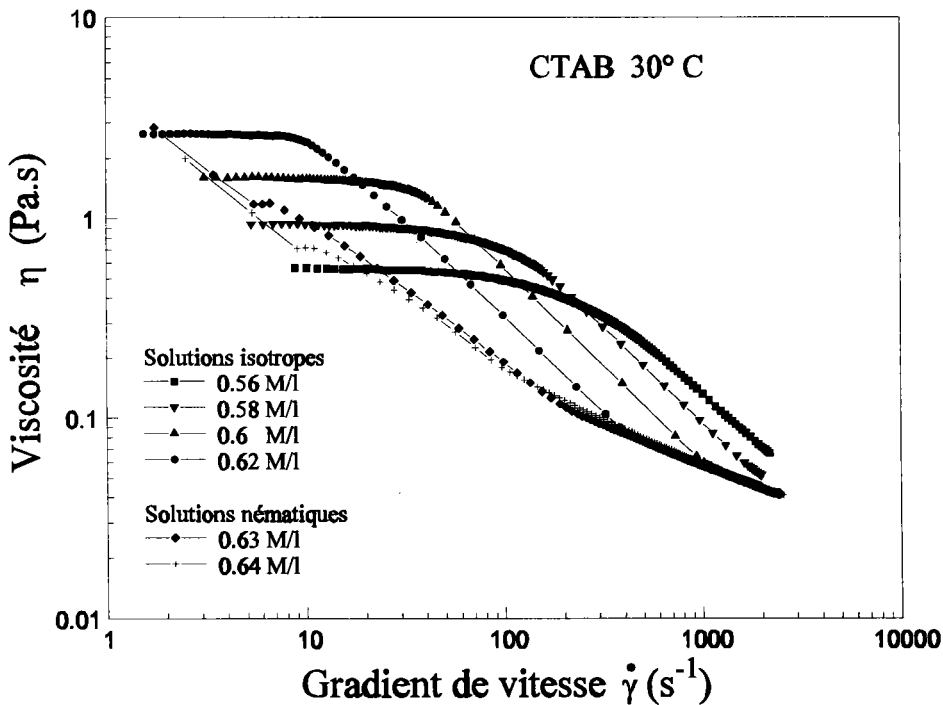


Figure V.3 : Evolution des courbes de viscosité apparente lorsqu'on augmente la concentration en CTAB. Ces courbes permettent de détecter la concentration critique séparant la phase isotrope de la phase nématique (au repos).

Les deux dernières courbes de la figure V.3 (0.63 M/l et 0.64 M/l) correspondent à une phase nématique au repos. Il est bien connu que les courbes $\eta(\dot{\gamma})$ pour des mésomorphes sont particulièrement complexes. Elles dépendent des conditions aux limites, de la procédure expérimentale, du temps, ... Pour des conditions et une procédure expérimentale identiques à celles utilisées dans les situations précédentes on obtient des courbes parfaitement reproductibles, qui sont assez typiques de celles obtenues avec des solutions de polymères cristaux liquides [7]. Ici, le comportement complet de $\eta(\dot{\gamma})$ pour 0,63 M/l et 0,64 M/l peut être divisé en quatre régions (et pas trois comme dans [7]). La région 1 correspond au domaine des faibles gradients de vitesse : la viscosité apparente décroît rapidement. Cette région dépend fortement des conditions initiales et expérimentales. Dans ces conditions, il est impossible pour nos solutions de déterminer un véritable η_0 à gradient nul. La seconde région correspond à un domaine souvent très limité correspondant à un plateau pseudo-newtonien dont la valeur est inférieure à celle correspondant à η_0 pour les concentrations inférieures 0,62 M/l, 0,6M/l et 0,58 M/l, mais supérieures à celle correspondant à 0,56 M/l. On peut remarquer que η'_0 , pour le pseudo-plateau diminue avec la concentration pour les deux solutions cristaux-liquides au repos étudiées ici. La troisième région est souvent décrite par une loi de puissance caractérisant un comportement rhéofluidifiant : la pente n'est plus égale à -1 mais est de l'ordre de -0.85.

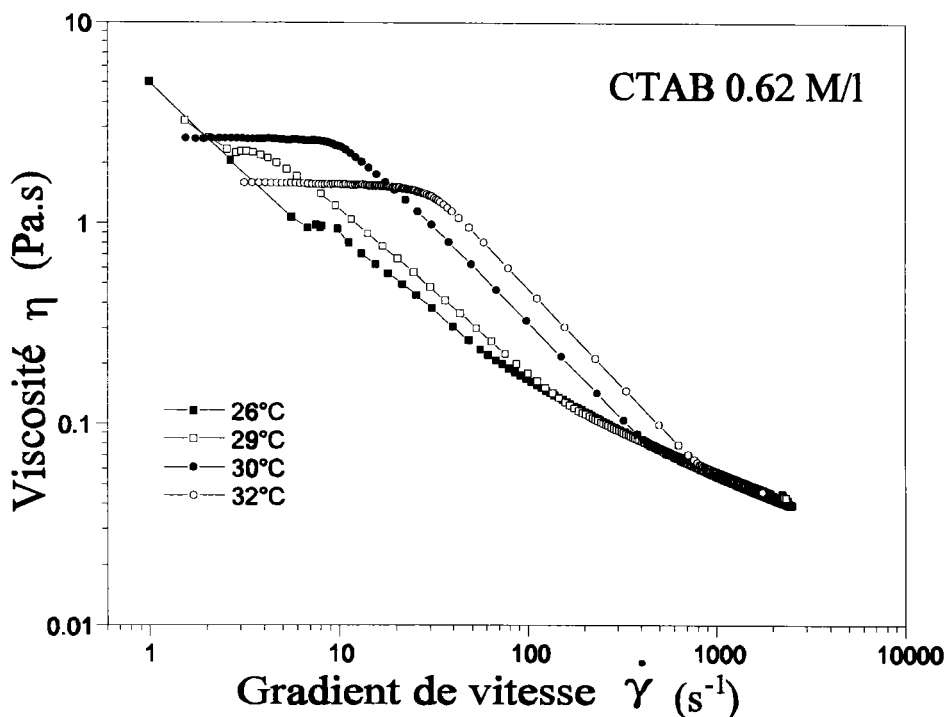


Figure V.4: Evolution de η en fonction de $\dot{\gamma}$ pour une solution de CTAB de concentration 0.62 M/l à différentes températures.

Elle est suivie par un quatrième domaine pour lequel il existe souvent une convergence des courbes que les solutions soient isotropes ou nématiques au repos comme on peut le constater sur la fig.V.3. La figure V.3 donnait des résultats correspondant à un déplacement horizontal à 30°C sur le diagramme de phase (fig.I.1 chap.IV) qui coupait la ligne L de séparation I/N. La figure V.4 correspond, elle, à un déplacement vertical à C fixé à 0,62 M/l, la température variant de part et d'autre de cette ligne L.

Des considérations semblables aux précédentes peuvent être faites sur les diverses courbes obtenues. Conformément au diagramme de phase, les courbes à 30 et 32°C correspondent à des solutions isotropes au repos, les courbes à 26 et 29°C (cas limite) à des solutions nématiques au repos.

Les deux figures précédentes montrent donc qu'il est facile, par observation de la forme des courbes, de voir si la solution est isotrope ou nématique au repos. On pourrait éventuellement construire le diagramme de phase correspondant avec des mesures rhéologiques.

II.2 Balayages en température sous cisaillement

II.2.1 Effet de la concentration sur la température de transition T_c

Le balayage en température est couramment utilisé lorsque l'on étudie les polymères cristaux liquides car il constitue un moyen très simple de détection des changements de phase.

Pour les concentrations en CTAB correspondant à 0.58 M/l, 0.6 M/l, 0,62 M/l, une contrainte suffisante (ici de 70 Pa) permet d'induire sous cisaillement, pour des solutions de températures inférieures à environ 33°C, une phase nématique. Pour les trois concentrations, on constate que la viscosité sur la plage de température de 26°C à 29°C (fig.V.5), de 28°C à 30°C (fig.V.6), de 30°C à 33°C (fig.V.7) reste pratiquement constante et égale à 0,05 Pa.s (assez caractéristique d'une phase nématique [8]).

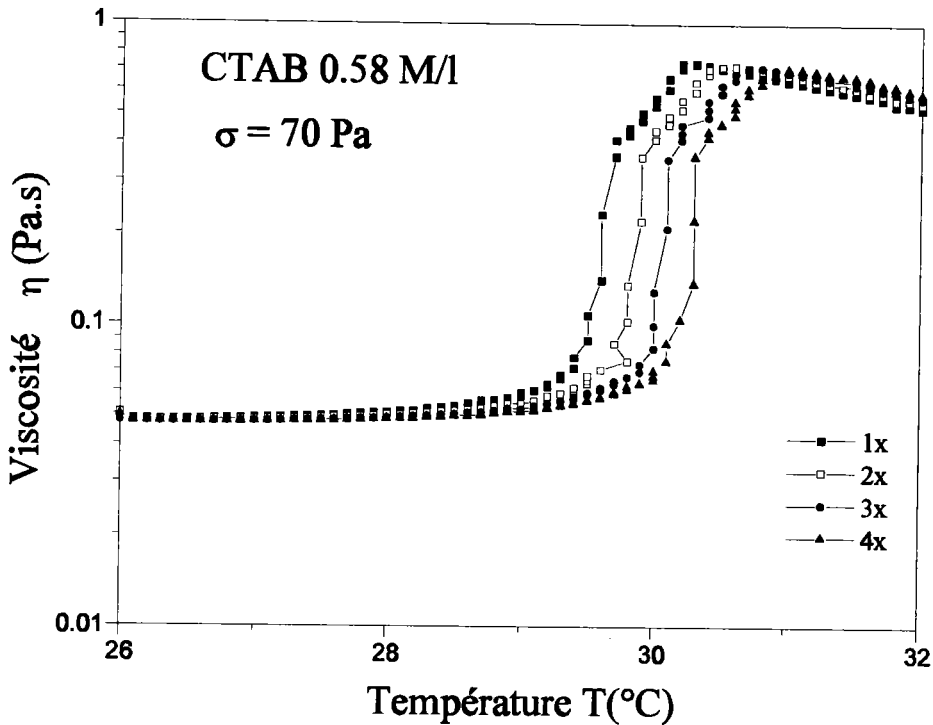


Figure V.5 : Succession de balayages en température effectués en 6 mn chacun pour la solution de CTAB à 0.58 M/l à $\sigma = 70 \text{ Pa}$.

