HAL open science

Etude de l'Interaction Polymère-Ecoulement

Yacine Amarouchene

To cite this version:

Yacine Amarouchene. Etude de l'Interaction Polymère-Ecoulement. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : . tel-00003794

HAL Id: tel-00003794

https://theses.hal.science/tel-00003794

Submitted on 20 Nov 2003

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.

N° d'ordre : **2531**

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par

AMAROUCHENE Yacine

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **LASERS ET MATIERE DENSE**

ETUDE DE L'INTERACTION POLYMERE - ECOULEMENT

Soutenue le : 05 juillet 2002

Après avis de : **Rapporteurs**

MR Jens EGGERS	Fachbereich Physik, Universität GH ESSEN (Allemagne)	
MR Jean-François PINTON	Directeur de recherche au CNRS, ENS Lyon	

Devant la commission d'examen formée de :

MR Yves COUDER	Professeur, Université Paris VII, ENS PARIS	**Président**
MR Aloïs WURGER	Professeur, Université Bordeaux I	**Rapporteur**
MR Jens EGGERS	Fachbereich Physik, Universität GH ESSEN (Allemagne)	**Examinateurs**
MR Jean-François PINTON	Directeur de recherche au CNRS, ENS Lyon	
MR Jacques MEUNIER	Directeur de recherche au CNRS, ENS PARIS	
MR Hamid KELLAY	Professeur, Université Bordeaux I	

- 2002-

A mes parents sur les deux rives
A ma famille et aux amis...
A Ninon

Remerciements

En espérant que la pudeur sera soeur de sincérité...

Je remercie l'ensemble des membres du jury Yves Couder, Aloïs Wurger, Jens Eggers, Jean-François Pinton, Jacques Meunier, Daniel Bonn y est également associé malgré son absence physique :
pour leurs enthousiasmes, leurs "créativités" ainsi que pour leurs travaux sans lesquels cette thèse n'aurait pas lieu d'être.

Je remercie Jean-François Boudet pour l'aventure "Granulaire" et pour le reste.

Je remercie Amer et Olivier pour leur présence "essentielle" au sein du groupe.

Je remercie tous les membres du CPMOH que j'ai eu du plaisir à côtoyer durant ces quelques années.

Je remercie Hamid pour "la rencontre", pour tout ce que ces quelques lignes ne sauraient décrire...

Table des matières

Introduction **3**

1 Généralités : Dynamique de polymères en solution **7**
1.1 Proche de l'équilibre thermodynamique 8
1.1.1 Statique 8
1.1.2 Dynamique 10
1.2 Hydrodynamique et polymères 13
1.2.1 Equations du mouvement. 13
1.2.2 Effets Non-newtoniens 14
1.2.3 Equations constitutives 18

2 Rupture d'écoulement à surface libre. **21**
2.1 Introduction. 21
2.2 Hydrodynamique de rupture d'écoulements à surface libre de fluides newtoniens. 22
2.2.1 Origine de l'Instabilité et analyse de stabilité linéaire 22
2.3 Du linéaire au non linéaire : Solutions auto similaires 23
2.3.1 Cas asymptotiques $Re << 1$ et $Re >> 1$ 25
2.4 Cadre de l'étude : détachement de gouttes pendantes. 27
2.4.1 profil et mesure de tensions interfaciales 27
2.4.2 Pourquoi des gouttes pendantes ? 28

3 Polymères sous forte élongation : Inhibition de singularités de rupture **31**
3.1 Introduction 31
3.2 Technique expérimentale 32
3.2.1 Imagerie 32
3.2.2 Un polymère flexible : le polyoxyethylène (POE). 33
3.3 Détachement de gouttes de fluides newtoniens dans la limite de faible viscosité : le cas de l'eau 34
3.4 Détachement de gouttes de polymères flexibles. 39
3.4.1 Premier régime capillaro-inertiel 40
3.4.2 Critère d'interaction $\dot{\epsilon}_{crit} \approx 1/2\tau_z$ 41
3.4.3 régime exponentiel : filaments 45
3.4.4 Viscosité élongationnelle 46
3.4.5 Déstabilisation des filaments 48
3.4.6 Conclusion 52

4 Loi de rupture et effets de flexibilité **53**
4.1 Un polymère rigide : le xanthane . . . 53
4.2 Résultats . . . 54
4.2.1 Solutions faiblement rhéofluidifiantes : le régime dilué . . . 54
4.2.2 Solutions fortement rhéofluidifiantes. . . . 56
4.2.3 Peut on estimer une viscosité élongationnelle ? . . . 59
4.3 Un polymère à flexibilité variable : le HPAM . . . 61
4.3.1 caractérisation . . . 61
4.4 Résultats . . . 63
4.5 Conclusion . . . 65

5 Dynamique Turbulente bidimensionnelle **67**
5.1 Généralités . . . 67
5.2 Turbulence Bidimensionnelle . . . 69
5.3 Polymères et turbulence . . . 74
5.3.1 Introduction . . . 74
5.3.2 Quelques approches . . . 76
5.4 Un système expérimental 2D : les films de savon . . . 78

6 Fluctuations de vitesse **81**
6.1 Introduction . . . 81
6.2 Méthodes expérimentales . . . 82
6.2.1 Montage et solutions utilisées . . . 82
6.2.2 Anémomètrie Doppler Laser . . . 83
6.3 Résultats . . . 84
6.3.1 Intensité de la turbulence . . . 85
6.3.2 Densité spectrale d'énergie : suppression des fluctuations à grandes échelles. 86
6.3.3 Les transferts inverses d'énergie : troisième moment et inhibition des forts taux d'élongation. . . . 89
6.4 Conclusion . . . 91

7 Fluctuations d'épaisseur du film. **95**
7.1 Introduction . . . 95
7.2 Principe de la mesure : interférométrie de Mach-Zender . . . 97
7.3 densité de probabilités : injection des fluctuations. . . . 100
7.4 Analyse spectrale des fluctuations d'épaisseur. . . . 103
7.5 Statistiques d'ordre élevé des fluctuations d'épaisseur. . . . 106
7.5.1 Densités de probabilités des incréments d'épaisseur et fonctions de structure. . . . 109
7.6 Conclusion . . . 112

Conclusion **115**

A Caractérisation des solutions de polymères **123**

B Articles **127**

Introduction

Il est maintenant généralement établi que le mouvement des fluides sont décrits par des équations de type milieu continu pour lesquelles on postule qu'il y a une séparation d'échelles entre les variables microscopiques (qui conduiraient à un nombre trop important de degrés de liberté à traiter) et les variables macroscopiques (vitesse, pression, température etc). En effet, les mouvements fluides auront lieu sur des échelles bien au delà de la distance entre molécules. Ces équations continues dites de Navier-Stokes expriment alors la conservation de la quantité de mouvement de particules fluides. Associées à la condition de conservation de la masse et de l'énergie, celles-ci fournissent alors un cadre formel pour la description de tout écoulement qu'il soit à priori turbulent ou non.

Plusieurs cas suggèrent néanmoins quelques subtilités questionnant ces hypothèses de base. L'acuité du problème se pose en effet, pour des phénomènes de rupture de liquide dont le détachement d'une goutte se trouve être un exemple des plus familiers. Ceci constitue le cadre de phénomènes montrant des singularité en temps fini pour lesquels il y a divergence de différentes observables physiques au point de rupture qui pourrait éventuellement ruiner la description usuelle à petites échelles. Cependant, la rupture de fluides demeure un problème essentiellement "hydrodynamique" et l'on peut même parler d'une certaine façon de continuité des équations de Navier-Stokes avant et après la cassure [49]. L'écoulement proche du point de rupture sera de nature "élongationnel" : le champ de vitesse irrotationnel présentera un cadre idéal à l'excitation de modes de petite longueur d'onde. On comprend dès lors l'intérêt notoire que présente ces systèmes montrant un phénomène de rupture en un temps fini à l'étude de systèmes plus complexes comme les systèmes turbulents. En effet, la possibilité que les équations d'Euler puissent développer des singularités en temps fini demeure un problème ouvert. Ces singularités pourraient être associées par exemple à la dynamique de rupture de structures cohérentes comme les filaments ou les nappes tourbillonnaires.

La description en terme des équations de Navier-Stokes (usuellement utilisée pour un fluide de viscosité constante) peut être généralisée dans certains cas pour certaines classes de fluides dits "complexes" comme les solutions de polymères, de surfactants etc... Ainsi, les propriétés des liquides sous écoulement se trouvent profondément modifiées dès que l'on y ajoute des quantités infimes de polymères flexibles sorte de spaghettis moléculaires géants. Bien que ces solutions soient correctement décrites à l'équilibre par une compréhension subtile de la conformation de la chaîne, la spécificité de s'écouler que l'on attribue d'une manière quasi-culturelle" aux fluides dévoile des caractéristiques généralement associées uniquement à un comportement de type élastique propre aux solides. En effet, un fluide usuel que l'on qualifiera de newtonien s'écoule habituellement sous la moindre contrainte. Un solide quant à lui peut se déformer de manière réversible. La description de l'écoulement d'une solution polymérique suivra en fait une description mixte associant une réponse à la croisée des comportements liquides et solides : on parle alors de viscoélasticité ou de caractère non newtonien [15].

Lorsqu'il est soumis à un écoulement, un polymère qui présente des échelles de temps ca-

ractéristiques suffisamment longues (typiquement compris entre la milliseconde et la seconde) peut réagir aux forces de friction hydrodynamiques en changeant sa conformation de pelote statistique à l'équilibre par l'intermédiaire de réorientations et de déformations. Ce sont alors ces déformations qui sont à l'origine des propriétés non newtoniennes remarquables, caractéristiques des solutions diluées de polymères flexibles de haut poids moléculaires.

A titre d'exemple, la présence de polymères en quantités infimes (quelques parties par millions) peut induire des viscosités extrêmement importantes uniquement sous écoulement élongationnel et réduire significativement la puissance dissipée en régime turbulent. En outre, l'interaction d'une chaîne polymérique avec un écoulement élongationel soudain révèle une physique dont on était loin de se douter quelques années auparavant. La réponse d'un polymère dépend de l'état initial de la chaîne : un individualisme de la conformation de chaque chaîne en écoulement élongationel prend place [57, 113] illustrant par là même, toute la complexité du sujet.

Compte tenu des échelles caractéristiques de ces molécules et de leur temps de réponse, une question intéressante peut consister à déterminer la réponse d'une solution de polymère aux sollicitations extrêmes que présentent à la fois un écoulement élongationnel conduisant à la rupture et un écoulement turbulent pouvant présenter des gradients de vitesse transitoires importants. Les temps caractéristiques et les échelles en jeu peuvent être alors comparables à ceux de la macromolécule.

L'objet de ce travail se situe dans la perspective d'élucider la nature de l'interaction polymère-écoulement par une analyse de deux situations modèles pour lesquelles la conformation de chaînes peut être à priori fortement perturbée :

- un écoulement d'élongation pure développant une singularité en temps fini de rupture lors du détachement d'une goutte.
- un écoulement aléatoire d'une turbulence bidimensionnelle générée à l'aide de films de savon.

Le premier cas, la simple rupture d'une goutte, a l'avantage de présenter un écoulement purement élongationel pour lequel le polymère est forcé de s'allonger par frottement visqueux le long de la direction principale de déformation. Les lois de rupture sont alors essentiellement bien décrites par des lois auto similaires différant selon l'équilibre des contraintes visqueuses capillaires et inertielles en présence et selon la distance au point critique [49]. Nous montrerons que le détachement d'une goutte de solution polymérique est régi par une dynamique originale, succession d'un régime auto similaire capillaro-inertiel newtonien et d'un régime exponentiel non newtonien [1].

Des théories prédisent d'ailleurs qu'une pelote de polymère peut s'étirer lorsqu'elle est soumise à un écoulement élongationel assez rapide. La transition entre l'état d'équilibre de pelote et l'état étiré est abrupte [55, 69]. Le problème consiste alors à comprendre la contre-réaction de l'étirement des polymères sur l'écoulement. La nature de la transition observée dans notre cas pour une large gamme de concentrations du régime dilué au régime semi-dilué sera décrite en terme de cette approche. Il y a alors i*nhibition de la singularité de rupture en temps fini* dès que les taux d'élongation seront de l'ordre de l'inverse du plus long temps de relaxation du polymère. La dynamique d'amincissement exponentielle nous permet également d'estimer l'observable liée à la manifestation d'une résistance extrême à l'étirement des chaînes : la viscosité élongationnelle. Cette dernière pourra prendre des valeurs de plus de trois ordres de grandeur supérieures aux valeurs de viscosité de cisaillement généralement mesurés à l'aide d'un rhéomètre !

Cette étude sera complétée par des expériences sur l'influence de la flexibilité des chaînes.

Nous utiliserons à cet effet un polymère rigide de poids moléculaire équivalent au polymère flexible. Nous n'observons pas dans ce cas de dynamique d'amincissement exponentielle. Finalement, un polyélectrolyte a été également utilisé. En faisant varier la concentration en sel, nous faisons par là même varier la portée des interactions électrostatiques et donc la flexibilité. L'étude nous a d'ailleurs aidé à conduire une analyse isolant les effets purement élastiques, des effets rhéofluidifiants.

Le deuxième type d'écoulement, cette fois-ci turbulent donc aléatoire, permettra d'étudier l'interaction polymère-turbulence : un écoulement turbulent quasi-bidimensionnel pour lequel diverses observables sont accessibles relativement facilement. L'intérêt majeur provient du phénomène de réduction de traînée turbulente ou effet Toms [144] : L'ajout de quantités infimes de polymères (quelques parties par millions) peut conduire en régime turbulent [1] à une réduction de la puissance dissipée par plus de 80%. Ces effets sont d'autant plus subtils qu'ils ne se manifestent que dans le régime turbulent. Plusieurs questions se posent sur la nature des processus physiques sous-jacents :

- les chaînes peuvent-elles être significativement étirées ?
- la viscosité élongationnelle joue t'elle un rôle important ?
- Quelle est l'importance des parois ou des couches limites ?
- Quelle est l'influence de la viscoélasticité des solutions ?
- Que peut on dire sur la dynamique des transferts d'énergie ?
- etc.

Nous possédons aujourd'hui une assez bonne description phénoménologique de la turbulence $2D$ des fluides newtoniens. Cette turbulence diffère à bien des aspects du cas $3D$. La conservation simultanée de l'énergie et de l'enstrophie (carré moyen de la vorticité) introduit alors des contraintes supplémentaires sur les transferts d'énergie entre les différentes échelles. En régime forcé, une coexistence de deux cascades d'énergie et d'enstrophie a été conjecturée respectivement vers les grandes et les petites échelles [84]. Une analyse dimensionnelle permet de fournir alors une description de la répartition spectrale de l'énergie et de champs scalaires passifs en fonction de l'échelle [89].

Une situation expérimentale quasi bidimensionnelle dite "en déclin" sera réalisée à l'aide d'un système qui a fait l'objet de nombreuses études validant l'approximation $2D$ de ces écoulements : des films de savons verticaux auto-alimentés tombant sous l'effet de la gravité [80]. Deux avantages immédiats d'une telle situation quasi-bidimensionnelle consiste en :

- une absence de l'étirement des tourbillons qui peut rendre l'interaction entre écoulement et polymère plus complexe à caractériser.
- une minimisation des effets de parois, qui induisent des complications notoires, vu que la turbulence est en déclin.

Une caractérisation des fluctuations de vitesse et d'épaisseur de ces films en écoulement sera entreprise respectivement par des techniques de mesures par anémométrie Laser Doppler et par une technique d'interférométrie asservie développée au laboratoire.

Le champ de vitesse est alors en accord avec les prédictions théoriques d'une cascade directe d'enstrophie. L'effet marquant de la présence des polymères est la suppression des fluctuations à grandes échelles [2]. Ceci est la manifestation directe d'une réduction significative des transferts inverses d'énergie. De manière équivalente cela se traduit par une inhibition des

[1] Citons toutefois que même la turbulence qui semblait depuis les travaux Reynolds décrite par la prédominance des non linéarités associées aux effets inertiels peut être complètement modifiée par ajout de polymères. On peut en effet obtenir des écoulements d'apparence chaotique sans effets inertiels prédominants. Ce sont les non linéarités élastiques qui font tout le travail de déstabilisation [65].

forts taux d'élongation présents dans l'écoulement ; situation similaire aux observations faites lors de la rupture de nos gouttes. Les fluctuations du taux de transfert de l'énergie sont également significativement réduites. La dynamique à petites échelles quant à elle, semble peu affectée par la présence des polymères ; l'isotropie du champ de vitesse est d'ailleurs conservée.

Ces effets sont corroborés par une étude du champ d'épaisseur qui est supposé suivre la dynamique d'un scalaire dit "passif" autrement dit qui ne présente aucune rétroaction sur le champ de vitesse. Un exemple simple en est donné en 3D par la dispersion de volutes de fumée. Sans polymères, l'effet marquant de la présence de transferts inverses d'énergie coexistant sur une même gamme d'échelles avec un flux direct d'enstrophie permet de rendre compte des statistiques observées pour le champ d'épaisseur qui préfère de manière surprenante être régi par les transferts inverses [64]. L'effet des polymères, par une réduction de ces transferts inverses d'énergie, rétablit le comportement attendu pour un scalaire passif dans une cascade d'enstrophie : La situation devient "plus idéale" [2] dans le sens où la dynamique est plus conforme aux prédictions phénoménologiques !

Plan du mémoire

Le premier chapitre est consacré à un rappel succinct de la physique des polymères du cas statique au cas dynamique pour finir sur une description de quelques effets non-linéaires connus sous écoulement.

Dans le deuxième chapitre, nous introduisons le lecteur aux problèmes de rupture d'écoulement à surface libre. Le cas de l'instabilité linéaire de Rayleigh y'est brièvement décrit. L'accent est surtout mis sur la dynamique auto similaire proche et loin de la rupture. Comme nous le verrons, la viscosité constitue un élément clé. Le cas particulier du détachement de gouttes pendantes sera présenté.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux du détachement de gouttes de fluides polymériques pour divers poids moléculaires, et concentrations. Nous montrerons également l'influence de la flexibilité des chaîne sur la dynamique originale de rupture observée dans la quatrième chapitre.

Le Cinquième chapitre fait l'objet d'une introduction à la turbulence par le biais d'une approche dimensionnelle. La spécificité de la turbulence bidimensionnelle est mise en avant. Nous introduisons également le lecteur aux théories de l'interaction polymère-turbulence. Nous présentons enfin dans ce chapitre quelques généralités sur l'hydrodynamique des films de savon. C'est ce système que nous avons utilisé pour créer une situation quasi bidimensionnelle.

Dans le sixième chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse des statistiques du champ de vitesse alors que dans le septième chapitre, nous présentons le résultats des statistiques du champs d'épaisseur.

Chapitre 1

Généralités : Dynamique de polymères en solution

Les polymères sont constitués d'un assemblage de briques moléculaires élémentaires identiques (homopolymères) ou non (heteropolymères, dibloc...) liées de manière covalente. De nombreuses entités biologiques telles l'ADN ou les protéines sont qualifiées également de polymères. Ils peuvent présenter des structures variées allant de la forme linéaire la plus simple, à des structures plus complexes (branchées, en étoile, en double ou triple hélice...).

L'étude des propriétés statique et dynamique d'une chaîne isolée en solution dans un solvant constitue la base de la physique des polymères. On s'interesse alors au comportement de solutions diluées. Eventuellement, on peut s'interesser également à des solutions de concentrations plus élevées, à des fondus de polymères, et à des gels pour lesquels les effets des interactions entre les différentes chaînes deviennent prépondérants. D'autres spécificités fondamentales peuvent y être alors associées comme la possibilité de montrer des effets collectifs par le biais d'enchevêtrements des chaînes par exemple [44].

A l'équilibre thermodynamique, l'étude de la conformation de chaînes isolées qui se présentent sous la forme de pelote ainsi que leur propriétés dynamique ont fait l'objet de nombreuses études montrant la complémentarité des approches théoriques et de l'utilisation de techniques expérimentales variées [56, 140]. Les approches théoriques faisant un large usage des techniques de physique statistique moderne (théories des champs, groupe de renormalisation...) ainsi que diverses simulations numériques ont mis en évidence que les concepts de lois d'échelle semblaient particulièrement pertinents. Ainsi, pour une observable A par exemple, nous avons $A \sim M^{\nu} \sim L^{\nu}$ où M et L représentent respectivement la masse moléculaire et la longueur de la chaîne. L'exposant ν est indépendant de la structure moléculaire. Seules importent alors la température et la nature des interactions monomère solvant. Cette approche a été validée par de nombreuses techniques expérimentales parmi lesquelles les techniques rhéologiques et de diffusion de rayonnement (lumière, rayons X aux petits angles, neutrons) ont joué un rôle important.

Une autre spécificité essentielle de ces chaînes linéaires est leur nature flexible. Cette flexibilité est à l'origine de nombreuses propriétés uniques qu'elles peuvent présenter hors équilibre, sous écoulement. Citons parmi celles-ci, la possibilité de s'étirer, de résister à cet étirement, d'augmenter significativement la viscosité élongationnelle d'une solution, de réduire la puissance dissipée d'un écoulement turbulent...

Il s'agira dans ce présent chapitre de rappeler brièvement les différents résultats à l'équilibre thermodynamique en explicitant les notions de rayons de giration, de régime dilué et semi-dilué, de flexibilité des chaînes pour finalement décrire les propriétés dynamiques proche de

l'équilibre puis hors équilibre où l'interaction polymères-écoulement montrera des effets assez importants [15].

1.1 Proche de l'équilibre thermodynamique

1.1.1 Statique

Conformation d'une chaîne isolée

Une des premières questions que l'on peut se poser lorsque l'on parle de polymères en solution concerne la nature de leur conformation. On reconnaît aujourd'hui l'apport de la physique statistique dans le traitement de ce problème. La difficulté d'une description correcte du grand nombre de degrés de libertés associés aux différents états accessibles par l'ensemble des portions de la chaîne semble se confronter à une difficulté d'ordre microscopique : tenir compte de la nature chimique de chaque monomère, des différentes liaisons covalentes, possibilité de rotation autour de celle-ci etc.

Un succès a été de montrer que l'on pouvait modéliser le polymère indépendamment de ces "détails" d'ordre atomique en faisant une description où la plus petite dimension de la chaîne est de l'ordre d'une taille caractéristique L_{kuhn} contenant un nombre fini de monomères. Pour des échelles plus petites que cette longueur caractéristique, la chaîne sera considérée comme rigide et la nature flexible sera effective dès que la longueur totale de la chaîne sera de plusieurs ordre de grandeur supérieure à cette dimension. L'ensemble des propriétés statiques de la chaînes va consister alors dans un cadre thermodynamique à traiter correctement l'ensemble des interactions en présence : interactions monomère-monomère et interactions monomère solvant. Deux cas majeurs se présentent alors selon que le volume propre ou volume exclu de la chaîne est à considérer ou pas. Il existe également un cas où la chaîne peut s'effondrer sur elle même : on parle alors de situation en mauvais solvant.

Pour une certaine température θ pour laquelle on parle de solvant θ, on peut montrer que la chaîne suit les propriétés d'une chaîne brownienne (gaussienne ou aléatoire). Ceci est du à une subtile compensation des effets attractifs monomère-monomère et des interactions dues au solvant. Tout se passe alors comme si "les monomères" ne se voyaient pas. L 'expression pour le rayon de giration R_g (distance entre les deux bouts de la chaîne) est alors donnée par la loi d'échelle suivante :

$$R_g \approx aN^{\nu} \tag{1.1}$$

$$\nu = 1/2 \tag{1.2}$$

N étant le nombre total de monomères de taille a lié à la masse moléculaire (en poids) M_w par la relation $M_w = N.M_0$. M_0 représente la masse molaire d'un monomère. Cette approximation est aussi vérifiée de manière étonnante dans le cas de polymères fondu (fraction en polymère $\phi = 1$, sans solvant).

Pour une température $T > \theta$, Le rôle du solvant n'est plus négligeable dans le bilan énergétique. . La difficulté majeure a alors consisté à décrire correctement les effets de volume exclu (due à la nature "longue-portée" des interactions entre monomères) de la chaîne qui apparaît alors comme une pelote gonflée occupant un plus grand volume effectif que la situation en solvant θ. Flory a montré par une approche de champ moyen qui consiste à négliger les fluctuations de concentration à l'intérieur de la chaîne que l'on pouvait tenir compte de cet

effet (avec des erreurs qui se compensent) de manière à avoir :

$$R_g \approx aN^{\nu} \tag{1.3}$$
$$\nu = 3/5 \tag{1.4}$$

L'idée de base de Flory a consisté à montrer que l'énergie libre d'un polymère en solution pouvait être séparée en un terme de *gonflement* qui tend à diminuer la concentration à l'intérieur de la macromolécule et un terme *élastique* qui s'oppose à la dilatation de la molécule[1] [56]. Cet effet élastique a une origine d'ordre entropique. En effet, à chaque conformation que peut prendre un polymère en solution correspond une probabilité de réalisation. Ceci permet alors de définir une entropie de conformation et une énergie libre associée. La chaîne aura ainsi à l'équilibre thermodynamique une conformation qui maximisera son entropie et par là même le nombre d'états accessibles (il y a évidemment plus d'états accessibles pour une conformation en pelote statistique que pour une conformation en bâtonnet).

L'expression la plus simple de l'énergie libre F pour une chaîne est donné pour des faibles écarts à la conformation à l'équilibre par :

$$F = cste + \frac{3kT}{2}(\frac{r}{R_g})^2 \tag{1.5}$$

r correspond à la distance entre les bouts de la chaîne [56].

L'ensemble de ces résultats se sont avérés correctement vérifiés expérimentalement par des techniques de diffusion de rayonnement (lumière , rayons X, neutrons) validant par là même l'approche en "lois d'échelle" pour l'étude de la conformation d'un polymère. On peut noter également que des méthodes associées à la mesure de coefficients de transport comme la viscosité d'une solution en fonction de la concentration conduit à une estimation correcte des dimensions ainsi que de la masse moléculaire d'un polymère en solution (cf caractérisations des solutions).

Régime dilué et semi dilué

La description des différentes conformations qu'une chaîne polymérique pouvait prendre en solution selon les conditions thermodynamiques (qualité du solvant) considérait uniquement le cas de figure où la chaîne est isolée comme pourrait l'être des molécules dans l'approximation de gaz parfait. Ceci consiste explicitement à négliger les interactions polymère-polymère qui seront d'autant plus importantes que la fraction massique ou volumique ϕ en polymère augmente. On peut atteindre ainsi, une concentration limite $c = c^*$ à partir de laquelle les pelotes de polymères commencent à se chevaucher. Ceci définit le passage du régime des solutions diluées au régime des solutions semi-diluées, de façon à les distinguer des solutions concentrées ou fondus de polymères dans lesquelles les densités de chaînes sont beaucoup plus élevées. La fraction volumique s'exprime : $\phi = \frac{4\pi R_G^3}{3} c \frac{N_A}{M_w}$; c et N_A étant respectivement la concentration massique en polymère souvent exprimée en *ppm* (partie par millions) et le nombre d'Avogadro. Ceci permet de définir les différents régimes suivant la valeur de c.

La description du régime dilué se trouve donc confrontée à la difficulté de décrire les enchevêtrements. Une façon de traiter ce problème peut nous amener à définir une longueur de corrélation ξ qui caractérise la distance moyenne entre 2 unités de monomères de chaînes

[1] Soulignons des calculs rigoureux plus récents, montrant la pertinence de l'analogie avec l'étude des phénomènes critiques et qui donnent à l'aide des techniques du groupe de renormalisation une valeur de $\nu = 0.588$ [44, 56].

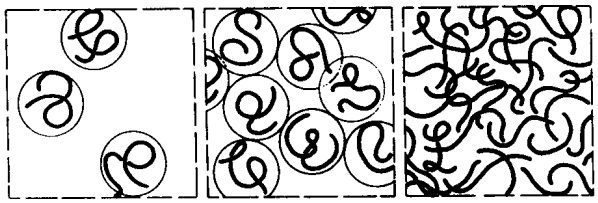

FIG. *1.1:* Du régime dilué au régime semi dilué. Pour les gammes de concentration suivantes : $c < c^*$, $c \sim c^*$, $c > c^*$. Extrait de [56].

différentes. Là encore, on peut déterminer la dépendance de ξ en fonction de la concentration par des arguments de lois d'échelles partant des conditions que pour $c \sim c^*$ on retrouve les dimensions d'une chaîne isolée et pour $c > c^*$, ξ soit indépendante de la masse moléculaire de la chaîne car l'on sonde de bien plus petites échelles. Ceci nous permet d'écrire $\xi \propto c^{-3/4}$. On peut alors, utilisant le fait qu'une chaîne dans ce régime peut être perçue comme une succession N_{blobs} de blobs (contenant un nombre réduit de monomères) pour lesquels le rayon de giration est donné en bon solvant par l'expression 1.3,1.4 (soit $N_{blobs} \sim c^{5/4}$) avoir une estimation directe du rayon de giration :

$$R_G^2(c) = R_G^2(0).(\frac{c^*}{c})^{1/4} \tag{1.6}$$

Flexibilité

Pour des polymères flexibles comme le polyéthylèneoxyde, la longueur de persistance de Kuhn est bien plus petite que la longueur de contour totale de la chaîne. Toutefois, la structure de plusieurs polysaccharides qui possèdent une structure en double ou triple hélice confère à certains polymères une conformation plus proche d'un bâtonnet que de la pelote statistique définie précédemment. On peut alors quantifier la flexibilité d'une macromolécule en comparant sa longueur de contour L_c ou longueur totale (telle que $L_c = N_{kuhn}L_{kuhn} = M/M_o a = Na$) à son rayon de giration $R_g = N_{kuhn}^{\nu} L_{kuhn}$. Ceci permet ainsi de quantifier l'importance de la rigidité de la chaîne définie par la longueur de persistance L_{kuhn} en écrivant le rapport de persistance suivant :

$$\xi = R_g/L_c \tag{1.7}$$

Les différents cas limite suivant se présentent alors :

ξ	$\lll 1$	$\ll 1$	≤ 1	$\simeq 1$
chaîne	flexible	semi-flexible	semi-rigide	rigide

Une modification de la nature des interactions monomère-monomère peut induire une variation sur la flexibilité d'une macromolécule chargée. Une manière simple consiste alors à utiliser des polymères constitués de monomères portant des charges électrostatiques. On parle alors de polyélectrolytes. Ces polymères présentent l'énorme avantage d'être solubles dans l'eau mais sont loin d'être aussi bien compris que les polymères neutres [7].

1.1.2 Dynamique

Dans ce qui précédait, nous avons présenté les résultats relatifs aux dimensions moyennes que prenait les chaînes en solution. Cependant, celles-ci étant continuellement soumises à

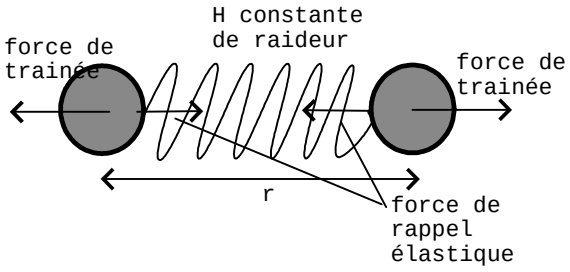

FIG. *1.2:* Modèle d'Haltère

l'agitation thermique, elles se trouvent par là même dans un état déformé autour de l'état d'équilibre vers lesquelles elles relaxent. A ce titre, tout polymère flexible présentera une élasticité d'origine entropique qui en fera un élément primordial de toute description d'une chaîne de polymère.

Par ailleurs, sous un champ perturbateur, ce qui se produit lorsque l'on soumet le milieu à une contrainte, les chaînes se déplacent en se déformant par l'action de traînée du solvant. Une chaîne sous écoulement est donc soumise à fois à une traînée visqueuse qui tend à l'étirer et à une force de rappel qui s'oppose à la déformation en voulant maximiser le nombre d'états accessibles.

Ces mécanismes sont responsables des propriétés mécaniques remarquables des polymères, telles qu'elles sont étudiées dans les expériences de viscoélasticité par exemple [53, 93]. Ces mécanismes sont à l'origine d'effets encore plus frappants comme nous le montrerons par la suite dans la limite des fortes déformations.

Une des approches les plus simples pour tenir compte de cette spécificité que présente les polymères flexibles a consisté à modéliser la chaîne comme une haltère soumise à deux forces différentes prépondérantes[2] :

- Une force de traînée exercée par le fluide (plus précisément par un gradient de vitesse) par le biais des extrémités qui brise par là même la symétrie sphérique de conformation à l'équilibre. f représente un facteur de friction globale de la chaîne.

$$F_{trainée} = f\frac{Dr}{Dt} \tag{1.8}$$

- Une force de rappel élastique d'origine entropique modélisée par un ressort hookéen joignant les deux extrémités et proportionnelle à l'allongement r de ce dernier.

$$F_{élastique} = Hr \tag{1.9}$$

K représentant une constante de raideur effective de la forme :

$$H = \frac{k_B T}{R_G^2} \tag{1.10}$$

Ceci introduit directement un temps caractéristique par l'intermédiaire de l'équilibre des forces :

$$F_{trainée} - F_{élastique} = f\frac{Dr}{Dt} + Hr = 0 \tag{1.11}$$

$$\tau = \frac{f}{H} \tag{1.12}$$

[2] des analyses plus fines incluent une dépendance brownienne additionnelle.

La dynamique de polymères en solution est souvent étudiée dans le contexte des modèles de Rouse [122] et de Zimm [160]. Ces modèles décrivent le polymère comme une série d'haltères de ce type connectées par des ressorts hookéens et peuvent être résolus en décomposant le mouvement du polymère en modes normaux. Cette approche fourni une description du spectre de temps de relaxation d'une chaîne (comme pourraient l'être les modes propres de vibration d'une corde de guitare) et permet d'introduire une relation entre friction et élasticité représentés respectivement par les coefficients f et H.Le modèle de Rouse suppose une friction additive $f = Nf_{monomère}$ N et $f_{monomère}$ étant le nombre de monomère et $f_{monomère}$ le facteur de friction pour un monomère.

Des mesures de viscosité et de diffusion de lumière ont cependant confirmé que l'image d'une sphère fournissait une approximation convenable ; les fluctuations de concentration étant cependant non négligeables à l'intérieur de celle-ci. La friction subie par le polymère sera alors restreinte aux monomères périphériques. Ceci donne donc un facteur de friction de Stokes $f \cong \eta_s R_g$ et permet de définir un temps de relaxation de Zimm :

$$\tau_{zimm} \approx \frac{\eta_s R_G^3}{k_B T} \tag{1.13}$$

Ce temps de relaxation τ_{zimm} correspond alors en quelque sorte au plus long temps de relaxation du polymère et peut s'apparenter alors au mode le plus facilement excitable par un gradient de vitesse quelconque contribuant par la même de manière plus significative aux divers effets de couplage entre écoulement et conformation (il est de l'ordre de la milliseconde pour des solutions aqueuses de polymères diluées et peut atteindre plusieurs secondes pour des polymères de haut poids moléculaire en solvant très visqueux).

En ce qui concerne les modes internes à la chaînes, les interactions hydrodynamiques sont essentielles. En effet, chaque monomère crée, en se déplacant, un champ de vitesse à longue portée influençant l'ensemble de la chaîne. Ces effets pris en compte dans le cadre de la théorie de Zimm sont généralement sondés par des expériences de viscoélasticité linéaire par des techniques de diffusion de la lumière ou plus récemment par des expériences remarquables de visualisation directe d'ADN unique utilisant des techniques de fluorescence. Ces dernières ont alors mis en évidence l'importance primordiale des interactions hydrodynamiques[3]. Rappelons que ces théories de réponse linéaire basée sur la notion de modes normaux de relaxation ne sont sensées décrire que les petites fluctuations proche de l'équilibre [140].

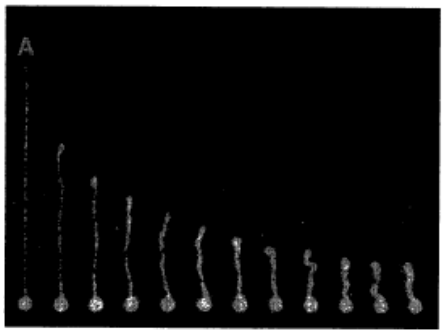

FIG. *1.3:* Relaxation d'une molécule d'ADN complétement étirée. extrait de [112]

Une autre difficulté majeure survient dès qu'il faut tenir compte de la limite des fortes déformations induites par des forts gradients de vitesse typiquement supérieurs à $1/\tau_{zimm}$.