Dans les trois plages de température précédentes, le gradient de vitesse correspondant est de l'ordre de $\dot{\gamma} = \sigma/\eta = 1400\text{s}^{-1}$ pour les trois concentrations. Il permet d'accéder au quatrième domaine de viscosité (voir fig. V.3, V.4) où la phase induite est la phase nématique. Si on chauffe suffisamment la solution nématique sous cisaillement, pour une température critique T_c on obtiendra la transition N/I rétablissant la phase "isotrope".

Dans les conditions expérimentales données (figures V.5, V.6, V.7), un premier balayage en température en 6 mn de 26°C à 32°C, en 8 mn de 28 à 36°C, en 6mn de 30°C à 36°C ((1°/mn) dans les trois cas) donne respectivement la courbe 1 des figures V.5, V.6, V.7. Après retour (au repos) à la température de départ (procédure standard) un second balayage en température identique au premier donne la courbe 2x, un troisième la courbe 3x, un quatrième enfin la courbe 4x. Une caractéristique remarquable des réseaux obtenus est le décalage régulier vers les hautes températures de la température T_c de transition N/I comme le montrent les figures V.5, V.6 et V.7.

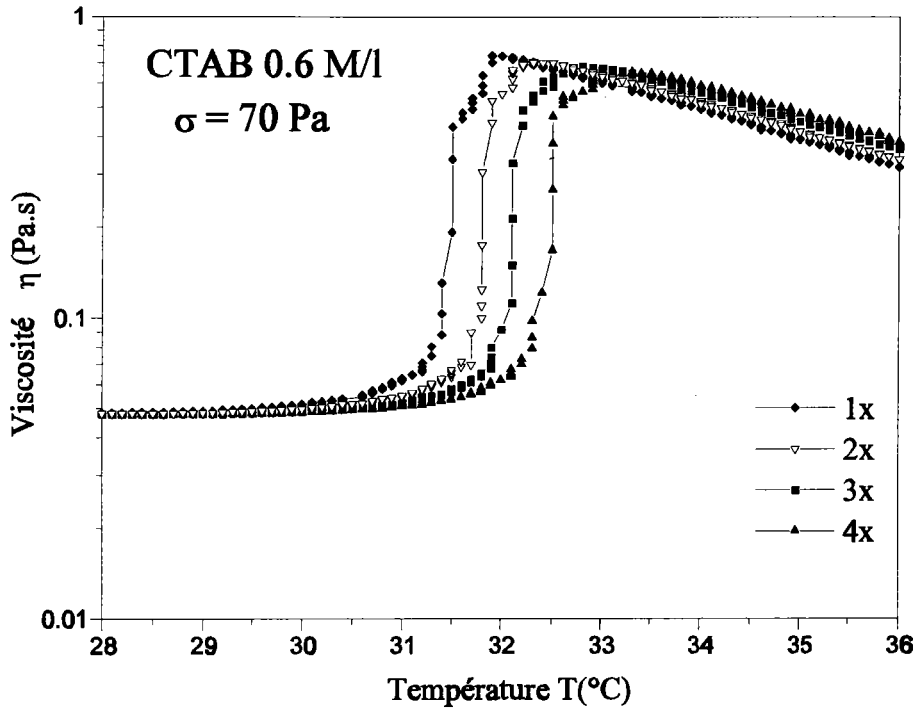


Figure V. 6: Succession de balayages en température pour une solution de CTAB à 0.6 M/l

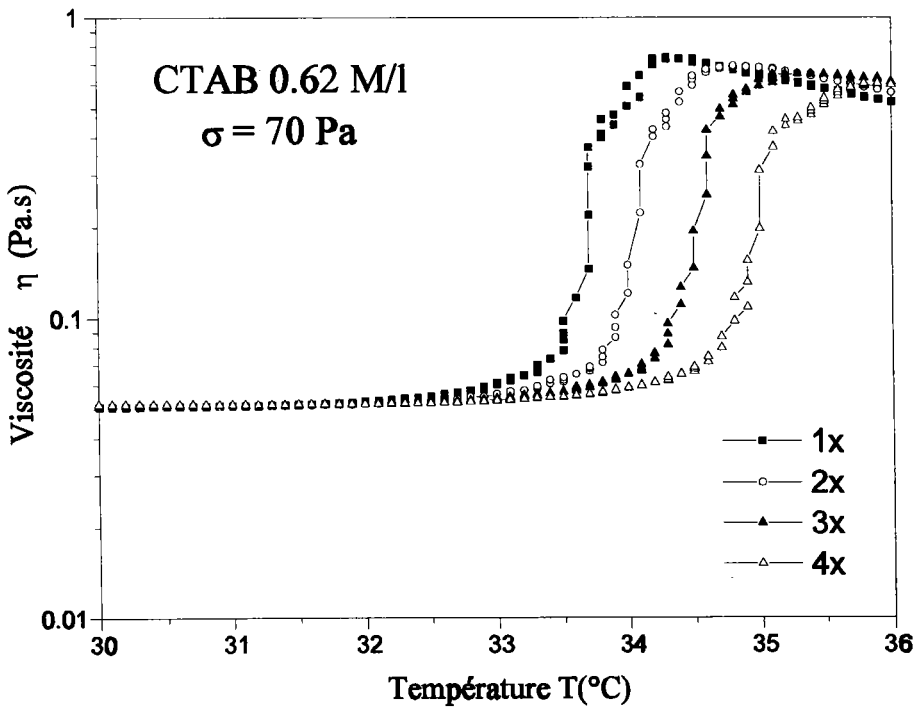


Figure V.7: Succession de balayages en température pour la solution de CTAB à 0.62 M/l (effectués en 6 mn chacun)

Si la solution, après avoir subi un ou des balayages successifs en température, conserve la structure nématique au moins partiellement pendant un temps suffisamment long, le comportement de sa viscosité devrait s'en trouver affecté. Dans un souci de vérification, nous avons tracé sur la figure V.8, les courbes $\eta(\dot{\gamma})$ tout d'abord pour une solution "fraîche" (= courbe de référence), puis également celles obtenues en utilisant des solutions qui ont subi une fois, deux fois, trois fois les balayages décrits précédemment. L'évolution des courbes $\eta(\dot{\gamma})$ est très nette, et les modifications d'allure sont à rapprocher des courbes représentées sur la figure V.3. On constate alors que la même solution présente après chaque passage une viscosité de plus en plus faible (à l'exception du premier domaine des courbes dans lequel l'évolution est complexe). On peut noter que la courbe 1x présente un domaine de décroissance linéaire (3^{ème} domaine) caractérisé comme la courbe de référence par une pente -1 qui correspondait comme le montre la figure IV.3 à l'évolution d'une solution isotrope au repos. Par contre existe un premier domaine (relativement peu marqué) caractéristique d'une phase nématique.

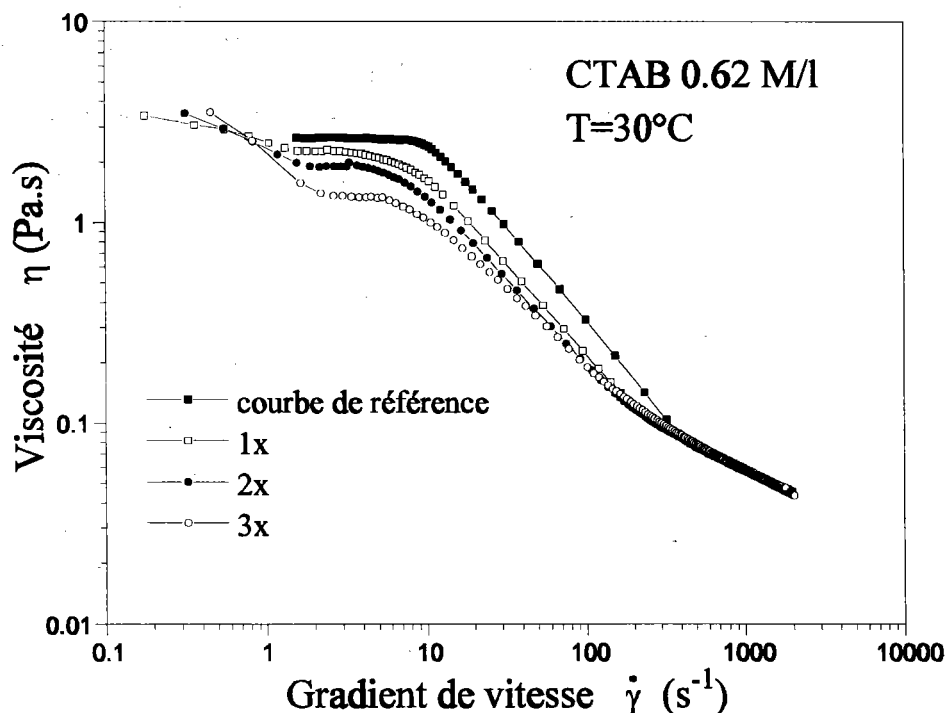


Figure V.8 : Evolution de la viscosité apparente pour des solutions ayant subi 1,2,3 balayages en température. Comparaison avec une courbe de référence correspondant à une solution fraîche isotrope au repos.