[3] Une approche en loi d 'échelle peut être utilisé pour décrire les modes internes de la chaînes. Ceci permet d'introduire un spectre continu des temps de relaxation [56].

Chaque polymère pouvant en quelque sorte être débobiné jusqu'à une valeur finie : sa longueur de contour. Les interactions hydrodynamiques ainsi que l'élasticité résultant de ces fortes déformations induisent alors des comportements hautement non linéaires dépendant de manière cruciale de la nature de l'écoulement considéré.

1.2 Hydrodynamique et polymères

1.2.1 Equations du mouvement.

Tout mouvement fluide dans la limite où il est assimilé à un continuum est décrit d'un point de vue eulérien par :

- les lois de conservation de la masse

$$\partial_t \rho + v_j \partial_j \rho v_i = 0 \tag{1.14}$$

  qui se réduit pour un milieu incompressible pour lequel la densité ρ est constante (approximation pour laquelle la vitesse caractéristique de l'écoulement est inférieure à la vitesse de propagation des ondes de pression) à :

$$\partial_i v_i = 0 \tag{1.15}$$

- les conditions aux limites c'est à dire la connaissance de la valeur des variables à la frontière du domaine qui limite le fluide.
- les lois de conservation de la quantité de mouvement basée sur la seconde loi de Newton reliant l'accélération d'une particule fluide matérielle $D_t\mathbf{V} = (\partial_t \mathbf{V} + \mathbf{V}.\boldsymbol{\nabla}(\mathbf{V}))$ aux forces auxquelles elle est soumise qu'elles soient d'origine volumique (comme peut l'être la force de gravité) dérivant d'un potentiel Ψ ou d'origine surfacique qui sont généralement de nature moléculaire. Ces dernières sont décrites par un tenseur des contraintes Π_{ij} qui se décompose en une partie associée aux forces de pression P et une partie associée aux contraintes induites par l'écoulement σ_{ij} soit : $\Pi_{ij} = -P\delta_{ij} + \sigma_{ij}$. On a alors :

$$\rho(\partial_t v_i + v_j \partial_j v_i) = -\partial_i P + \partial_j \sigma_{ij} + F_{volumique} \tag{1.16}$$

Plusieurs classes de fluides se présentent alors selon l'hypothèse de fermeture ou relation constitutive que l'on formulera pour le tenseur des contraintes ou plus précisément selon la relation que l'on formulera entre contraintes et déformations. On peut généralement à cet effet décomposer le tenseur des gradients de vitesse $G_{ij} = \partial_j v_i$ en un terme symétrique qui correspondra à une déformation [63] :

$$E_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_j v_i + \partial_i v_j) \tag{1.17}$$

et un terme antisymétrique correspondant à une rotation pure et lié à la vorticité :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_j v_i - \partial_i v_j) \tag{1.18}$$

Une limite classique dite "newtonienne" consiste à poser l'équation constitutive :

$$\sigma_{ij} = 2\eta E_{ij} \tag{1.19}$$

Cette relation caractérise les fluides dits newtoniens et fournit la base des équations de Navier-Stokes qui sont vérifiées pour un grand nombre de fluides de bas poids moléculaires (eau, solvant organiques ...). Le coefficient constant de proportionnalité η ou viscosité est en fait une caractéristique de la matière, quel qu'en soit l'état physique : gazeux, liquide ou à la limite du solide et traduit un transport de la quantité de mouvement par un biais diffusif. Elle traduit alors la résistance qui s'oppose au déplacement relatif d'une couche par rapport à sa voisine.

1.2.2 Effets Non-newtoniens

Bon nombre de fluides se situent entre deux limites extrêmes : la limite élastique et la limite visqueuse. Ils prennent alors la dénomination générale de "fluides complexes". Ces derniers nous ont alors contraint à élargir nos idées sur les différents comportements de la matière : les contraintes ne sont plus en phase avec les taux de déformations pour de nombreux fluides. Des polymères en solution par exemple, sont alors capables d'accumuler de l'énergie élastique. Dès que les fréquences de sollicitations sont de l'ordre des temps de relaxation interne, un couplage non trivial entre structure et écoulement est à l'oeuvre.

Les solutions de polymères flexibles constituent un exemple des plus simples et des plus étudiés de ces types de fluides. Ceci se traduit, même si la concentration en chaîne est extrêmement faible (quelques parties par million en poids), par des effets importants sur les propriétés d'écoulement. D'une manière générale, les relations constitutives reliant contraintes et déformations deviennent non linéaires, et non stationnaires.

Proche de l'équilibre, les réponses à une perturbation induite par de faibles gradients de vitesse peuvent être traités dans le cadre de la viscoélasticité linéaire, cadre particulier de la théorie de la réponse linéaire et des relations généralement associées comme les relations de Kramers Kronig ou le théorème de fluctuation dissipation [140].

Cependant, beaucoup de situations montrent une viscoélasticité non linéaire sondée généralement par deux types d'écoulements modèles de cisaillement simple et d'élongation pure. Les effets les plus drastiques sont néanmoins observés pour des écoulements élongationnels pour lesquels de nombreux effets non linéaires sont prédominants.

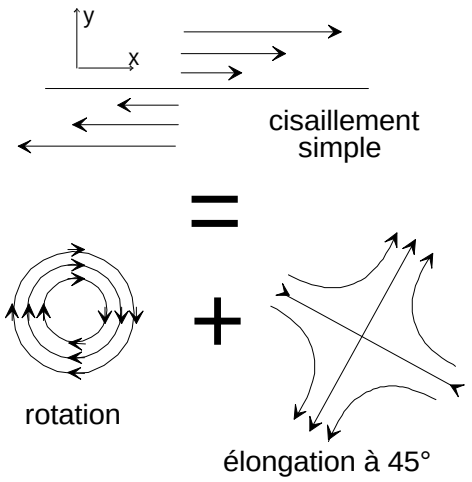

FIG. *1.4:* décomposition d'un écoulement de cisaillement simple en une composante de rotation et une composante d'élongation

Ecoulement de cisaillement simple

Certaines de ces spécificités sont généralement accessibles par le biais d'écoulement dits de cisaillement simple c'est à dire pour lesquels on a :

$$\Omega_{ij}^2 \sim E_{ij}^2 \tag{1.20}$$

Un exemple d'écoulement en est donné lorsqu'un fluide confiné entre deux plaques est mis en mouvement par la plaque supérieure. Ainsi, des particules fluides se séparent linéairement dans le temps alors que la vorticité s'arrange pour qu'un même élément de fluide s'éloigne périodiquement de la direction principale d'étirement.

On associe à ce type d'écoulement une viscosité apparente η dite de cisaillement qui peut s'exprimer directement en fonction de taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \partial_y v_x$ par :

$$\eta = \sigma_{xy}/\dot{\gamma} \tag{1.21}$$

Cette viscosité est généralement mesurable expérimentalement par différents types de rhéomètres (pour une introduction exhaustive à la rhéométrie voir l'ouvrage de Macosko [93]). C'est souvent une fonction décroissante de $\dot{\gamma}$ pour diverses classes de fluides complexes comprenant polymères flexibles, polymères rigides, colloïdes[4], phases auto assemblées de surfactants etc. On parle alors d'effet de viscosité *non-newtonienne* ou plus spécialement d'effet *rhéofluidifiant.* Pour des solutions de polymères flexibles, ceci est lié à l'orientation des chaînes le long de la direction principale d'élongation et à un processus complexe de déstabilisation par rotation (il y a éventuellement des effets de désenchevêtrement pour des solutions plus concentrées). Les chaînes flexibles alors n'atteignent pas une conformation complètement étirée. Des fluctuations de la conformation de la chaîne ont été observées [88, 136]. C'est une manifestation directe de la double nature élongationnelle et rotationnelle d'un écoulement de cisaillement simple.

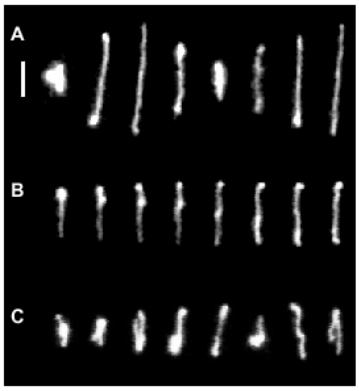

FIG. *1.5:* molécule d'ADN sous cisaillement simple en fonction du temps ($\Delta t = 6s$). Noter la relaxation suivant l'étirement dans la direction de l'écoulement. Extrait de [136].

Un autre effet absent pour des fluides newtoniens se traduit par l'apparition de contraintes normales non nulles soit

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \tag{1.22}$$

La deuxième différence de contrainte $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ est généralement de plusieurs ordre de grandeur plus faible. N_1 est généralement une fonction non linéaire de $\dot{\gamma}$ (souvent quadratique). Contrairement à l'effet rhéofluidifiant qui est présent pour de nombreux fluides

[4] Des solutions colloïdales peuvent présenter un comportement rhéoépaississant pour des fractions volumiques importantes.

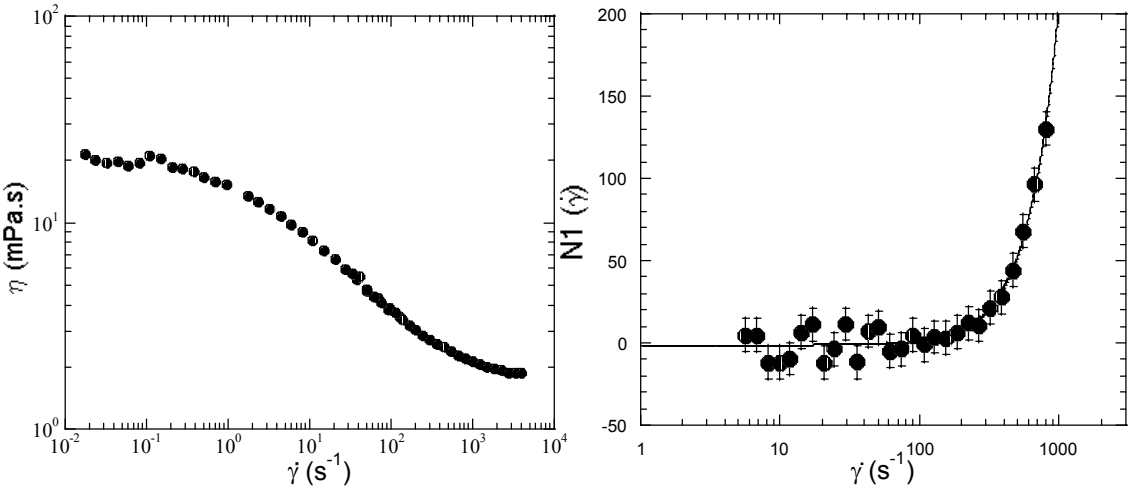

FIG. *1.6:* A droite : Allure typique de la viscosité de cisaillement d'une solution rhéofluidifiante. Noter le plateau newtonien dans la limite des bas et des hauts cisaillements ainsi que la petite partie en loi de puissance pour la région intermédiaire (Solution de Xanthane à $250ppm$). A gauche : allure typique de la contrainte normale exprimée en Pa d'un fluide élastique (PEO $M_w = 8.10^6 g/mol$ à $1000ppm$).

complexes et qui est beaucoup plus important pour une solution de polymères rigides, la présence de contraintes normales est essentiellement due au caractère élastique que présentera de nombreuses solutions de polymères flexibles de haut poids moléculaire [17].

Une manifestation impressionnante en est donnée par l'effet dit de Weissenberg : un cylindre en rotation dans un fluide élastique au lieu de creuser la surface libre sous l'effet des pseudo forces centrifuges montrera une remontée le long de l'axe de rotation comme le ferait une bande élastique. L'effet d'extrusion ("Die Swell effect") est un effet de même nature [15].

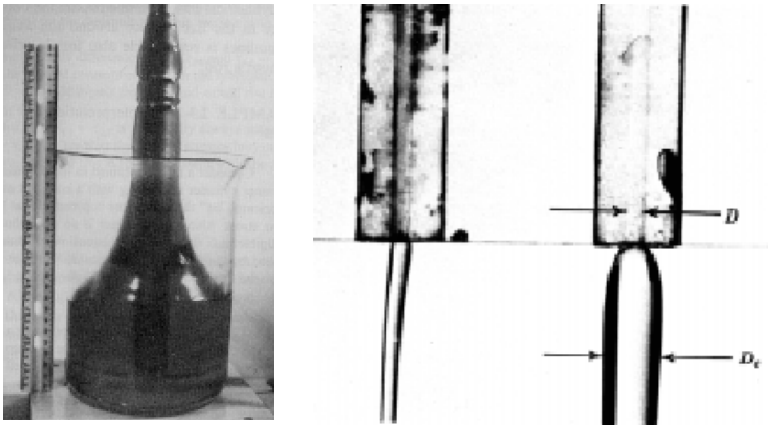

FIG. *1.7:* Effet "Weissenberg" (à droite) et Effet "Die Swell" (à gauche) lorsqu'un jet de liquide présentant des contraintes normales élastiques sort d'un capillaire. Extraits de [15]

écoulement élongationel pur

Contrairement à un écoulement de cisaillement simple, un écoulement élongationnel pur est irrotationnel et du coup est beaucoup plus efficace pour débobiner complètement un polymère flexible ou aligner des molécules rigides.

Il y a plusieurs façons de générer un écoulement d'élongation pure. On peut distinguer les écoulements qui présentent un point de stagnation de ceux dont la nature élongationnelle résulte principalement d'un écoulement de type vidange. Les écoulements à point de stagnation peuvent être crées par exemple par les fameux quatre rouleaux tournants de Taylor, par des jets opposés pour n'en citer que quelques uns [93].

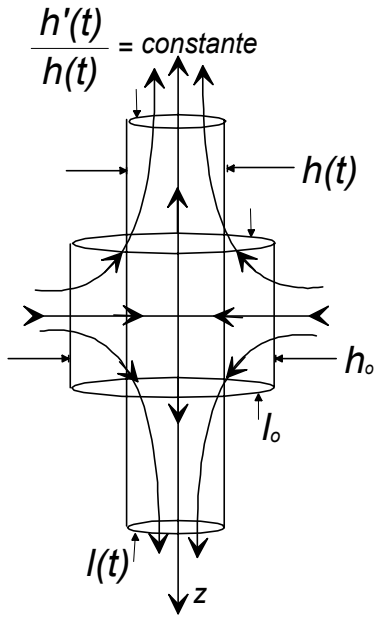

FIG. *1.8:* Déformation d'un élément de fluide dans un écoulement d'élongation pure. Les lignes de champ de vitesse sont hyperboliques.

On peut également d'un autre point de vue s'intéresser au cas d'un élément de fluide cylindrique initialement de diamètre h_o et de longueur l_o que l'on étire le long d'un axe z de telle façon qu'au cours du temps son diamètre h décroisse uniformément (voir figure 1.8). Pour un taux d'élongation $\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}_o$ constant ce type d'écoulement est alors de type irrotationnel et nous avons par conservation du volume $l(t) = l_o \exp(\dot{\varepsilon}_o t)$ et

$$h(t) = h_o \exp(-\frac{1}{2}\dot{\varepsilon}_o t) \tag{1.23}$$

L'écoulement est alors stationnaire aussi bien d'un point de vue eulérien que lagrangien. N'importe quel élément subira une élongation à taux constant. Une mesure de l'élongation subie est donné par la quantité adimensionnée ε ou "Hencky Strain" définie par :

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_o t = -2\ln(h(t)/h_o) \tag{1.24}$$

On définit la viscosité élongationnelle l'équivalent de la viscosité de cisaillement par :

$$\eta_E(\dot{\varepsilon}_o, t) = \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{rr}}{\dot{\varepsilon}_o} \tag{1.25}$$

Pour un fluide newtonien caractérisé par une viscosité η constante, nous avons $\eta_E = 3\eta$. On parle parfois de viscosité de Trouton ou du rapport de Trouton $Tr = \eta_E/\eta = 3$.

Une valeur similaire est observée pour des fluides viscoélastiques dans la limite des faibles taux d'élongation. Pour des taux d'élongation plus élevés, η_E peut éventuellement atteindre

une valeur limite stationnaire $\eta_E(\dot{\varepsilon}_o) = \lim_{t\to\infty}(\eta_E(\dot{\varepsilon}_o, t))$ correspondant à une situation où les chaînes de polymères seraient complètement étirées. Une résistance considérable à l'étirement peut être observée et des viscosités élongationnelles extrêmement élevées de l'ordre de 10^3 η ont été mesurées [71, 143].

La mesure de η_E demeure cependant difficile et ce particulièrement pour des solutions très diluées en solvant peu visqueux. Bien qu'une analyse de la biréfringence puisse donner une estimation des contraintes élongationelles $(\sigma_{zz} - \sigma_{rr})$ seuls des développements récents ont permis d'observer pour la première fois de manière convaincante le plateau de viscosité élongationnelle stationnaire pour des Hencky strain $\varepsilon \geq 5$ en solvant relativement visqueux (voir Sridhar et McKinley pour une revue récente sur le sujet [97]).

1.2.3 Equations constitutives

D'un point de vue général, les contraintes supplémentaires présentes dans une solution viscoélastique dépendent de l'histoire des déformations subies par un élément de fluide. La diversité des échelles de temps et de longueur que présentent les fluides en fait d'ailleurs toute la complexité. Le développement de modèles cinétiques se proposent d'inclure les éléments de structure microscopiques pour tenter de formuler des lois possibles reliant contraintes et déformations : on parle alors de relations constitutives cinétiques [15]. Les éléments de nature microscopique que l'on va pouvoir inclure seront par exemple les temps de relaxation, leur dépendance en fonction de la concentration, de la masse moléculaire, les effets de flexibilité etc. Notons qu'il faut également prendre en compte les interactions hydrodynamiques. La question essentielle consiste à determiner quelles sont les contraintes additionnelles à rajouter au tenseur des contraintes newtonien défini précédemment qu'elles soient d'origine visqueuses ou élastiques. Ces dernières peuvent dépendre à la fois de la structure et de l'histoire des gradients auxquels elle sera soumise.

Le plus simple des modèles substitue au squelette polymérique flexible une sorte "d'haltère" la friction étant exercée sur les poids tandis que le rappel élastique d'origine entropique est modélisé par un simple ressort hookéen qui doit normalement inclure une extensibilité finie afin d'éviter une divergence non physique de la longueur de contour de la chaîne. On parle selon que cet effet de flexibilité finie est inclus ou non respectivement de modèle Olroyd-B ou de modèle FENE. La friction sur les extrémités peut inclure également un effet d'anisotropie (modèle de Giesekus). Une revue exhaustive des différents modèles d'équations constitutives est donnée dans différents ouvrages [15, 93].

Dans le cadre de ressorts hookéens associés au temps de relaxation τ et à la densité en nombre de polymère n, la viscosité sous cisaillement simple est donnée par

$$\eta = \eta_s + nk_BT\tau \tag{1.26}$$

L'effet rhéofluidifiant nécessite l'ajout d'autres ingrédients comme des effets d'interactions hydrodynamiques, des effets de volumes exclus etc. Le modèle prédit également $N_1 \propto \dot{\gamma}^2$ en accord avec les observations expérimentales.

Sous élongation pure, ce modèle permet d'écrire pour η_E :

$$\eta_E(\dot{\varepsilon}_o) = 3\eta_s + \frac{3nk_BT}{(1+\tau\dot{\varepsilon}_o)(1-2\tau\dot{\varepsilon}_o)} \tag{1.27}$$

Dans le cas non stationnaire la viscosité élongationnelle est donnée par :

$$\eta_E(\dot{\varepsilon}_o, t) = 3\eta_s + \frac{2nk_BT\tau}{(1+\tau\dot{\varepsilon}_o)}[1-\exp(-(1-2\tau\dot{\varepsilon}_o)t/\tau)] + \frac{nk_BT\tau}{(1+\tau\dot{\varepsilon}_o)}[1-\exp(-(1+\tau\dot{\varepsilon}_o)t/\tau)] \quad (1.28)$$

On peut remarquer plusieurs choses en fonction du nombre sans dimension dit de Deborah De définit par :

$$De = \tau\dot{\varepsilon}_o \quad (1.29)$$

Dans la limite des temps très courts et pour $De \ll 1$ nous avons des effets élastiques négligeables ce qui se traduit par : $\eta_E(\dot{\varepsilon}_o, t) = 3\eta_s$.

Par contre au delà de la limite $De \geq 0.5$, η_E peut croître indéfiniment et atteindre des valeurs très importantes. Le ressort Hookéen peut alors être allongé indéfiniment étant donné que l'on ne tient pas compte de l'extensibilité finie des chaînes.

Cela marque certes la limite du modèle hookéen mais présente l'avantage d'introduire simplement un résultat important décrit pour la première fois par de Gennes [55] et Hinch [69] : l'existence d'une transition de conformation pour un polymère lorsque que la force de friction outrepasse le retour élastique entropique. La force de friction devient de plus en plus significative à mesure que la chaîne est étirée ("en forme de cigare"). En effet, plus de monomères sont exposés à l'action de friction exercée par le solvant à mesure que le polymère s'étire. On passe ainsi d'une conformation peu perturbée de pelote statistique à une conformation plus étirée pour un nombre de Deborah De critique de 0.5 soit pour un gradient de vitesse ou taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$ tel que [87] :

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{1}{2\tau} \quad (1.30)$$

Cette transition qualifiée de "Coil-Stretch" dans la littérature a été observée dans plusieurs expériences. Citons les mesures de biréfringence de Keller et Odell [76] ainsi que les plus récentes visualisations directes de molécules uniques d'ADN du groupe de Steven Chu [136]. Une revue exhaustive des différents résultats expérimentaux relatifs à cette transition se trouve dans l'ouvrage de compilation suivant [104]. Nous montrerons qu'une transition de ce type peut être identifiée de manière simple lors de la rupture d'une goutte.

Chapitre 2

Rupture d'écoulement à surface libre.

2.1 Introduction.

Des gouttes pendantes aux jets en passant par les ponts capillaires, de nombreux exemples d'écoulements à surface libre présentent la propriété commune de se fissionner pour former des gouttes [49, 99]. Contrairement au sens commun, des forces en volume uniformes telle que la force de gravité ou d'autres forces extérieures ne peuvent engendrer un tel phénomène de rupture. En effet, pour des raisons de conservation de la masse, le taux de décroissance de la section minimale d'un écoulement axisymétrique est directement proportionnel à la section elle-même multipliée par un gradient de vitesse axial. On voit donc que tant que le gradient de vitesse en présence est constant comme on peut le supposer sous l'action de forces volumiques, la décroissance de l'épaisseur minimale se fera au plus exponentiellement, conduisant à une rupture en un temps infini.

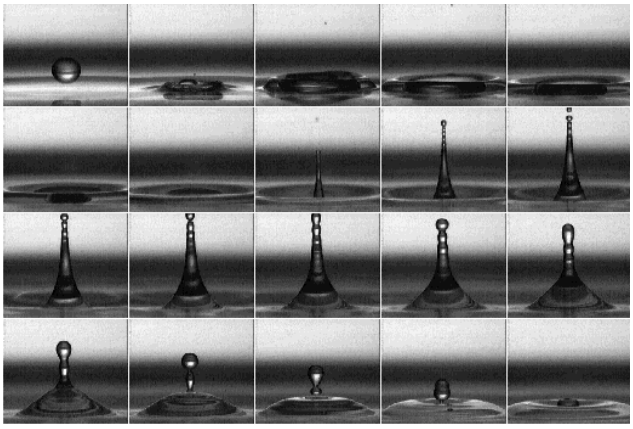

FIG. *2.1:* Rupture d'un jet dans une direction opposée à la gravité après impact d'une goutte d'eau sur une surface d'eau ($\Delta t = 0.004ms$).

Le volume de fluide lors du détachement d'une goutte subit une transition topologique caractérisée par le passage d'un domaine unique à deux domaines de gouttes déconnectés voir plusieurs. Cette tendance générale que présente les écoulements à surface libre à se fissionner, présente un des exemples hydrodynamiques les plus simples de singularités en temps fini pour lesquels l'amplitude ou les gradients d'observables physiques telles que la vitesse, la pression ou la courbure divergent en un temps fini. Des études diverses ont été consacrées aussi bien au cas bidimensionnel [61, 62] en cellule de Hele-Shaw qu'au cas tridimensionnel pour lequel une

revue récente est disponible [49]. Le lien de ces études avec la turbulence est sous-jacent étant donné que la possibilité ou non de développement de singularité en temps fini des équations d'Euler demeure un problème fondamental [114].

Nous présentons dans ce chapitre une brève revue des différents résultats récents.

2.2 Hydrodynamique de rupture d'écoulements à surface libre de fluides newtoniens.

2.2.1 Origine de l'Instabilité et analyse de stabilité linéaire

Le mécanisme physique voit son origine dans l'importance primordiale de la tension de surface " moteur de l'instabilité " et des forces capillaires associées. A l'équilibre, la contrainte de minimisation de l'énergie de surface

$$E \approx \gamma S \tag{2.1}$$

conduit donc à former de toute colonne liquide une sphère. Cependant, un jet favorisera au plus la formation de modulations de grandes longueurs d'onde afin de satisfaire la condition de minimisation de la surface (qui doit également s'opposer aux effets inertiels). Il est d'ailleurs intéressant de noter que cette "tension de surface" a permis de poser les premiers jalons pour la compréhension de forces d'origine moléculaire [111]. L'étude désormais classique de l'instabilité capillaire est associée aux noms de Plateau [111] et de Rayleigh [117] qui ont étudié le problème hydrodynamique générique de la déstabilisation d'un cylindre fluide inviscide de rayon R infini (situation réalisable expérimentalement avec un jet de fluide de basse viscosité tel de l'eau coulant à grande vitesse).

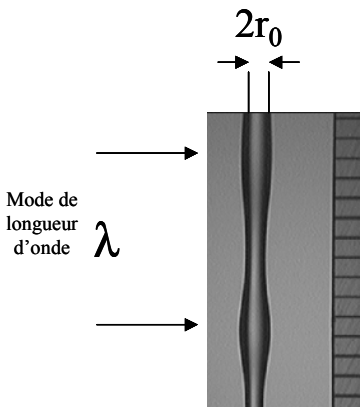

FIG. *2.2:* Croissance d'une perturbation sur un jet d'eau.

Considérons une perturbation sinusoïdale de longueur d'onde λ telle que :

$$r = R(1 + \exp(ik - \omega t)) \tag{2.2}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.3}$$

Toute perturbation dans une approximation linéaire peut être décomposée en une superposition de modes de Fourier indépendants. L'analyse de Rayleigh dans ce cadre conduit à la

relation de dispersion suivante :

$$(\frac{\omega}{\omega_0})^2 = \frac{I_1(x)}{I_0(x)}x(1-x^2) \tag{2.4}$$

$$\omega_0 = (\frac{\gamma}{\rho R^3})^{1/2} \tag{2.5}$$

Où I_0 et I_1 représentent respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 et d'ordre1 et ρ représente la densité du fluide et $x = kR$. On voit apparaître le temps caractéristique donné par $t_0 = 1/\omega_0$ soit :

$$t_0 = (\rho R^3/\gamma)^{1/2} \tag{2.6}$$

C'est en fait l'échelle de temps caractéristique de croissance d'une perturbation conduisant à la rupture en un temps fini et ce sera par exemple l'échelle de temps de rupture d'une goutte d'eau (approximation de fluides peu visqueux) ou de sa coalescence avec une surface identique [142]. La généralisation au cas d'un fluide de viscosité η est due à Weber [151] et à Chandrasekhar [28] et donne dans la limite $x \ll 1$:

$$\omega = -\frac{3x^2\eta}{2\rho R^2} + \left(\frac{\gamma x^2}{2\rho R^3}(1-x^2) + (\frac{3x^2\eta}{2\rho R^2})^2\right)^{1/2} \tag{2.7}$$

On peut noter que l'instabilité capillaire est une instabilité de grande longueur d'onde étant donné que toute perturbation de longueur d'onde inférieure à $2\pi R$ sera amortie ($\omega < 0$). Cette spécificité de l'instabilité de Rayleigh a motivé par la suite de nombreuses modélisations unidimensionnelles facilitant le passage au régime non linéaire.

Ces analyses de stabilité linéaire maintes fois vérifiées expérimentalement [45, 59] permettent de comprendre plusieurs observations comme la longueur de jet et la taille moyenne de gouttes associée à l'instabilité [99]. Cependant, proche de la rupture, comme le montre la figure 2.3 par le caractère non symétrique des perturbations de la surface d'équilibre du jet et par la formation de satellites, l'approximation linéaire devient insuffisante. Une approche non linéaire devient nécessaire vu l'importance croissante des effets inertiels et des effets de couplage entre le champs de vitesse et le profil du jet.

2.3 Du linéaire au non linéaire : Solutions auto similaires

La nécessité de décrire correctement la formation de satellites montre les limites de l'étude de stabilité linéaire. Une des alternatives à l'étude des propriétés des phénomènes de rupture réside dans la formulation de solutions auto similaires [75] des équations de Navier-Stokes qui dans le cas des écoulements à surface libre asymétriques se voient remarquablement approximées par une forme asymptotique unidimensionnelle (approximation de grandes longueurs d'onde) aussi bien dans le cas de jets que dans le cas de gouttes [49].

Une telle hypothèse d'auto similarité des solutions souvent formulée dans l'étude des phénomènes critiques est désormais classique lorsqu'un système physique perd toute référence à des échelles caractéristiques de longueur et de temps. Ceci conduit à la prédiction de profils $h(z,t)$ d'un élément axisymétrique de fluide de viscosité ν, de densité ρ, et tension de surface γ approchant la rupture et ce indépendamment des conditions initiales. Dans le cas de singularités induites par les forces capillaires comme cela a pu être intuité dans un papier fondateur de

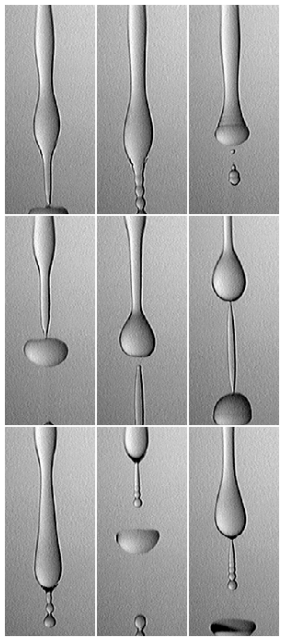

FIG. *2.3:* Diverses réalisations d'un jet d'eau approchant la rupture

Peregrine [110], les seules échelles caractéristiques de temps et de longueur pertinentes et dépendant uniquement des propriétés intrinsèques aux fluides sont définies dimensionnellement par :

$$l_\nu = \nu^2\rho/\gamma \text{ et } t_\nu = \nu^3\rho^2/\gamma^2 \tag{2.8}$$

L'hypothèse d'auto-similarité repose sur le fait que proche de la rupture, seuls les termes les plus bas d'un développement en série en fonction des coordonnées radiales importent [48]. Ceci conduit alors à réduire le problème d'origine (équation aux dérivées partielles de Navier-Stokes) à un système d'équations différentielles pour deux fonctions autosimilaires $\Phi(\xi)$ et $\Psi(\xi)$ définies en fonction de la variable réduite $\xi = (z - z_c)l_\nu^{-1}\left|(t_c - t)t_\nu^{-1}\right|^{-\beta}$précisant la distance au point de rupture (t_c, z_c). Le profil $h(z,t)$ est alors donné par : $h(z,t) = l_\nu^{-1}\left|(t_c - t)t_\nu^{-1}\right| \Phi(\xi)$.

Si $v(z,t)$ représente la vitesse caractéristique axiale uniforme le long du profil, la dynamique est alors régie par un équilibre entre gradient axial induit par la pression capillaire, l'accélération inertielle et la résistance interne visqueuse à l'élongation d'un élément fluide soit :

$$\gamma\partial_z(h^{-1}) \sim \rho\partial_t v \sim \rho\nu\partial_{zz}v \tag{2.9}$$

En définissant $t' = t_c - t$ comme la distance au point de rupture (en $z = 0$) nous obtenons les lois d'échelles suivantes (avec $\beta = 1/2$) [48] :

$$z \sim l_\nu(\frac{t'}{t_\nu})^{1/2} \tag{2.10}$$

$$h \sim l_\nu(\frac{t'}{t_\nu}) \tag{2.11}$$

$$v \sim \frac{\gamma}{\rho\nu}(\frac{t'}{t_\nu})^{-1/2} \tag{2.12}$$

Dans ce régime le nombre de Reynolds $Re \sim vz/\nu$ est de l'ordre de l'unité et la loi d'amincissement pour le minimum H_{min} du "cou" sera donnée, dès lors que $Hmin \ll l_\nu$ par la loi

universelle d'Eggers [48] :

$$H_{min} = 0.0304(2\gamma/\eta)t' \tag{2.13}$$

A titre d'exemple, des valeurs de L_ν et t_ν pour plusieurs fluides sont données par le tableau suivant inspiré de [49] :

	mercure	eau	ethanol	une huile silicone	glycerol
ν $[cm^2.s^{-1}]$	0.0012	0.01	0.0148	1.04	11.8
$l_\nu = \nu^2\rho/\gamma$ $[cm]$	4.2 10^{-8}	1.4 10^{-6}	3.6 10^{-6}	49.4 10^{-3}	2.79
$t_\nu = \nu^3\rho^2/\gamma^2$ $[s]$	1.4 10^{-12}	2 10^{-10}	1 10^{-9}	2.4 10^{-3}	0.652

On voit donc que les échelles caractéristiques pour les fluides de faible viscosité tels l'eau les met à l'heure actuelle au delà de toute vérification expérimentale de la loi auto similaire 2.13. La loi a été néanmoins bien vérifiée pour des fluides bien plus visqueux [81, 123]. Les profils déduits des lois auto similaires d'Eggers ont également été vérifiés [81, 123]. On peut noter aussi l'étude d'instabilités secondaires conduisant à la formation d'une cascade itératives de sous structures induites par la présence de bruit thermique [49, 132]. Une autre étude s'est focalisée sur l'influence de la viscosité du fluide externe [37, 91]. Ceci peut alors conduire à un régime final où les effets inertiels deviennent négligeables indépendamment du fluide considéré (par des effets de contraintes visqueuses supplémentaires induites par le fluide externe).

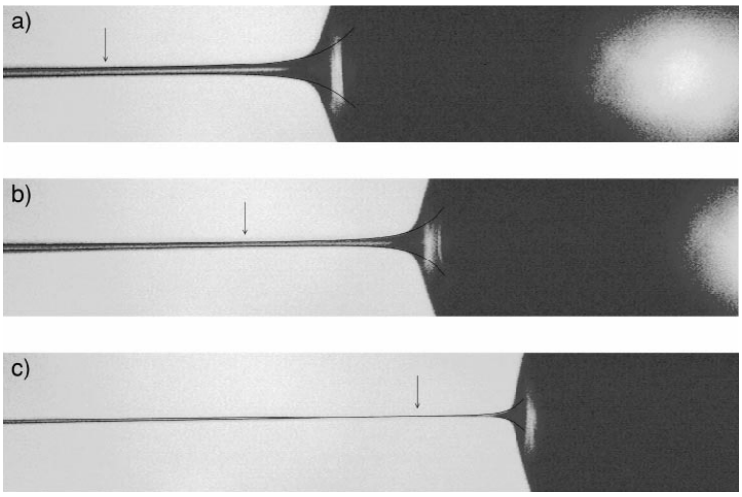

FIG. *2.4:* Ajustement de profil déterminé à l'aide de la solution autosimilaire au voisinage du point de rupture pour un fluide très visqueux. La flèche indique la position de H_{min}. Extrait de [81].

2.3.1 Cas asymptotiques $Re << 1$ et $Re >> 1$

La dynamique de rupture décrite par les solutions auto similaires d'Eggers sont gouvernées par l'hypothèse d'un équilibre des contraintes visqueuses, inertielles et capillaires au point de rupture. Cependant, il est important de noter que bien qu'à l'approche de la singularité le nombre de Reynolds $Re \sim vz/\nu$ tende asymptotiquement vers 1, la dynamique un peu plus loin de la singularité de rupture reste régie par une dynamique non linéaire. L'hypothèse d'auto similarité a également été utilisée avec succès pour ces cas asymptotiques. Comme le montre le

tableau suivant, la plupart des situations accessibles en laboratoire (fraction de mm) mettent souvent en évidence soit un régime visco-capillaire pour $Re \ll 1$ soit un régime capillaro inertiel pour $Re \gg 1$. Ces régimes peuvent être caractérisés par l'amplitude d'un nombre de Reynolds défini à une échelle intégrale R par $Re = (R/l_\nu)^{1/2}$. R pourra représenter le rayon d'un capillaire ou le rayon d'un jet. La viscosité apparaît donc comme un paramètre crucial.