La viscosité correspondant au plateau (ou au pseudo plateau) est plus faible que celle de la courbe de référence. Si la solution était après le premier passage isotrope et si une évaporation s'était produite pendant le balayage en température, on aurait dû observer une légère augmentation de η_0 . On observe le contraire ici. La courbe 3x présente, elle, toutes les caractéristiques de celle d'une solution qui serait nématique au repos (en particulier le 3^{ième} domaine linéaire présente une pente différente de -1, environ égale à -0.85).

Nous avons alors cherché ce que pouvait représenter une faible variation de concentration de CTAB sur la température T_c . La figure V.9 montre l'évolution de la température T_c en fonction de la concentration en CTAB pour des concentrations voisines de 0.62 M/l (utilisée précédemment), la contrainte imposée restant la même.

On constate que, qualitativement, la courbe obtenue avec une solution 0.62 M/l après quatre balayages successifs est assez semblable à celle correspondant à une solution à 0.63 M/l. On pourrait penser, en conséquence, que le facteur expliquant les décalages observés sur les figures V.5,6,7 correspondrait à un phénomène d'évaporation se produisant malgré le dispositif anti-évaporation amélioré utilisé au cours de ces expériences.

Toute une série d'expériences montrent que l'explication (dans les conditions des fig.V.5,V.6,V.7) du décalage observé provient d'un phénomène différent de l'inévitable évaporation (très faible et réduite grâce au double système anti-évaporation) se produisant au cours du temps. Les figures suivantes montrent qu'une autre explication est nécessaire (la figure V.8 semblait déjà l'indiquer, et montrait la complexité du problème).

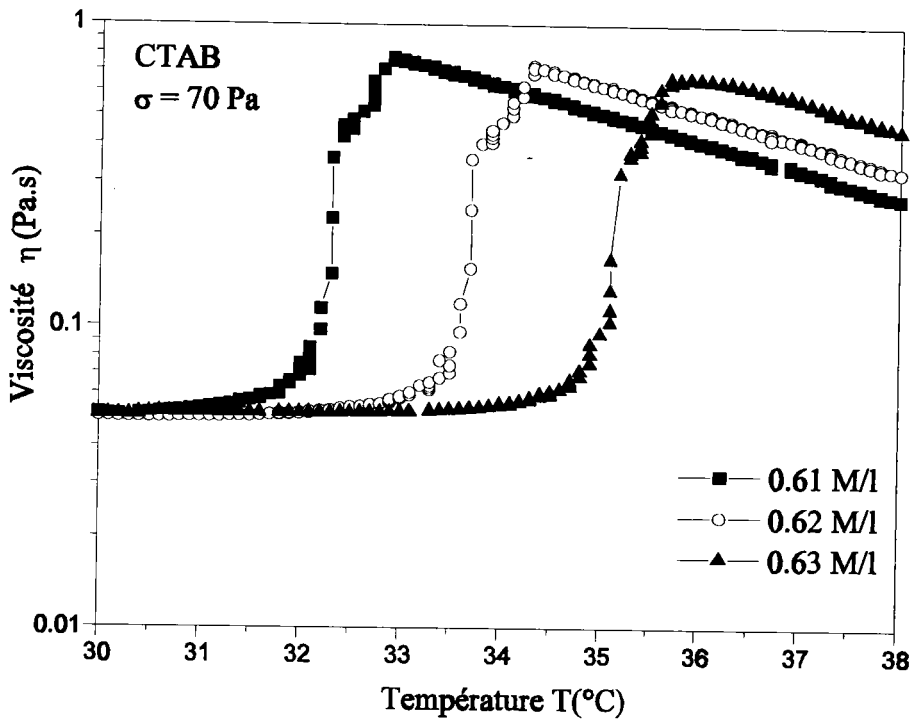


Figure V.9: Influence de la concentration en CTAB sur les courbes $\eta=f(T)$. On remarquera le décalage de T_c vers les températures élevées quand la concentration croît.

Les facteurs principaux pouvant favoriser l'évaporation sont le temps de balayage, les températures "élevées" et éventuellement le fort cisaillement.

II.2.2 Influence du temps de balayage

La figure V.10 montre les résultats obtenus lors du premier balayage, en ce qui concerne la valeur de T_c , lorsqu'on utilise des temps de balayage en température différents. Pour des solutions "fraîches" de CTAB (0.62 M/l), cette figure montre que T_c pour le premier balayage est pratiquement indépendante de la durée de balayage (dans la plage utilisée). Les quatre courbes obtenues se superposent pratiquement. On obtient donc une courbe au premier balayage qu'on qualifiera de courbe de référence, et on étudiera les décalages ΔT_c par rapport à cette courbe. On peut noter que si l'évaporation produisait des effets sensibles, les quatre courbes de la figure V.10 devraient être décalées les unes par rapport aux autres (des expériences similaires sur les solutions 0.58 M/l et 0.6 M/l ont abouti aux mêmes résultats).

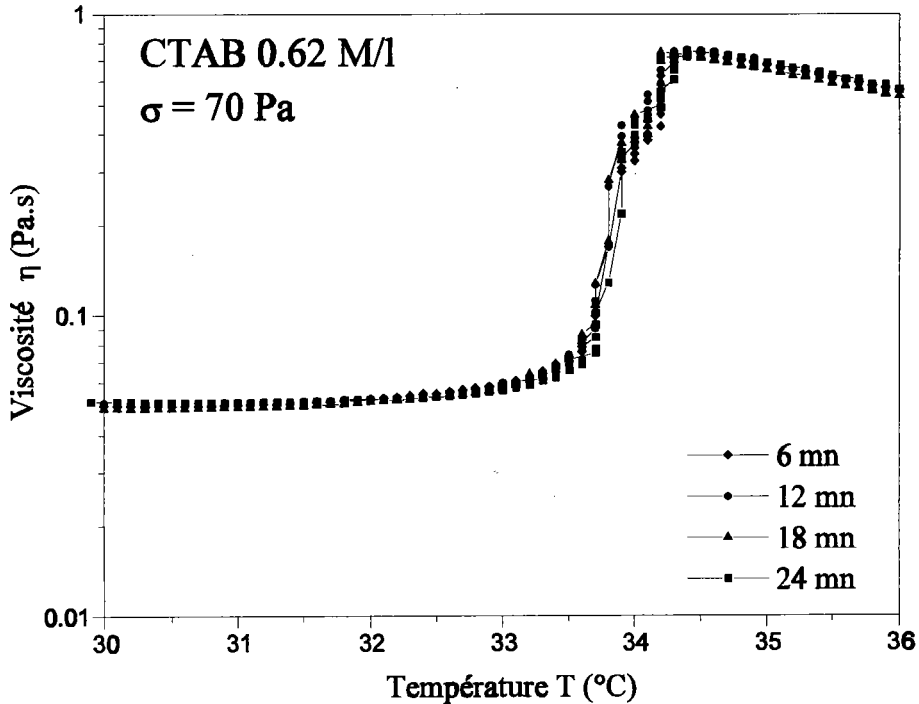


Figure V. 10: Influence du temps de balayage (6-24 mn) sur la température T_c de transition (N/I). On remarquera que cette température est pratiquement indépendante de la durée de balayage en température.

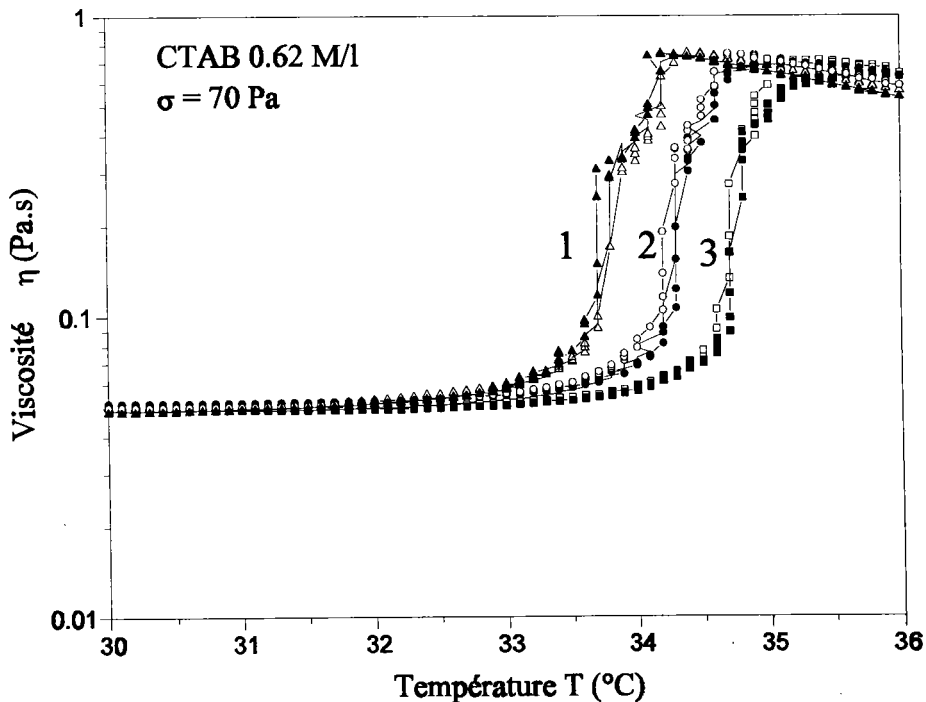


Figure V.11: Influence de la durée de balayage en température sur l'évolution de la viscosité apparente pour des balayages successifs.
Courbes 1: 1^{er} balayage en 6, 12, 24 mn. **Courbes 2:** 2^{ième} balayage en 6, 12, 24 mn. **Courbes 3:** 3^{ième} balayage en 6, 12 mn.

La figure V.11 montre que la durée de balayage variable (qui conduirait également à des évaporations différentes) n'est pas reliée directement au ΔT_c observé. Sur cette figure, les trois courbes (1) correspondent à la courbe de référence obtenue en 6, 12 ou 24 mn de balayage. Les trois courbes (2) correspondent au deuxième balayage (sans changement de produit) en 6, 12 ou 24 mn. Ces trois courbes se superposent encore pratiquement. Les deux courbes (3) correspondent au troisième balayage (toujours sans changement de produit) en 6 ou 12 mn. Elles se superposent également de façon satisfaisante (la troisième en 24 mn, non représentée, présente un décalage provenant cette fois probablement de phénomènes d'évaporation, toujours inévitablement présent).

Les figures précédentes montrent donc que ce n'est pas la durée de cisaillement qui est la cause de l'importance du décalage ΔT_c , mais plutôt la répétition des cisaillements. De plus la figure V.9 semble indiquer que le déplacement de T_c lors de cisaillements répétés avec passages successifs I/N et N/I serait à rapprocher (en partie au moins) des effets d'augmentation de concentration. A 30° C, une relativement faible augmentation de la concentration, à partir de 0.62M/l, rapproche très fortement de la phase nématique au repos, caractérisée par un ordre orientationnel.

La répétition des balayages sur une solution isotrope au repos (avec leurs transitions I/N, N/I) se répercute sur $\eta(\dot{\gamma})$ en donnant des courbes qui correspondent de plus en plus à celles obtenues avec des phases cristaux liquides au repos comme le montre la figure V.8 analysée précédemment.

Bien que la différence de la tension de vapeur entre 30°C et 36°C soit peu importante, nous avons, au cours d'une expérience à partir d'une solution de CTAB 0.62 M/l, arrêté le balayage en température à 34°C (cette température correspond au sommet de la courbe de référence de la figure V.10). Nous voyons ainsi par cette expérience l'influence du cisaillement sur ΔT_c en évitant à la solution, les températures "élevées". On constata que la variation ΔT_c était identique à celle obtenue sur les réseaux balayés de 30 à 36°C.

Dans certaines conditions, un gradient de vitesse élevé peut accélérer l'évaporation d'une solution c'est pourquoi nous avons délibérément cisailé l'échantillon de CTAB 0.62 M/l à 30°C pendant 40 mn avant d'effectuer un balayage en température de 30 à 36°C en 6 mn. La température de transition était toujours de 33.5°C, identique à celle d'une solution "fraîche" non préalablement cisailée.

II.3 Précisaillement à température fixe (en fonction du temps)

Jusqu'à maintenant, nous avons toujours utilisé les balayages en température pour mettre en évidence le décalage de la température critique T_c . Comme précédemment nous nous intéressons à du CTAB à 0.62 M/l soumis à la contrainte de cisaillement $\sigma = 70$ Pa. Néanmoins, à la différence du protocole expérimental du paragraphe précédent, nous cisailons la solution à température fixe. Le choix de la température est déterminée par l'allure de la courbe de référence de la figure V.10. Si on applique de manière répétitive la contrainte de 70 Pa à $T=30^\circ\text{C}$, par exemple, la viscosité chutera dès le premier passage, pratiquement instantanément (chute non décelable sur la courbe V.10). Le but, ici, est de montrer que la solution conserve en "mémoire" après arrêt, partiellement au moins, l'état de la solution cisailée, entraînant une chute de viscosité de plus en plus rapide lors des passages successifs.

Nous avons choisi dans un premier temps la température $T=33.2^\circ\text{C}$ (proche de la température de transition T_c à 70 Pa) pour observer l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps lorsque la contrainte $\sigma = 70$ Pa est imposée et lors d'application successives de cette contrainte. Les résultats sont réunis sur la figure V.12. Elle met en exergue quelques points intéressants :

- 1) - la viscosité initiale (à $t=0$) est identique à chaque passage. Une évaporation produirait une différence bien plus grande sur la viscosité de la phase isotrope (fig.V.3).
- 2) - on constate qu'il faut des temps de plus en plus courts pour induire une "transition de phase".
- 3) - lors du premier précisaillement, la viscosité atteint une valeur stationnaire légèrement fluctuante de l'ordre de 0.35 Pa.s. Si on cisaille la solution plus longtemps (ex : cinq fois plus longtemps), la valeur de la viscosité reste pratiquement inchangée. Le nombre de passages est donc un facteur favorisant l'établissement la structure nématique où la viscosité est de l'ordre de 0.05 Pa.s. Lors des 3,4,5 précisaillements, la viscosité limite atteinte (plateau horizontal) diminue faiblement mais de façon parfaitement détectable.
- 4) - de faibles variations de concentrations par évaporation ne produirait pas de différence aussi importante sur la viscosité de la phase "nématique". Les paliers initiaux horizontaux pratiquement confondus indiquent que la viscosité de la phase nématique est peu sensible à des variations de concentration autour de 0.62 M/l (fig.V.9).

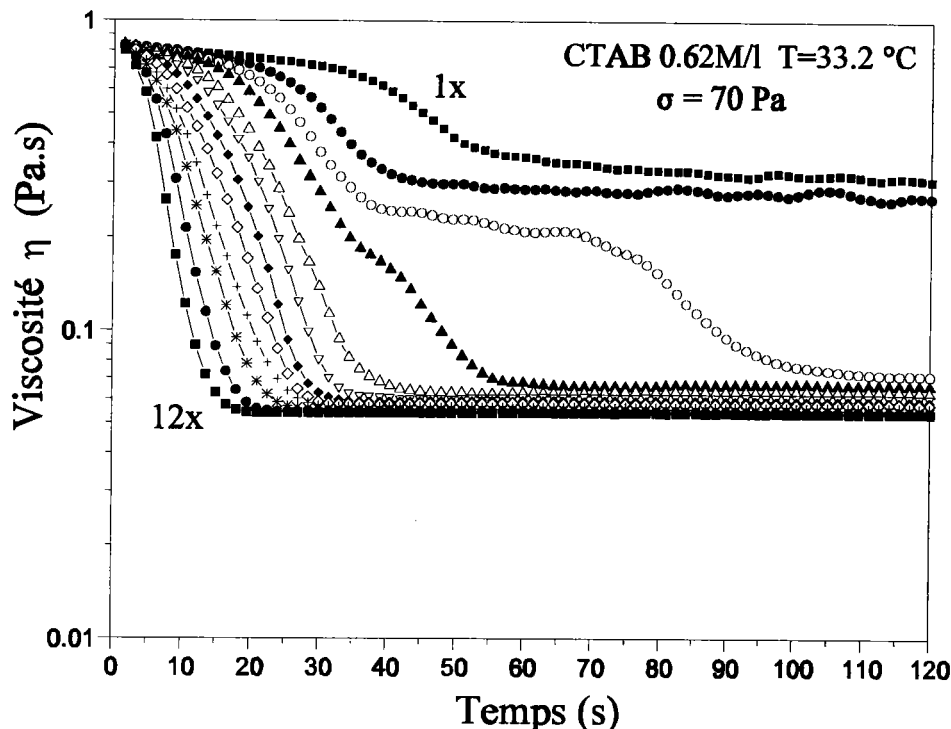


Figure V.12: Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps d'une solution de CTAB 0.62 M/l soumise à la contrainte $\sigma = 70$ Pa à $T = 33.2^\circ\text{C}$ pendant deux minutes lors d'application successive de la contrainte. Le temps de pause entre chaque passage est de 10s.

L'évolution des courbes $\eta=f(t)$ de la figure V.12 met en évidence la conservation, au moins partielle, de l'histoire du cisaillement.

Afin d'accélérer le processus d'établissement de la phase nématique, nous avons imposé, à $T=33.5^\circ\text{C}$, un gradient de vitesse $\dot{\gamma} = 1400 \text{ s}^{-1}$, pendant 1 mn, avant chaque application de la contrainte $\sigma = 70$ Pa et cela, cinq fois de suite (fig.V13). On a comparé ensuite les résultats obtenus avec ceux résultant de la situation expérimentale suivante :

- on applique une contrainte fixe et égale à 70 Pa, pendant 1 mn, cinq fois de suite à $T = 33.5^\circ\text{C}$ (fig.V.14). On a choisi la température de 33.5°C afin d'augmenter la longueur du plateau de viscosité "isotrope" et de montrer de manière sensible, les effets de l'application du gradient de vitesse égal à 1400 s^{-1}).

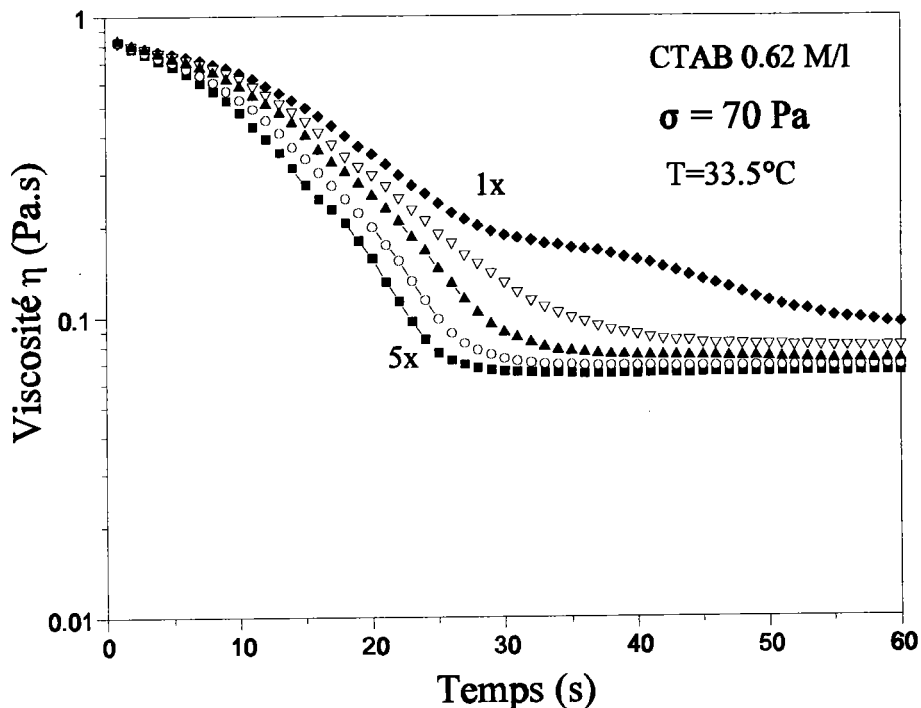


Figure V.13 : Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps. Répétition des cisaillements à contrainte fixe et égale à 70 Pa, précédés d'un cisaillement à gradient imposé égal à 1400 s^{-1} . ($T = 33.5^\circ\text{C}$)