Ainsi la rupture d'un fluide très visqueux décrit asymptotiquement par l'équation de Stokes (limite $Re << 1$) sera régit par une dynamique auto similaire visco-Capillaire. L'équilibre des contraintes $\gamma\partial_z(h^{-1}) \sim \rho\nu\partial_{zz}v$ conduit pour une échelle arbitraire R et $t_o = \rho\nu R/\gamma$ aux lois d'échelles [107] :

$$z \sim R(\frac{t'}{t_o})^\beta \tag{2.14}$$

$$h \sim R(\frac{t'}{t_o}) \tag{2.15}$$

$$v \sim \frac{\gamma}{\rho\nu}(\frac{t'}{t_o})^{\beta-1} \text{ avec } \beta = 0.175 \tag{2.16}$$

Plus précisément une analyse complète due à Papageorgiou [107] conduit à l'expression analytique suivante $H_{\min} = 0.0708(2\gamma/\eta)t'$ ainsi que la prédiction de profils symétriques de part et d'autre de H_{min} contrairement à l'approche auto similaire d'Eggers évoquée précédemment qui prévoit des profils asymétriques.

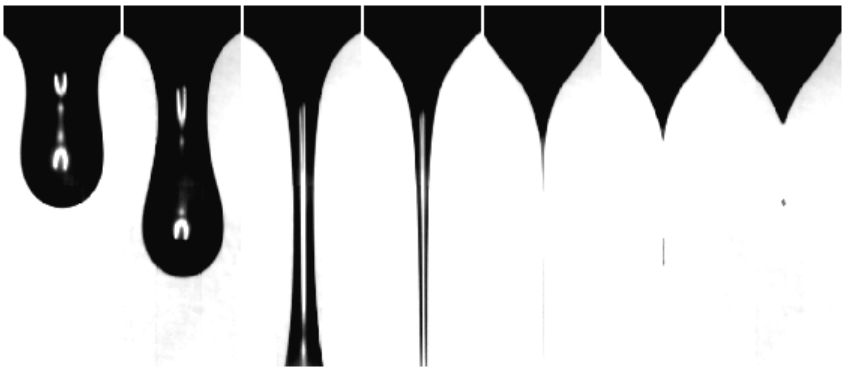

FIG. *2.5:* Rupture d'une goutte d'une huile silicone de viscosité 500 $mPa.s$ avant (images 1,2,3,4) et après rupture. Noter la transition d'un profil symétrique à un profil asymétrique.

Une autre limite traduisant la rupture d'un fluide dans l'approximation inviscide (ou pour des fluides de faible viscosité comme l'eau) au contraire se trouvera correctement décrit par l'équation d'Euler (limite $Re >> 1$) et suivra quant à elle une dynamique auto similaire Capillaro-inertielle. Nous avons alors $\gamma\partial_z(h^{-1}) \sim \rho\partial_t v$ qui se traduit par les lois d'échelles :

$$h \sim z \sim (\frac{\gamma}{\rho})^{1/3}t'^{2/3} \tag{2.17}$$

$$v \sim (\frac{\gamma}{\rho t'})^{1/3} \tag{2.18}$$

Ce comportement en loi d'échelle a été présenté la première fois dans un article de Keller et Miksis [75] pour le cas de la rétractation capillaire d'un fluide non visqueux. Leur argument

est assez général pour s'appliquer à tout écoulement inviscide au voisinage d'un point singulier comme cela a été remarqué dans l'article de Peregrine [110] et vérifié également par Brenner et al. ainsi que Chen et al. [23, 31].

Une telle limite inviscide est également associée à des profils se présentant sous la forme de "cônes" autosimilaires qui ont été observés récemment numériquement par Day, Lister et Hinch ainsi que par Chen et al. [31, 43]. Un phénomène "d'overturning" est alors souvent évoqué dans la littérature lorsqu'il s'agit de décrire la rupture de fluides de viscosité négligeable : pour un z donné, h peut prendre plusieurs valeurs.

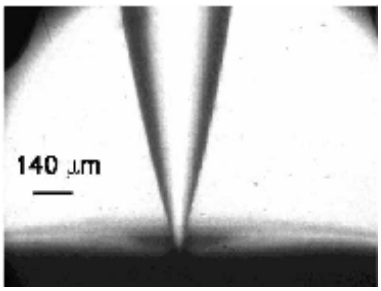

FIG. *2.6:* Illustration de l'overturning. Noter le creusement de l'interface et la formation de cônes. extrait de [31]. Les images sont acquises au taux record de 10^8 images par secondes.

Les lois d'échelles associées aux diverses limites asymptotiques se trouvent résumées dans le tableau suivant :

	$Re \ll 1$	$Re \approx O(1)$	$Re \gg 1$
$l \gg l_\nu$	$H_{\min} = 0.0708(2\gamma/\eta)(tc - t)$		$H_{\min} \propto (tc - t)^{2/3}$
$l \ll l_\nu$		$H_{\min} = 0.0304(2\gamma/\eta)(tc - t)$	

La transitions vers le régime d'Eggers a été observée numériquement et expérimentalement respectivement pour les cas où $Re \ll 1$ [123] et $Re \gg 1$ [31].

Nous voyons donc que cette phénoménologie des lois de rupture de fluides fournit un système modèle à bien des points de vue pour entreprendre une étude de l'interaction polymère-écoulement.

2.4 Cadre de l'étude : détachement de gouttes pendantes.

2.4.1 profil et mesure de tensions interfaciales

Dans le cadre des gouttes pendantes, le profil d'équilibre stable est donnée par la résolution de l'équation non-linéaire de Young-Laplace donnant la minimisation de l'interface liquide-air. C'est désormais une méthode classique de détermination de la tension de surface qui peut d'ailleurs également facilement être utilisée pour la mesure de tensions dynamiques comme peuvent le présenter diverses solutions de surfactant par des mécanismes d'adsorption différant selon la nature physico-chimique des composés en présence (surfactants ioniques ou non ioniques...). Le profil d'une goutte pendante stable est alors donné par :

$$p(z) - p_0 = \gamma\kappa = \rho g(z_0 - z) \tag{2.19}$$

la courbure κ étant donnée par :

$$\kappa = \frac{1}{h(1+h_z^2)^{1/2}} - \frac{h_{zz}}{(1+h_z^2)^{3/2}} \tag{2.20}$$

l'axe z est dirigé dans le sens de g et h représente la position de la surface libre en coordonnées cylindriques alors que $p(z)$ et p_0 représentent la pression en un point quelconque et à l'origine.

Ces méthodes d'ailleurs reposent sur le fait que chaque goutte minimise continuellement la surface air-liquide d'une manière quasistatique. Une autre méthode plus simple consiste à mesurer le poids P d'une goutte se détachant d'un capillaire de rayon R. Un bilan des forces associées à la gravité et à la tension de surface conduit à la relation simple suivante (loi de Tate voir figure 2.7) :

$$P = 2\pi R\gamma \tag{2.21}$$

Ce poids correspond au poids critique qui n'est plus supporté par les forces capillaires aux points de la ligne de contact triple. Cependant, le volume ainsi déterminé ne correspond pas directement à ce poids critique : une partie reste attaché au capillaire comme peut le monter la figure 2.5. Un facteur de correction dit de Harkins and Brown déduit expérimentalement montre une dépendance complexe en fonction des effets de gravité [99]. On a ainsi :

$$\frac{P}{2\pi R\gamma} = f(Bo) \tag{2.22}$$

$$\text{avec } Bo = \rho g R^2/\gamma \tag{2.23}$$

Ceci permet de définir le nombre caractéristique dit de Bond Bo comme le quotient des effets gravitationnels et des effets capillaires. Ce nombre de Bond permet généralement d'établir un critère direct pour l'existence de gouttes pendantes stables.

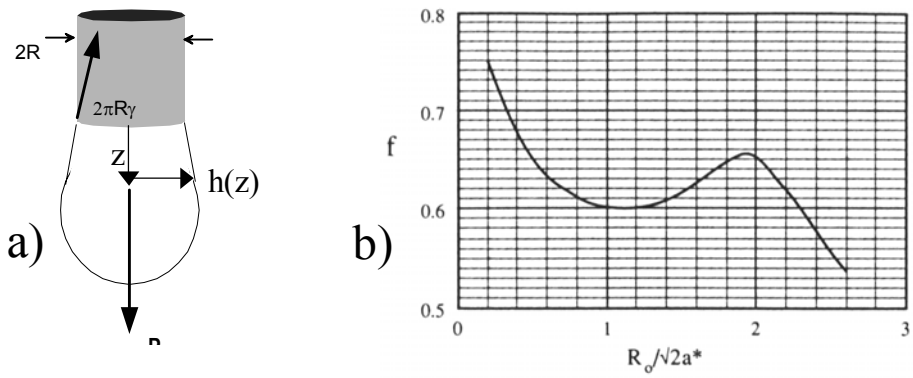

FIG. *2.7:* a) Illustration de la loi de Tate. b) Facteur correctif de Harkins et Brown en fonction $(Bo/2)^{1/2}$. Ro est le rayon du capillaire et a^* correspond à la longueur capillaire $\sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$.

2.4.2 Pourquoi des gouttes pendantes ?

Gouttes ou Jets ?

Parmi l'ensemble des exemples classiques d'écoulement à surface libre, le cas des gouttes se détachant d'un capillaire présente un cadre idéal à bien des égards pour l'étude de la

dynamique de rupture. D'ailleurs une brève description en termes d'analyse dimensionnelle montrera la pertinence de ce choix pour l'étude des effets polymériques qui seront présentés par la suite.

Tout d'abord, les divers comportements asymptotiques de rupture décrits précédemment soulignent clairement une dépendance marquée en fonction de la viscosité du liquide. L'unique paramètre quantifiant l'importance de cette grandeur sera un nombre de Reynolds défini par :

$$Re = (\frac{R}{l_\nu})^{1/2} \text{ soit } Re = (R\gamma/\nu^2\rho)^{1/2} \tag{2.24}$$

Ce nombre ainsi construit, identifie clairement une vitesse capillaire caractéristique indépendante de la viscosité, $U = (\frac{\gamma}{\rho R})^{1/2}$,rapport du diamètre du jet ou du capillaire et de l'échelle de temps $t_0 = (\rho R^3/\gamma)^{1/2}$définie précédemment. Notons qu'en toute rigueur cette vitesse peut dépendre de la viscosité pour des fluides pour lesquels $Re \sim 1$ ou $\ll 1$. Le nombre de Reynolds défini précédemment s'apparente alors plus à un nombre dit d'Ohnesorge dépendant uniquement de la géométrie et des propriétés du fluide. Dans un cadre général, on a :

$$Oh = \frac{\eta}{(\rho R\gamma)^{1/2}} = We^{1/2}/Re \tag{2.25}$$

où

$$We = \frac{\rho R U^2}{\gamma} \tag{2.26}$$

représente le nombre de Weber quantifiant l'importance des effets inertiels par rapport aux effets associés aux forces capillaires. (U représente la vitesse moyenne du jet, lié au débit de fluide Q et à la section du capillaire S par $U = Q/S$). Ce nombre de Weber est d'ailleurs le paramètre pertinent décrivant la transition entre un régime de goutte à goutte ($We \leq 1$) à un régime de jet ($We \geq 1$). Plusieurs mesures ont montré que diverses observables associées aux processus singuliers décrits précédemment ne dépendaient pas de We dans le régime de goutte à goutte [99,159]. Faire simplement se détacher des gouttes d'un capillaire à très faible débit ($We \ll 1$) présentera l'avantage de justifier l'analogie entre $1/Oh$ et Re mais aussi de limiter les inconvénients associés à des contraintes expérimentales plus complexes limitant le caractère reproductible des mesures de jets.

Gouttes ou ponts capillaires ?

On forme un pont capillaire si l'on contraint une goutte entre deux disques de rayon R séparé par une distance R. Un critère d'instabilité donne une limite maximale du rapport d'aspect pour lequel on observe une configuration stable. Ainsi, au delà de $\Lambda = L/R > 2\pi$, un pont capillaire sera condamné à une rupture. La gravité semble jouer un rôle non négligeable et une prédiction simple du phénomène peut aisément se confronter à la difficulté de tenir compte des effets de mouillage et d'accélération nécessaire pour atteindre une situation d'équilibre instable [99]. Là encore, un souci de simplicité expérimental montre l'avantage que nous avons eu à étudier des gouttes pendantes.

Chapitre 3

Polymères sous forte élongation : Inhibition de singularités de rupture

3.1 Introduction

L'instabilité capillaire de fluides viscoélastiques diffère à bien des aspects du cas newtonien classique. Plus particulièrement, en plus des forces capillaires qui conduisent à la rupture, ce sont des effets élastiques associés au caractère flexible des polymères qui induisent alors une dynamique d'amincissement différente. Plusieurs effets marquants ont pu être mis en évidence tels que la formation de long filaments stables drainant extrêmement lentement [60]. Un tel comportement est à associé au caractère fortement élongationel d'un écoulement à surface libre approchant la rupture. Ceci présente l'avantage de débobiner des polymères flexibles de la manière la plus efficace. A titre d'exemple l'échelle de temps de rupture $\tau_{rupture}$ d'un jet de diamètre h est de l'ordre de [151] :

$$\tau_{rupture} \sim (8\rho h^3/\gamma)^{1/2} + 6\eta/\gamma h$$

Ce qui correspond pour une solution aqueuse de polyoxyéthylène avec $\eta \sim 1mPa.s$ à un temps de l'ordre de $10^{-4}s$ bien en deçà de la valeur observée qui peut être de l'ordre de $10^{-1}s$.

Une analyse de stabilité linéaire de Rayleigh peut être conduite pour le cas de fluides viscoélastiques [60, 156]. Cependant, étant donné que les effets de polymères ne sont à prendre en compte que dans la limite où les élongations deviennent significatives, les relations de dispersion classiques ne sont que légèrement modifiées lors d'une analyse linéaire et cela indépendamment de l'équation constitutive choisie [60]. Vu le regain de stabilité de ces jets, ceci conduit au plus à un résultat qui pourrait paraître paradoxal : le taux d'amplification du mode le plus instable est légèrement augmenté. En fait, à mesure que l'on s'approchera du point de rupture, des effets élastiques seront d'autant plus important et plus particulièrement au point de stagnation (au minimum d'amincissement). Ces taux d'élongation élevés conduisent ainsi à la formation de filaments symétriques que ne montre pas le cas newtonien qui donne lieu par exemple à la formation de satellites pour des fluides peu visqueux. Ces résultats ne sont donc pas décrits par les approches auto-similaires présentées au chapitre précédent. Ces filaments ont d'ailleurs été observés également numériquement aussi bien pour des équations constitutives prenant en compte (classe de modèles FENE) [29, 50] ou pas (classe de modèles Olroyd-B) l'extensibilté finie des polymères [19, 29].

Bien que la formation de jets viscoélastiques s'amincissant de manière exponentielle soit maintenant établie malgré une littérature extêmement vaste, le processus de formation de-

meure peu étudié. Plus particulièrement nous montrerons que l'on peut avoir une transition critique d'un régime auto similaire *capillaro-inertiel* à un régime à dynamique *exponentielle*. Tout se passe comme si une solution de polymère flexible pouvait passer d'un régime où une multitude de modes sont excités de manière non-linéaire à un régime à une seule constante de temps : Il y a *inhibition de la singularité de rupture classique*. Le polymère interagit donc de manière critique avec l'écoulement. Entov et Hinch ont présenté un scénario similaire pour une transition capillaro-visqueuse/capillaro-élastique similaire sans toutefois mettre en avant son caractère abrupte [50].

Un critère d'interaction polymère-écoulement généralement évoqué pour décrire une transition critique d'une conformation faiblement étirée à une conformation plus étirée rendra compte des résultats [55, 69]. Nous montrerons également que la dynamique particulière sélectionnée par le filament dans le régime exponentiel permettra d'estimer la résistance extrême à l'étirement. Ceci se caractérise par des viscosités élongationnelles élevées paramètre clé pour comprendre les long temps de vie observés.

L'ensemble de l'étude portera sur l'étude de détachement de gouttes, situation expérimentale "modèle" pour laquelle l'ensemble des résultats des dynamiques de rupture auto-similaire ont été observées en l'absence de polymères [23, 31, 81, 123]. Nous utiliserons un polymère flexible de haut poids moléculaire présentant des propriétés élastiques remarquables et des effets rhéofluidifiants négligeables : le polyoxyéthylène.

3.2 Technique expérimentale

3.2.1 Imagerie

Faire des expériences sur la rupture de fluides montre la nécessité d'utiliser des techniques d'imagerie rapide qui se sont largement popularisées depuis le développement des technologies de fabrication des CCD (Charged Coupled Device). On peut trouver ainsi plusieurs caméras rapides permettant d'atteindre des cadences aussi élevées que 60000 images par seconde. La taille des images constitue un facteur limitant du transfert des données du capteur CCD de la caméra au système de stockage . Il s'agira donc de trouver un compromis entre la résolution temporelle que permettra notre caméra et la résolution spatiale requise par les mesures spatiales que l'on effectuera. A cet effet une acquisition à des taux de 1000 images par seconde sera utilisée le plus souvent (résolution 8bits). Une précision spatiale raisonnable peut être atteinte par l'utilisation d'objectifs de grossissement divers (de 1X à 10X).

Une autre considération primordiale concerne la perte d'information par moyennage lorsque le temps d'exposition sur le CCD est de l'ordre du temps de défilement. L'image pourra alors apparaître comme floue. Il conviendra donc d'obturer soit la source lumineuse soit directement l'intensité perçue par le capteur. Nous avons utilisé à cet effet une lampe Xenon à arc (stroboscope) pouvant délivrer une puissance nominale de 100W sur des temps aussi cours que $2\mu s$ et à une fréquence maximale de $1kHz$. Une deuxième caméra acquise plus tardivement permet quant à elle une obturation électronique directe modulable selon la vitesse d'acquisition.

Nous avons choisi de travailler en transmission en éclairant par l'arrière à travers un écran de papier calque opaque et diffuseur afin d'obtenir un éclairage homogène sur une grande étendue. L'image de la goutte ainsi formée apparaît plus sombre. La goutte telle une "lentille" focalise en fait les rayons incidents sur le capteur de la caméra et plus précisément sur un axe passant par son centre. Dans notre cas, une grande différence d'indice optique entre le fluide et l'air permet aux gouttes de focaliser les rayons incidents sur de larges angles qui permet ainsi

clairement de définir les contours de la goutte. On obtient ainsi des images assez nettes qui sont transférées sur PC soit directement soit par l'intermédiaire d'un magnétoscope SVHS et d'une carte de numérisation pour être analysés à l'aide de logiciels comme NIH Image, Matlab etc.

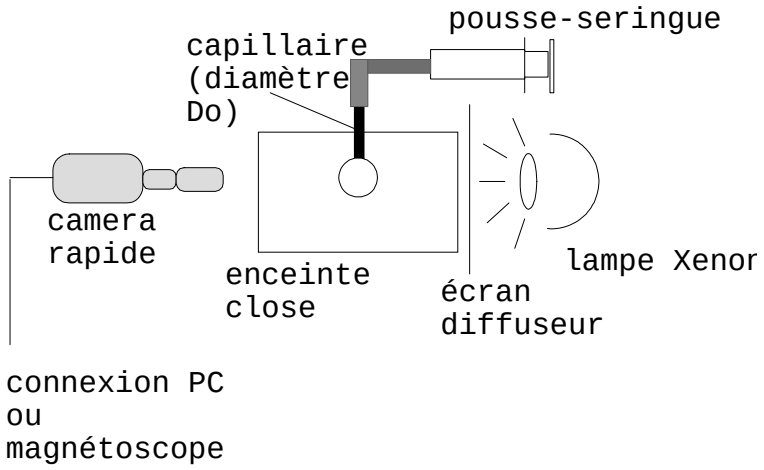

FIG. *3.1:* montage expérimental

3.2.2 Un polymère flexible : le polyoxyethylène (POE).

Nous avons utilisé du polyoxyethylène POE de haut poids moléculaires reconnu comme un des polymères les plus flexibles (des solutions de POE présentent des effets de réduction de traînée turbulente parmi les plus prononcés). Sa formule moléculaire est la suivante :

$$(CH_3 - (CH_2 - CH_2 - O)_n - CH_3)$$

Plus précisément les masses moléculaires M_w utilisées étaient de 1.10^6, 4.10^6 et 8.10^6 g/mol.

Le POE est un polymère soluble dans l'eau qui s'apparente plus ou moins à un bon solvant à la température ambiante $T = 25°C$ pour laquelle l'ensemble des mesures ont été effectuées : L'exposant de Mark-Houwink-Sakurada associé est de 0.72 l'eau peut être considérée comme un bon solvant (cf annexe A caractérisation des solutions).

Préparation des solutions

Lors de la préparation, les solutions étaient agitées légèrement par l'intermédiaire d'un vortex central produit à l'aide d'un agitateur magnétique et ce afin d'éviter une dégradation mécanique. Les solutions reposaient ensuite pendant au moins 24 heures pour parfaire l'homogénéisation. Nous préparions généralement des solutions à haute concentration (1000ppm ou partie par million en poids) les dilutions nécessaires étant effectuées par la suite. Le solvant utilisé était de l'eau millipore ultrapure. Les polymères ont été fournis par Union Carbide et Sigma-Aldrich et étaient utilisés comme tels sans aucune purification.

Rhéologie

Décrivons brièvement les solutions de POE que nous avons utilisées. La présence de polymère se traduit par une augmentation de la viscosité de la solution. Ces solutions ont l'avantage

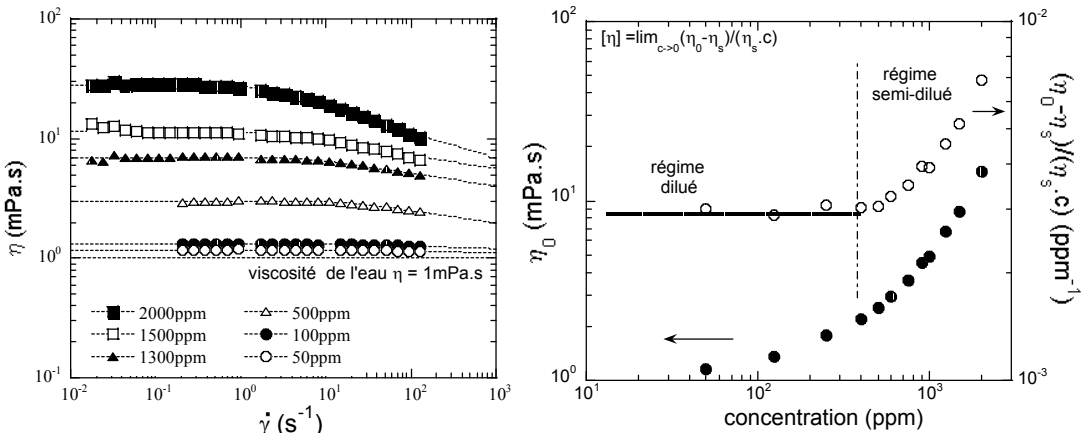

FIG. *3.2:* A droite : Viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Les lignes correspondent à un ajustement par un modèle de Carreau [93] du type : $\eta = \eta_0 * (1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^{-m}$. A gauche, Viscosité à cisaillement nul η_0 et viscosité spécifique en fonction de la concentration. (solutions de POE $Mw = 4.10^6 g/mol$).

de montrer un effet rhéofluidifiant négligeable à faible concentration (figure 3.2droite) . La figure 3.2gauche montre la valeur de la viscosité à cisaillement nul pour plusieurs concentrations ainsi que la viscosité spécifique correspondante pour un poids moléculaire de 4.10^6 g/mol. Ceci permet d'estimer la concentration d'enchevêtrement c^* à $350ppm$ (cf annexe A caractérisation des solutions). A partir de cette mesure, pour les poids moléculaires de 1.10^6 et 8.10^6 g/mol, elle est estimée respectivement à $3600ppm$ et $90ppm$ [1]. La valeur de la tension de surface mesurée par la technique de Wilhelmy est présenté pour un poids moléculaire de 4.10^6 g/mol. Elle est pratiquement indépendante de la concentration et vaut approximativement $63mN/m$.

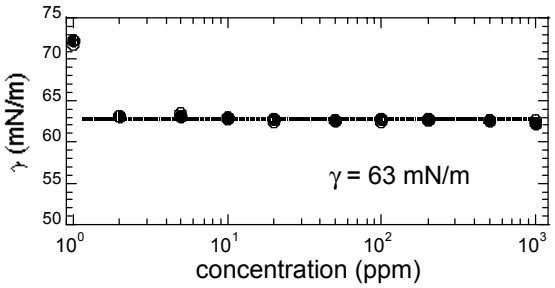

FIG. *3.3:* Tension de surface pour des solutions aqueuses de POE (même conditions que sur la figure 3.2). (Technique utilisée : Wilhelmy plate)

3.3 Détachement de gouttes de fluides newtoniens dans la limite de faible viscosité : le cas de l'eau

Nous nous plaçons pour l'ensemble de l'étude dans la limite des très faibles débits. L'idée consiste a atteindre une succession d'états d'équilibre stable pour lesquels nous aurons des

[1] En supposant que le POE est en bon solvant en solution aqueuse.

gouttes stables pendant au bout de capillaires en acier[2]. Les forces capillaires sont alors suffisantes pour maintenir la goutte en équilibre : on peut parler alors d'évolution *adiabatique*. Les débits utilisés sont généralement inférieurs à $1ml/minute$. Typiquement, nous laissions plus de 30 secondes à chaque goutte pour se former. Les nombres de Weber sont alors de l'ordre de 10^{-5}. A mesure que le volume augmente l'interface devient instable pour un volume critique et la goutte commence à se détacher.

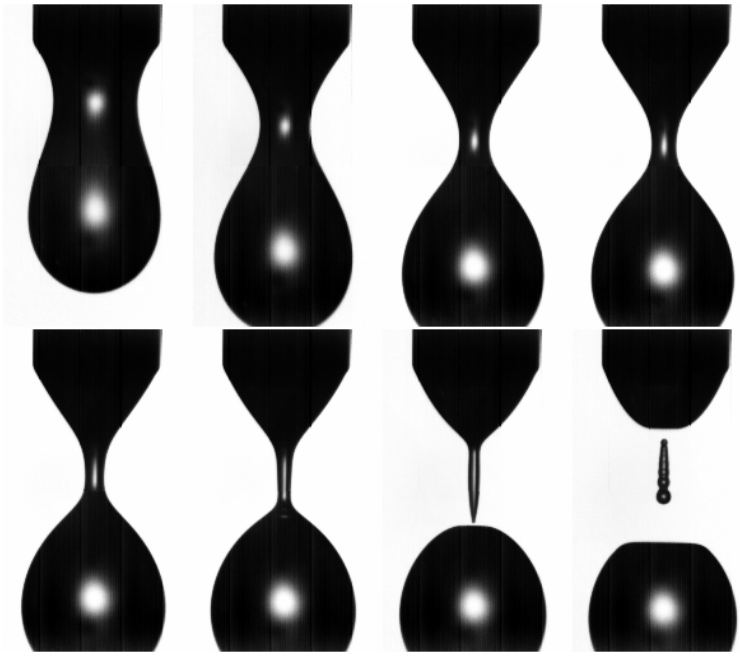

FIG. *3.4:* Détachement d'une goutte d'eau d'un capillaire de $4mm$. A $-28ms$, $-8ms$, $-4ms$, $-3ms$, $-2ms$, $-1ms$ et $+1ms$ du pont de rupture.

La dynamique de rupture d'une goutte d'eau est présentée sur la figure 3.4 (la résolution temporelle des mesures est de $1ms$). Le nombre de Reynolds $Re = (\frac{R}{l_\eta})^{1/2}$ pour le capillaire d'un rayon $2mm$ utilisé est de l'ordre de 400 justifiant par la même l'approximation de viscosité négligeable. Un fluide aussi peu visqueux que l'éthanol présente un comportement équivalent mais une valeur plus faible de la tension de surface pour l'éthanol conduit à la formation d'une goutte plus petite.

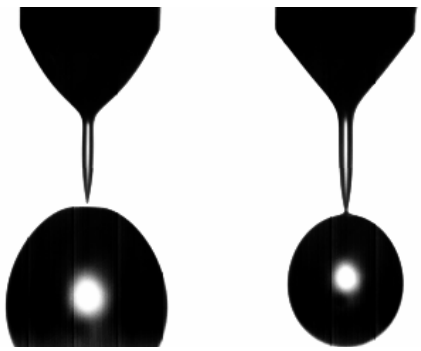

FIG. *3.5:* détachement d'une goutte d'eau et d'une goutte d'éthanol d'un capillaire de $4mm$

[2] Pour l'ensemble des capillaires utilisés le rayon externe du capillaire était mouillé par la goutte.

Nous avons montré que l'amincissement du cou $H_{\min}$ d'une goutte suivait dans le cas une dynamique régie par un équilibre entre forces capillaires et forces inertielles conduisait à la loi d'amincissement suivante :

$$H_{\min} \propto (\frac{\gamma}{\rho})^{1/3}(t_c - t)^{2/3} \tag{3.1}$$

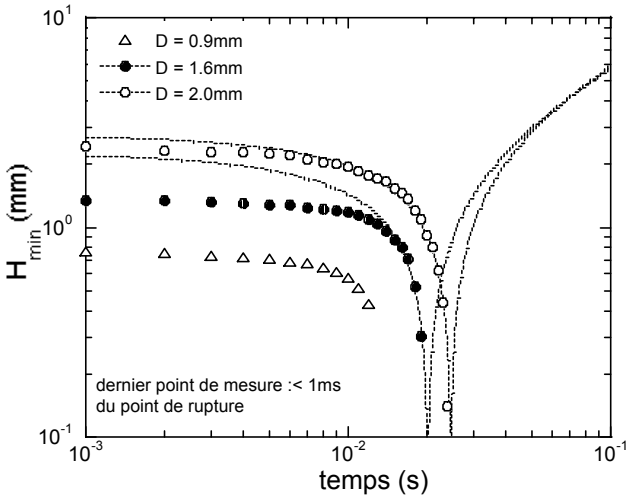

FIG. *3.6:* $H_{min}(mm)$ en fonction du temps pour une goutte d'eau se détachant de plusieurs capillaires. Les lignes correspondent à des ajustements de type $H_{min}(mm) = A * abs(t_c - t)^{2/3}$.

Nous voyons sur la figure 3.6 le résultat pour l'amincissement du minimum d'épaisseur H_{min} de la goutte pour divers capillaires. Un ajustement avec la loi auto similaire en 2/3 peut y est superposé comme le montre une autre représentation (figure 3.7) en fonction de la distance temporelle au point de rupture. Des résultats similaires ont été obtenus expérimentalement par Brenner et al. [23] et par le groupe de Basaran [31]. Cela a été confirmé numériquement par divers travaux numériques [31, 43]. On voit de manière évidente que diminuer le rayon de capillaire nécessite une plus grande résolution temporelle que la résolution accessible de $1ms$ pour résoudre l'approche de la rupture (cf images dynamique de rupture des satellites). Une manière de quantifier la distance au point de rupture peut amener à adimensionner les échelles de longueur par $to = (\rho R^3/\gamma)^{1/2}$ (les échelles de longueur peuvent l'être par rapport au rayon du capillaire R).

La dynamique complexe des satellites est illustrée sur la figure 3.9. On peut également noter que le profil au voisinage du point de rupture tend vers un cône et éventuellement en montre la formation d'un second par un phénomène de creusement de la surface comme le suggère les figures3.9b et 3.9c . Un tel phénomène n'est observé que dans un régime capillaro-inertiel. Dans le cas ou la viscosité des phases devient importante deux cônes sont observé également mais sans phénomène de creusement [37].

Cette loi de comportement change de manière drastique par ajout de quantités infimes (quelques *ppm* parties par million) de polymère flexible comme le polyoxyéthylène (POE). Les solutions ainsi préparées présentent des viscosités de cisaillement similaires à celle de l'eau.

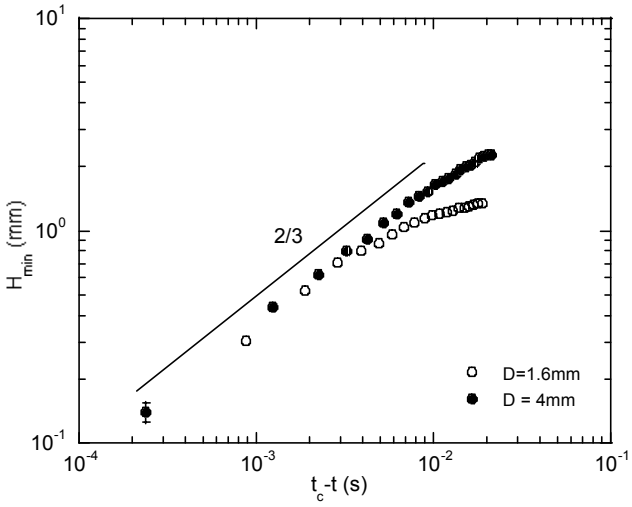

FIG. *3.7:* Cas de l 'eau : H_{min} en fonction de $(t_c - t)$ pour les mêmes conditions que la figure 3.6.

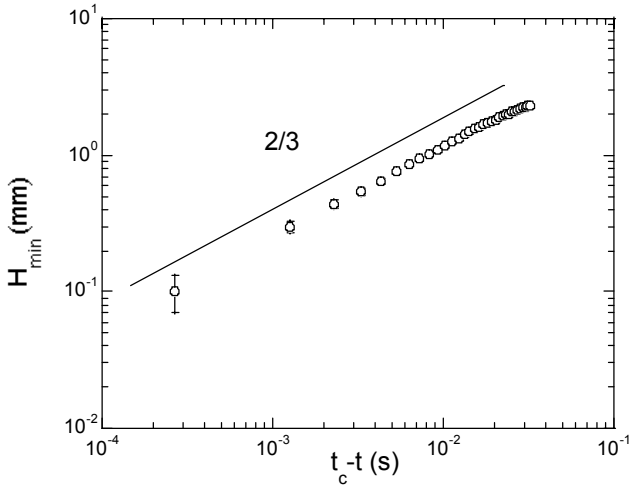

FIG. *3.8:* H_{min} en fonction de $(t_c - t)$ pour une goutte d'éthanol (pour un diamètre de capillaire de $4mm$)

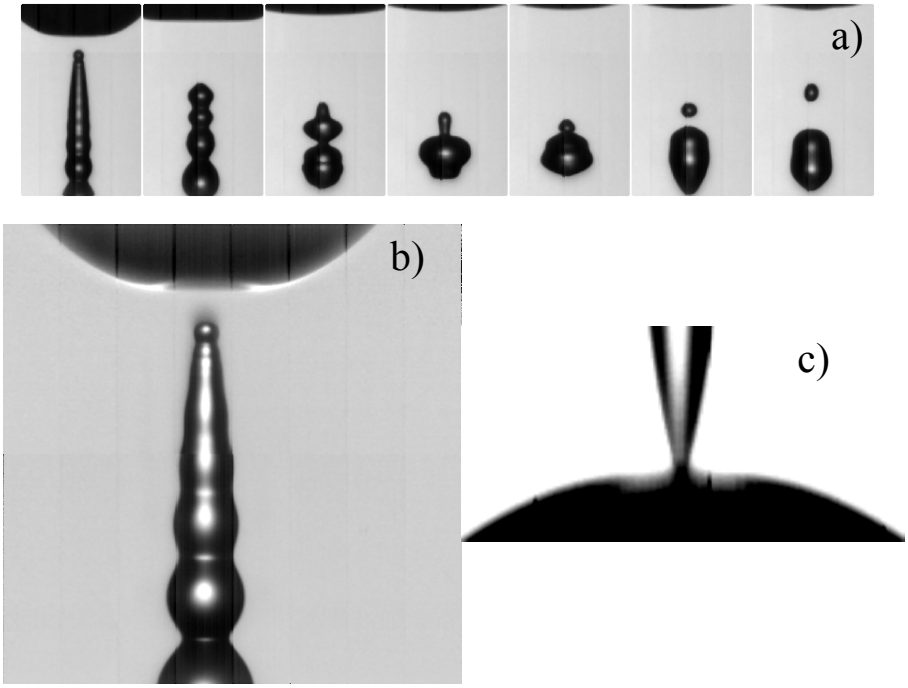

FIG. *3.9:* a) dynamique des satellites après rupture ($\Delta t = 1ms$). rupture au niveau du capillaire (b) et au niveau le la goutte (c). Noter le creusement de l'interface.

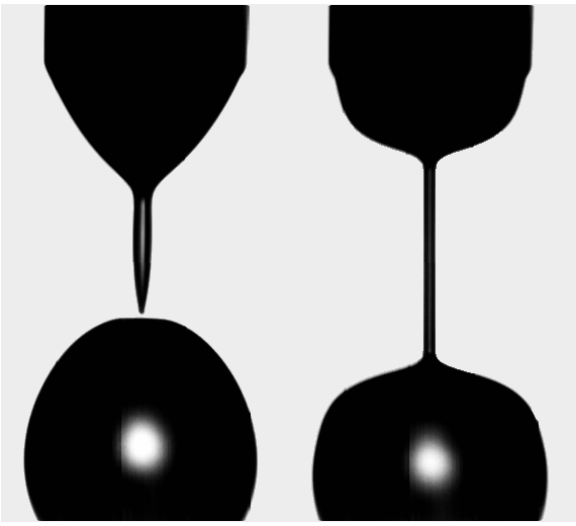

FIG. *3.10:* Détachement d'une goutte d'eau a) et d'un goutte d'une solution de $100ppm$ de Polyoxyéthylène POE d'un poids moléculaire $Mw = 4.10^6 g/mol$ b). Le rayon du capillaire est de $2mm$.

3.4 Détachement de gouttes de polymères flexibles.

La phénoménologie des lois de rupture de polymères flexibles révèle une dynamique tout à fait différente aux temps longs : Il y a formation d'une structure filamentaire à dynamique lente comme le montre la séquence 3.11. Bien qu'il soit désormais établi que des solutions polymériques pouvaient présenter la formation de filaments cylindriques s'amincissant de manière exponentielle contrairement à tout fluide newtonien, deux dynamiques distinctes coexistent alors dans le problème générique de rupture fluide. On distingue sur la figure 3.12 un régime classique vérifiant la loi des 2/3 et un autre montrant une dynamique exponentielle la transition s'opérant d'une manière abrupte ! Nous analyserons dans ce qui suit ces deux régimes distincts ainsi que la nature de la transition.

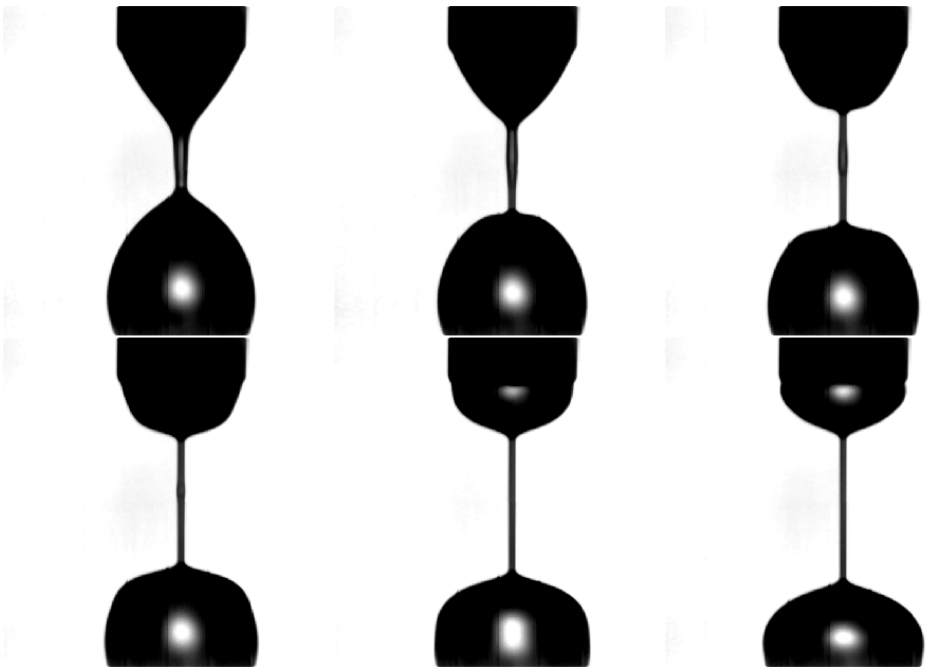

FIG. *3.11:* Détachement d'une goutte de $100ppm$ d'une solution de POE d'un poids moléculaire de 4.10^6 g/mol. ($\Delta t = 1ms$. Le diamètre du capillaire est de $4mm$)

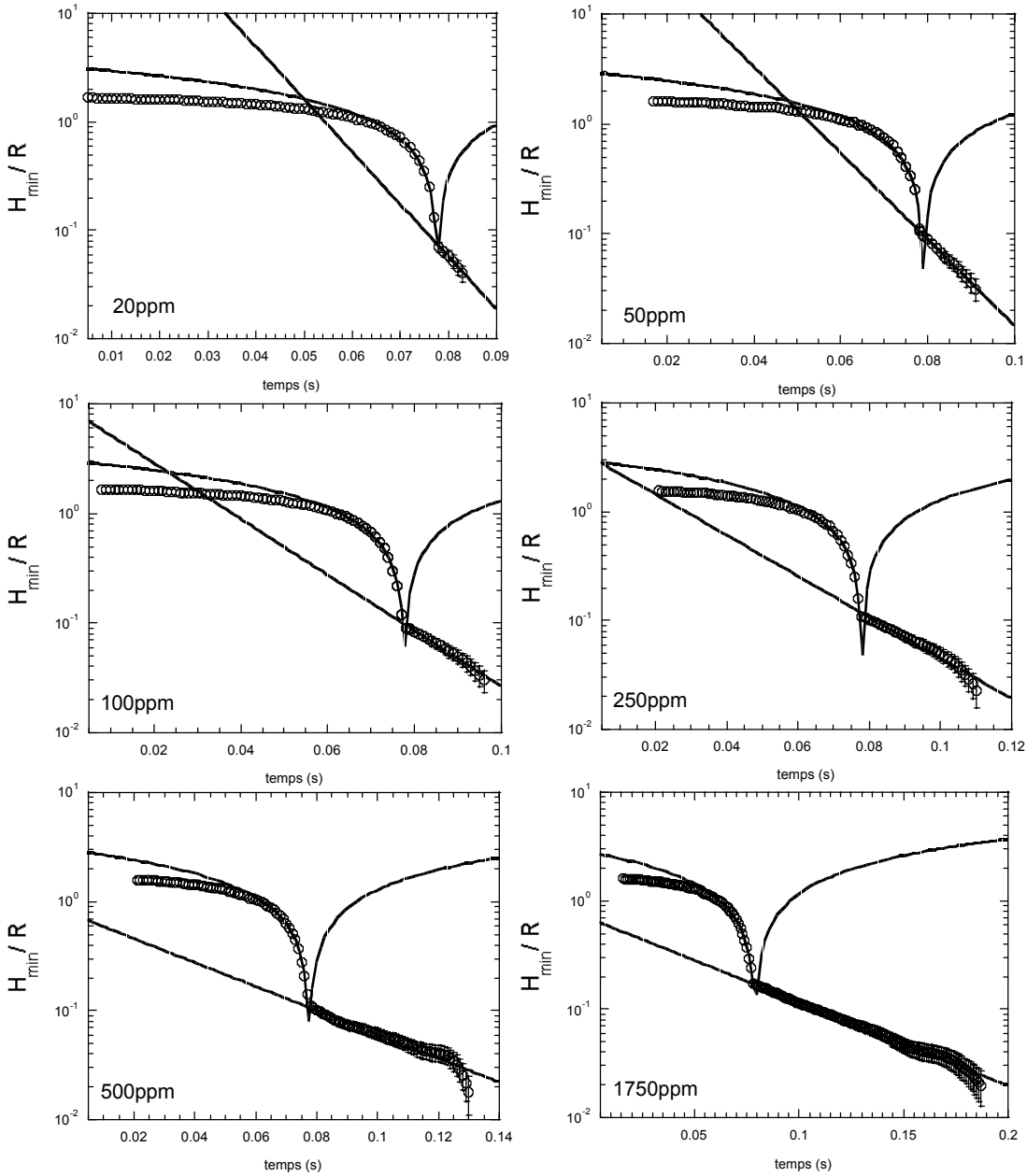

FIG. *3.12:* Dynamique de rupture : H_{min} en fonction du temps pour quelques solutions de POE ($Mw = 4.10^6 g/mol$). H_{min} est adimensionné par le rayon du capillaire $R = 2mm$. $Mw = 4.10^6 g/mol$. Avant la formation du filament, l'amincissement est approximée par $A.|t_c - t|^{2/3}$ avec A et t_c comme paramètres libres. Après la formation du filament, l'amincissement est exponentiel.

3.4.1 Premier régime capillaro-inertiel

Pour une large gamme de concentrations, la dynamique avant la formation du filament est très similaire à celle évoquée précédemment pour le solvant seul (eau). Des résultats similaires sont également obtenus pour deux poids moléculaires différents de 1.10^6 et 8.10^6 g/mol.

Le point singulier de rupture est généralement associé à une fission physique de la goutte en deux domaines déconnectés. Cependant, la nature abrupte de la transition observée ainsi

que la grande disparité des échelles de temps associées à chaque régime suggèrent de considérer la distance temporelle au point de formation du filament comme un paramètre pertinent. En effet, nous savons que le temps caractéristique pour que notre goutte d'eau s'écoulant d'un capillaire de $4mm$ de diamètre casse est de l'ordre de $(\rho R^3/\gamma)^{1/2}$ soit $10ms$ alors que le temps de vie du filament peut être supérieur à $10^{-1}s$. On peut donc traiter la dynamique en essayant de découpler les deux régimes. Une question intéressante peut consister alors à montrer si le comportement initial présente ou pas une signature de la présence de polymère.

En s'assurant que le point critique de rupture se trouve avant la formation du filament, on peut montrer de manière analogue au cas sans polymères que la loi des 2/3 est vérifiée. Des résultats similaires sont également obtenus pour deux poids moléculaires différents de 1.10^6 et 8.10^6 g/mol. Cette vérification implique donc aux temps courts une faible interaction du polymère avec l'écoulement.

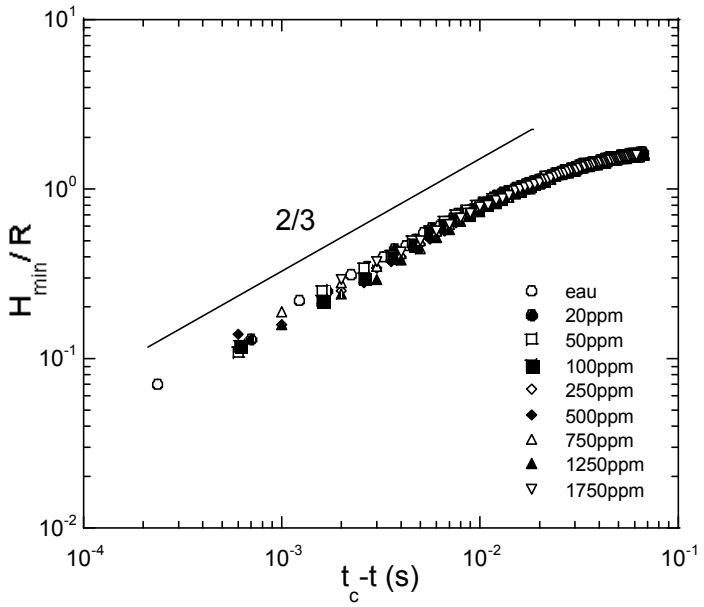

FIG. *3.13:* Régime capillaro-inertiel avec et sans polymères. H_{min} est adimensionné par le rayon du capillaire $R = 2mm$. (POE $Mw = 4.10^6 g/mol$)

3.4.2 Critère d'interaction $\dot{\epsilon}_{crit} \approx 1/2\tau_z$

La transition vers régime exponentiel se fait de manière quasi abrupte comme le suggère l'observation d'un régime capillaro-inertiel lors de l'amincissement du cou de gouttes de POE. Nous pouvons établir un critère d'interaction en estimant le taux d'élongation maximal. En effet, étant donné qu'il y 'une variation de la vitesse axiale de part et d'autre de H_{min} (le profile n'est pas cylindrique), seule une valeur limite maximale peut être déterminée. La condition de conservation de la masse en coordonnées cylindriques permet d'écrire :

$$\partial_r(rv_r) + r\partial_z v_z = 0 \tag{3.2}$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \partial_z v_z = -2\frac{\partial_t H_{min}}{H_{min}} \tag{3.3}$$

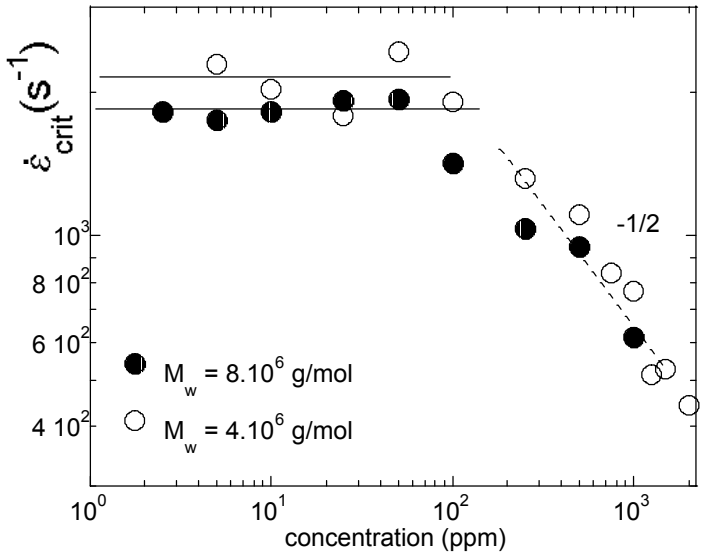

FIG. *3.14:* Taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c(s^{-1})$ à la formation du filament pour deux poids moléculaires de POE. Dans le régime dilué $c < c^*$ $\dot{\varepsilon}_c$ est constant. Dans le régime semidilué, $\dot{\varepsilon}_c$ décroit.

La vitesse radiale v_r maximale est en fait directement donnée par $v_r = \partial_t H_{min}$.

La transition entre les deux régimes peut être caractérisé par un taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$. Les résultats pour deux poids moléculaires sont présentés dans la figure 3.14 en fonction de la concentration. Les taux d'élongation ainsi estimé à la transition sont de l'ordre de $1500s^{-1} < \dot{\varepsilon}_c < 2500s^{-1}$ pour les deux poids moléculaires de 4.10^6 et 8.10^6 g/mol.

La transition "Coil-Stretch"

Il est désormais établi qu'une chaîne de polymère flexible interagit avec un écoulement à mesure que les taux d'élongation deviennent importants. Plus précisément, un critère établit que la déformation d'un polymère depuis son état de pelote statistique à une conformation étirée s'opère pour des taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$ tel que [55, 69, 87] :

$$\dot{\varepsilon}_c \sim \frac{1}{2\tau_{zimm}} \tag{3.4}$$

τ_{zimm} représente alors le temps dit de Zimm qui correspond en quelque sorte au plus long temps de relaxation de la chaîne de polymère (de sa conformation complètement étirée par exemple). Cette transition a lieu lorsque la friction hydrodynamique qui entraîne un étirement des chaînes n'est plus compensé par les forces élastiques de nature entropique. Les forces de frictions deviennent de plus en plus significatives à mesure que la chaîne s'étire. Ce temps de relaxation est donné par

$$\tau_{zimm} \approx \frac{\eta_s R_G^3}{k_B T} \tag{3.5}$$

η_s, R_G étant respectivement la viscosité du solvant (eau dans notre cas) et le rayon de giration du polymère. Réduire le poids moléculaire implique des temps de relaxations plus courts et des taux d'élongation critiques plus importants. Par conséquent la formation du filament se

fera à une distance temporelle plus proche du point de rupture. Cela nécessitera une résolution temporelle bien meilleure pour les plus bas poids moléculaires utilisés (voir figure 3.15).

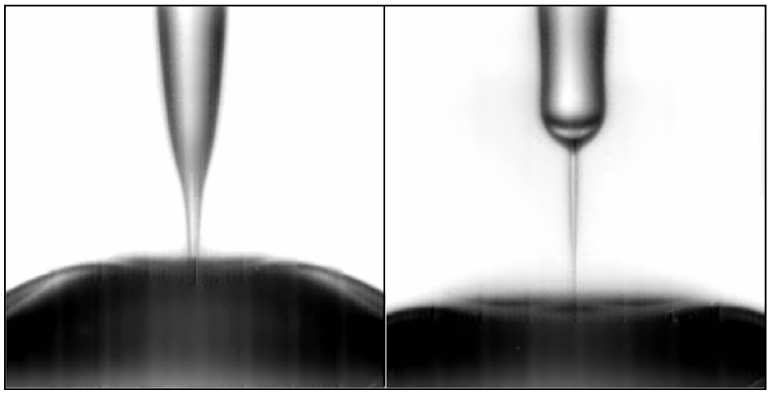

FIG. *3.15:* Exemples d'approche du point de rupture pour une solution à $10ppm$ de POE d'un poids moléculaire de $1.10^6 g/mol$.

La figure 3.14 montre que le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_c$ à la transition est approximativement constant à faible concentration puis décroît à mesure que la concentration en polymère augmente. Il est utile de rappeler qu'un temps de relaxation est généralement constant dans le régime dilué : les chaînes n'interagissent que très peu entre elles (on est dans l'approximation de gaz parfait). En fait, la valeur constante de $\dot{\varepsilon}_c$ à faible concentration est proche de la valeur déduite de la mesure du temps relaxation τ_{zimm} que l'on peut estimer :

- par nos mesures rhéologiques de la viscosité à cisaillement nul (cf caractérisation Annexe A et mesures de viscosité)
- par des mesures de diffusion dynamique de la lumière.

La première méthode nous donne $\dot{\varepsilon}_c = 2400s^{-1}$ pour $M = 4.10^6\ g/mol$. La deuxième technique basée sur une mesure de la fonction d'autocorrélation de la lumière diffusée permet d'estimer des rayons hydrodynamiques dans le régime dilué et de déduire ainsi les valeur de $\dot{\varepsilon}_c$ correspondantes. Nous obtenons alors pour nos solutions de POE des valeurs de $2300s^{-1}$ et $1700s^{-1}$ respectivement pour les poids moléculaires de 4.10^6 et $8.10^6\ g/mol$ en bon accord avec nos observations expérimentales.

Par ailleurs, on peut noter une décroissance de $\dot{\varepsilon}_c$ au voisinage des concentrations c^* qui sont de l'ordre de $300ppm$ et $90ppm$ respectivement pour les poids moléculaires de 4.10^6 et $8.10^6\ g/mol$.

Le régime semi-dilué

A mesure que la concentration en polymère augmente les interactions entre chaînes deviennent de plus en plus importantes. les modes collectifs associés aux enchevêtrements induisent des temps de relaxation de plus en plus importants : une chaîne isolée à plus de mal à se désenchevêtrer. Les taux d'élongation critique correspondant seront de plus en plus faibles comme l'illustre la figure 3.14.

Signalons qu'à notre connaissance aucune étude théorique ne s'est focalisée sur la nature précise de la transition de conformation dans le régime semi-dilué [104]. Seule une étude théorique récente a montré la possibilité d'une ségrégation d'origine osmotique induit par l'étirement des chaînes (Voir la contribution de Rabin dans [104]). Rappelons toutefois rapidement

la prédiction que donne les lois d'échelles pour l'inverse des temps de relaxation [44, 56] dans le régime semi-dilué.

Selon la théorie de la reptation, deux processus diffusifs distincts coexistent : une diffusion coopérative des chaînes enchevêtrées (cf chapitre 1) et une diffusion propre d'une chaîne isolée le long de son propre contour. Seul le deuxième processus prédit des constantes de temps qui croissent avec la concentration en polymère. En effet, la diffusion coopérative devient plus rapide lorsque la concentration croit. En d'autres termes, la longueur de corrélation du réseau d'enchevêtrements décroît.

Nous pouvons estimer le temps de relaxation maximal τ_{max} , en supposant que les arguments de la théorie de la reptation qui est censée s'appliquer dans le régime fondu sont valides également dans le régime semi-dilué [44, 56]. La force de friction est alors proportionnelle au nombre de monomères N. Ceci implique $\tau_{max} \propto N^3$. En écrivant $\tau_{max} = \frac{\eta_s (N^{3/5}a)^3}{k_B T} f(c/c^*)$ nous arrivons à la loi d'échelle suivante $\tau_{max} \sim c^{3/2}$. Nous avons donc $\dot{\varepsilon}_c \sim c^{-3/2}$ si le même critère d'interaction polymère-écoulement évoqué précédemment s'appliquait. Le désaccord est assez marqué. Des effets de volume exclu et d'interaction hydrodynamique restent encore aujourd'hui délicats à décrire dans le cadre de la théorie de la reptation de solutions semi-diluées [44].

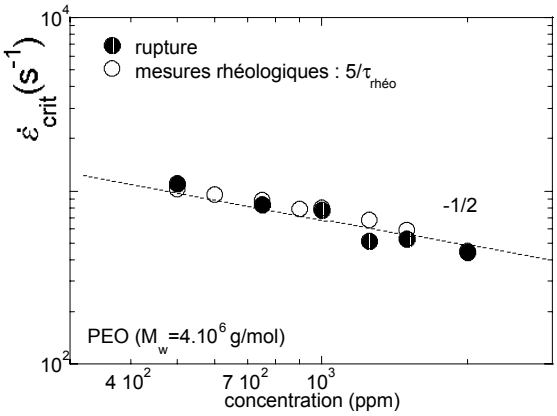

FIG. *3.16:* Taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c(s^{-1})$ à la formation du filament dans le régime semi-dilué. Les cercles noirs correspondent aux taux d'élongation déduits des mesures de viscosités sous cisaillement.

Nous pouvons également estimer un temps de relaxation pour nos solutions de POE dans le régime semi-dilué à l'aide des mesure de viscosité de cisaillement nul présenté sur la figure 3.2. Le temps de relaxation $\tau_{rhéo}$ n'est alors plus constant et peut être donné par [53] :

$$\tau_{rhéo} = \frac{(\eta_0 - \eta_S)M}{c\rho RT} \tag{3.6}$$

La variation correspondante du taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$ est présenté sur la figure 3.16 dans le régime semi-dilué. L'accord est assez satisfaisant lorsque le taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c \approx 5/\tau_{rhéo}$. Une dépendance $\dot{\varepsilon}_c \propto c^{-1/2}$ a été observée par James et Mc Laren lors d'écoulements à travers des milieux poreux [70].

Cela suggère de manière analogue aux résultats de mesures de biréfringence du groupe de Bristol résumés dans un article récent (voir la contribution de Odell et Carrington dans [104]) que la transition semble dépendre de la viscosité de la solution. Les résultats suggèrent que

dans le régime semi-dilué, la dynamique est similaire au cas dilué. Les autres molécules par l'intermédiaire des enchevêtrements n'agissent que comme une source supplémentaire de dissipation visqueuse. Des expériences récentes de visualisations directes associées à des mesures rhéologiques arrivent également à la même conclusion [4].

3.4.3 régime exponentiel : filaments

Le taux d'élongation dans le régime exponentiel est simplement donné par l'inverse du temps caractéristique de décroissance de H_{min}. D'ailleurs un filament cylindrique s'amincissant de manière exponentielle constitue le cadre modèle d'un écoulement élongation régi par un taux d'élongation constant (cf chapitre 1). On a alors :

$$\dot{\varepsilon}_0 = -2\frac{\partial_t H_{min}}{H_{min}} = constante \tag{3.7}$$

La dynamique exponentielle observée dans le second régime est désormais générique de l'amincissement de fluides viscoélastiques. Plusieurs travaux théoriques et numériques lui ont été consacrés [19, 29, 50, 119]. Ce régime a été observé dans des expériences de jets [133] par Schummer et Tebel et dans des mesures de ponts capillaires dont l'extrémité inférieure est libre de tomber sous l'effet de la gravité par Matta et Tytus [94]. Cette idée est d'ailleurs à la base de la technique désormais établie de mesure de viscosité élongationnelle de solutions polymériques (le Filament Stretching Rheometer). Le taux d'élongation peut être imposé par une boucle d'asservissement . La technique est cependant limitée à des solvants assez visqueux (typiquement 1 $Pa.s$) [97].

Nous montrons sur la figure 3.17 la décroissance du taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ sélectionné par le filament pour deux poids moléculaires. Le temps de décroissance correspondant augmente donc avec la concentration en polymère et avec le poids moléculaire. Il dépend également du diamètre du capillaire utilisé. L'ensemble des résultats ont toutefois été effectué majoritairement avec un capillaire de $4mm$ pour avoir une meilleure résolution temporelle sur les mesures dans le premier régime auto similaire.

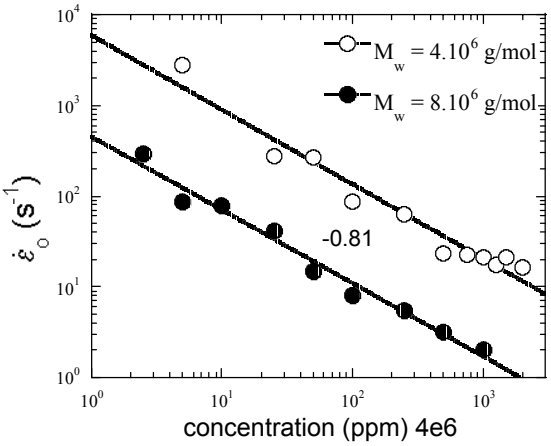

FIG. *3.17:* Taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ selectionné par le filament pour deux poids moléculaires de POE.

La décroissance est correctement approximée par une loi de puissance $\dot{\varepsilon}_0 \propto c^{-0.8}$. Ceci est en accord avec les exposants mesurés pour des ponts capillaires instables. Cette configuration, instable pour des rapports d'aspects seuils, est atteinte après une accélération soudaine (une

goutte est placée entre deux disques). Le rapport d'aspect critique est alors l'équivalent du volume critique a atteindre pour que nos gouttes se détachent.

Ce type de dispositif expérimental souvent qualifié de "liquid filament rheometer" a été utilisé pour la première fois en 1981 par Bazilevski et al comme un "moyen simple" de déterminer le plus long temps de relaxation de fluides viscoélastiques indépendamment du caractère peu visqueux des solvants utilisés (Bazilevski et al. [10, 11] , voir également Rozhkov [124]) [3]. L'analyse d'un modèle Olroyd-B [11] donne $H_{min} \sim \exp(-t/3\Theta)$ où Θ représente un temps de relaxation adhoc du modèle.

Des travaux de Renardy [119] et d'Entov et Hinch [50] ont tenté de relier ce temps de relaxation extrait de l'amincissement exponentiel du filament à un temps de relaxation qui pourrait être déduit de mesures rhéologiques. La nécessité d'introduire un spectre de temps de relaxation évoqué par les auteurs pour rendre compte des caractérisations viscoélastiques sous cisaillement n'est cependant pas vérifiée par les expériences de Liang et Mackley [90]. En effet, ces derniers [90] ont également observé un amincissement exponentiel du filament. Les constantes de temps déduites de leur amincissement différent alors de celles déterminées par leurs mesures rhéologiques. De plus, ses constantes de temps peuvent dépendre de manière cruciale des rapports d'aspect choisis comme cela est évoqué par McKinley et Tripathi [96][4].Les mesures de $\dot{\varepsilon}_0$ en fonction du diamètre du capillaire que nous présenterons par la suite le suggère également.

Signalons toutefois que Entov et Hinch [50], dans le cadre d'un modèle FENE, ont eu le mérite d'identifier une transition similaire à celle que nous reportons. Cependant, l'article qui mentionne le passage d'un régime visco-capillaire à un régime élasto-capillaire ne s'attarde pas sur une caractérisation précise de la dynamique de formation du filament et plus particulièrement de son caractère abrupte.

La sélection d'un taux d'élongation particulier demeure un problème ouvert. Elle résulte d'une subtile interaction entre la dynamique d'étirement et les contraintes élongationnelles à laquelle elle donne lieu. En d'autres termes, un taux d'élongation constant ne peut être obtenu que pour des viscosités élongationnelles croissant de manière exponentielle et vis versa.

3.4.4 Viscosité élongationnelle

La formation du filament traduit la résistance extrêmes des chaînes de polymères à l'étirement . A titre d'exemple la viscosité élongationnelle d'un fluide newtonien vaut simplement 3 fois la viscosité de cisaillement. Pour des fluides viscoélastiques, elle peut alors atteindre des valeurs de plus de 3 ordres de grandeur supérieurs aux valeurs de viscosité mesurées sous cisaillement comme le montre d'ailleurs également nos mesures.

A la fin du régime capillaro-inertiel, les contraintes élastiques dues à l'étirement des chaînes de polymères sont assez importantes pour compenser les fortes pressions capillaires induites par l'amincissement. Les taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_o$ chutent et de manière surprenante deviennent constants. Ceci est la manifestation d'une viscosité élongationnelle non stationnaire η_E qui devient de plus en plus importante.

Nous pouvons l'estimer par une simple mesure de $H_{\min}(t)$. En effet, en tirant parti du fait que $\dot{\varepsilon}_o$ est constant, l'équilibre entre contraintes capillaires et contraintes élongationnelles

[3] Pour des fluides newtoniens, connaissant la valeur de la tension de surface, la viscosité peut être déterminée par application de la théorie de Papageorgiou qui a été vérifiée pour ce dispositif [96]. On a dans ce cas : $H_{min} = 0.0708(2\gamma/\eta)\ (t_c - t)$ [4] Mc Kinley et ses collaborateurs ont également reporté une intéressante instabilité élastique prenant place au niveau des parois du pont capillaire et montrant la formation de fibriles [137].

élastiques nous permet d'écrire :

$$\sigma_E = \eta_E \dot{\varepsilon}_o = \frac{2\gamma}{H_{min}} \tag{3.8}$$

$$\eta_E(\dot{\varepsilon}, t) = \frac{2\gamma}{H_{min}\dot{\varepsilon}_o} \tag{3.9}$$

Du fait que les pressions capillaires des gouttes principales de rayon R_d données par $\frac{2\gamma}{R_d}$ deviennent très petites devant les pressions capillaires $\frac{2\gamma}{H_{min}}$ au niveau du filament ($H_{min} << R_d$), seules des contraintes macroscopiques conséquentes peuvent ralentir le drainage.

η_E est représentée en fonction du "Hencky Strain" $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_o t$ qui quantifie la déformation accumulée par le filament.

Premièrement et comme le montre la figure 3.18, la viscosité élongationnelle augmente à la fois avec la concentration et le poids moléculaire. A titre de rappel, la viscosité élongationnelle d'une solution d'eau pure est de $3mPa.s$. On observe donc des augmentations de viscosité de plus de 4 ordre de grandeur pour les solutions les plus concentrées !

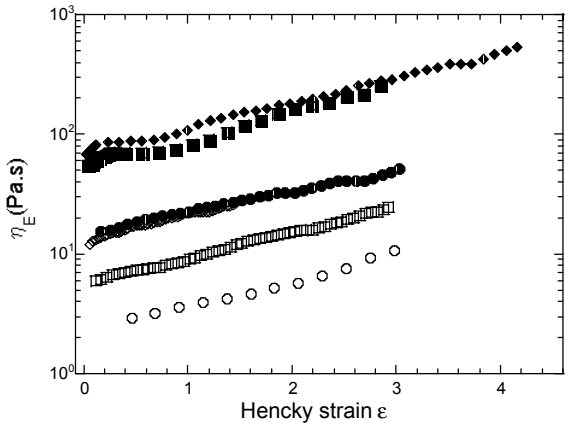

FIG. *3.18:* Viscosité élongationnelle η_E en fonction du Hencky Strain ε pour des solutions de POE d'un poids moléculaire de 4.10^6 g/mol (symboles ouverts) et $8.10^6 g/mol$ (symboles fermés). Les concentrations présentées sont de $25ppm$ (cercles), $100ppm$ (carrés), $250ppm$ (losanges).

Deuxièmement, on peut noter sur la figure 3.19 une augmentation exponentielle pour diverses concentrations. Il est généralement admis que la viscosité élongationnelle sature aux temps longs vers une valeur stationnaire. La saturation a été observée pour des solvants assez visqueux et pour des Hencky Strain $\varepsilon > 5$ [71, 143] à l'aide du "filament stretching rheometer". Ceci traduirait un étirement complet des chaînes[5]. Nos mesures ne montrent pas ce phénomène de saturation aux temps longs comme nous pouvons le voir sur les figures 3.18 et 3.19gauche. Plusieurs expériences ne l'ont d'ailleurs pas mis en évidence. Comme le montre la figure 3.19(droite) pour un Hencky Strain ε donné, la viscosité élongationnelle $\eta_E(\varepsilon, c) \propto c^{0.7}$. La plupart des modéles rhéologiques [15] prédisent une dépendance linéaire tout au moins dans le régime stationnaire. La formulation d'équations rhéologiques rendant compte de cette observation demeure un problème ouvert [116, 129].

[5] La situation reste néanmoins controversée. En particulier, la valeur des contraintes à la saturation est inférieure à la valeur attendue pour des chaînes complètement étirées [97]. Des effets de conformation sont alors évoqués.

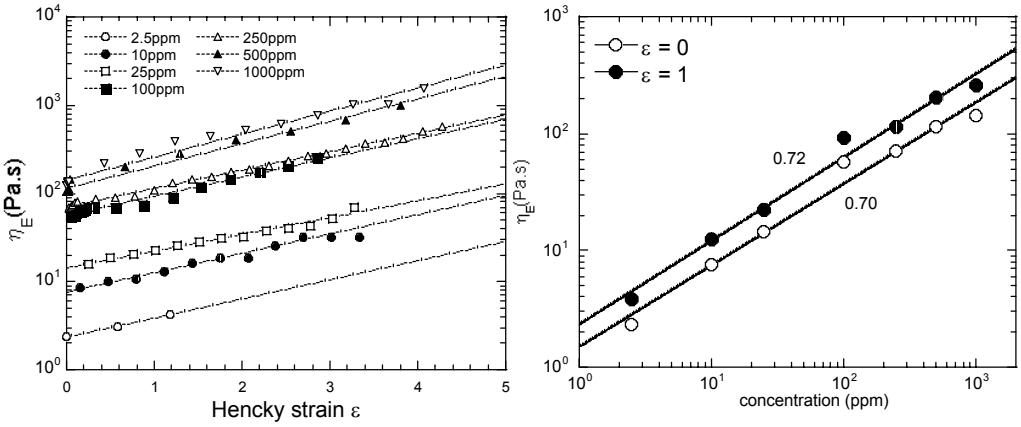

FIG. *3.19:* Viscosité elongationnelle η_E en fonction du Hencky Strain ε (à droite) et de la concentration pour des valeurs de ε donnés (à gauche) ($Mw = 8.10^6 g/mol$). Notez la forte augmentation de viscosité par rapport à la viscosité du solvant.

3.4.5 Déstabilisation des filaments

La détermination de la loi de décroissance de H_{min} devient difficile à des Hencky Strain $\varepsilon > 4$: Le filament devient instable et conduit à la formation de filaments secondaires encore plus fins relié par des satellites comme cela a pu être observé dans les expériences de Goldin [60] et al et dans les simulations numériques de Bousfield et al. [19].

Il est important de souligner que les lois d'amincissement exponentielle ne peuvent rendre compte de la rupture d'un jet en temps fini. Ce régime correspond alors à un régime pour lequel les chaînes peuvent s'allonger indéfiniment (cf modèle Olroyd-B).Une modélisation plus précise nécessite l'introduction d'une flexibilité finie des chaînes (modèle FENE) prise en compte dans certains travaux. A cet effet, un travail numérique récent de Chang [29] a montré que la possibilité de développement d'instabilités induisant la formation des filaments d'ordre supérieur similaires à la cascade itérative induite par le bruit thermique mise en évidence pour des fluides newtoniens [22]. Nous avons observés ces filaments secondaires aux temps très longs (voir figure 3.20) pour les solutions les plus concentrées [6]. Selon cette étude, la formation de ces filaments d'ordre supérieurs se produirait alors selon un phénomène de cascade itérative induite par des processus de relaxation des chaînes.

Satellites et effet du diamètre du capillaire.