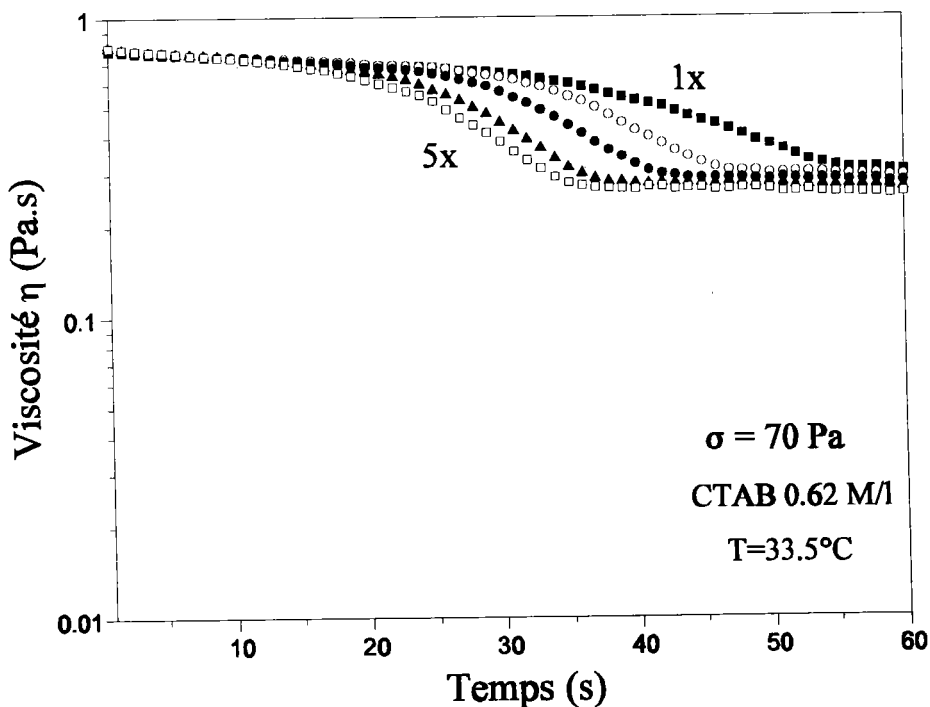


Figure V.14 : Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps. Répétition du cisaillement à contrainte fixe et égale à 70 Pa. (la température est maintenue constante et égale à 33.5°C)

Nous constatons qu'après chaque précisaillement à gradient imposé (fig.V.13), la viscosité chute beaucoup plus vite que dans la situation de la figure V.14. Ainsi, la phase nématique induite dans l'expérience de la figure V.13 se conserve en partie et entraîne ensuite, lorsque la contrainte est imposée, une diminution plus rapide de la viscosité, en relation avec la structure partiellement organisée créée précédemment. De plus la limite inférieure de viscosité atteinte est très nettement inférieure dans la situation de la figure V.13.

Après réalisation de l'expérience correspondant à la figure V.13, nous avons mesuré le module de la viscosité complexe de cette solution ayant subi les cycles répétitifs en gradient et en contrainte, pour la comparer à celle d'une solution "fraîche". Nous remarquons qu'aucune différence notable n'apparaît sur la figure V.15 ce qui est conforme au fait que la viscosité initiale (à $t = 0$) de la figure V.13 reste constante. Ce dernier résultat confirme d'ailleurs le fait que l'évolution de T_c n'est pas le fruit de l'évaporation de la solution. Cependant, si on admet qu'une partie de la phase nématique induite se conserve, on peut se demander pourquoi il n'existe pas de différence sensible sur $|\eta^*(\omega)|$ comme le montre la figure V.15.

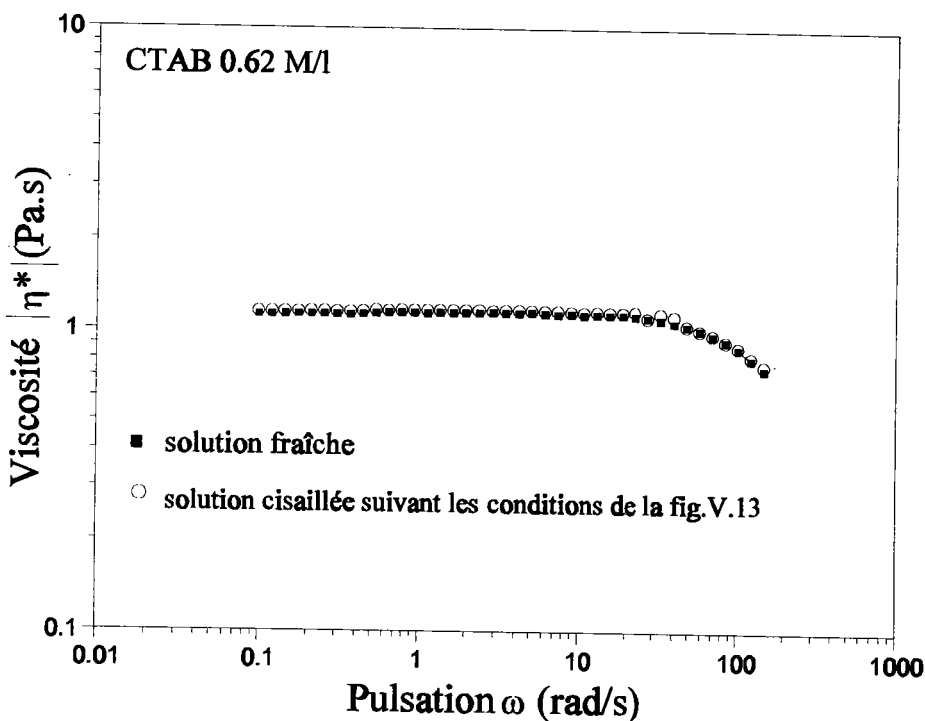


Figure V.15 : Comparaison du module de la viscosité complexe en fonction de la pulsation entre une solution "fraîche" et une solution de CTAB 0.62 M/l issue des conditions d'expérience de la figure V.13

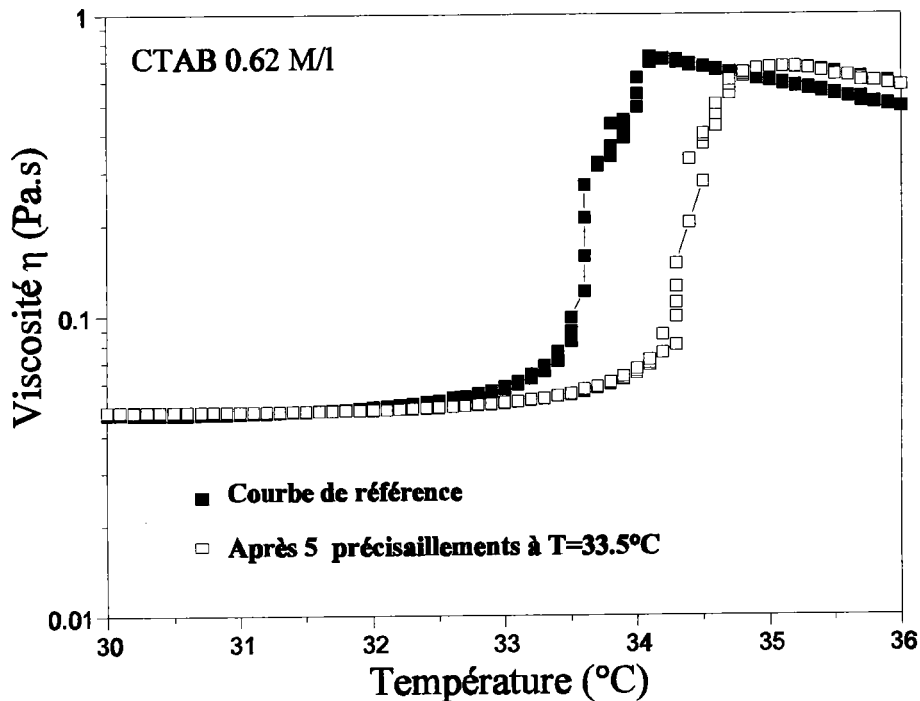


Figure V.16 : Evolution de la viscosité en fonction de la température à $\sigma = 70$ Pa pour une solution ayant subi les conditions expérimentales de la figure V.13.

La figure V.16 enfin, montre un décalage de la température de transition lorsque l'on réalise, au lieu du balayage en pulsation ω , un balayage en température après les conditions d'expérience de la figure V.13.

II.4 Retour à l'état d'équilibre thermodynamique

D'un point de vue énergétique, la solution initialement isotrope et devenue nématique (au moins partiellement) sous cisaillement, ne peut pas rester a priori dans cet état éternellement. Cependant, le retour à l'équilibre thermodynamique peut prendre des temps très longs. Pour mettre en évidence cette dernière caractéristique de la solution de CTAB (0.62 M/l), nous avons effectué un balayage en température cinq fois de suite: la courbe obtenue se rapproche de celle à 0.63 M/l. Lorsqu'on mesure ensuite le module élastique $G'(\omega)$ et la viscosité complexe $|\eta^*(\omega)|$ de la solution cisillée, on obtient les résultats des figures V.17 et V.18. On peut noter les déplacements très significatifs (diminutions) de $G'(\omega)$ et de $|\eta^*(\omega)|$. Après avoir laissé 120 mn la solution au repos, nous avons procédé à nouveau à une mesure de $G'(\omega)$ et de $|\eta^*(\omega)|$.