A très faibles concentrations en polymère et pour les capillaires les plus larges, nous avons observé la formation d'un satellite sur le filament. Cet effet est d'autant moins prononcé que le diamètre du capillaire D est petit et que le poids moléculaire M_w est élevé. A titre d'exemple, pour un capillaire de $4mm$, une solution de POE à $1000ppm$ d'un poids moléculaire de $1.10^6 g/mol$ montrait toujours la formation d'un tel satellite. Pour des poids moléculaires de $4.10^6 g/mol$ et $8.10^6 g/mol$, l'effet disparaissait respectivement pour des concentrations supérieures à $100ppm$ et $25ppm$. Il semble donc que ce satellite ne se forme que lorsque la relaxation du polymère se fait sur des temps plus courts que le temps caractéristique de rupture. Un diagramme de phase complet dans l'espace D, c, M_w reste cependant à établir.

[6] Concernant la formation de ces satellites, nous avons observé une croissance logarithmique de leur taille suivie d'une saturation au temps longs.

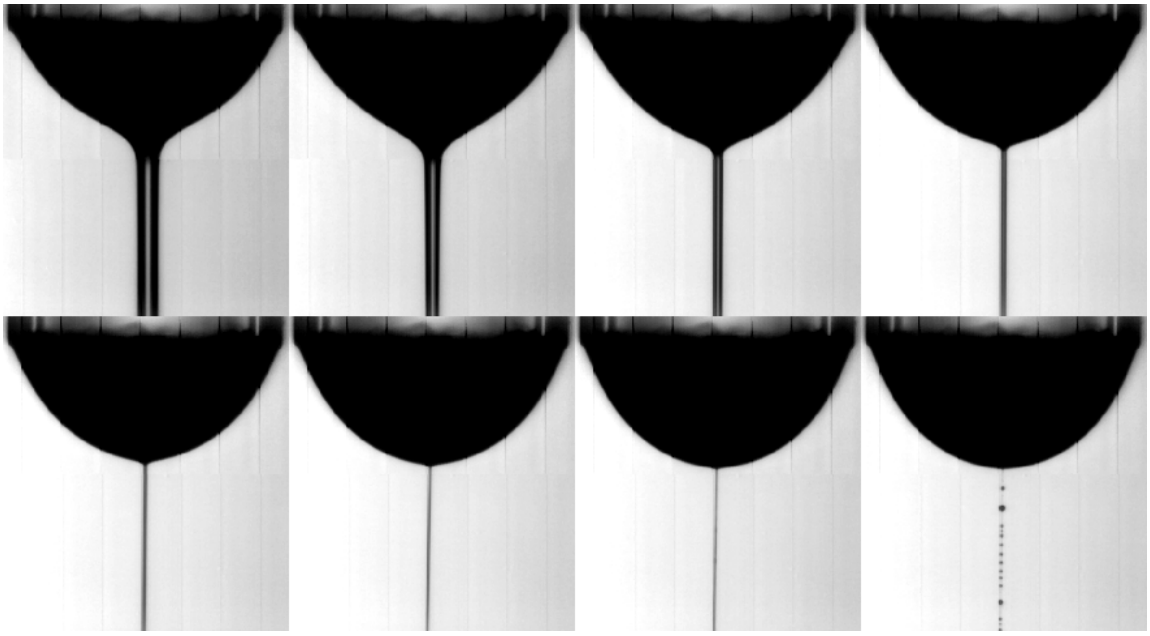

FIG. *3.20:* Dynamique de détachement d'une goutte de 1000ppm de POE ($M_w = 4.10^6 g/mol$). Noter le profil cylindrique du filament et sa déstabilisation en un chapelet de petites gouttelettes.

Taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_o$ en fonction du diamètre du capillaire. Le taux d'élongation sélectionné $\dot{\varepsilon}_o$ par le filament dépend également du diamètre du capillaire utilisé. Contrairement à notre première intuition $\dot{\varepsilon}_o$ est d'autant plus important que le diamètre du capillaire est petit comme le montre la figure 3.24. Cette variation permet d'avoir des taux d'élongation différents. Le mécanisme de sélection reste toutefois assez complexe.

Citons néanmoins quelques éléments possibles pour tenir compte de la variation du taux d'élongation sélectionné. Nous savons que le poids d'une goutte se détachant d'un capillaire dé-

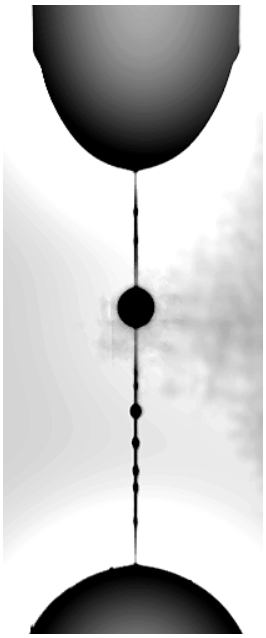

FIG. *3.21:* Exemple de filament déstabilisé.

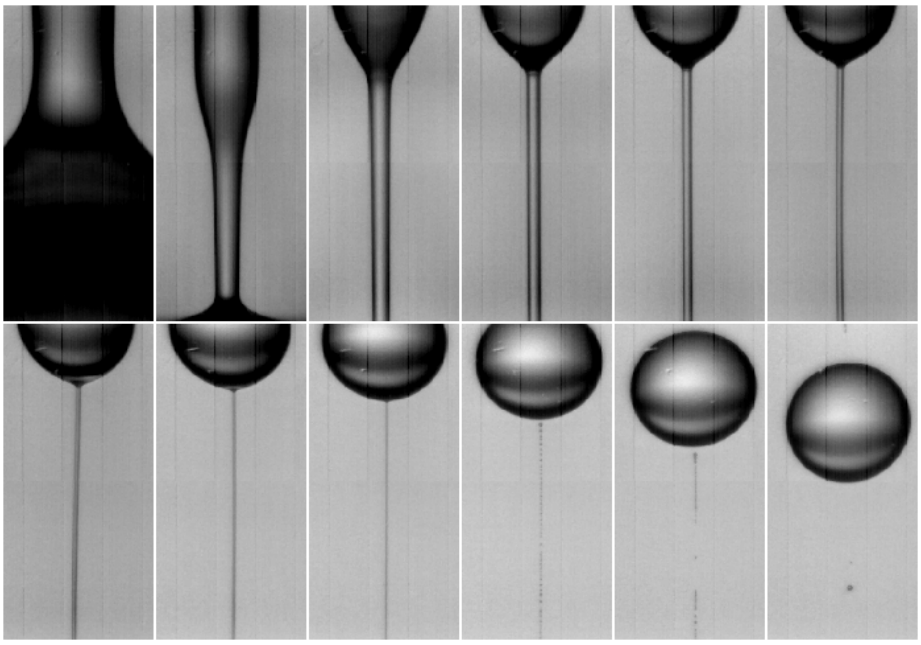

FIG. *3.22:* Détachement d'une goutte de POE à $1000ppm$ ($M_w = 1.10^6 g/mol$). Noter la formation d'un filament cylindrique et d'un satellite. La viscosité de cisaillement est pratiquement égale à celle de l'eau ($< 1mPa.s$).

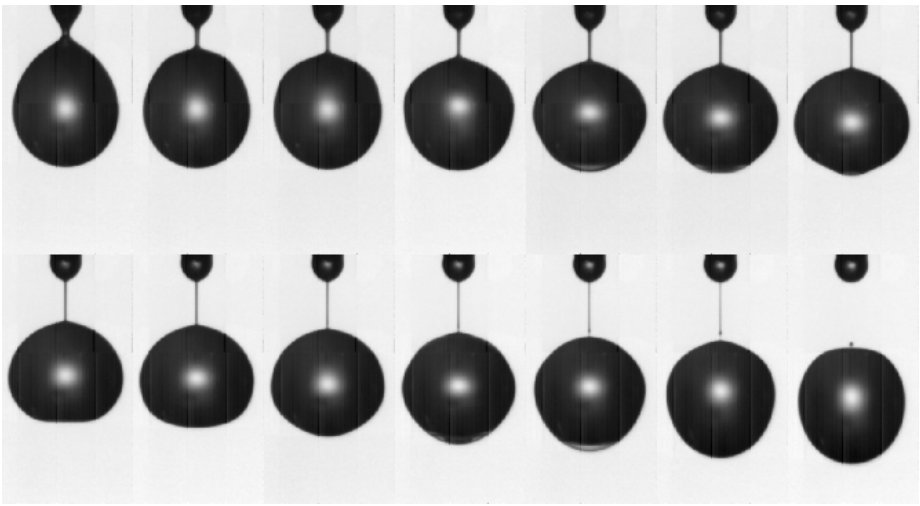

FIG. *3.23:* Rupture d'une goutte de $250ppm$ de POE ($M_w = 4.10^6 g/mol$) d'un capillaire de $9mm$ de diamètre. ($\Delta t = 1ms$). La dynamique est nettement plus rapide.

pend du rayon du capillaire. Une forte dépendance des mesures effectuées à l'aide du "filament stretching Device" en fonction du rapport d'aspect est également observée [97].

En première approximation, ce poids dépend linéairement du rayon du capillaire (cf loi de Tate). Cependant, plus le capillaire devient large plus les effets gravitationnels deviennent importants. Ces effets peuvent être pris en compte par un facteur correctif non linéaire déterminé empiriquement par Harkins et Brown [99]. Dans tous les cas, la contrainte capillaire à la formation du filament sera d'autant plus importante que le capillaire sera petit. Nous pouvons alors évoquer que les différences de pression capillaire entre la goutte principale qui se détache et le cou qui la retient deviennent de plus en plus importantes à la formation du filament lorsque le diamètre du capillaire diminue (d'une certaine façon, la dynamique est très

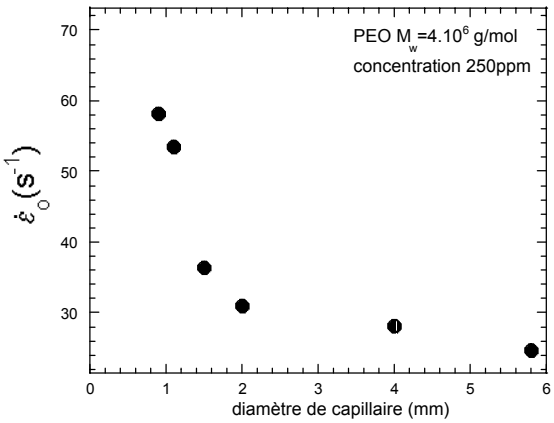

FIG. *3.24:* Variation du taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_o$ séléctionné par le filament en fonction de la taille du capillaire.

sensible au déformation ou contraintes initiales).

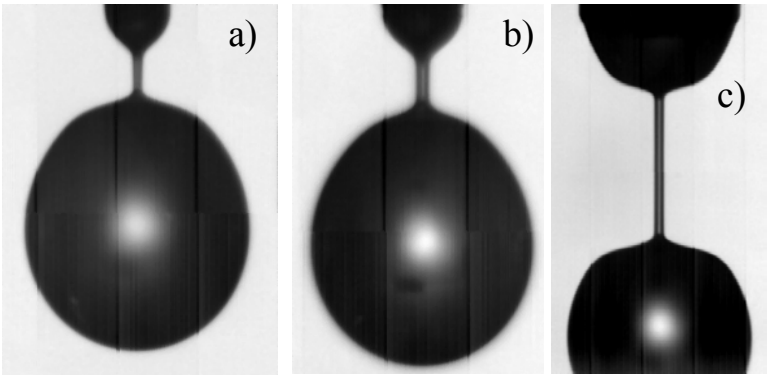

FIG. *3.25:* Formation du filament pour une solution à $250ppm$ de POE ($M_w = 4.10^6 g/mol$) pour différents diamètres de capillaires a) $0.9mm$ b) $1.6mm$ et c) $4.0mm$. Notez que le rapport du diamètre de la goutte principale sur le diamètre du capillaire décroit lorsque ce dernier augmente.

3.4.6 Conclusion

La dynamique d'amincissement est fortement influencé par la présence de polymères flexibles de haut poids moléculaires. Nous avons pu mettre en évidence :

- Aux temps courts une dynamique de rupture auto-similaire capillaro-inertielle (caractéristique d'une dynamique hautement non linéaire) : Le polymère n'interagit pas avec l'écoulement. La dynamique est identique à celle observée pour un fluide newtonien.
- Inhibition d'une manière critique de la singularité de rupture autosimilaire capillaro-inertielle lorsque les taux d'élongation deviennent de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation des chaînes flexibles.
- On a alors une transition vers un régime d'amincissement à une constante de temps.
- Le régime exponentiel permet d'estimer des valeurs extrêmes de la viscosité élongationnelle (plus de 4 ordre de grandeur) ainsi que sa dépendance en fonction du temps et de la concentration (du régime dilué au régime semi-dilué).

Ces résultats montrent donc que des chaînes flexibles soumises à des taux d'élongation importants peuvent induire des effets importants même sur des temps assez courts d'interaction avec l'écoulement. L'intérêt de cette observation pour des écoulements turbulents est donc primordiale.

Des effets similaires ont été observés dans des situations où les chaînes de polymères sont soumises à des écoulements élongationnels soudains. Plus particulièrement, les récentes visualisations du groupe de Steven Chu ont pu montrer que dans de telles conditions, les chaînes de polymères ne sont plus à l'équilibre thermodynamique et peuvent se présenter sous diverses conformations pouvant montrer des noeuds et des repliements [113] (voir figure 3.26). Une grande partie des chaînes cependant, se trouve sous la forme de dumbells ("haltères") s'étirant de manière non affine par l'intermédiaire de la portion centrale de la chaîne. Les extrémités restant sous la forme de pelotes se débobinant au fur et à mesure.

La réponse à de telles excitations non-adiabatiques peut se traduire à la fois par des coefficients d'élasticité modifiés et des viscosités élongationnelles élevées même si les chaînes ne sont pas significativement étirées (voir les expériences de diffusion de lumière [98] qui ne montrent qu'un faible étirement des chaînes à la transition). Une telle phénoménologie a été présentée pour la première fois par Ryskin dans le cadre de son modèle "Yo-Yo" [129] pour rendre compte de l'importance de la conformation des chaînes sur les propriétés "visqueuses" lorsque ces dernières sont soumises à des écoulements élongationnels importants mais transitoires.

Les techniques de microscopie de fluorescence permettant de visualiser une molécule unique pourraient être d'une utilité capitale pour relier l'importance de la conformation des molécules polymères aux contraintes élongationnelles macroscopiques énormes que l'on a pu mettre en évidence. Une étude des instabilités secondaires pourrait être également très prometteuse.

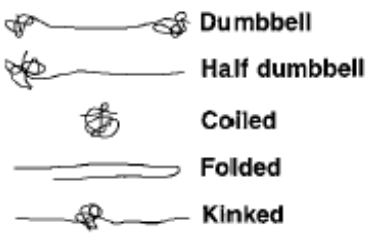

FIG. *3.26:* Allure schématique des diverses conformations prises par une chaîne de polymère soumise à un écoulement élongationnel soudain. Extrait de Smith et Chu [135].

Chapitre 4

Loi de rupture et effets de flexibilité

Les effets élastiques étant généralement associés à la flexibilité des chaînes, des expériences menées avec un polymères rigide (le xanthane) ne présentant essentiellement que des effets rhéofluidifiants ne montrera aucune interaction de type élastique avec l'écoulement élongationnel de rupture. Dans ce cas que nous n'observons pas la formation d'un filament drainant exponentiellement dans le temps similaire à celui observé pour les solutions de POE. Une distinction sera présentée entre les deux limites faiblement et fortement rhéofluidifiantes correspondant respectivement au régime dilué et régime semi-dilué. Enfin, nous montrerons comment l'on peut utiliser des polyélectrolytes flexibles (polymères chargés) pour changer la flexibilité d'une chaîne par simple ajout de sel. Nous étudierons alors la dynamique de rupture en fonction de la flexibilité.

4.1 Un polymère rigide : le xanthane

caractérisation

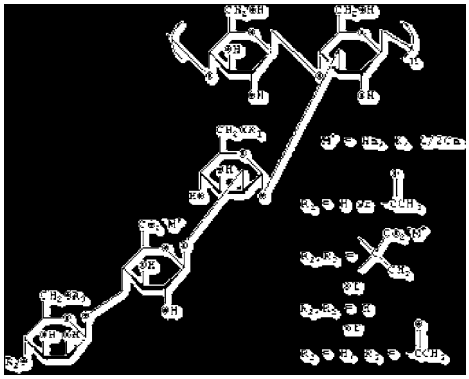

FIG. *4.1:* Structure du xanthane

Le xanthane est un polysaccharide naturel produit par la fermentation de bactéries (Xanthomonas campestris). Ses principales propriétés ont été données en termes de structure chimique (voir figure 4.1), de transition de conformation, et quelques caractéristiques rhéologiques en solution aqueuse. Celui utilisé (Aldrich) peut être assimilé à un polymère rigide d'une masse moléculaire de 3.10^6 g/mol. Sa rigidité provient de sa structure en double hélice équivalente à un bâtonnet. Sa longueur de persistance est de l'ordre de $120nm$ [161]. Sa longueur et son rapport d'aspect estimés à partir des mesures de viscosité que nous avons effectuées sont

respectivement de $1.22\mu m$ et 146 (cf annexe A). On lui associe généralement un caractère polyélectrolyte mais qui est assez faible. La viscosité de cisaillement ne dépend alors que très peu du sel ajouté en comparaison à des polyélectrolytes semi-flexibles comme le HPAM (voir ci dessous) que nous utiliserons par la suite. La contribution des interactions électrostatiques à sa rigidité est donc moins importante que la contribution provenant de la rigidité des chaînes trisaccharides (cf annexe A et [161]). L'ensemble des solutions que nous avons utilisés sont préparées de la même manière que les solutions de POE.

rhéologie

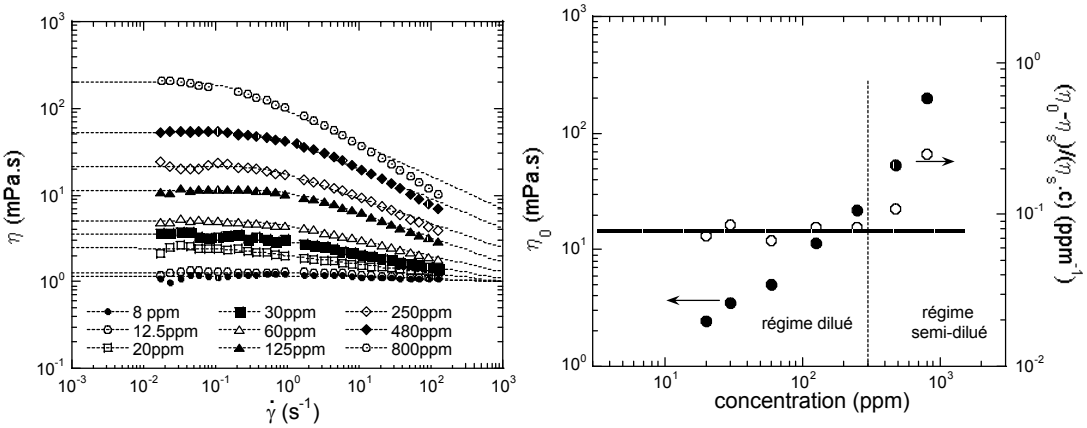

FIG. *4.2:* A droite : Viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Les lignes correspondent à un ajustement par un modèle de Carreau [93] du type : $\eta = \eta_0 * (1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^{-m}$. A gauche, Viscosité à cisaillement nul η_0 et viscosité spécifique en fonction de la concentration. (solutions de Xanthane $Mw = 3.10^6 g/mol$). Une plus grande incertitude sur la mesure est observée sur la mesure de la viscosité à cisaillement nul pour les solutions les moins concentrées.

Une des particularités d'un polymère comme le xanthane est sa capacité importante à augmenter significativement la viscosité de solutions aqueuses (les viscosités intrinsèques à cisaillement nul sont très importantes). Un fort caractère rhéofluidifiant comme le montre la figure 4.2 y est généralement associé. Les bâtonnets occupent en effet un volume effectif beaucoup plus important que des polymères flexibles de poids moléculaires équivalent comme les POE utilisés. Hormis pour des concentrations extrêmement élevées, des polymères comme le xanthane de part leur nature rigide ne montrent pas d'effets élastiques : les contraintes normales mesurées sont alors très faibles (pour les solvants de faible viscosité utilisés comme de l'eau [17]). La concentration d'enchevêtrement c^* estimée à partir de notre mesure de la viscosité intrinsèque est de l'ordre de $300ppm$ en accord avec d'autres déterminations [161]. A delà de cette concentration c^* les solutions sont significativement rhéofluidifiantes.

4.2 Résultats

4.2.1 Solutions faiblement rhéofluidifiantes : le régime dilué

Décrivons tout d'abord le comportement à faible concentration ou plus précisemment à des concentrations inférieures à c^*. Le détachement d'une goutte de solution de xanthane à $10ppm$ est présentée sur la figure 4.3a. L'approche de la rupture pour des solutions plus concentrées dans le régime dilué est également présentée sur la figure 4.3b.

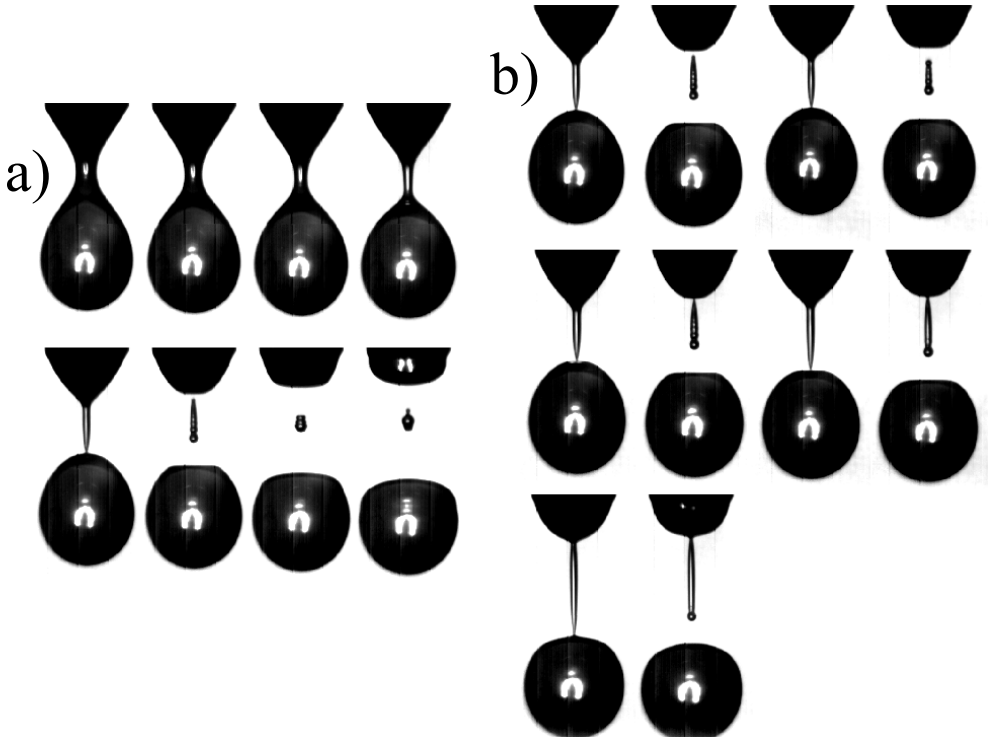

FIG. *4.3:* Détachement de gouttes de Xanthane (capillaire de $4mm$ de diamètre et $\Delta t = 1ms$). a) pour une solution à$10ppm$. b) pour des solutions de $10ppm$, $20ppm$, $50pmm$, $100ppm$, $300ppm$ avant et après rupture (de la droite vers la gauche et de haut en bas)

La dynamique est très similaire au cas de l'eau que nous avons présenté dans le chapitre précédent. Pour une large gamme de concentrations de 10 à $300ppm$, la loi d'amincissement en 2/3 pour le minimum d'épaisseur H_{min} est vérifiée comme le montre les figures 4.4 et 4.5. Ceci conforte les hypothèses évoquées précédemment. Les effets d'étirement des chaînes flexibles qui sont absents pour des polymères rigides sont responsables de l'inhibition de la singularité de rupture que nous avons mis en évidence pour les solutions POE.

Le régime de rupture auto similaire capillaro-inertiel en 2/3 a également été mis en évidence numériquement par Yildirim et Basaran [157] pour des fluides rhéofluidifiants peu visqueux ne montrant pas d'effet élastiques. Les propriétés des fluides choisies par ces auteurs sont donc dans une bonne approximation équivalents d'un point de vue rhéologique à celles de nos solutions de xanthane.

Par ailleurs, nous pouvons noter que la viscosité à cisaillement nul ne semble pas jouer de rôle capital pour décrire les propriétés de rupture de fluides rhéofluidifiants peu visqueux. Ainsi, même si la viscosité des solution de xanthane augmente avec la concentration (moins d'un facteur 10 pour une solution à $100ppm$ voir figure 4.2), on peut toujours considérer que l'on est dans un régime de rupture capillaro-inertiel.

La situation est néanmoins différente pour des solutions plus concentrées qui montrent des effets visqueux plus importants. Nous pouvons mentionner à ce titre que les longueurs de détachement,que l'on peut définir comme la longueur séparant le capillaire du point de rupture, montrent une dépendance marquée en fonction de la concentration (voir figures 4.3b et 4.7). Cette longueur de détachement est présentée sur la figure 4.6 pour une large gamme de concentrations du régime dilué au régime semi-dilué. Un comportement analogue est observé pour des fluides newoniens de viscosité à cisaillement nul similaire [157, 159]. C'est un effet direct de l'augmentation de la viscosité des solutions. A faible concentration la viscosité à

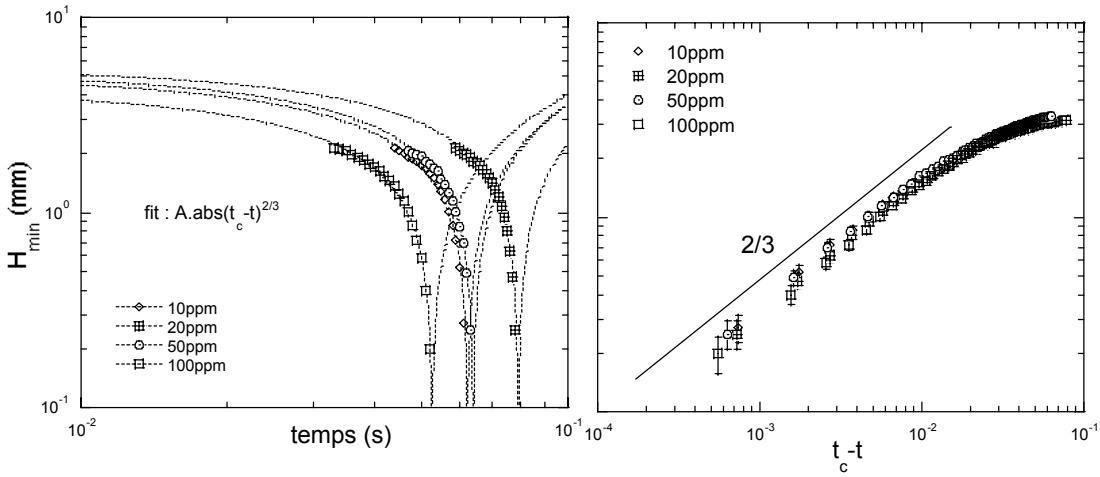

FIG. *4.4:* H_{min} en fonction du temps et de la distance au point de rupture pour des solutions diluées de Xanthane.

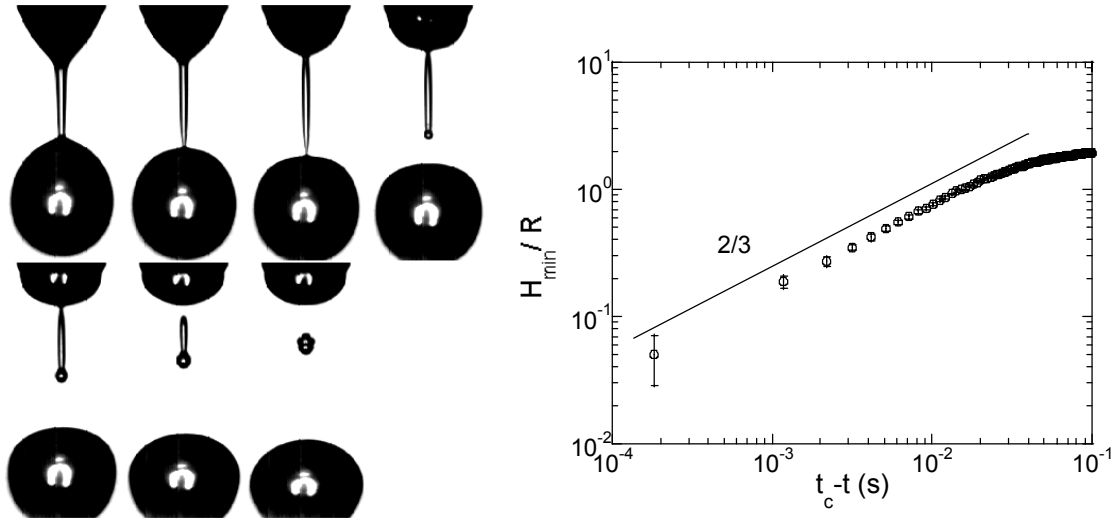

FIG. *4.5:* Rupture d'une goutte de 300ppm de xanthane. ($\Delta t = 1ms$ et diamètre de capillaire de $4mm$)

cisaillement nul augmente tout au plus linéairement. On observe alors une une augmentation légère de la longueur de détachement. Au delà de 300ppm cependant, les viscosité des solutions à cisaillement nul commencent à devenir importantes : les contraintes visqueuses $\sim \eta \partial_z v_z$ peuvent devenir comparables aux contraintes capillaires $\sim 2\gamma/H_{min}$ comme nous allons le voir dans le régime semi-dilué par le régime de rupture sélectionné.

4.2.2 Solutions fortement rhéofluidifiantes.

Au delà de la concentration c^*, l'influence de la viscosité des solutions devient primordiale pour rendre compte de la dynamique d'amincissement comme nous allons voir. La figure 4.7 illustre à ce titre, la dynamique de rupture d'une goutte de 1000ppm. On peut noter la

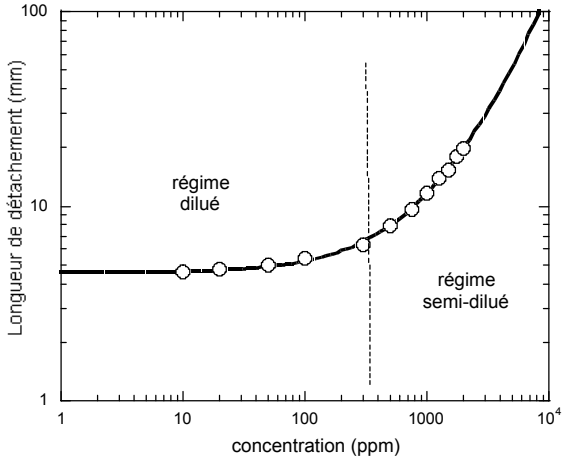

FIG. *4.6:* Longueur de détachement des solutions de xanthane en fonction de la concentration.

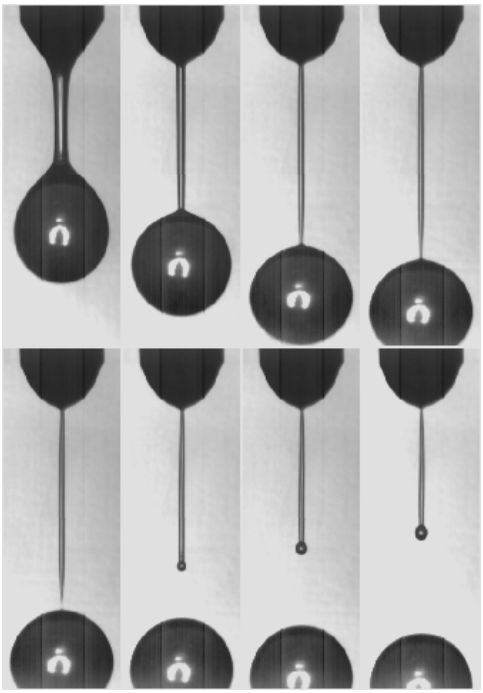

FIG. *4.7:* Détachement d'une goutte de $1000ppm$ de xanthane à $-20ms$, $-14ms$, $-7ms$, $-2ms$, $-1ms$, $1ms$, $2ms$, $3ms$ du point de rupture. Noter la stabilité du filament après rupture et due aux effets visqueux.

stabilité remarquable du filament après la rupture contrairement à la dynamique de rupture des satellites de fluides peu visqueux.

Une déviation à la loi des 2/3 est observée dans le régime semi-dilué comme le montre la figure 4.8 illustrant la dynamique d'amincissement d'une goutte de xanthane à $500ppm$.. L'évolution de H_{min} est également présentée sur la figure4.9 pour des solutions plus concentrées. On tend asymptotiquement de manière linéaire vers le point de rupture. Ce régime devient cependant de mieux en mieux défini à mesure que la concentration en xanthane augmente et que la viscosité à cisaillement nul des solutions augmente. La transition entre le régime en 2/3 et le régime linéaire visqueux semble s'opérer de manière continue comme le suggère la figure

4.8 montrant un exposant de 0.89. D'éventuels effets de rhéofluidification sous écoulement ne sont pas observés dans nos expériences (les solutions les plus rhéofluidifiantes sont les plus concentrées)[1].

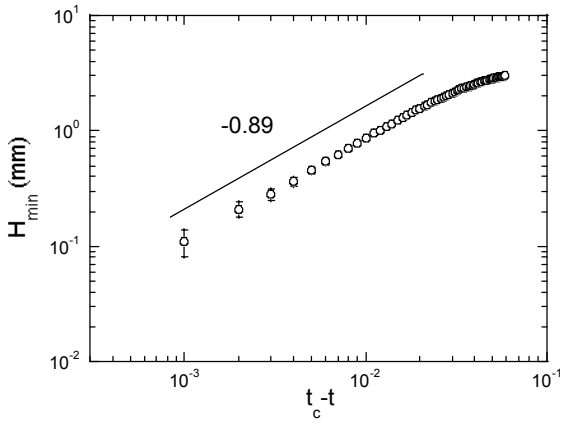

FIG. *4.8:* H_{min} en fonction de $(t_c - t)$ pour une solution de xanthane à $500ppm$.

Pour les plus fortes concentrations et dans la limite de résolution de nos mesures, nous pouvons noter une transition entre deux régimes linéaires comme le montre la figure 4.9.

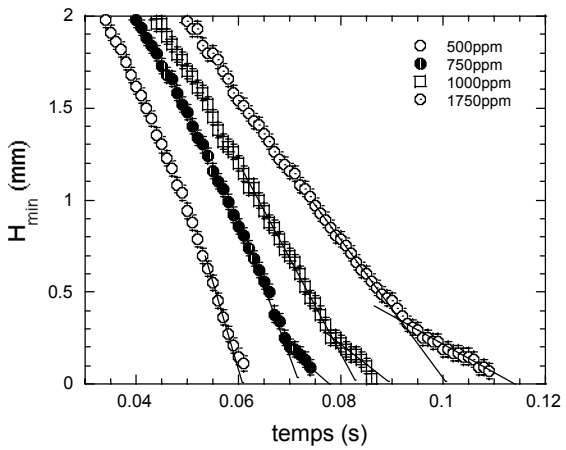

FIG. *4.9:* Dynamique d'amincissement de solutions semi-diluées de Xanthane.

Pour des fluides newtoniens une transition entre les deux régimes de Papageorgiou et d'Eggers a été récemment observée par Rothert, Richter et Rehberg [123]. Rappellons que ces deux régimes de Papageorgiou et d'Eggers sont définis dans le cas où la dynamique autosimilaire est régie respectivement par un équilibre de contraintes visco-capillaire [107] et un équilibre visco-capillaire-inertiel [49]. La transition entre les deux régimes se caractérise par le passage

[1] Voir la monographie de Yarin [156]. Selon l'auteur, pour des fluides d'Ostwald de Waele de viscosité $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ la rhéofluidification (pour $n < 1$) lors de la rupture de jets conduit aux lois d'amincissement du type : $H_{min} \sim (t_c - t)^n$. Etant donné que n décroit avec la concentration, le désaccord est assez net.

de profils symétriques à des profils asymétriques de part et d'autre de H_{min} et traduit alors l'importance croissante des effets inertiels à l'approche de la rupture.

Le passage du régime autosimilaire visco-capillaire pour lequel $H_{min} = 0.0708(2\gamma/\eta)(tc-t)$ au régime autosimilaire d'Eggers donnant $H_{min} = 0.0304(2\gamma/\eta)(tc-t)$ permet d'estimer une vitesse caractéristique d'amincissement dH_{min}/dt. Celle ci est alors donnée respectivement dans les deux régimes par $0.0708(2\gamma/\eta)$ et $0.0304(2\gamma/\eta)$. Le rapport de ces deux vitesses est donc constant et vaut $0.0708/0.0304 = 2.33$.

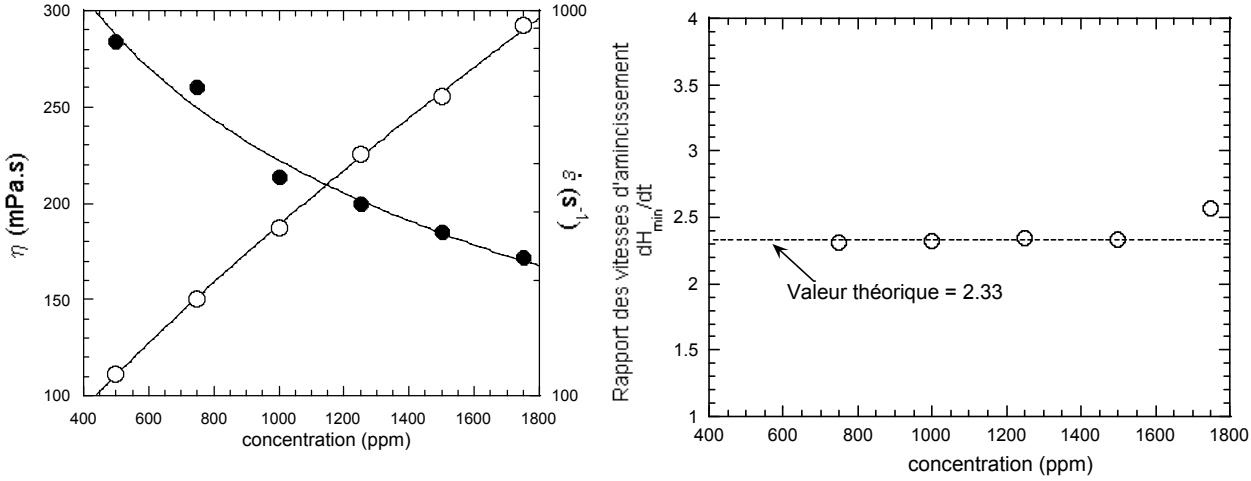

FIG. *4.10:* A droite : viscosité déduite de la loi de Papageorgiou (cercles ouverts) et taux d'élongation à la transition (cercles pleins) entre le régime de Papageorgiou et le régime d'Eggers. A gauche : Rapport des vitesses d'amincissement des deux régimes.

La caractérisation de ces deux régimes pour nos solutions de Xanthane semi diluées est présentée sur la figure 4.10. Le rapport des deux vitesse d'amincissement est également constant et proche de la valeur attendue de 2.33. Nous pouvons noter par ailleurs que les viscosités déduites de la loi de Papageorgiou donne des valeurs tout à fait raisonnables (cf mesure rhéologiques de la figure 4.2).

Par ailleurs, le taux d'élongation $\dot{\varepsilon} \sim \frac{-2}{H_{min}} \frac{dH_{min}}{dt}$ à la transition entre les deux régimes semble suivre une dépendance $\dot{\varepsilon} \propto c^{-1}$. La viscosité étant une fonction croissante de la concentration c, les longueurs visqueuses $l_\nu = \eta^2/\rho\gamma$ définies précédemment deviennent de même de plus en plus importantes. Il peut paraitre cohérent d'observer le régime d'Eggers à partir de valeurs de H_{min} plus importantes (les mesures de Kowaleski montrent la même tendance [81]). Toutefois, il est important de souligner que cette question reste à étudier en profondeur aussi bien expérimentalement (sans d'eventuels effets non-newtoniens) [81, 123] que théoriquement [49, 91].

4.2.3 Peut on estimer une viscosité élongationnelle ?

Un modèle simple peut à priori être appliqué à des solutions polymères rigides comme le xanthane : il s'agit d'une variante du modèle d'haltère élastique présenté que nous avons présenté brièvement dans le premier chapitre. L'haltère est alors composé de deux masselottes reliées entre elles par une liaison rigide [15]. La constante de temps λ_{HR} associée au modèle est donnée par $\lambda_{HR} = \frac{\varsigma L^2}{12kT}$, L et ς représentant respectivement la longueur moléculaire et un

coefficient de friction de Stokes [2]. Ce temps de relaxation peut d'ailleurs être estimé à partir de nos mesures de viscosité par la relation $\lambda_{HR} = \frac{(\eta_0 - \eta_S)M}{cRT} = \frac{[\eta]_0 \eta_S M}{RT}$. Il n'est pas étonnant alors d'observer des constantes de temps assez élevées étant donné que des polymères rigides présentent deux types de mouvement brownien l'un de translation l'autre de rotation (voir [44] pour une discussion détaillée à ce sujet).

Ce modèle prédit des contraintes normales $N_1 \propto c(\eta_s \dot{\gamma})^{2/3}$ en contradiction exemplaire avec la dépendance quadratique des solutions de polymères flexibles. Cette prédiction a été vérifiée expérimentalement par Zirnsak et al. [161] confirmant ainsi le caractère rigide des molécules de xanthane. La viscosité élongationnelle quant à elle est donnée dans la limite des grandes valeurs du nombre de Deborah $De = \lambda_{HR}\,\dot{\varepsilon}$ par $\eta_E = 3\eta_S + 6\frac{cRT}{M}\lambda_{HR}$. La plupart des théories prédisent une saturation de la viscosité élongationnelle indépendamment du taux d'élongation traduisant la plus grande facilité d'aligner des bâtonnets rigides dans un écoulement élongationel que le cas flexible. Les estimations de λ_{HR} et du rapport de Trouton $Tr = \frac{\eta_E}{\eta_S}$ sont présentés sur la figure 4.11. Rappelons que pour un fluide newtonien $Tr = 3$ et que pour des polymères élastiques celui ci peut atteindre des valeurs de 10^4. Les solutions aqueuses de xanthane ne présentent donc dans le cadre du modèle évoqué que de faibles effets sur la viscosité élongationnelle comme le suggère la figure 4.11.

Un modèle du à Batchelor pour des suspensions de bâtonnets rigides qui prédit $\eta_E = 3\eta_S(1 + \frac{4}{9}\frac{\phi p^2}{\ln(\pi/\phi)})$ fournit d'ailleurs également des résultats similaires ; p et ϕ représentent alors respectivement le rapport d'aspect de la molécule et la fraction volumique occupée par les bâtonnets rigides.

Ceci conforte donc nos résultats sur la nature de la dynamique élastique observée pour les solutions de polymères flexibles de poids moléculaires équivalents. Le modèle de Batchelor à ce titre peut suggérer que les valeurs de viscosités élongationnelles extrêmement importantes observées pour les polymères flexibles sont dues aux rapports d'aspect élevés qu'ils peuvent présenter une fois débobinés.

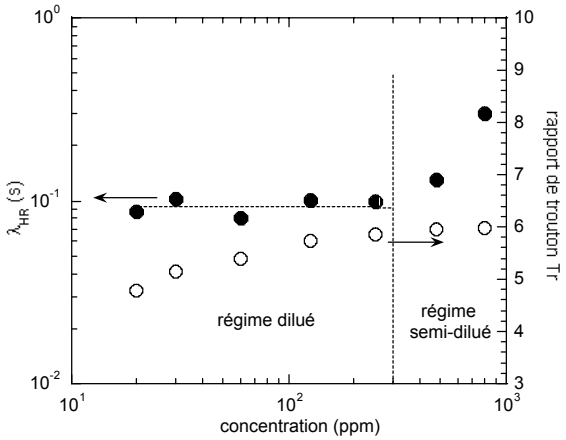

FIG. *4.11:* Modèle d'haltère rigide. constante de temps λ_{HR} et rapport de Trouton $Tr = \frac{\eta_E}{\eta_S}$ pour les solutions de xanthane estimés à partir des mesures de viscosité.

[2] Ce terme est toujours proportionnel à viscosité du solvant mais inclut également un facteur logarithmique si l'on tient compte des interactions hydrodynamiques [44] .

4.3 Un polymère à flexibilité variable : le HPAM

Rappels sur les polyélectrolytes

Rappelons brièvement quelques propriété des solutions de polyélectrolytes (voir Barrat et Joanny [7]). Considérons tout d'abord, le cas d'une solution diluée, de telle façon que l'on puisse négliger l'interaction polymère-polymère. La conformation d'une telle chaîne en solution se présente généralement sous la forme d'une structure nettement plus étirée que sa forme neutre. Ceci provient de l'interaction répulsive monomère-monomère séparés d'une distance r définie par le potentiel électrostatique :

$$v(r) = k_B T l_B / r \tag{4.1}$$

$k_B T$ étant l'énergie thermique, et l_B la longueur de Byerrum définie par $l_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$, e étant la charge élémentaire, ϵ la constante diélectrique du milieu. A titre d'exemple pour l'eau à la température ambiante, ϵ vaux 80 fois la valeur de la permittivité du vide, et la longueur de Byerrum l_B est de 7 angstöms. L'aspect intéressant de cette spécificité électrostatique sur la flexibilité de la chaîne se révèle simplement par l'ajout d'une concentration c_s en sel et par l'effet d'écrantage des charges associé comme nous avons pu le voir sur nos mesures de viscosité et de $\dot{\varepsilon}_c$. Cet écrantage se fait alors sur une distance caractéristique dite de Debye définie par :

$$\kappa^{-1} = (8\pi c_s l_B)^{1/2} \tag{4.2}$$

on a ainsi à la température ambiante pour de l'eau en présence d'un sel monovalent, $\kappa^{-1} = 0.304/(c_s)^{1/2}$. Soit f la densité linéique de charge sur la chaîne donnant les limites de conformation suivante : rigide pour $f = 1$ et flexible pour $f = 0$. Des arguments en loi d 'échelle conduisent alors en utilisant la notion de blobs électrostatique à l'expression suivante pour le rayon de giration en bon solvant de la chaîne :

$$R_G = N a^{2/3} (f^2 l_B)^{1/3} \tag{4.3}$$

Le concept de blob électrostatique définit une échelle en deçà de laquelle les interactions dues aux charges deviennent négligeables. Le passage de la limite polyélectrolyte rigide à la limite flexible se fait alors pour $a^2 > f^2 l_B l_0$, l_0 représentant une longueur de persistance intrinsèque.

La généralisation au régime semidilué est due à Rubinstein et al [125]. L'hypothèse majeure de ces auteurs étant que les interactions électrostatiques sont négligeables sur des échelles de longueur plus petites que la dimension d'un blob électrostatique et qu'elles sont écrantées sur des échelles de longueur plus grande qu'une longueur de corrélation $\xi \propto c^{-1/2}$. Ce modèle récent conduit aux lois d'échelles suivantes pour le temps de relaxation τ et le rayon de giration R_G d'un polyélectrolyte en fonction de la concentration en sel c_s :

$$\tau = \tau(c_s = 0)(1 + 2Kc_s/c)^{-3/4} \tag{4.4}$$

$$R_G(c_s) = R_G(c_s = 0)(1 + 2Kc_s/c)^{-1/8} \tag{4.5}$$

c et K représente respectivement la concentration en polyélectrolyte et le nombre de monomères entre charges. Lorsque $c_s << c/2K$ l'effet du sel est négligeable.

4.3.1 caractérisation

Le HPAM est un polyacrylamide partiellement hydrolysé. C'est un copolymère aléatoire qui présente un caractère polyélectrolyte[3]. Le polymère utilisé est le Pusher 700 fabriqué par

[3] Pour une revue détaillée des propriétés "surprenantes" que peuvent présenter des solutions de polyélectrolytes voir la revue récente de Barrat et Joanny [7].

Dow Chemical. Sa masse moléculaire moyenne est de 7.10^6 g/mol. Son degré d'hydrolyse est défini par le rapport entre le nombre de groupes carboxyle (COO^-) substituant les groupes amides (NH_2) et le nombre total de monomères. Sa structure est la suivante :

$$[CH_2 - C(C = O - NH_2)H)]_x - [CH_2 - C(C = O - O^-)H)]_y$$

Lorsque le degré d'hydrolyse est complet ou lorsque l'ensemble des groupes amides ont été remplacés par les groupes carboxyles le polymère prend la dénomination de polyacrylacide. L'autre limite pour laquelle le degré d'hydrolyse est nul conduit au polyacrylamide polymère reconnu pour son caractère flexible. Ce polymère peut se présenter sous une forme semi-rigide en solution d'eau déminéralisée vu qu'il y a une répulsion électrostatique entre les groupes carboxyles chargés comme nous le verrons par la suite. La raison pour laquelle ce polymère fut choisi est qu'il est possible de modifier la flexibilité des chaînes par ajout de sel. Ceci diminue la longueur d'écrantage des interactions électrostatiques de Debye 4.2 $\kappa^{-1} = 0.304/(c_s)^{1/2}$ (en nm) pour un sel monovalent comme le $NaCl$ que nous avons utilisé. Signalons que pour des solutions de polyélectrolytes, le régime semi-dilué est atteint très rapidement. Ce sera le cas de la solution de $300ppm$ que nous utiliserons.

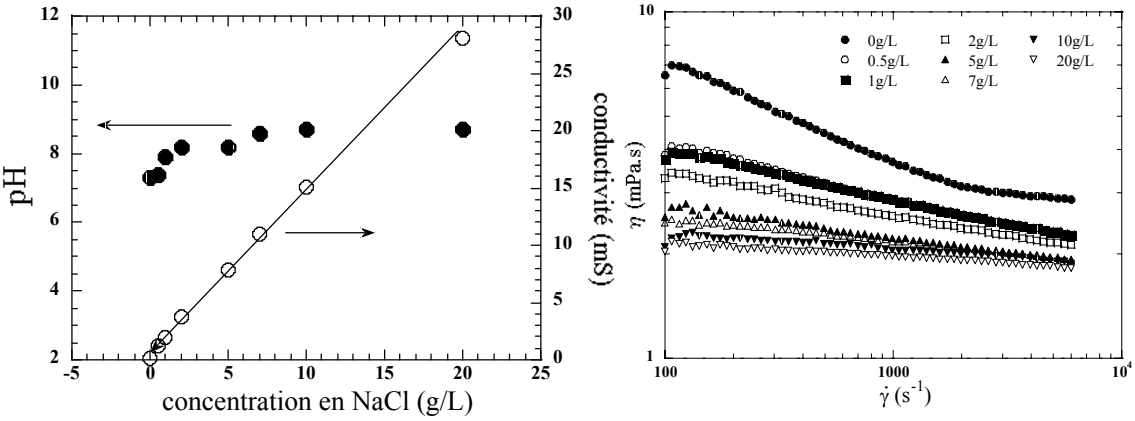

FIG. *4.12:* A droite : pH et conductivité pour une solution de HPAM à $300ppm$ en fonction de la concentration en $NaCl$. A gauche : Viscosité de ces solutions ($M_w = 7.10^6 g/mol$).

Les variations en fonction de la concentration en $NaCl$ de la conductivité et du pH de la de solution de HPAM de $300ppm$ que nous avons utilisé est présentée sur la figure 4.12(gauche).

La conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration des porteurs de charges en présence. Il est donc légitime que celle si dépende linéairement de la quantité en $NaCl$ ajoutée. En ce qui concerne le pH de la solution, nous pouvons noter une légère augmentation en fonction de la concentration en sel (à peu près de 15%). Rappelons qu'un pH constant est la signature d'une densité de charge f constante [7]. Cette dernière est estimée à 25% par le degré d'hydrolyse qui nous a été communiqué par le fournisseur. Le HPAM que nous utiliserons présente donc un caractère semi-flexible.

La dépendance de la portée des interactions électrostatiques en fonction du sel se traduit par un effet sur la flexibilité des chaînes comme nous le montrerons de manière plus claire par la suite. A ce titre, nous observons une forte dépendance de la viscosité de cisaillement comme cela est suggéré sur la figure 4.12(droite). En effet, seule une diminution de la taille

caractéristique des polymères en solution comme suggéré par l'expression 4.5 peut conduire à la de chute de la viscosité par ajout de sel observée sur la figure 4.12(droite). Les temps de relaxation caractéristiques (voir l'expression 4.4) décroissent donc en conséquence comme nous le montrerons par la suite.

Les solutions sont fortement rhéofluidifiantes comme le suggère la figure 4.12(droite). Cependant, on peut noter que cette rhéofluidification diminue à mesure que la concentration en sel augmente. Les solutions les plus concentrées en sel présentent donc une faible rhéofluidification comparable à celle observée pour les solutions de POE.

Les solutions de HPAM utilisées qui peuvent présenter des contraintes normales importantes se situent donc du point de la rhéologie entre le POE qui décline des propriétés élastiques importantes et le Xanthane qui montre uniquement des effets rhéofluidifiants importants.

4.4 Résultats

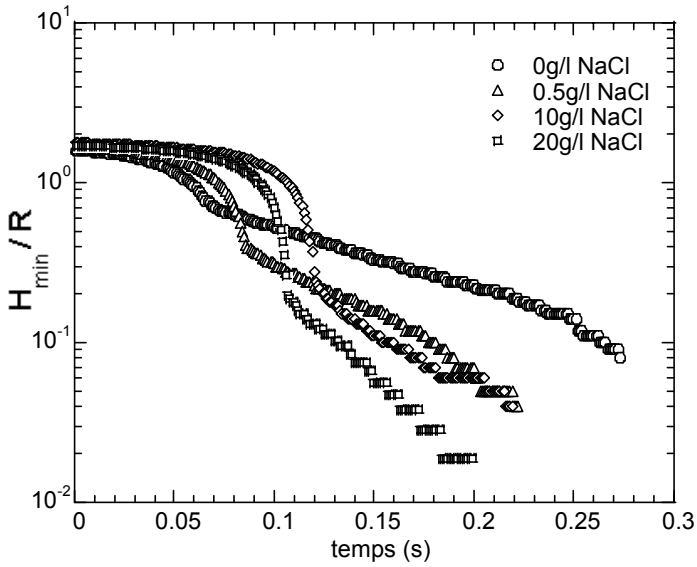

FIG. *4.13:* Dynamique d'amincissement pour une solution de 300ppm de HPAM en fonction de la concentration en $NaCl$ (pour un diamètre de 4mm).

Les résultats de l'amincissement de H_{min} en fonction du temps montrent une dépendance marquée en fonction de la concentration en sel (voir figure 4.13). Une transition similaire à celle observée pour le POE met en évidence une transition d'un régime d'amincissement capillaro-inertiel à un régime exponentiel. Un effet marquant est que la transition vers le régime exponentiel a lieu pour les solutions les moins concentrées en $NaCl$ pour des valeur de H_{min} plus grandes. D'autre part, on peut noter également que les temps caractéristiques de décroissance sont d'autant plus courts que la salinité est importante. Nous verrons par la suite qu'il faudra tenir compte pour comprendre ces observations à la fois des effets de flexibilité et des effets visqueux.

Nous pouvons analyser de manière analogue au cas du POE traité le taux d'élongation critique à la transition $\dot{\varepsilon}_c$. Le second régime exponentiel nous permettra d'estimer, de manière

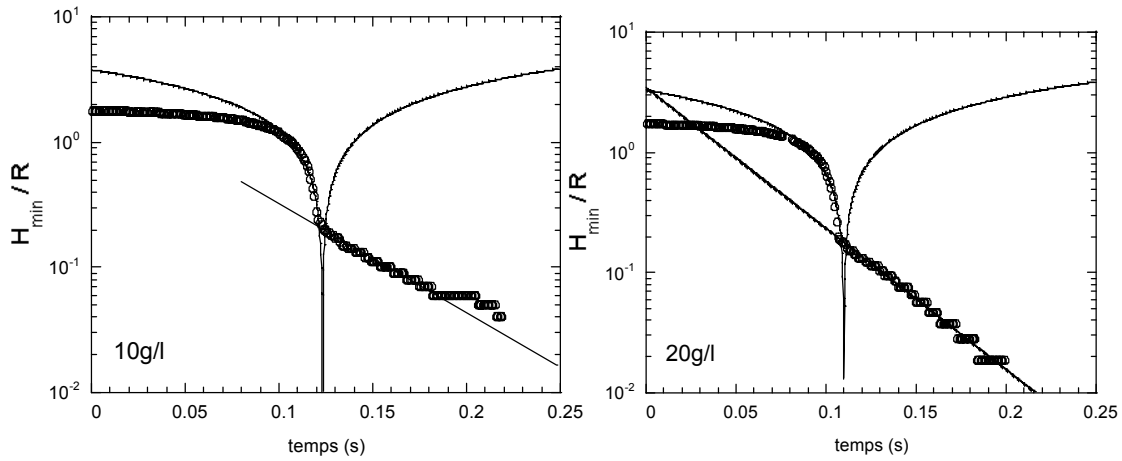

FIG. *4.14:* H_{min} en fonction du temps pour des solutions de $300ppm$ de HPAM avec 10 et $20g/l$. Les ajustements superposés sont de type $A.|t_c - t|^{2/3}$ et exponentiels.

analogue aux cas du PEO traité précédemment, le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ sélectionné par le filament ainsi que la viscosité élongationnelle des solutions η_E.

Comme nous le voyons sur la figure 4.14, et de manière analogue au cas du POE traité précédemment, la loi des 2/3 est vérifiée pour les fortes salinités. Les solutions présentent alors de faibles viscosités de cisaillement et sont faiblement rhéofluififiantes. Pour les solutions les plus visqueuses à basses salinité, nous ne pouvons qu'estimer le taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$ étant donné que la transition s'opère aux temps courts (nous avons alors moins d'une décade d'amincissement).

Le taux d'élongation à la transition $\dot{\varepsilon}_c$ ainsi que le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ sélectionné par le filament sont présentés sur la figure 4.15.

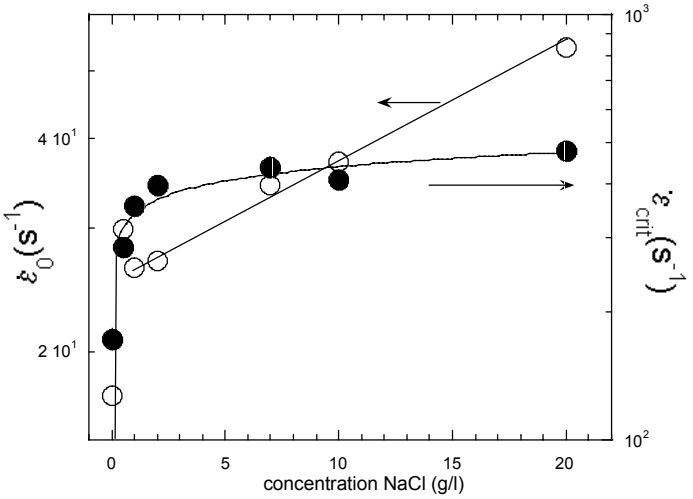

FIG. *4.15:* Taux d'élongation critique $\dot{\varepsilon}_c$ à la transition et taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ sélectionné par le filament dans le régime exponentiel en fonction de la concentration en sel pour une solution de $300ppm$ de HPAM. Pour $\dot{\varepsilon}_c$, les résultats sont approximés par $\dot{\varepsilon}_c(c_s) = \dot{\varepsilon}_c(c_s = 0)(1 + Ac_s)^{0.12}$ avec $A = 18.63$.

On peut noter que $\dot{\varepsilon}_c$ sature aux fortes concentrations en sel. Ceci traduit donc une saturation de l'écrantage des chaînes : nous atteignons une limite maximale pour la flexibilité de la chaîne. La dépendance de $\dot{\varepsilon}_c$ en fonction de la concentration en sel peut être approximée par une relation du type $\dot{\varepsilon}_c(c_s) = \dot{\varepsilon}_c(c_s = 0)(1 + Ac_s)^{0.12}$. Si nous considérons que $\dot{\varepsilon}_c \approx 1/\tau$, τ étant donné par l'expression 4.4 que donne les prédictions du modèle de Rubinstein, un désaccord est assez net avec la théorie est observé. L'exposant mesuré de 0.12 montre donc une dépendance moins marquée que celle prévue (exposant de 0.75).

Le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_0$ sélectionné dans le régime exponentiel quant à lui semble montrer une dépendance exponentielle. Rappelons que la dépendance de $\dot{\varepsilon}_0$ est intimement liée aux viscosités élongationnelles des solutions comme nous avons pu le montrer précédemment. Les viscosités élongationnelles η_E peuvent estimer du fait qu'il s'établit un équilibre entre les contraintes élongationnelles élastiques et les contraintes capillaires en présence.

Nous avons vu que l'effet de l'ajout de sel à une solution de $300ppm$ de HPAM est important dans nos expériences. Ceci est mis en évidence aussi bien par les mesures de viscosité (voir figure 4.12) que par des mesure des temps de relaxation caractéristiques déduits de l'interaction avec l'écoulement élongationnel conduisant à la rupture de nos gouttes. Les effets visqueux sont donc à prendre en compte pour analyser l'effet d'ajout de sel sur la flexibilité des chaînes.

La figure 4.16 montre les viscosités élongationnelles déduites à partir de la dynamique d'amincissement. Il est difficile de distinguer une tendance claire pouvant dévoiler un effet de la flexibilité des chaînes. Ceci est du essentiellement aux fortes viscosités de cisaillement observées à faible salinité comme nous avons pu le souligner précédemment.

Nous pouvons néanmoins, tenir compte de la diminution du caractère visqueux des solutions du à l'ajout de sel, en renormalisant η_E par les valeurs des viscosités de cisaillement mesurées pour $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$ (le plus bas cisaillement de nos mesures présentées sur la figure 4.12). On construit alors l'équivalent d'un nombre de Trouton.

Le résultat est présenté sur la figure 4.17. Les solutions étudiées montrent indéniablement que les valeurs prises par la viscosité élongationnelle renormalisée[4] sont d'autant plus importantes que la salinité augmente au détail près que les résultats pour la solution à $20g/l$ s'écartent de la tendance générale. Ceci peut être du à des effets rhéofluidifiants qui deviennent de plus en plus négligeables à mesure que la concentration en $NaCl$ augmente. En toute rigueur, une renormalisation par la viscosité dans la limite des cisaillement nuls aurait été préférable. Cela conduirait d'ailleurs, à mettre en évidence des rapports de Trouton encore plus importants en fonction de la salinité. Nous montrons donc que la flexibilité des chaînes est directement relié aux valeurs que peut prendre η_E.

4.5 Conclusion

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que la flexibilité des chaînes est essentielle pour rendre compte de l'observation de la transition d'un régime capillaro-inertiel vers un régime exponentiel. A ce titre des polymères rigides ne montrent aucune formation de filaments et conduisent tout au plus à une augmentation de la viscosité de cisaillement de la solution. Pour les plus fortes concentrations en xanthane, nous avons pu noter à ce titre, que le régime capillaro-inertiel pouvait être remplacé par un régime capillaro-visqueux. La rhéofluidification que l'on observe en fonction du cisaillement associée à de faibles effets élastique induit une modification mineure de la dynamique de rupture.

[4] Des résultats récents montrent exactement la même dépendance mais cette fois ci en fonction de la viscosité du solvant pour une concentration en sel donnée [149]

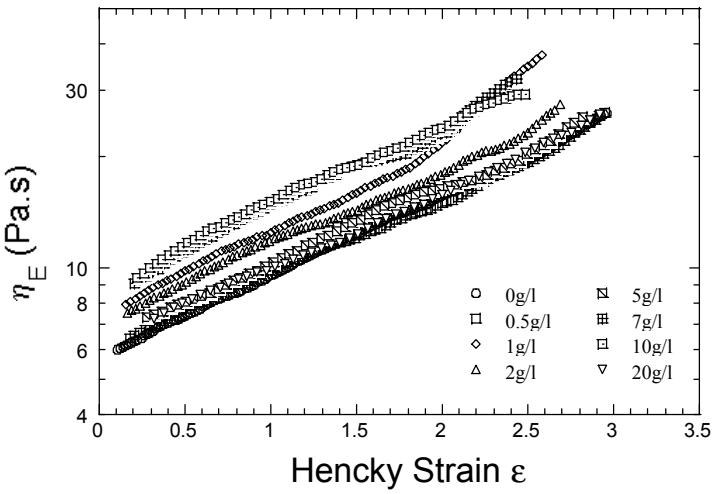

FIG. *4.16:* Viscosité élongationnelle η_E en fonction de la salinité pour des solutions de HPAM à $300ppm$.

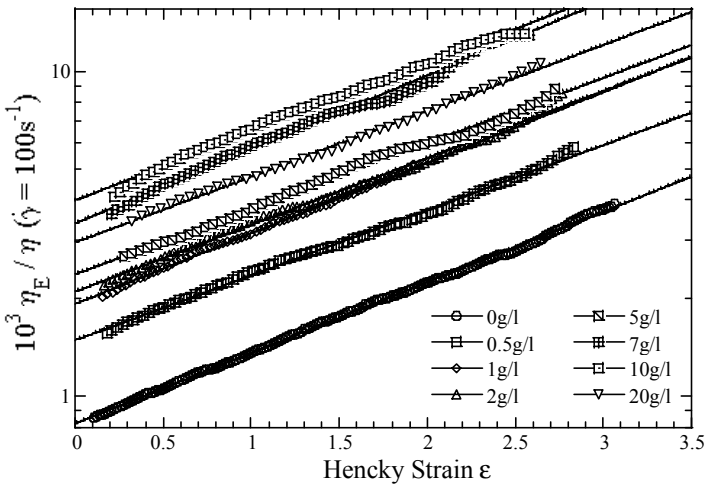

FIG. *4.17:* Viscosité élongationnelle renormalisée par la viscosité de cisaillement ($\dot{\gamma} = 100s^{-1}$) en fonction de la concentration sel pour des solutions de HPAM à $300ppm$.

L'ajout de sel a une solution de polyélectrolytes flexibles à des répercussions drastiques sur les propriétés de rupture. Cela a pu être mis en évidence à la fois par une mesure des taux d'élongation à la transition vers le régime exponentiel et par des mesures de viscosité élongationnelle corroborant par la même l'importance majeure de la flexibilité des chaînes.

Chapitre 5

Dynamique Turbulente bidimensionnelle

5.1 Généralités

Bien que faisant penser directement aux notions de désordre, de chaos, une définition précise de la turbulence fluide se confronte directement aux limites sémantiques propres à son caractère aléatoire (d'un point de vue déterministe). Toutefois, il est désormais établi que l'écoulement dans une tuyère par exemple présentera une transition d'un régime laminaire ou régulier à un régime plus irrégulier que l'on qualifie de turbulent. Cette transition s'opère d'ailleurs à mesure que les forces inertielles (associées à la quantité de mouvement fluide) deviennent importantes devant les forces visqueuses.

Imaginons un volume de fluide de taille caractéristique L (L pourra à titre d'exemple représenter la diamètre de la tuyère) auquel l'on impose une vitesse U. Ceci requiert alors une énergie par unité de masse de l'ordre de U^2. La puissance nécessaire P pour y parvenir en un temps typique d'advection $\tau_a \sim L/U$ est donc de l'ordre de :

$$P \sim U^3/L \tag{5.1}$$

Le temps nécessaire pour dissiper cette énergie par un biais diffusif est $\tau_d \sim L^2/\nu$ (environ 1 semaine pour $L = 3m$ dans de l'air). Le temps d'advection τ_a d'une structure produite par le biais d'instabilités dues aux non linéarités des équations de Navier-Stokes peut être de plusieurs ordre de grandeur inférieur à τ_d. Ceci montre l'efficacité du transport advectif par rapport au transport diffusif et plus précisément l'avantage que représente la turbulence pour mélanger efficacement.

Nous pouvons définir un nombre de Reynolds comme le rapport de ces temps afin de quantifier "la complexité" de ces écoulements turbulents en comparant l'importance des effets inertiels déstabilisants aux effets visqueux diffusifs qui tendent à lisser les moindres inhomogeneïtés par le biais de la viscosité. On a ainsi :

$$Re = \frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{\textit{effets inertiels}}{\textit{effets visqueux}} = \frac{UL}{\nu} \tag{5.2}$$

Nous voyons que dans les situations telles que $Re \gg 1$, la viscosité n'influence pas la dynamique. L'écoulement sera régi, dans un régime dit *inertiel*, par les phénomènes non linéaires de transfert d'énergie successifs jusqu' à une certaine échelle l_η à partir de laquelle la viscosité

sera efficace (régime dissipatif). Ceci constitue l'image d'une cascade de "Richardson" des grandes vers les petites échelles associée généralement aujourd'hui à l'idée qu'un tourbillon peut se casser en plusieurs tourbillons.

A très haut nombre de Reynolds (formellement à $Re \to \infty$), des hypothèses d'homogéneité et d'isotropie locale, associées à une idée de similitude selon laquelle les fluctuations de vitesse sont distribuées de façon identique, permet d'avoir une image universelle des mécanismes de transferts d'énergie indépendants de l'échelle particulière r considérée tant que $r \gg l_\eta$. Les échelles contenant l'essentiel de l'énergie pour $r \ll L$ sont découplées des échelles $r \ll l_\eta$ la dissipant (L est dite échelle intégrale qui correspond à l'échelle d'injection de l'énergie) : Ce sont les éléments clés de la théorie de Kolmogorov [54].

Soit u_r^2 l'énergie typique associée à une échelle r. Les temps caractéristiques de diffusion et d'advection seront alors donnés respectivement par $\tau_d(r) \sim r^2/\nu$ et $\tau_a(r) \sim r/\ u_r$. La puissance moyenne ϵ transferée s'écrit :

$$\epsilon \sim u_r^3/r \tag{5.3}$$

Ceci permet de donner une limite au régime inertiel lorsque $\tau_d(r) \sim \tau_a(r)$ en définissant une échelle dite de Kolmogorov $r_d = (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \sim Re^{-3/4}$. Plusieurs caractéristiques d'une turbulence statistiquement stationnaire homogène et isotrope peuvent être déduits à partir de la relation fondamentale 5.3 et ce uniquement par des arguments dimensionnels. Ainsi, les moments des incréments de vitesse $S_n(r)$ représentant les fluctuations de vitesse à l'échelle r s'écrivent pour $\delta v(r) = v(x+r) - v(x)$:

$$S_n(r) =< \delta v(r)^n >\sim (\epsilon r)^{\zeta_n} \text{ avec } \zeta_n = n/3 \tag{5.4}$$

Le spectre d'énergie $E(k)$ ($\int E(k)dk \sim \frac{1}{2}\langle v^2 \rangle$) correspondant à la densité d'énergie associée à un nombre d'onde k dans l'espace de Fourier est donné par :

$$E(k) \sim \epsilon^{2/3} k^{-5/3} \tag{5.5}$$

Citons également que Kolmogorov a pu montrer analytiquement que le troisième moment des incréments de vitesse suivait effectivement la loi d'échelle 5.3. C'est la fameuse loi des 4/5 qui définit explicitement la cascade d'énergie comme une cascade directe des grandes échelles vers les petites échelles le long de l'écoulement moyen [1] :

$$S_3(r) =< \delta v(r)^3 >= -\frac{4}{5}\epsilon r \tag{5.6}$$

A mesure que le nombre de Reynolds augmente, les lois d'échelles pour $S_2(r)$, $S_3(r)$ et $E(k)$ sont vérifiées expérimentalement [54]. Les moments d'ordre supérieurs montrent cependant un phénomène d'intermittence. L'argumentation dimensionnelle qui proposait de régler le problème fondamentale de fermeture des équations de Navier-Stokes semble insuffisante. Ceci se traduit par des exposants des fonctions de structure $\zeta_n \lneqq n/3$.

Ce phénomène d'intermittence semble encore plus prononcé quand il s'agit de rendre compte du mélange turbulent d'un champ scalaire comme peut le présenter la température ou la concentration en colorant ou en polluant (d'où de larges applications pour l'environnement). Un parallèle direct avec les travaux de Kolmogorov permet d'écrire (suite aux travaux

[1] Le résultat original de Kolmogorov est valable pour une turbulence en déclin. Pour une dérivation de la même relation dans le cas forcé, voir l'ouvrage de Frisch [54].

d'Obukhov, voir [89]) , dans le régime inertiel-convectif pour lequel le phénomène de diffusivité du scalaire est négligeable, le spectre des fluctuations de température suivant :

$$E_\theta(k) \sim \epsilon_\theta \epsilon^{1/3} k^{-5/3} \tag{5.7}$$

ϵ_θ représentant le taux de tansfert du champs scalaire. On a ainsi

$$S_n^\theta(r) =< \delta\theta^n >\sim (\epsilon_\theta^{3/2}\epsilon^{1/2} r)^{\zeta_n^\theta} \text{ avec } \zeta_n^\theta = n/3 \tag{5.8}$$

Un écart conséquent des exposants des fonctions de structure est trouvé aussi bien expérimentalement [150] que théoriquement et ce même pour des champs de vitesses ne présentant aucune intermittence (voir la revue récente de Shraïman et Siggia [134]). Une autre difficulté provient de l'anisotropie à petites échelles : Le champ scalaire présente des fronts.