On s'aperçoit sur les figures V.17 et V.18 que les courbes obtenues se rapprochent sensiblement de celles issues des mesures à partir d'une solution fraîche. Cela nous permet de penser que la solution est pratiquement revenue à son état initial au bout de deux heures. Cependant, on pouvait craindre aussi que le temps de pause à 30°C, de 120mn, ait provoqué l'évaporation et que ce soit ses effets que l'on observe. Les résultats présentés sur la figure V.19 montre que ce n'est pas le cas. On s'aperçoit que le temps de pause, à 30°C, de deux heures n'a pas provoqué de modification sensible (comme en témoignent $|\eta^*(\omega)|$ et G' des figures V.19 et V.20). Cela montre clairement que le fait d'attendre deux heures à 30°C ne permet pas à la solution de s'évaporer de façon sensible et qu'en conséquence la "remontée" de $G'(\omega)$ et de $\eta^*(\omega)$ (fig.V.17, V.18) doit correspondre vraisemblablement à un retour vers l'équilibre thermodynamique de la solution.

L'allure des courbes de viscosité $|\eta^*(\omega)|$ de la figure V.21 pour différentes concentrations de CTAB sans sel nous permet des comparaisons avec celle obtenue sur la figure V.18. Nous voyons que après cinq balayages successifs apparaissent des caractéristiques qui sont à nouveau assez semblables à celles que donnent des solutions nématiques au repos..

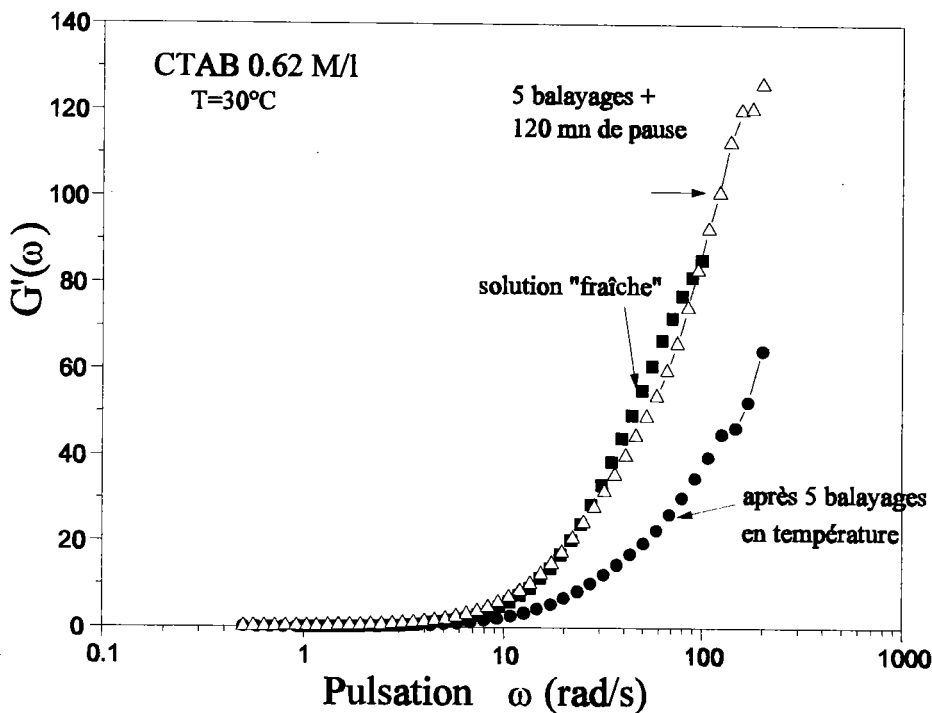


Figure V.17 : Variation de G' : retour vers l'équilibre thermodynamique.

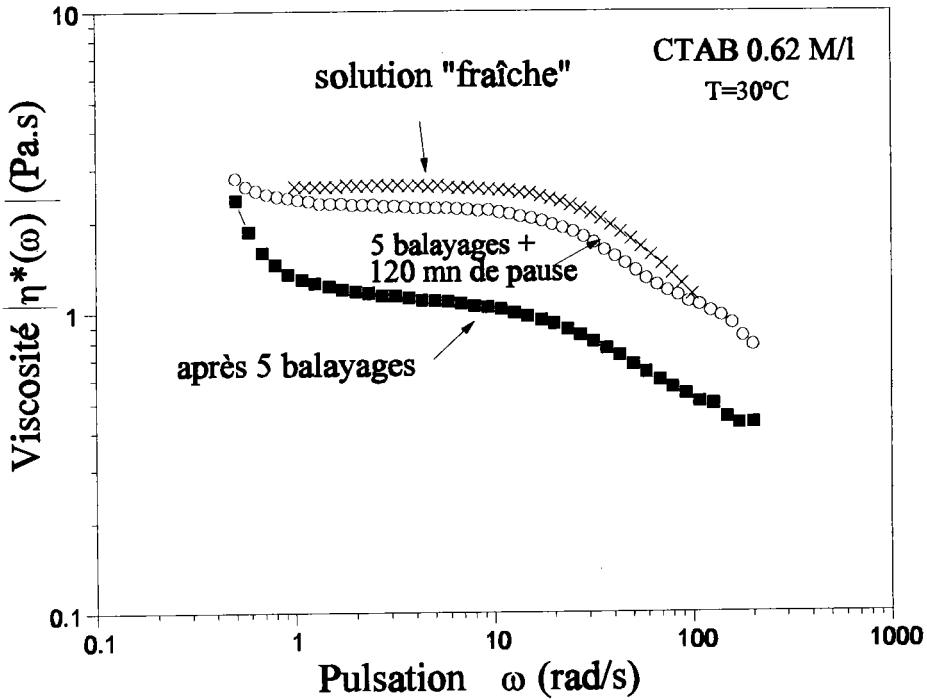


Figure V.18 : Variation de $\eta^*(\omega)$ en fonction de la pulsation : retour vers l'équilibre. Comparaison entre une solution "fraîche", une solution ayant subi 5 balayages en température (de 30 à 36°C) et la même solution restant deux heures au repos à 30°C avant l'étude en fonction de ω .

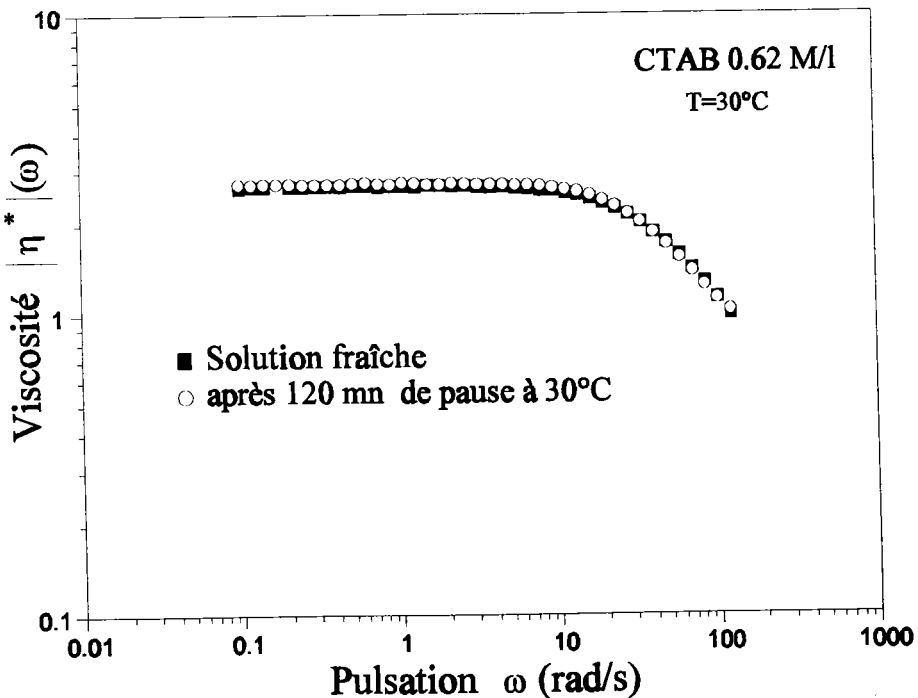


Figure V.19 : Comparaison de la viscosité dynamique entre une solution "fraîche" et une solution restant deux heures au repos à 30°C avant la mesure

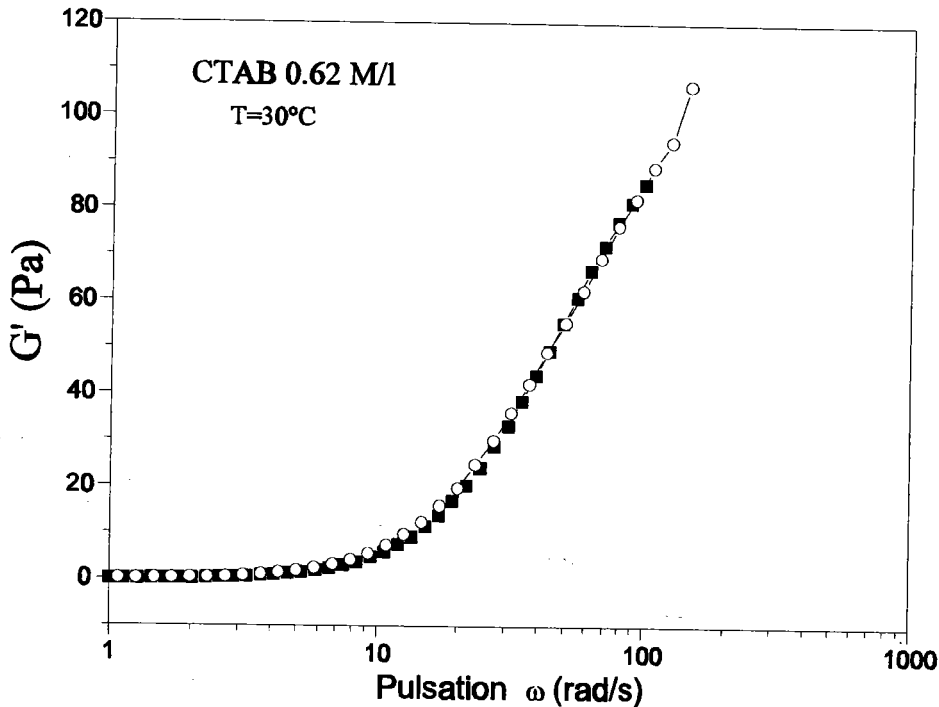


Figure V.20: Comparaison du module élastique G' entre une solution "fraîche" et une solution restant deux heures au repos à 30°C avant la mesure.