5.2 Turbulence Bidimensionnelle

La turbulence bidimensionnelle diffère à bien des aspects de la turbulence tridimensionnelle dont quelques unes des propriétés ont été présentées précédemment. Il peut sembler d'ailleurs assez judicieux de souligner qu'en dépit des intérêts notoires qu'elle présente pour l'étude de systèmes géostrophiques, les motivations théoriques initiales se focalisaient essentiellement sur des écoulements $3D$ et plus particulièrement sur la manière de les simuler correctement. C'était évidemment hors de portée des ordinateurs des années 60 (cela continue d'une certaine façon d'être le cas même aujourd'hui) mais cela a eu l'avantage de susciter les premiers intérêts pour des études théoriques et numériques du cas $2D$.

FIG. *5.1:* Allée de Von Karman au dessus de l'arctique. Noter la similitude avec le sillage observé dans un film de savon de la figure 5.7.

Un fait majeur qui distingue la dynamique de fluides $2D$ du cas $3D$ provient de l'absence de l'effet drastique d'étirement de filaments de vorticité présent en $3D$ et qui fournissait un "ingrédient" pour comprendre la cascade directe d'énergie. La vorticité est dans ce cas une quantité non conservée. De nombreux travaux tentent de déterminer si des écoulements turbulents $3D$ peuvent être le siège "d'explosions" de vorticité signature de singularités en temps fini des équations d'Euler [114].

Par contraste en $2D$, la vorticité $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{v}$ est une quantité conservée qui est en quelque sorte transportée par le fluide. Ceci est illustré en écrivant l'équation régissant son évolution :

$$D_t\boldsymbol{\omega} = \partial_t\boldsymbol{\omega} + (\mathbf{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{\omega} =(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v} + \nu\triangle\boldsymbol{\omega} \tag{5.9}$$

En effet, la contrainte de bidimensionnalité fait de la vorticité une quantité scalaire conservée. Le terme $(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v}$ d'étirement de vorticité est alors rigoureusement nul dans ce cas.

L'équation 5.9 se réduit alors simplement dans la limite non visqueuse à :

$$D\boldsymbol{\omega}/Dt = 0 \tag{5.10}$$

On comprend alors que cela se traduit dans la gamme inertielle et en absence de forçage par la conservation des moments pairs de la vorticité $\partial_t \int \omega^{2n} = 0$. Plus précisément, en plus de l'énergie $E = < \frac{u^2}{2} >$, une deuxième quantité quadratique est conservée, l'enstrophie définie par :

$$\Omega =< \omega^2 > \tag{5.11}$$

Ceci a conduit Kraïchnan à postuler, de part et d'autre d'une échelle caractéristique d'injection r_{inj}, l'existence simultanée d'un flux inverse d'énergie vers les grandes échelles et d'un flux d'enstrophie vers les petites échelles où elle est dissipée [82].

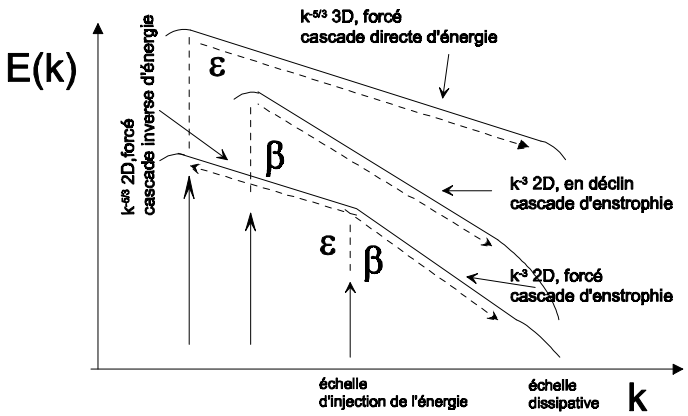

FIG. *5.2:* Illustration des différentes cascades des théories $2D$ et $3D$.

La cascade inverse d'énergie est régie pour $L > r > r_{inj}$ par un taux moyen de transfert d'énergie ϵ et conduit à des statistiques du champs de vitesse qui seront analogues au cas $3D$ à la distinction près que le transfert de l'énergie ont lieu vers les grandes échelles. Des arguments dus à Kraïchnan par analogie avec le phénomène de condensation de Bose, prédisent même dans ce cas une accumulation de l'énergie vers une structure unique à grande échelle de mode zero [82]. Le spectre d'énergie sera donné par $E(k) \sim \epsilon^{2/3}k^{-5/3}$ tandis que les variations de vitesse à l'échelle r seront de l' ordre de $\delta v(r) \sim (\epsilon r)^{1/3}$.

La cascade d'enstrophie pour $r < r_{inj}$ quant à elle est une cascade directe régie par un taux moyen de transfert d'enstrophie $\beta = \frac{d\Omega}{dt}$ (de dimension s^{-3}) et ce jusqu'à une échelle r_d $\sim \nu^{1/2}\beta^{-1/6}$ pour laquelle les effets dissipatifs prédominent.Le spectre de Kraïchnan correspondant est donné dimensionnellement par :

$$E(k) \sim \beta^{2/3}k^{-3} \tag{5.12}$$

Dans cette gamme d'échelle, l'enstrophie cascade vers les petites échelles où elle est dissipée en développant des gradients de vorticité de plus en plus importants. Les variations de vitesse à l'échelle r sont données dans ce cas dimensionnellement par :

$$\delta v(r) \sim \beta^{1/3}r \tag{5.13}$$

Notons toutefois que l'expression 5.12 montre la nécessité de prendre en compte une correction logarithmique (le spectre d'enstrophie $\Omega(k) \sim k^2 E(k)$ correspondant est en k^{-1}). Ce raffinement de la théorie se traduit par un second moment de la forme :

$$\delta v(r)^2 \sim r^2 \beta^{2/3} (cste + \log^{2/3}(r/r_{inj})) \tag{5.14}$$

L'expression 5.14 est alors associée au spectre d'énergie "plus régulier" :

$$E(k) \sim \beta^{2/3} k^{-3} \log^{-1/3}(k/k_{inj}) \tag{5.15}$$

(que l'on peut associer à des spectres plus raides $E(k) \sim \beta^{2/3} k^{-(3+\alpha)}$ avec $\alpha > 0$) [83]. Ce résultat est en fait établi, à partir de considérations sur les moments pairs de la vorticité (voir kraichnan [83] et la revue récente de Falkovich et al. [52]). En particulier, la fonction de corrélation de la vorticité est donnée par $\langle \omega(x)\omega(x+r) \rangle = \beta^{2/3} \log^{2/3}(r_{inj}/r)$.

Citons également d'autres travaux fournissant dans le régime d'enstrophie des exposants $x = (3+\alpha)$ valant (voir Lesieur [51, 89]) : 11/3 selon Moffat, pour des ditributions de vortex "spirallants" [101], 4 selon Saffman si des chocs de vorticité sont à prendre en compte [131]. Polyakov a également proposé une infinité de valeurs $x > 3$ correspondant aux diverses solutions que donnent des théories des champs conformes [115]. Sulem et Frisch [138] ainsi que Eyink [51] proposent une valeur limite $x < 11/3$ à partir de calculs du second moment de la vorticité.

Eyink fournit [51] à ce titre le résultat exact suivant pour le flux d'enstrophie, l'équivalent de la relation pour $S_3(r)$ en $3D$:

$$\left\langle \delta u(r) \delta \omega(r)^2 \right\rangle = -2\beta r.$$

Dans le cas d'une turbulence sans forçage dite "en déclin", Batchelor proposa également l'existence d'une cascade directe d'enstrophie conséquence directe d'une dissipation finie de d'enstrophie dans le régime inertiel [9]. Rappelons que le déclin de l'énergie pour un système non forcé, que ce soit en $2D$ ou en $3D$, est donnée par [54] :

$$\frac{dE}{dt} = -2\nu\Omega$$

Nous voyons donc qu'en $2D$, dans la limite non visqueuse, l'enstrophie étant une quantité conservée, l'énergie peut l'être également sans ambiguités de divergence de la vorticité. L'enstrophie limitée par sa valeur initiale ne peut que cascader vers les petites échelles. Rien n'empêche alors la formation de forts gradients de vorticité dans la limite des hauts Reynolds.

Batchelor, en supposant que l'énergie est le seul invariant et que l'enstrophie suit un déclin autosimilaire donné dimensionnellement par $\Omega \propto t^{-2}$, arrive à la conclusion que les spectres d'énergie sont également dans une situation en déclin en k^{-3}. Une croissance linéaire de l'échelle intégrale r_{inj} est également prévue :

$$E(k) \sim t^{-2} k^{-3} \text{ avec } r_{inj} \sim t$$

D'ailleurs il semble que seule une cascade d'enstrophie subsiste pour une situation en déclin. Cela se traduit par une croissance de l'échelle intégrale associé à un processus de fusion de tourbillons de signe opposés [18, 20, 39, 89] introduisant par là même des corrélations de vitesses à grandes échelles pouvant ruiner l'hypothèse d'homogénéité de l'écoulement.

La présence de structures cohérentes (nous en montrerons sur plusieurs images par la suite) et d'effets de taille finie est d'ailleurs également évoquée pour rendre compte des déviations des exposants des moments dans le régime d'enstrophie qui apparaissent moins raides [5, 89]. Eventuellement, il a été suggéré que la présence de ces structures de tailles différentes pouvait conduire à des spectres en k^{-3} (ou plus raides) même dans un régime de cascade inverse comme le soulignent les travaux numériques de Borue [18].

De manière équivalente au cas $3D$, pour une turbulence $2D$ en déclin, nous pouvons écrire pour le troisième moment des incréments de vitesse en fonction de l'échelle r [12]. Dans ce cas, seul le préfacteur change par des considérations géométriques. Nous avons ainsi :

$$< \delta v(r)^3 >= -\frac{3}{2}\epsilon r$$

Rappelons qu'en $3D$ [85], la loi des 4/5 définie en 5.6 néglige à la fois un terme visqueux $6\nu\frac{dS_2(r)}{dr}$ ainsi qu'un terme contenant une dérivée temporelle de la fonction d'autocorrélation de la vitesse [2] :

$$b(r) \equiv \langle v(x)v(x+r)\rangle = v_{rms}^2 - \frac{1}{2}S_2(r) \tag{5.16}$$

La différence entre situation forcée et en déclin semble beaucoup plus prononcée en $2D$: ce dernier terme ne peut plus être négligé en $2D$ comme l'ont montré Belmonte et ses collaborateurs [12]. Il est important dans ce cas de tenir compte des corrélations de vitesses à grandes échelles à mesure que la turbulence décline. Une expression complète de base plus rigoureuse pour le troisième est alors à formuler de la manière suivante [85] :

$$\partial_r(r^3 S_3) = 6r^3\partial_\tau b + 6\nu\partial_r(r^3(\partial_r S_2)) \tag{5.17}$$

Nous voyons que le terme $\partial_\tau b$ correspond à un déclin le long de l'écoulement. $\tau = Y/U$ représente dans ce cas, un temps caractéristique relié à la position Y en aval du point d'injection de l'énergie et à la vitesse moyenne U. L'expression 5.16 peut alors être réécrite de la manière suivante :

$$U\partial_Y b(r,Y) = -\epsilon(Y) - \frac{U}{2}\partial_Y S_2(r,Y) \tag{5.18}$$

$$\text{avec } \epsilon(Y) = -U\partial_Y v_{rms}^2(Y) \tag{5.19}$$

Notons que l'énergie totale par unité de masse est donnée, comme le suggère l'expression 5.19, est associée à v_{rms}^2 dans le cas isotrope.

En intégrant l'expression 5.17, Belmonte et ses collaborateurs [12] ont observé expérimentalement un troisième moment non nul et positif dans un film de savon turbulent $2D$ en déclin. Le terme $\partial_Y S_2(r,Y)$ n'est donc plus négligeable par rapport au terme $\epsilon(Y)$ comme cela est généralement le cas pour une turbulence $3D$ en déclin [85]. Ceci indique alors une situation de transfert d'énergie vers les grandes échelles ($\epsilon(r) < 0$)[3] qui ne se manifeste cependant pas sur les mesures de spectres d'énergie associés au second moment.

La question d'intermittence du champs de vitesse est controversée en $2D$. Elle semble dépendre, dans la gamme inertielle, de manière cruciale de la coexistence ou non des flux d'énergie et d'enstrophie. Les résultats récents du groupe de Rutgers [42, 127] dans des films de savon montrent des corrections d'intermittence uniquement lorsque le système est forcé (par "des parois rugueuse") : les deux cascades sont alors observées [127].

[2] ce terme est nul dans le cas forcé [54] à $3D$. [3] Un calcul récent de Bernard pour une turbulence forcée dans la cascade inverse donne [14] : $S_3(r) = \frac{3}{2}\epsilon(r)$.

Les expériences du groupe de Tabeling sont faites à l'aide d'écoulements stratifiés forcés de solutions d'électrolytes[4]. Dans ce cas, les deux cascades ne peuvent être présentes que séparement, de faibles corrections d'intermittence sont alors observées [108, 109].

En ce qui concerne la dynamique d'un champ scalaire passif $S(x, y, t)$, Il est utile de noter qu'en $2D$ l'équation de convection-diffusion qui régit $S(x, y, t)$ est similaire à l'équation 5.9 pour la vorticité suggérant ainsi de possibles analogies entre la dynamique des deux observables [52]. Les spectres $E_s(k)$ peuvent être déduit de manière équivalente au cas $3D$ par des arguments dimensionnels [89]. Nous pouvons également déterminer une échelle de dissipation k_{sd} du scalaire à partir de sa diffusivité κ en écrivant :

$$k_{sd} = (\frac{\epsilon_s}{\kappa^3})^{1/6}$$

ϵ_s représente alors le taux de dissipation du scalaire qui est donné par $\epsilon_s = \int_0^\infty k^2 E_s(k_x, k_y, t)dk = \frac{d\left\langle S^2(x,y,t)\right\rangle}{dt}$.

Si le scalaire est injecté dans un champs de vitesse de cascade inverse en $-5/3$, sa dynamique sera régie également par une cascade directe en $E_s(k) \sim k^{-5/3}$ vers les petites échelles. Les variations de température à une séparation d'échelle r seront de la forme : $\delta S(r)^n \sim r^{n/3}$.

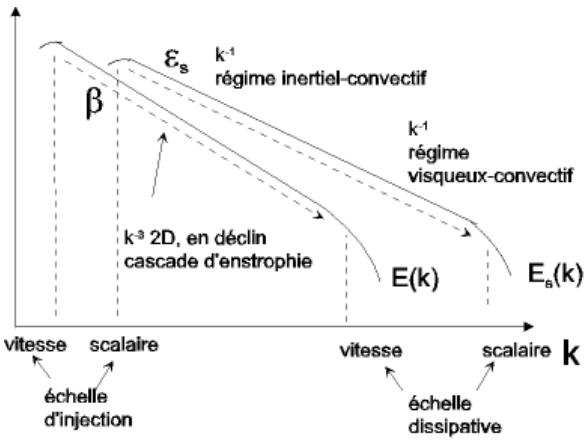

FIG. *5.3:* Spectres d'energie (injectée à un taux β) et du scalaire (injecté à un taux ϵ_s) dans un régime d'enstrophie. Le régime visqueux-convectif est parfois qualifié de régime de Batchelor.

Dans le régime d'enstrophie, différents régime existent selon que l'échelle dissipative du scalaire k_{sd} est en dessous ou au dessus de l'échelle dissipative du champs de vitesse k_d. La situation présentée sur la figure 5.3 pour $k_{sd} > k_d$ illustre le résultats que donnent des arguments dimensionnels. Nous avons dans ce cas :

$$E_s(k) \sim \epsilon_s \beta^{-1/3} k^{-1} \tag{5.20}$$

Une dépendance logarithmique des fonctions de corrélation du scalaire y est associée [52] :

$$\left\langle \delta S^2 \right\rangle \sim \epsilon_s \beta^{-1/3} \ln(r/L)$$

Rappellons que la condition d'existence de ce régime en k^{-1} ne nécessite pas obligatoirement un champ de vitesse turbulent au sens défini précédemment bien qu'il soit nécessaire que celui-ci soit chaotique d'un point de vue lagrangien (voir [52]). Un exemple est le régime dit de

[4] le forçage est fait par l'intermédiaire des forces de Lorentz.

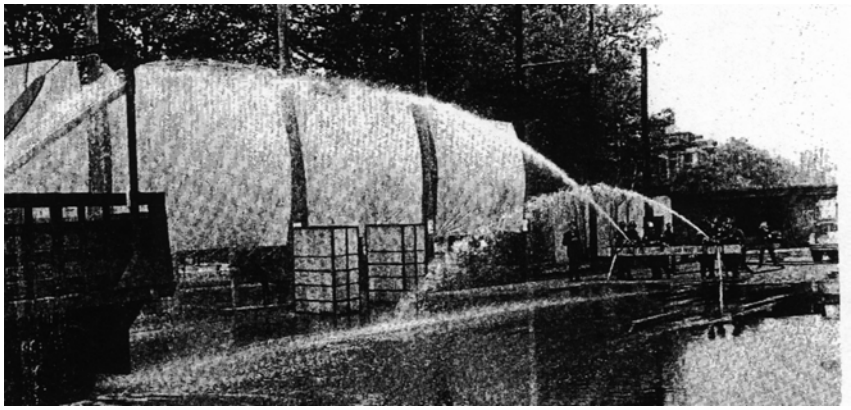

FIG. *5.4:* Illustration du phénomène de réduction de traînée ("effet Toms"). Les jets des deux pompiers ont été initialement ajustés pour avoir une même portée puis $30ppm$ de POE a été injecté.

Batchelor [8], prévu en turbulence 2D et 3D dans le régime visqueux-convectif $k_d < k_{sd}$. Il est alors prévu que les densités de probabilités des fluctuations du scalaire et des ses incréments présentent des queues exponentielles [52]. Dans de telles conditions, le champ de vitesse est lisse et présente un taux de cisaillement moyen à grande échelle. Cette situation présente donc des caractérisitiques similaires à celles d'une cascade d'enstrophie[5] comme le montre la figure 5.3.

5.3 Polymères et turbulence

5.3.1 Introduction

La découverte que des polymères flexibles peuvent réduire de manière significative la dissipation d'un écoulement turbulent dans une conduite est usuellement attribuée à Toms [1]. Initialement intéressé par la dégradation mécanique des polymères dissous, il découvrit en 1949 la remarquable anomalie dans une solution très diluée ($5-10ppm$: parties par million en poids) de polyméthylméthacrylate dans du monochlorobenzène[6]. Des taux réduction de l'ordre de 80% sont atteints aujourd'hui et l'on peut comprendre alors facilement l'intérêt industriel majeur quant à la minimisation des coûts d'énergie. Le plus souvent d'ailleurs, ce phénomène est mis en évidence par la réduction du facteur de friction déduit de la différence de pression ΔP mesurée entre l'entrée et la sortie d'une conduite parcourue par un fluide turbulent. On se réfère à ce titre à un phénomène de "réduction de traînée turbulente" pour nommer l'effet. En terme d'applications, ceci peut alors impliquer par exemple une baisse du nombre de stations de pompage le long d'un pipeline (cf. utilisation de polymères dans le pipeline "TransAlaska" depuis 1979[7] ; voir aussi figure 5.4).

Malgré une littérature abondante (citons à cet effet la bibliographie récente et exhaustive de Nadolink et Haigh référençant pas moins de 2500 travaux [103]), les mécanismes à l'origine du phénomène sont encore sujet à débat dans la communauté scientifique. A titre indicatif, nous pouvons d'ailleurs souligner que l'effet à prime abord pourrait paraître surprenant car les polymères sont connus de longue date comme des agents épaississants, c'est à dire comme des

[5] le taux d'enstrophie β (de dimension s^{-1}) peut également s'apparenter à un taux de déformation moyen.
[6] En 1963, Fabula met en évidence le rôle réducteur important du polyéthylèneoxyde (POE). [7] Les pompiers de New York ont également adopté le principe, leurs jets d'eau gagnant en portée et en stabilité.

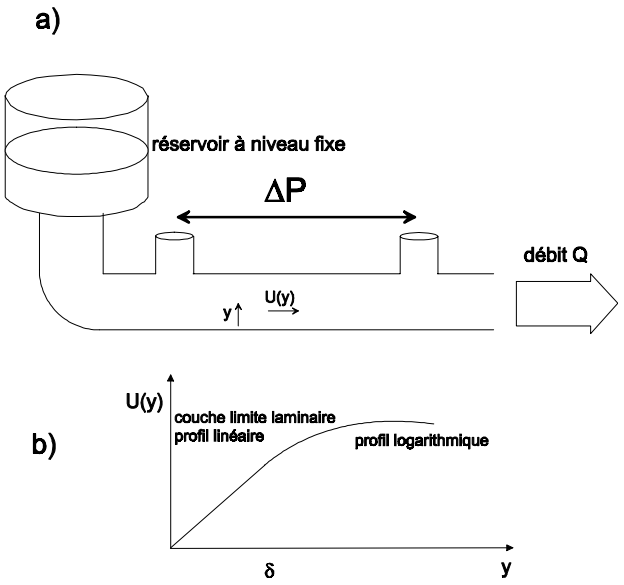

FIG. *5.5:* a) Illustration d'une expérience type pour laquelle le phénomène de réduction de traînée turbulente est observé. L'ajout de polymère pour un niveau de réservoir donné se traduit par des débits plus importants. b) Allure schématique du profil de vitesse au voisinage de la paroi. Très proche, pour $y < \delta$ le profil est linéaire c'est la sous couche visqueuse. Pour $y >> \delta$, le profile est logarithmique.

additifs pouvant augmenter la viscosité d'une solution à laquelle la dissipation est directement reliée : la situation est donc d'autant plus complexe que le phénomène ne se manifeste qu'en régime turbulent.

Nous savons aujourd'hui que l'interaction polymère-écoulement est intimement liée au fait qu'une chaîne qui se trouve au repos sous la forme d'une pelote peut significativement être étirée par des forces de friction exercées par le solvant. Cette hypothèse fondamentale est maintenant clairement établie et l'on sait d'ailleurs que des écoulements d'élongation pure sont, de part leur nature irrotationnelle, les plus efficaces. Un exemple frappant en a été donné précédemment lors de la rupture de nos gouttes [1]. D'ailleurs les polymères flexibles sont reconnus comme étant beaucoup plus efficaces que des polymères rigides. En effet, à un Reynolds de 14000, pour induire une réduction de traînée turbulente de l'ordre de 67%, seulement $10ppm$ de Polyéthylèneoxyde suffisent alors que $400ppm$ de polymère rigide (Guar gum) sont nécessaires[8]. Cependant, aucune des théories proposées, bien que prenant en compte la nature flexible des polymères, ne s'accommode complètement de l'ensemble des observations expérimentales.

Nous allons présenter brièvement les diverses hypothèses théoriques et mécanismes de base évoqués dans la littérature. Les polymères pourraient affecter la cascade d'énergie à petites échelles par le biais d'effets dissipatifs liés à une augmentation de la viscosité élongationnelle ou par le biais de l'élasticité des chaînes étirées. La présence de polymères pourrait par ailleurs induire une stabilisation des couches limites en réduisant par là même l'efficacité de la turbulence. Le lecteur trouvera bon nombre de détails dans les différentes revues suivantes [67, 92].

[8] On continue d'utiliser néanmoins des polymères rigides ceux-ci montrant de moindres effets de dégradation mécanique sous écoulement turbulent.

5.3.2 Quelques approches

Une question centrale en écoulement turbulent est de déterminer si la présence de chaînes étirées est responsable ou non de l'effet de "réduction de traînée". En d'autres termes, l'influence d'une rhéologie non newtonienne se traduisant par la possibilité d'avoir de fortes viscosités élongationnelles est-elle prédominante ?

En fait, ces effets pourraient être significatifs lorsque, selon le critère de temps de Lumley, les gradients de vitesse locaux à petites échelles sont de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation $\tau_{zimm} \approx \frac{\eta_s R_G^3}{k_B T}$ d'un polymère et ce indépendamment de la concentration (cf transition Coil Stretch). En effet, les fluctuations d'un incrément de vitesse $\delta v(r)$ à une séparation d'échelle r permettent de définir une fréquence caractéristique ou une échelle $r = r_L$ à partir de laquelle ces effets deviennent importants. Avec $\frac{\delta v(r)^3}{r} = \epsilon$, nous avons : $r_L = (\epsilon\ \tau_{zimm}^3)^{1/2}$.

Ceci pose les bases de l'approche de Lumley impliquant :
- qu'à hauts nombre de Reynolds, vorticité et taux de déformation sont décorrelés. On a alors une probabilité non négligeable de trouver des régions de faible vorticité présentant de forts taux d'élongations.
- la possibilité d'avoir en régime turbulent, des transitions de conformations d'un état faiblement étire à un état significativement étiré de la chaîne.
- de fortes viscosités élongationnelles (de l'ordre de 10^4 fois la viscosité du solvant) .

Lumley explique alors le phénomène par des effets de parois de la manière suivante [92] : La turbulence en dehors de la sous-couche visqueuse est fortement influencée par une viscosité effective plus importante par un effet d'étirement des chaînes de polymères. L'épaisseur de cette sous couche visqueuse est alors augmentée : le gradient de vitesse à la paroi est réduit et par la même l'étendue du domaine turbulent. Notons que proche de la paroi, la viscosité de la solution n'est que faiblement modifiée étant donné la double nature élongationnelle et rotationnelle d'un écoulement de cisaillement simple impliquant un faible étirement des polymères. On a alors au plus un effet rhéofluidifiant : la viscosité de la solution est proche de la viscosité du solvant.

Le modèle qualitatif de Lumley souffre de quelques défauts limitant son caractère prédictif étant donné qu'il n'y a pas de lien direct établi entre les valeurs de la viscosité élongationnelle (même si celle ci était connue) les taux d'élongation fluctuants et la réduction de traînée proprement dit. De plus, les effets de concentrations observés expérimentalement ne sont pas pris en compte.

Elle ne devient prédictive que dans le cadre de développement plus récents. Citons parmi ceux-ci, les travaux de Ryskin qui introduisent alors un modèle radicalement nouveau pour la dynamique d'élongation d'un polymère : Le modèle Yo-Yo [129]. Un polymère se débobine de manière non affine à partir de sa portion centrale (la conformation est alors proche des "dumbells" observés expérimentalement par [113]). Ceci lui permet à la fois de décrire l'augmentation de viscosité et la réduction de traînée turbulente qui en découle [130][9].

Par ailleurs, Chertkov [33] et Balkovsky et al. [6] se sont attelés à décrire la dynamique d'un polymère en écoulement complexe et plus précisemment les densités de probabilité d'élongation. Utilisant les résultats récents de dynamique lagrangienne turbulente, Balkovsky et al.[10] ont pu confirmé l'hypothèse de Lumley : Au delà d'un certain nombre de Reynolds critique Re_c les chaînes sont significativement étirées et peuvent modifier la structure de l'écoulement

[9] Les mesures de Tong, Goldburg et Huang dans des cellules de Couette montrent que certaines hypothèses formulées par Ryskin ne sont pas vérifiés [145]. [10] Sans tenir compte des effets non-linéaires d'étirement des polymères pris en compte par Chertkov [33].

à petites échelles. L'écoulement est toujours supposé homogène à l'échelle du polymère. Ils ont pu montrer que lorsque $Re < Re_c$, les chaînes sont simplement advectées de manière passive par l'écoulement. La transition s'opère lorsque l'exposant de Lyapounov λ (le taux de divergence logarithmique de deux trajectoires lagrangiennes que pourra représenter par exemple un taux d'enstrophie β constant ou ses fluctuations par exemple) devient de l'ordre de l'inverse du plus long temps de relaxation du polymère [6].

Une autre approche du problème est due à de Gennes et Tabor. Ces auteurs ont proposé un mécanisme basé sur l'élasticité des polymères sans invoquer l'hypothèse d'effets visqueux importants du à un étirement significatif des chaînes de Lumley [141] : aucune transition Coil-Stretch n'est alors envisagée. Selon ces auteurs, les polymères affectent la turbulence lorsque l'énergie élastique[11] E_G stockée par les chaînes faiblement étirées devient comparable aux énergies turbulentes $E_T \sim \rho\delta u(r)^2$. Un effet des polymères est attendu uniquement si nous avons une troncature de la cascade d'énergie. Ceci se produit alors pour des échelles $r_d < r < r_L$ comprises entre l'échelle dissipative de Kolmogorov r_d et l'échelle r_L que donne le critère de temps de Lumley évoqué précédemment. Cependant, on peut noter que les échelles de longueurs des plus petites structures turbulentes ($r_d \approx 10\mu m$) sont bien plus grandes que les échelles de longueurs typiques d'un polymère (environ $0.1\mu m$) rendant l'hypothèse de ces auteurs difficilement réalisable (pour une approche utilisant la théorie élastique voir l'article récent de White et Sreenivasan [139]).

De nombreuses expériences ont montré que les polymères ne se contentaient pas de diminuer la dissipation globale d'énergie. Les effets d'anisotropie peuvent être également importants. Les taux de fluctuation de la composante de vitesse le long de l'écoulement sont plus importants alors que les taux de fluctuation dans la direction de la paroi sont généralement moindres [146].

Dans l'espace spectral, les mesures de vitesse montrent une légère redistribution de l'énergie des basses fréquences vers les hautes fréquences (voir Den Tonder [146]et al.) avec une atténuation des fluctuations à toutes les échelles. Néanmoins, une atténuation plus prononcée est observée à petites échelles (Tong et al. [145] et van Doorn et al. [47]).

Par ailleurs, plusieurs études expérimentales ont montré des effets de couches limites assez importants particulièrement dans la zone intermédiaire entre la sous couche visqueuse et la zone logarithmique (Voir les travaux du groupe de Tiedermann [68, 118]) montrant par là même certaines limites des considérations de Lumley sur la couche limite.

Une autre alternative due à Landhal s'est attelée à décrire les couches limites et leur lien direct avec la génération de la turbulence [86]. Le mécanisme de réduction de traînée est selon lui lié à une inhibition de la déstabilisation de la couche limite par l'éjection de "bouffées turbulentes". La viscosité élongationnelle ainsi que l'anisotropie causée par l'élongation des polymères jouent alors un rôle essentiel.

Récemment, une étude récente de Cadot et al. suggère que la présence d'une couche limite est indispensable pour l'observation d'un effet de réduction de traînée. L'expérience utilise une turbulence forcée entre deux disques contrarotatifs (les intensités turbulentes sont alors très importantes). Ce dispositif expérimental avait déjà été utilisé pour mettre en évidence que le nombre de filaments de vorticité dans le volume turbulent était réduit par ajout de polymères et ce, *qu'il y ait ou non* réduction de traînée turbulente comme cela a pu être montré par Bonn et al [16, 26].

On peut noter que l'observation [46] de ces événements fortement intermittents de filamen-

[11] L'énergie élastique est donnée par : $E_G \sim G\lambda(r)^{5/2}$. L'étirement $\lambda(r)$ est supposé auto-similaire. $G = ckT/N$ représente le module élastique des chaînes, c étant la concentration en polymères chacun étant formés de N monomère.L'exposant 5/2 au lieu de 2 est du aux effets de volume exclus.

tation de vorticité montrant une cohérence spatio-temporelle ouvrait une voix prometteuse quant à la compréhension des effets d'intermittence. Les polymères pourraient de ce point de vue rendre la turbulence plus "idéale" (proche des prédictions de Kolmogorov).

5.4 Un système expérimental 2D : les films de savon

Utiliser des films de savons est un des moyens les plus adéquats pour réaliser une situation d'écoulement bidimensionnelle. Dans une remarquable série d'articles datant des années 80, Yves Couder et ses collaborateurs ont pu montrer expérimentalement la pertinence d'une telle approche [38–40]. Ils ont pu ainsi réaliser diverses expériences les ayant mené aussi bien à l'étude de l'instabilité de sillage de Benard-Von Karman qu'aux premières caractérisations d'une turbulence bidimensionnelle [39]. Il ont pu ainsi montrer que la loi de Batchelor d'une croissance linéaire de l'échelle intégrale d'injection d'une turbulence 2D en déclin était vérifiée. Un article général sur l'hydrodynamique physique des films de savon fut publié en 1989 [40]. Dans la même issue de cette revue fut d'ailleurs publié un travail de Gharib et Derango qui présentait la première réalisation stationnaire de l'écoulement d'un film de savon avec également la première utilisation d'un anémomètre Doppler Laser pour caractériser le champs de vitesse [58]. Sa technique utilisée alors basée sur des méthodes de gradients de tension de surface limitait néanmoins la vitesse des films à 30cm/s. Il aura fallu attendre 6 ans pour que finalement une situation d'écoulement stable pouvant atteindre plusieurs mètres par seconde (et donc des Reynolds bien plus élevés) n'ai pu être réalisée. L'idée de Kellay et al. consiste simplement a faire un film vertical alimenté par une solution de savon entre deux fils et à le laisser accélérer sous le champ de gravité [77]. Le film est alors constamment alimenté et n'est plus limité par le problème de drainage. La technique a légèrement changé. L'utilité récente de micropompes alimentant le film en un point permet d'avoir un contrôle expérimental plus aisé. C'est le montage que nous utiliserons.

L'étude des propriétés des films de savon remonte à des travaux de deVinci, Newton, Plateau ,Gibbs et plus récemment Mysels pour n'en citer que quelques uns. Des ouvrages généraux traitant de ce sujet ont été publiés [102]. Nous nous restreindrons juste à énoncer quelques une de leurs caractéristiques remarquables.

Un film de Savon est constitué de molécules de surfactants composées d'une partie hydrophobe et d'une chaîne de carbone plus ou moins longue (typiquement une huile). En solution, ces molécules peuvent conduire à la formation de phases de membranes auto-organisées présentant des propriétés topologiques intéressantes comme les phases micellaires (à partir d'une concentration micellaire critique ou cmc), lamellaires, oignons éponge etc. Ces molécules ont la particularité d'avoir un effet notoire sur les surfaces. Plus précisément, elles ont tendance à envahir la surface (cf parties hydrophobes) et par la même à réduire le tension de surface de la solution. La quantité de surfactant à l'interface dépend à la fois de la concentration en surfactant, de leur nature électrostatique (chargés ou pas), de la longueur de la chaîne hydrophobe etc.

La stabilité des films de savons est associée à leurs propriétés interfaciales. Ils peuvent présenter une résistance à l'étirement par le biais d'une élasticité dite de surface liée aux gradients de tension causés par une perturbation à l'état d'équilibre. Pour une aire donnée A cette élasticité de surface notée E généralement de l'ordre de grandeur des valeurs de tension est définie par :

$$E = 2\frac{d\gamma}{d\ln A}$$

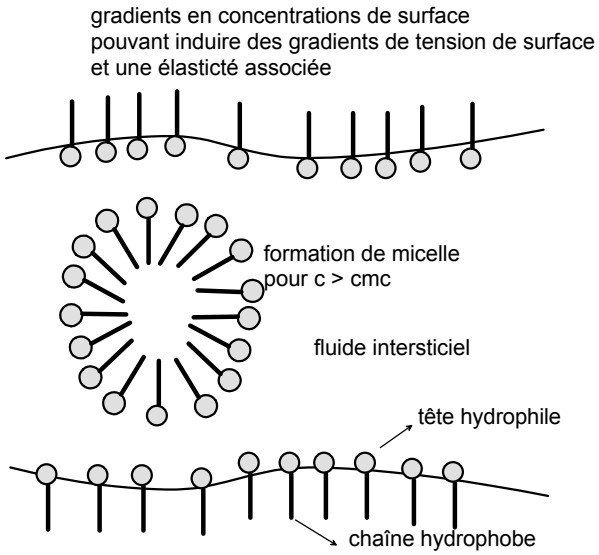

FIG. *5.6:* allure schématique d'une coupe d'un film de savon

Pour des surfactant solubles, selon que les surfactant ont le temps ou non de diffuser du volume pour repeupler la surface soumise à une perturbation de fréquence donnée, on parlera respectivement d 'élasticité de Gibbs ou d'élasticité de Marangoni. C'est cette élasticité qui permet aux films de ne pas casser sous l'effet de perturbations de plusieurs types [12]. Une des perturbations qui nous intéressera particulièrement est celle qui consiste à introduire un obstacle traversant le film. Cela permet de déstabiliser l'écoulement et de créer une allée caractéristique de l'instabilité de Bénard-Von Karman.