Il est à noter que les comportements rhéologiques des phases nématiques sont très complexes. En augmentant la concentration au delà de 0.64 M/l, on remarque que la viscosité complexe $|\eta^*(\omega)|$ et le module élastique G' augmentaient à nouveau jusqu'à 0.67 M/l puis diminuaient au delà de cette dernière concentration. Il nous faut encore bien préciser que la rhéologie des cristaux liquides est très complexe et que les résultats obtenus dépendent de nombreux paramètres. Les résultats présentés ici l'ont été en respectant scrupuleusement la même procédure. Dans ces circonstances, les résultats obtenus sont pratiquement reproductibles.

Le réseau de courbes de la figure V.21 nous permet de caractériser une solution nématique, grâce à l'évolution de la viscosité $|\eta^*(\omega)|$. Les figures V.17 et V.18 montrent que la diminution de G' et l'allure de la courbe de viscosité révèlent l'apparition d'une phase de type nématique.

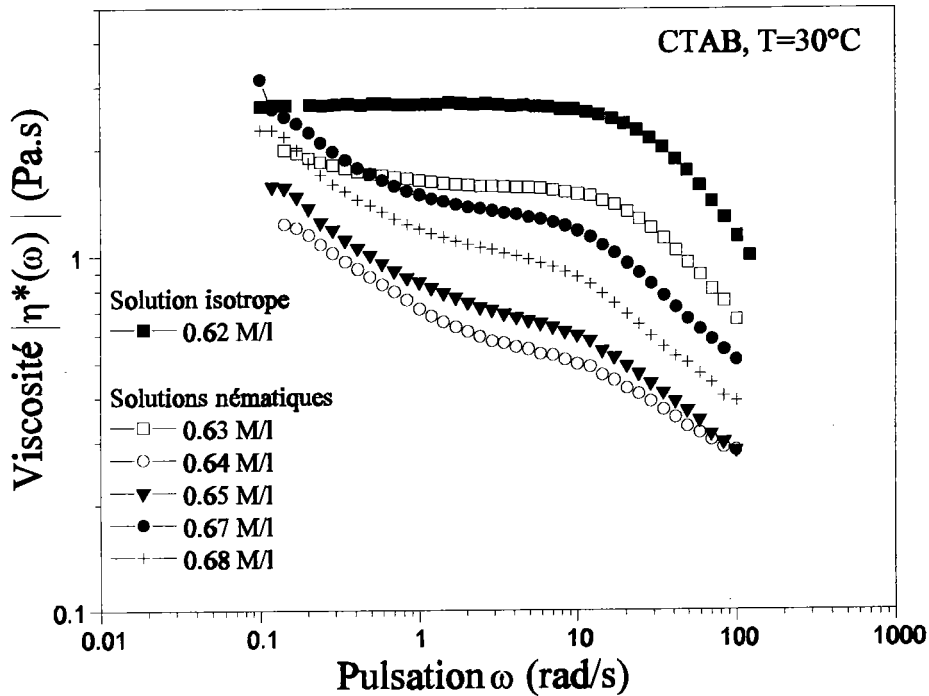


Figure V.21 : Variation de la viscosité $|\eta^*(\omega)|$ en fonction de la pulsation pour différentes concentrations en CTAB à T=30°C

III DISCUSSION

A la différence des cristaux liquides au repos, nous avons travaillé ici avec des solutions qui sont rendus nématique par l'application d'une contrainte de cisaillement suffisante. Les évolutions rhéologiques observées durant ce travail manifestent des phénomènes de comportement thixotrope et suggèrent que la structure nématique induite évolue lentement dans l'échantillon remis au repos. Des similarités ont déjà été notées et analysées sur des polymères de type bâtonnets en solution concentrée à l'état cristal liquide [9,10]. Tout comme pour ces dernières solutions, on constate que la rhéologie des structures induites par le cisaillement de CTAB sans sel présente de très lentes modifications, en particulier après l'interruption de l'écoulement.

Les résultats expérimentaux obtenus semblent indiquer que la solution après cisaillement conserve pendant un temps pouvant être long une partie de l'histoire du cisaillement, c'est-à-dire une part de structure correspondant à l'état nématique. Cette modification de structure augmente par répétition des transitions I/N et N/I. Il semblerait alors que cette répétition des transitions

successives conduise pour certains aspects sensiblement au même résultat qu'une augmentation de concentration.

La durée de cisaillement semble de relativement peu d'importance (dans le domaine exploré). La phase nématique est probablement constituée d'un ensemble de domaines correspondant à des orientations relativement bien définies. L'effet du cisaillement sur la structure d'une phase est de modifier son organisation spatiale. Les photos V.2.a-d montrent que le directeur des domaines orientés change progressivement d'orientation pendant le repos. En écoulement, les corrélations électrostatiques sont modifiées au point de rendre visible, sur des spectres de diffusion de neutrons réalisés par J.F.Berret à l'E. S.R.F. de Grenoble sur une solution de CTAB 0.7 M/l (expériences préliminaires), un épaulement au deuxième ordre, signature d'une forte orientation. Il est connu [1] que la cinétique de retour à l'état initial nécessitant des réarrangements structuraux peut être longue. Mais en l'absence d'observations directes de la structure et de ces changements pendant et après l'écoulement, il est difficile de donner une interprétation définitive des résultats obtenus, en terme d'évolution de la morphologie de la structure induite et de leurs évolutions. Par des mesures de diffusion de neutrons en écoulement, Schmitt et al [11] ont montré que dans un autre système, sans sel, comme c'est le cas ici, les micelles étaient fortement corrélées, par suite d'interactions électrostatiques entre elles. La décroissance du module élastique décrite dans le chapitre IV sur le système CTAB sans sel indique que les corrélations entre les micelles augmentent avec la concentration. Roux et al [11] ont montré par ailleurs, qu'au dessus d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$, une solution nématique de polymères vivants au repos formaient des monodomains stables sur une durée relativement longue (de l'ordre de l'heure). Ici, les lentes modifications de la structure pourraient être attribuées à la présence de domaines dont l'évolution vers un état isotrope s'effectue par un mécanisme de diffusion. Il est bien connu que l'application d'un cisaillement sur des cristaux liquides de polymères lyotropes [12,13] provoque des effets thixotropes sur $G'(\omega)$ après arrêt du cisaillement, révélant ainsi des modifications de structure se produisant souvent très lentement. Dans notre cas, les solutions de CTAB étudiées ici ne sont pas nématiques au repos, mais les transitions induites par le cisaillement de manière répétitive pourraient donner lieu à des similitudes de comportement.

Les courbes des figures V.12, V.13, V.14 indiquent, à chaque passage, la même viscosité initiale. On peut alors penser qu'au cours du cisaillement, seule une partie de l'échantillon conserve la structure nématique après arrêt du cisaillement; la proportion de la phase isotrope diminue au

fur et à mesure que l'on augmente le nombre de passages. Ce fait est illustré par la diminution, avec le nombre de passages, de la longueur du plateau horizontal initial de viscosité des figures V.12, V.13, V.14. On peut penser, en effet, que ce qui facilite la chute de la viscosité est liée à la présence de plus en plus nombreux, dans l'échantillon, de domaines dans lesquels les micelles sont toutes orientées. Les mesures du module de la viscosité complexe (fig.V.15), effectuées en régime dynamique sur la solution de CTAB 0.62 M/l cisillée dans les conditions de la figure V.13, témoignent de la complexité du phénomène d'effet "mémoire". Les cycles de cisaillement à température constante ne produisent pas les mêmes modifications des domaines (dans les domaines ou les domaines les uns par rapport aux autres) que les cycles de balayages en température qui semblent impliquer des modifications beaucoup plus profondes. On peut noter que la comparaison des figures V.13 et V.14 montrent que les viscosités limites atteintes peuvent être très différentes, impliquant l'obtention d'un état différent dans les deux situations. Si on suppose néanmoins que le cisaillement provoque une nouvelle organisation spatiale des micelles, réparties en domaines et en réseau encore enchevêtré, le comportement de $|\eta^*(\omega)|$ suggère que les mesures en oscillatoire ne perturbent que le réseau enchevêtré "restant".

Pour détruire l'ordre dans les domaines, il faudra apporter plus d'énergie thermique, c'est pourquoi la température de transition T_c de la solution cisillée dans les conditions de la figure V.13, est supérieure à celle d'une solution "fraîche", comme le montre la figure V.16.

IV. CONCLUSION

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre, pour un système micellaire ionique non écranté et de concentration légèrement inférieure à celle correspondant à la transition statique I/N, montrent que sous cisaillement, on peut induire des modifications de structure relativement stables dans le temps après l'arrêt du cisaillement, manifestant ainsi une sorte d'effet de mémoire dans le système. L'évolution de la température T_c de transition N/I sous cisaillement est une indication très sensible des modifications induites dans la solution micellaire. L'importance et l'organisation des structures induites dans la solution est très sensible à la répétition des transitions imposées I/N et N/I comme le montre ce travail.

Nous sommes conscients que notre compréhension de ce phénomène d'effet "mémoire" dans ces systèmes n'est pas encore suffisante et nécessite encore des expériences complémentaires. Les

modifications de la densité de charges des micelles sous cisaillement, l'influence effective des interactions répulsives sur la cinétique de retour à l'équilibre, l'influence de la température sur la répartition des charges électrostatiques sont autant de paramètres qui pourraient être responsables des effets "mémoire" décrits dans ce chapitre. Nous espérons qu'une étude en diffusion de neutrons déjà initiée nous apportera de plus amples renseignements sur les différences de modifications de structure imposées par les différentes procédures de cisaillement ou de balayage en température ainsi que sur les évolutions et "recouvrements" après l'arrêt du cisaillement.

REFERENCES

- [1] Larson R.G., Mead D.W., *Liq. Cryst.* 12, (1992), 751.
- [2] Roux D., Berret J.F., Porte G., Peuvrel-Disdier E., Lindner P., *Macromolecules*, 28, (1995), 1681.
- [3] Berret J.F., Roux D., *J. of Rheology*, 39, (1995), 4.
- [4] Berret J.F., Roux D., Porte G., *J. Phys. II France*, 4 (1994) 1261
- [5] Makhloufi R., Cressely R., *Colloid Polym Sci*, 270 (1992) 933
- [6] Cappelaere E., Cressely R., Decruppe J.P., *Colloid and Surfaces*, sous presse
- [7] Onogi S., Asada T., *Rheology*, vol. 1, Proc. 8th Int. Rheol. Cong. (Naples) (1980) 127
- [8] Panizza P., Archambault P., Roux D., *J. Phys. II France*, 5 (1995) 303
- [9] Moldenaers P., Mewis J., *J. Rheol.*, 30, (1986), 567.
- [10] Larson R.G., Mead D.W., *J. Rheol.*, 33, (1989), 1251.
- [11] Schmitt V., Lequeux F, *J. Phys. II*, 5 (1995), 193.
- [12] Moldenaers P., Mortier M., Mewis J., *Chem. Eng. Sci.*, 49, (1994), 699.
- [13] Maffetone P.L., Marrucci G., Mortier M., Moldenaers P., Mewis J., *J. Chem. Phys.*, 100, (1994), 7736.

CONCLUSION GENERALE

Si le comportement sous cisaillement des solutions micellaires de surfactant cationiques en présence de sel, (ce qui a pour effet d'écranter les interactions électrostatiques), est relativement bien compris, tout au moins en ce qui concerne le domaine linéaire, la compréhension du comportement de systèmes sans sel pose elle, encore de nombreux problèmes difficiles à résoudre.

Au cours de ce travail, nous avons essayé d'apporter une contribution expérimentale à ce problème en étudiant par des techniques rhéologiques et optiques un système classique de surfactant cationique, le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium). Les études présentées couvrent une large plage de vitesse de cisaillement incluant les forts gradients, situation peu rencontrée lors d'études expérimentales pour des raisons techniques.

Après des rappels théoriques et des résultats préliminaires, nous avons décrit les deux techniques utilisées : la rhéologie, linéaire et non linéaire et la biréfringence d'écoulement (BE). Cette dernière technique, plus rarement utilisée peut être exploitée de façon qualitative, en observant tout le champ d'écoulement, ou quantitativement en effectuant des mesures quantitatives en fonction du gradient de vitesse des deux grandeurs qui la définissent : l'angle d'extinction $\chi(\dot{\gamma})$ et l'intensité de la BE, $\Delta n(\dot{\gamma})$.

Ces deux techniques appliquées aux mêmes solutions dans des conditions expérimentales équivalentes ont permis d'aboutir à des résultats intéressants permettant de mieux comprendre l'évolution des structures, en particulier l'émergence d'une phase nématique, pour des solutions isotropes au repos lorsque le gradient de vitesse dépassait une valeur critique $\dot{\gamma}_{1c}$.

Nous avons tout d'abord étudié le CTAB en présence de sel (KBr) en quantité suffisante pour écranter les interactions électrostatiques. La concentration en CTAB a été choisie dans un premier temps suffisamment faible, pour que, tout en étant dans le régime semi-dilué, on soit encore loin de la concentration conduisant à une phase nématique au repos. Si les résultats obtenus dans le régime linéaire sont "classiques" (et conformes à ceux obtenus par d'autres auteurs avec ce système), le passage au régime non linéaire et l'évolution du système pour des

valeurs de $\dot{\gamma}$ comprises entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$ (qui correspondent à une contrainte plateau) sont caractéristiques d'instabilités correspondant à une transition de phase. Nous avons montré que le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{1c}$ définissant (en rhéologie) le passage du régime linéaire au régime non linéaire, correspondait au gradient de vitesse critique défini par la cassure nette des courbes $\chi(\dot{\gamma})$ et $\Delta n(\dot{\gamma})$ lors des mesures quantitatives de biréfringence d'écoulement. Lors des mesures qualitatives, les observations globales du champ en lumière blanche (effectuées perpendiculairement au plan de l'écoulement), nous ont permis de mettre en évidence la coexistence de deux phases, d'anisotropie très différentes, présentes sous forme de couches concentriques d'épaisseurs variables avec $\dot{\gamma}$. Un résultat important obtenu est que la largeur de la bande brillante (obtenue pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1c}$) augmente avec $\dot{\gamma}$ mais semble saturer en largeur pour des valeurs de $\dot{\gamma}$ encore plus importantes. Cette bande brillante correspondrait à la transformation de la solution en une phase nématique dont l'extension est limitée dans l'entrefer..

Nous avons étudié ensuite le système CTAB sans sel qui est un système de micelles polyélectrolytes dans lequel les interactions électrostatiques ne sont plus écrantées. La longueur de ces micelles est très largement influencée par les interactions électrostatiques. Cette longueur croît avec la concentration, mais de façon différente de celle des micelles écrantées comme le suggère ici l'évolution de la viscosité avec la concentration dans le domaine de croissance rapide, avant l'obtention d'une mésophase caractérisée par la loi de puissance $\eta_0 \sim C^{12}$. Si pour des systèmes sans sel, l'exposant est souvent plus élevé que dans les systèmes écrantés (comme le CTAB/KBr par exemple), celui que nous avons déterminé pour notre système, c'est-à-dire 12, est inhabituellement grand.

Les résultats rhéologiques dans le régime non linéaire obtenus sur des solutions de CTAB sans sel concentrées, mettent en évidence une transition de phase I/N à partir d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$. Les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ ont montré clairement trois domaines de comportement : un premier domaine linéaire noté (I), un second domaine (II) défini par un "vrai" plateau de contrainte pour $\sigma = \sigma_c$ dans lequel la solution devient biphasique. Le troisième domaine (III), rarement mis en évidence avant ce travail, a permis de définir, à partir de $\dot{\gamma}_{2c}$, un état dans lequel la solution a été totalement transformée en phase nématique.

Qualitativement, les mesures rhéologiques et optiques (BE) ont montré des résultats similaires à ceux obtenus sur le système écranté CTAB/KBr. Néanmoins, l'apparition d'un plateau de contrainte et de bandes sombres et brillantes à partir de $\dot{\gamma}_{1c}$ sont interprétées, pour le système CTAB sans sel, comme une véritable transition de phase thermodynamique du premier ordre

Isotrope → Nématique sous cisaillement. Contrairement au système CTAB /KBr étudié dans le chapitre III, la largeur de la bande brillante lors d'observations globales du champ, croît linéairement et sans discontinuité avec le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ jusqu'à occuper tout le champ de l'entrefer.

Enfin pour terminer, nous avons présenté les résultats rhéologiques montrant l'évolution de la température de transition (T_c) Nématique/Isotrope lorsqu'on soumet une solution isotrope concentrée de CTAB sans sel à une contrainte suffisante pour induire une phase nématique. La nature des corrélations électrostatiques et orientationnelles dans un tel système doit permettre d'interpréter les résultats concernant la mise en évidence de l'effet mémoire et de la cinétique très lente de retour à l'équilibre des solutions rendues nématiques par l'action du cisaillement.

Tous les problèmes abordés au cours de ce travail n'ont pas été complètement résolus. L'approche théorique du comportement de solutions micellaires sans sel aux fortes concentrations nécessitera encore des travaux importants. De nombreux points restent à préciser et sont en cours d'étude. L'utilisation d'autres systèmes sans sel devrait apporter une contribution non négligeable à la compréhension de ces systèmes. La nature exacte de l'origine des bandes de cisaillement, purement mécanique ou thermodynamique, pour des concentrations loin de celles correspondant à la transition au repos, Isotrope/Nématique reste encore à préciser. La compréhension de ces propriétés passe donc à la fois par la mise en oeuvre d'autres techniques sous écoulement comme celles des RX, de microscopie, de diffusion de neutrons ... et par une approche théorique appropriée, notamment pour des systèmes sans sel concentrés.

Des résultats préliminaires de diffusion de neutrons sous écoulement que nous avons obtenus récemment sont compatibles avec ceux présentés dans ce travail de thèse.

Ce travail de thèse a donné lieu à cette date aux publications suivantes :

CAPPELAERE E., CRESSELY R., MAKHLOUFI R., DECRUPPE J.P.
"Temperature and flow-induced viscosity transitions
for CTAB surfactant solutions"
Rheol. Acta, **33**, (1994), 431.

CAPPELAERE E., CRESSELY R., MAKHLOUFI R., DECRUPPE J.P.,
"Structures induites sous cisaillement dans des solutions micellaires de CTAB.
Influence du temps et de cycles répétitifs."
Cahier de rhéologie **13**, (1994), 232

CAPPELAERE E., CRESSELY R., DECRUPPE J.P.,
"Linear and Non Linear Rheological Behavior
of Salt Free Aqueous CTAB Solutions"
Colloid and Surfaces (1995), sous presse.

CAPPELAERE E., CRESSELY R.,
"Shear History Effect on a Phase Transition Under Shear
of a Salt Free CTAB Solution"
J. Phys. II **5**, (1995), 1611.

DECRUPPE J.P., CRESSELY R., MAKHLOUFI R., CAPPELAERE E.,
"Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure
in a CTAB solution "
Colloid Polym Sci, **273**, (1995), 346.

CAPPELAERE E., CRESSELY R.,
"Effets "mémoire" induits par cisaillements répétés dans des
solutions micellaires de CTAB"
Cahier de rhéologie **14**, (1995), 575