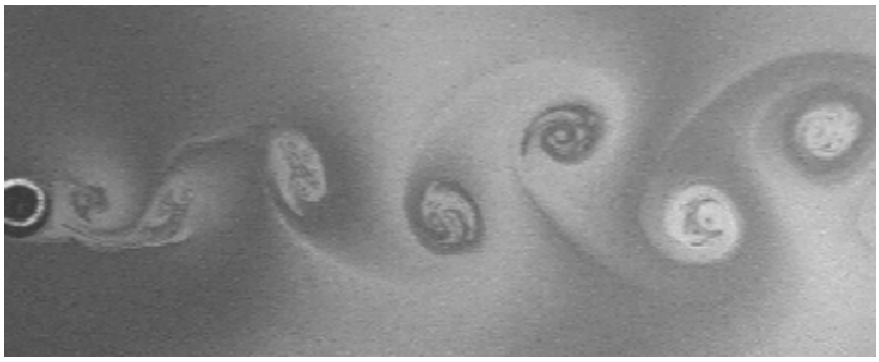

FIG. *5.7:* Allée de Von Karman dans un film de savon. Noter la ressemblance avec l'image 5.1.

Au delà d'une certaine vitesse d'écoulement on peut noter l'apparition d'ondes de choc similaires à celle observées lorsque la vitesse du son est dépassée dans un fluide ; cette condition pose alors la limite d'incompressibilité d'un fluide. Par analogie, dans les films de savons, les vitesses d'écoulement U doivent être inférieures à la vitesse de propagation d'ondes v_{oe} dues à l'élasticité de surface pour qu'une condition d'incompressibilité soit vérifiée. Une condition

[12] Nous avons pu montrer que la présence de surfactant affectait de manière cruciale une autre situation singulière : la coalescence d'une goutte avec une surface de la même solution. Les propriétés élastiques de surface des monocouches sont alors essentielles (voir notre article joint en annexe Amarouchene, Cristobal et Kellay [3]).

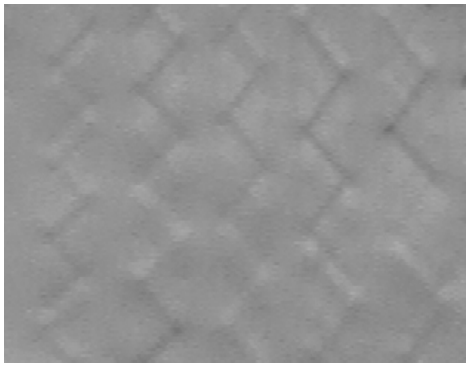

FIG. *5.8:* Ondes de choc prenant naissance au niveau des obstacles, à haute vitesse dans un film de savon.

similaire est également évoquée pour rendre compte du phénomène de ressaut hydraulique mais cette fois ci en considérant la propagation des ondes de surface. Cette vitesse limite élastique v_{oe} (de l'ordre de quelques mètres par seconde) pour un fluide de densité ρ et d'épaisseur h est donnée par [35, 36, 40] :

$$v_{oe} = \sqrt{\frac{2E}{\rho h}}$$

qui permet de définir un nombre de Mach élastique Ma pour le film de savon par $Ma = U/v_{oe}$. Les variations d'épaisseur pour des films minces seront faibles (de l'ordre de $o(M^2)$) et le fluide pourra être considéré comme bidimensionnel. De plus, des travaux théoriques récents Chomaz se sont consacrés à montrer les liens que peuvent entretenir les fluctuations d'épaisseur des film avec les fluctuations de pression ou de vorticité [36].

Plus précisement, ces travaux suggèrent qu'un film de savon peut être utilisé de manière légitime pour réaliser des expériences de turbulence $2D$. Les limitations au caractère idéal $2D$ dues à la présence de l'épaisseur sont dans certaines conditions levées. Mieux encore, l'épaisseur pourrait se comporter comme un traceur de la vorticité ou agir comme le ferait un scalaire passif comme le suggère nos divers interférogrammes pris en réflexion et directement liés à l'épaisseur des films et au champ de vitesse. La caractérisation expérimentale des fluctuations d'épaisseur apparaît donc primordiale à entreprendre dans ces films de savon. Elle fera l'objet de l'étude présentée au chapitre 7. Nous verrons que l'analyse de ce champ scalaire révèle bien des surprises.

Chapitre 6

Fluctuations de vitesse

6.1 Introduction

Il existe plusieurs travaux relatant les propriétés des écoulements turbulents crées dans des films de savons. Nous allons brièvement les décrire [1].

Les vitesses moyennes d'écoulement U sont de l'ordre de $1m.s^{-1}$. Les intensités turbulentes correspondantes et estimées par le rapport v_{rms}/U sont typiquement de 10% (v_{rms}^2 représente la valeur quadratique moyenne des fluctuations). Les nombres de Reynolds estimés à partir de la largeur du canal et de la viscosité de la solution peuvent être de l'ordre de 10^4.

La turbulence étudiée dans la majorité des cas est dite "en déclin" : L'énergie y est injectée à un instant initial au niveau d'une grille unidimensionnelle ("un peigne"). La turbulence ainsi crée est caractérisée par un champ de vitesse isotrope aux petites échelles (entre $2cm$ et $0.1cm$) qui présente des spectres de puissance $E(k) \sim k^{-\alpha}$ en accord avec les prédictions de Batchelor pour une turbulence $2D$ pour lesquelles $\alpha = 3$. L'exposant mesuré expérimentalement $\alpha \approx 3.3$ est d'ailleurs confirmé par les résultats d'une simulation numérique récente [25]. La turbulence est donc régie par une cascade directe d'enstrophie (carré moyen de la vorticité) vers les petites échelles : un élément de fluide sera étiré dans un écoulement présentant un taux de cisaillement moyen constant et permettra ainsi l'existence d'un flux de vorticité vers les petites échelles. La mesure d'un flux d'enstrophie constant confirme d'ailleurs ce scénario [79]. Citons également que l'influence de la friction de l'air est négligeable et que la prédiction de Batchelor pour la croissance de l'échelle intégrale est également vérifiée [95]. Des caractérisations des statistiques des moments des incréments de vitesse [13] ainsi que des mesures de spectres de vorticité ont également été reportés [78, 120].

L'ensemble de ces résultats fournit donc un cadre idéal[2] pour l'étude de l'interaction polymère-turbulence. Le caractère quasi-bidimensionnel et en déclin de la turbulence créée dans ses films de savon permet de s'affranchir à la fois des mécanismes complexes d'étirements de vorticité propre à une turbulence $3D$, des effets de parois ainsi que des effets de dégradation des chaînes induits par le forçage.

[1] Comme cela à été présenté précédemment, la dynamique de l'épaisseur de ces films est primordiale. Cette question sera abordée plus précisément dans le chapitre suivant. [2] Pour une revue récente sur la turbulence bidimensionnelle voir Goldburg et Kellay [80].

6.2 Méthodes expérimentales

6.2.1 Montage et solutions utilisées

Notre montage est similaire à ceux utilisés précédemment. Le lecteur pourra trouver une description exhaustive des détails expérimentaux de ces films de savon dans un article récent [128]. Les dimensions du canal utilisé sont de $6cm$ pour sa largeur et de $2m$ pour sa longueur. Les films de savon turbulent sont formés de la manière suivante. Des fils de nylon d'un diamètre de $8mm$ sur lesquels coule une solution savonneuse sont écartés puis maintenus en position écartée à l'aide d'hameçons de pêche (inoxydables). Un poids est suspendu au niveau inférieur du film afin de tendre le cadre. Des obstacles (des peignes) sont alors insérés dans le film en écoulement afin de générer une turbulence de grille (voir figure 6.1).

L'injection de la solution savonneuse se fait au niveau du vertex supérieur du cadre soit par l'intermédiaire d'une micropompe de recirculation (à engrenages), soit directement par un réservoir qui se trouve en amont. Cette dernière technique bien que moins pratique a été utilisée pour supprimer les effets de dégradation des solutions de polymères que nous avons utilisées par la micropompe. Le débit qui est notre paramètre de contrôle est alors mesuré à l'aide d'une balance. Il est contrôlé à la fois par le niveau du réservoir et par l'ouverture d'une valve. Les débits accessibles varient de 0.1 à $1ml/s$.

Les solutions de savons utilisées sont constituées d'un mélange d'eau et d'un savon commercial (Dawn) fabriqué par Procter et Gamble composé de divers surfactants ioniques et non-ioniques. Ce savon ne contient pas de polymères[3]. Les solutions étaient préparées typiquement à des concentrations de 2% permettant ainsi de produire des films d'une stabilité remarquable (plusieurs heures). Nous ajoutions la quantité requise d'une solution de POE (polyoxyéthylène) aux solutions savonneuses de base. Les solutions de polymères étaient préparées selon le même protocole décrit précédemment. Les poids moléculaires utilisés étaient de 4.10^6 $g.mol^{-1}$ et 8.10^6 $g.mol^{-1}$. Nous nous trouvions systématiquement dans le régime dilué.

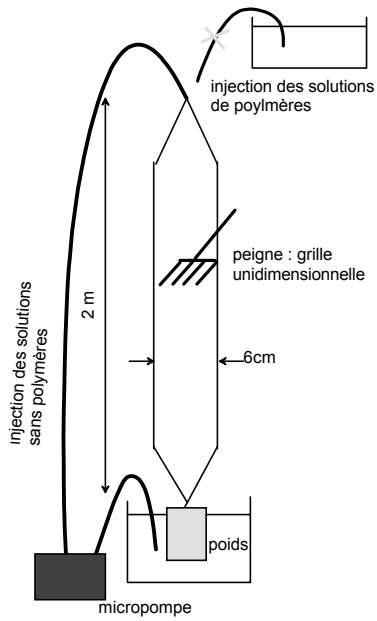

FIG. *6.1:* schéma du montage

[3] Communication privée :Vance Bergeron.

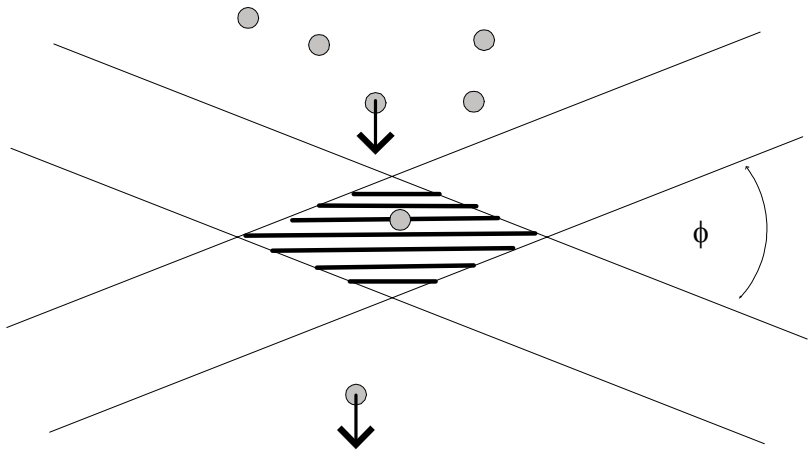

FIG. *6.2:* Principe de l'anémométrie laser Doppler

6.2.2 Anémomètrie Doppler Laser

principe de la mesure

L'anémométrie laser Doppler permet de mesurer la vitesse locale de particules advectées par un écoulement. C'est désormais une méthode de mesure "classique" qui présente l'avantage d'être une méthode non intrusive. Un de ses inconvénients majeur provient du fait qu'on ne peut pas avoir des points de mesure régulièrement espacé dans le temps. On peut cependant s'en affranchir en utilisant des techniques d'échantillonnage (Binning) sur les séries temporelles que la technique permet d'acquérir. L'acquisition de ces séries temporelles faites en un point de l'écoulement présentent l'énorme avantage de pouvoir se faire à des cadences élevées assurant des statistiques suffisantes pour l'ensemble des mesures que nous présenterons.

Le principe de fonctionnement de l'anémomètre est le suivant. Un faisceau laser cohérent est séparé optiquement en deux faisceaux parallèles à l'aide d'un séparateur de faisceaux. Nous faisons par la suite converger ces deux faisceaux à l'aide d'une lentille convergente d'une longueur focale connue en un point de l'écoulement pour former des franges d'interférences. L'interfrange Λ correspondant est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n\sin(\varphi/2)}$$

λ, n, φ représentant respectivement la longueur d'onde dans le vide du laser utilisé, l'indice du milieu de propagation des faisceau considéré ($n = 1$ dans notre cas) et l'angle entre les faisceaux qui est fixé par la longueur focale de la lentille convergente.

La méthode consiste alors à mesurer les fluctuations d'intensité diffusée par les particules en suspension qui apparaîtront ainsi périodiquement sombres et éclairées. La fréquence f de ces "bouffées lumineuses" est directement liée à la vitesse du fluide U par la relation :

$$f = \frac{U}{\Lambda}$$

Ce signal lumineux induit par le passage de particules diffusant dans notre cas vers l'arrière est alors mesuré à l'aide d'un photomultiplicateur. Signalons, que l'un des faisceaux peut être décalé en fréquence à l'aide d'une cellule de Bragg. L'avantage notoire consiste alors à pouvoir

mesurer le signe de la vitesse. Le décalage de Bragg est alors équivalent à l'ajout d'une vitesse de translation constante fictive aux particules.

Paramètres utilisés dans les films de savon

L'anémomètre Doppler utilisé est un modèle commercial de chez "Dantec". Nous nous sommes servi d'un laser argon (Spectra Physics) de longueur d'onde $\lambda = 514nm$ d'une puissance maximale de $4W$ et refroidi par circulation d'eau. De fortes puissances sont indispensables étant donné la petitesse des volumes diffusants utilisés. En effet, le volume de mesure dans les films de savon sont assez petits le facteur limitant étant l'épaisseur du film h qui est de l'ordre de quelques microns (typiquement $h \times 0.1mm \times 0.1mm$). Notons également que la taille de ce volume limite la résolution spatiale de la mesure par l'intermédiaire de la dimension longitudinale sur laquelle se fait le mélange des faisceaux.

Les particules diffusantes étaient des billes de Latex (Polystyrène beads de chez Sigma aldrich) d'un diamètre de $0.8\mu m$. Les concentrations utilisées étaient inférieures à $10^{-7}\%$. Pour l'ensemble des mesures effectuées, l'interfrange Λ utilisé était de $2.738\mu m$, le décalage de Bragg quant à lui était de $1MHz$. La résolution temporelle des mesures est autour de la milliseconde.

Il est important de noter que notre système ne permet pas l'acquisition simultanée de séries temporelles pour les des deux composantes de la vitesse $V_y(x, y, t)$ et $V_x(x, y, t)$ définies respectivement le long et dans une direction transverse à l'écoulement.

6.3 Résultats

En prélude aux effets de polymères que nous mettrons en évidence par la suite, nous montrons sur la figure des interférogrammes du champ d'épaisseur produit derrière une grille avec et sans polymères. Comme nous allons le montrer plus en détail dans le chapitre suivant, l'épaisseur peut être considéré comme un scalaire passif de l'écoulement un peu comme le ferait un colorant par exemple dans un écoulement quelconque. La présence des polymères induit clairement une réduction des tailles caractéristiques des tourbillons. Comme nous le verrons dans ce qui suit, les polymères inhibent la formation des grandes structures, signature directe d'une croissance de l'échelle intégrale d'une turbulence $2D$ en déclin.

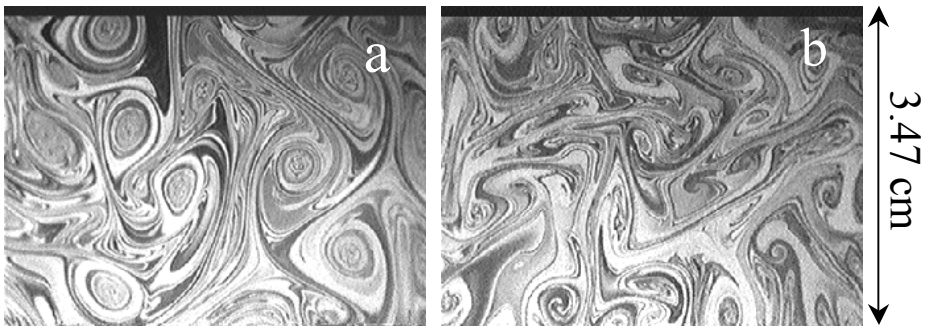

FIG. *6.3:* Interférogramme du champ d'épaisseur pour une solution savonneuse sans polymères a) et avec $25ppm$ de POE. Le flux est de $0.3ml/s$.

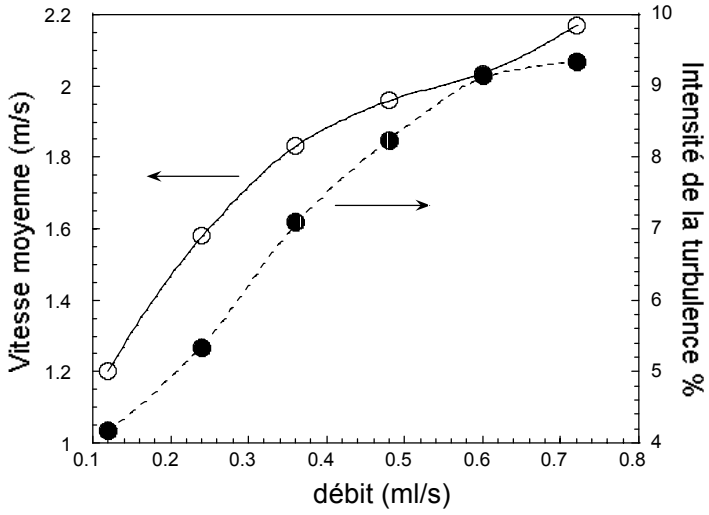

FIG. *6.4:* Vitesse moyenne et intensité turbulente en fonction du débit $Q(ml/s)$ à une distance de $15cm$ de la grille (peigne).

6.3.1 Intensité de la turbulence

Nous joignons tout d'abord le résultats obtenus pour l'intensité de la turbulence crée dans nos films de savon à une distance de $7cm$ d'un peigne. Ce dernier est composé de 7 dents d'un diamètre de $3mm$ et espacés de $6mm$. C'est typiquement l'obstacle que nous utiliserons pour l'ensemble des mesures qui seront présentées dans ce mémoire. Nous voyons sur la figure 6.4 qu'à mesure que le débit augmente, nous pouvons atteindre des valeurs de l'ordre de 10% comparables aux valeurs obtenues dans des tunnels à vent $3D$. Mentionnons au passage, que la détermination exacte de la viscosité de ces films de savon est encore sujet à débat dans la communauté scientifique. En effet, cette dernière peut dépendre à la fois de l'épaisseur du film et de la nature des surfactants utilisés : il s'agit alors de comprendre plus précisément les processus dissipatifs reliés à une viscosité dite de surface. Pour les épaisseurs de nos films en écoulement qui sont de l'ordre du micron, la règle de Trapeznikov [39, 40, 58, 147] permet d'estimer des valeurs valant entre 2 et 10 fois la valeur de l'eau [39, 40, 58, 147]. Les nombres de Reynolds[4] calculés à partir de la taille du canal de $6cm$ utilisé peuvent être alors de l'ordre de 10^4.

Le premier effet notoire de la présence des polymères dans l'écoulement d'un film de savon turbulent est conforme au mécanisme de réduction de traînée observé dans divers types d'écoulement $3D$. Les plus représentatifs étant les écoulements produits dans des tuyères.

Une étude récente pour des écoulements stratifiés quasibidimensionnels bien qu'à des Reynolds nettement plus faibles (de l'ordre de 500) que ceux qui seront utilisés dans ce travail conduisent à la même conclusion [106]. Comme le montre la figure 6.5, la présence de $25ppm$ de PEO d'un poids moléculaire de $4.10^6 g/mol$ se traduit par une diminution des intensités turbulentes. En effet, les distributions de probabilités des fluctuations de vitesse longitudinales et transverses sont gaussiennes et de moindre largeur. La réduction de la valeur rms de ces fluctuations semble d'ailleurs plus prononcée dans la direction longitudinale. On peut noter

[4] Certaines études préfèrent caractériser le nombre de Reynolds à partir d'une micro-échelle dite de Taylor. Le nombre de Reynolds ainsi estimé $Re_\lambda \sim Re^{1/2}$

également une augmentation légère de la vitesse moyenne le long de l'écoulement induit par la présence de polymères. La réduction de l'intensité de la turbulence est donc manifeste : on passe d'une intensité turbulente de 12% à une intensité de 5% par simple ajout de $25ppm$ de polymère.

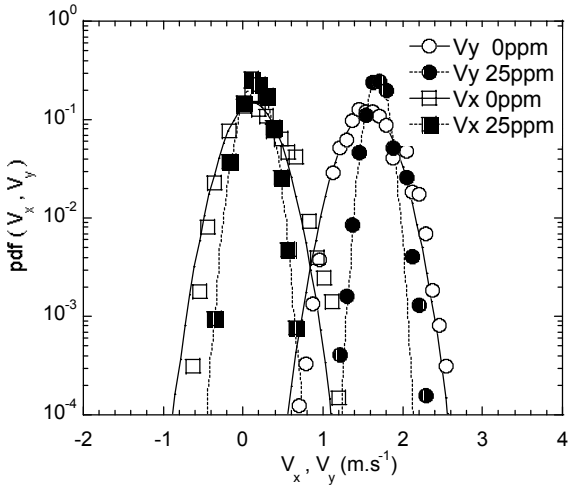

FIG. *6.5:* Densité de probabilité des vitesses longitudinales et transverses avec et sans polymères à une distance de $7cm$ de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$.

6.3.2 Densité spectrale d'énergie : suppression des fluctuations à grandes échelles.

Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus par une analyse spectrale des mesures de fluctuations de vitesse longitudinales $V_y(x, y, t)$ et transverses $V_y(x, y, t)$ faites en un point de l'écoulement en aval de la grille. Ce séries temporelles permettent alors de calculer des spectres de vitesses longitudinaux $\langle V_y^2(f)\rangle$ et transverses $\langle V_x^2(f)\rangle$ les crochets représentant des moyennes temporelles.

Il est utile de noter que l'on peut convertir les échelles de temps ou de fréquences f en échelles de longueur l en faisant appel à l'hypothèse de Taylor que l'on qualifie parfois d'hypothèse de turbulence "gelée". Sur des temps courts, l'écoulement turbulent est advecté beaucoup plus rapidement qu'il n'évolue, et les fluctuations temporelles en un point peuvent être interprétées comme des fluctuations spatiales. Nous obtenons ainsi le nombre d'onde longitudinal k_y dans la direction de l'écoulement moyen de vitesse U par la relation

$$k_y = \frac{2\pi}{l} = \frac{2\pi}{fU}$$

Cette hypothèse de Taylor a d'ailleurs été remarquablement vérifiée dans ces films de savon turbulent par Belmonte et al [13] par des mesures simultanées de vitesses en 2 points de l'écoulement séparés dans l'espace.

La figure 6.6 présente une mesure typique de spectres de vitesses longitudinaux $\langle V_y^2(f)\rangle$ et transverses $\langle V_x^2(f)\rangle$ pour une solution de savon sans polymères dans le régime turbulent pour un débit de $0.4ml/s$. L'intensité de la turbulence est alors supérieure à 8% comme le montre la figure 6.4.

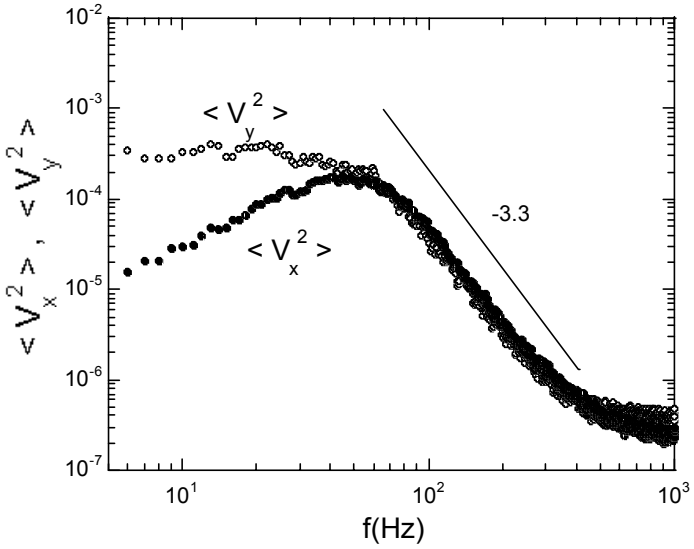

FIG. *6.6:* Spectres de vitesse longitudinaux $\langle Vy^2(f)\rangle$ et transverses $\langle Vx^2(f)\rangle$ à distance de 7cm de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$.

On peut noter une isotropie de la turbulence créée dans ces films de savon pour des échelles l supérieures à une échelle d'injection caractéristique $l_{inj} \sim 1cm$ (estimé à partir de la vitesse moyenne mesurée dans ce cas). $\langle V_y^2(f)\rangle$ et $\langle V_x^2(f)\rangle$ sont donc dans cette gamme d'échelle directement proportionnels à la densité spectrale d'énergie $E(k)$ qui montre alors une loi de puissance en $k^{-3.3}$. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux antérieurs [80] et avec les prévisions théoriques de Batchelor pour la cascade d'enstrophie d'une turbulence $2D$ en déclin.

A grandes échelles, on peut noter un aplatissement et une chute respectivement pour le spectre longitudinal et transverse. La situation y est donc hautement anisotrope. On peut noter à ce titre, que dans le régime anisotrope, la chute de $\langle V_x^2(f)\rangle$ à grandes échelles est proche de la loi de puissance en $f^{3/2}$ observée par Martin et ses collaborateurs [95].

Interressons nous maintenant aux effets de polymères sur une telle situation modèle. La figure 6.7 présente les résultats obtenus pour $\langle V_y^2(f)\rangle$ et $\langle V_x^2(f)\rangle$ pour diverses concentrations en POE d'un poids moléculaire de $4.10^6 g/mol$. Les conditions expérimentales sont alors identiques à celles utilisées dans la figure 6.6. Rappelons que l'ensemble des solutions de polymères utilisées se situent dans le régime dilué. Ces dernières sont alors très faiblement rhéofluidifiantes et présentent des viscosités à cisaillement nul à quelques pourcents près identiques aux solutions savonneuses sans polymères [41]. Ces effets d'augmentation de viscosité et de rhéofluidification ne pourront donc rendre compte des effets observés.

L'effet le plus marquant observé sur la figure 6.7 est la réduction par plus d'un ordre de grandeur des fluctuations à grandes échelles (qui sont les plus énergetiques) qu'elles soient longitudinales ou transverses.

L'extension de la gamme d'échelle, pour laquelle la situation est isotrope, est alors significativement affectée par la présence de polymère. Cette tendance générale est d'ailleurs d'autant plus prononcée que la concentration en polymère est importante. En particulier, l'échelle caractéristique (identique pour les deux composantes) à partir de laquelle nous observons cette réduction des fluctuations à grandes échelles diminue également avec la concentration.

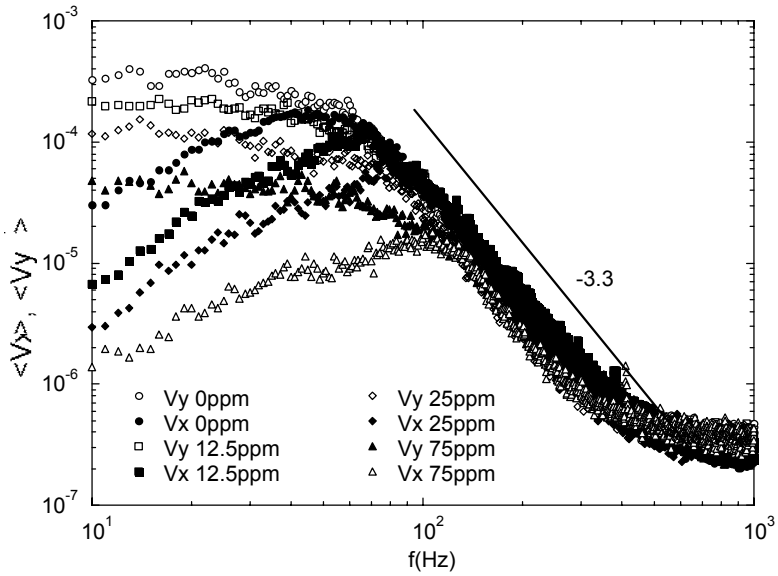

FIG. *6.7:* $\langle Vy^2(f)\rangle$ et transverses $\langle Vx^2(f)\rangle$ pour différentes concentrations en POE (exprimées en *ppm* et pour un poids moléculaire $M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$) une distance de 7cm de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$.

En ce qui concerne la dynamique à petites échelles, nous n'observons que de faibles modifications de la cascade d'enstrophie. Une décroissance en loi de puissance $E(k) \sim k^{-3.3}$ est alors observée. Ceci suggère que le taux moyen d'injection de l'enstrophie y est constant et ce indépendamment de la présence des polymères.

Nous avons évoqués précédemment l'intérêt que présente une turbulence en déclin pour l'étude de l'effets des polymères sur la turbulence en minimisant les effets de parois et de dégradation mécanique induits par un forçage constant. Il est important de souligner à ce stade qu'une étude récente de Cressman et al. du sillage d'un seul obstacle dans des films de savon en présence de polymères [41] a montré une modification de l'allée de Benard Von-Karman : La longueur de formation de l'allée est alors bien modifiée. Les auteurs ont proposé que ce sont les couches limites autour de l'obstacle sont différentes. Cependant, au delà de cet effet, aucune modificaton majeure n'est observée pour de plus grandes distances à l'obstacle.

Etant donné que la turbulence dans nos films est produite par des mécanismes complexes d'interactions des différentes allées de Bénard-Von Karman entre elles, nous pensons que les effets de couche limite ne sont pas uniquement responsables des effets observés. Cela est illustré sur la figure 6.8 des spectres de vitesse longitudinale pris à deux distances différentes de la grille à $1.5cm$ et $7cm$. On peut noter à faible distance de la grille, aussi bien avec et sans polymères, des pics similaires correspondant aux fréquences $f \sim 160Hz$ des sillages des allées de Bénard-Von Karman [5]. A $7cm$ de la grille, nous pouvons observer l'effet de réduction des fluctuations à grandes échelles. Les effets induits par la présence des polymères sont donc beaucoup plus prononcés pour des positions plus en aval de la grille. Les fluctuations sont alors composées de plusieurs modes de Fourier couplés d'une manière fortement non-linéaire.

[5] La fréquence de sillage f est donnée généralement la relation empirique $f = 0.21\frac{U}{D}(1 - \frac{21}{Re})$ où U et D représente respectivement la vitesse moyenne et le diamètre de l'obstacle. Cette relation valide à $3D$ a d'ailleurs été exploitée pour estimer la viscosité des films de savon [58, 147].

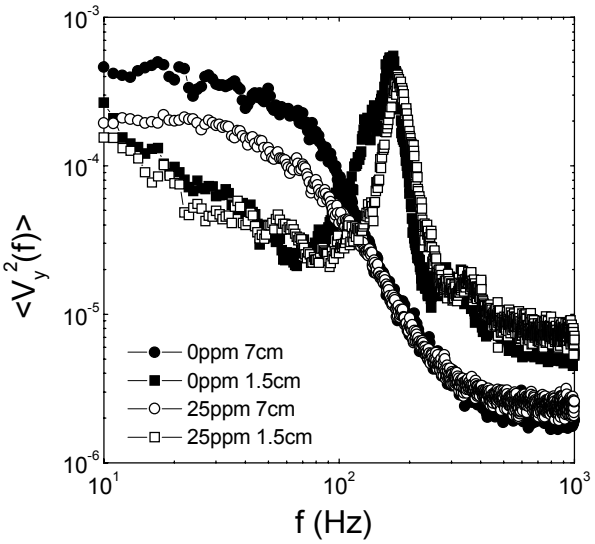

FIG. *6.8:* Spectre de vitesse longitudinale $\langle V_y^2(f)\rangle$ pour des solutions sans polymères et avec $25ppm$ de POE ($M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$) à 1.5 et $7cm$ de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$.

6.3.3 Les transferts inverses d'énergie : troisième moment et inhibition des forts taux d'élongation.

L'effet de réduction des fluctuations à grande échelle peut paraître surprenant. En effet, la plupart des théories $3D$ (voir partie turbulence et polymères) et $2D$ (Approche élastique à la Tabor et de Gennes due à Odjik [105]) qu'elles soient ou non basées sur des effets de couches limites ne prédisent que de faibles répercussions de la présence de polymères sur la dynamique des grandes échelles. Aucun effet similaire n'a d'ailleurs été observé aussi clairement en $3D$. Il nous a semblé alors intéressant de chercher l'origine de cette réduction dans un processus uniquement associé à une turbulence $2D$: la possibilité de transferts inverses d'énergie et l'inhibition de la formation de grandes structures.

La turbulence $2D$ montre en effet un phénomène de fusion de tourbillons dont on pense qu'il est à l'origine du mécanisme de transferts d'énergie vers les grandes échelles. Pour une turbulence en déclin cependant, aucune signature ne se manifeste sur les mesure des spectres de densité d'énergie.

Une façon d'estimer ces transferts d'énergie consiste à mesurer le troisième moment $S_3(r)$ des incréments de vitesse longitudinaux en fonction de l'échelle de séparation r. $S_3(r)$ mesure alors un flux d'énergie[6]. Il est défini par : $S_3(r) = \langle \delta u^3(r)\rangle = \langle (v(x+r) - v(x))^3\rangle$. Les crochets font alors référence à une moyenne temporelle ou une moyenne d'ensemble.

Le troisième moment peut être alors relié d'une manière générale à un taux de transfert de l'énergie $\epsilon(r)$ à une échelle donnée r par la relation d'usage courant à $3D$ [54] :

$$\epsilon(r) \approx \frac{S_3(r)}{r}$$

Une étude récente de Belmonte et al. [12] a d'ailleurs pu mettre en évidence des transferts inverses par une analyse détaillée de $S_3(r)$. Leurs mesures montrent un $S_3(r)$ non nul et positif à grandes échelles. Ce résultat a été interprété comme résultant du développement de corrélations de vitesse [7] à des échelles de plus en plus grandes, à mesure que le déclin prend

[6] Le flux J d'une quantité X est donné par $J = uX$ où u représente une vitesse [7] voir chapitre précédent.

place. Il a également été suggéré que ceci pouvait être la signature d'une croissance de l'échelle intégrale au cours du temps.

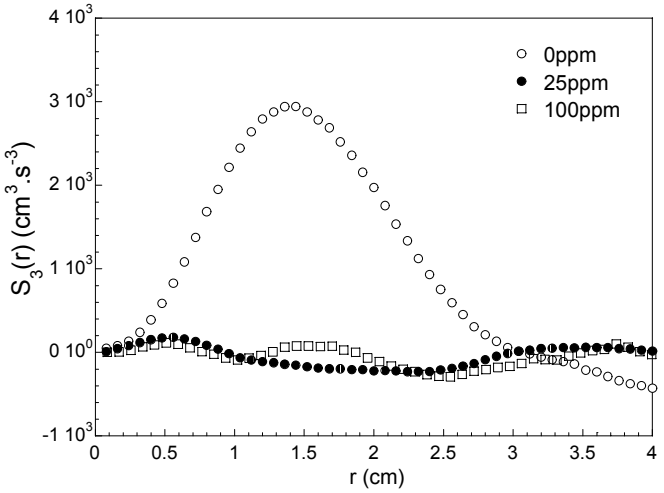

FIG. *6.9:* $S_3(r)$ pour deux concentrations en POE de 25 et $100ppm$ ($M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$). à une distance de $7cm$ de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$. Le nombre de points $N = 1.10^6$

Sans polymères comme le montre la figure 6.9, $S_3(r)$ est positif, augmente avec l'incrément de distance r puis finalement passe par un maximum pour finalement décroître vers 0 à grandes échelles en particulier entre 1.5 et $3cm$. De manière équivalente cela traduit que les densités de probabilités des incréments de vitesse deviennent de plus en plus gaussiennes à grandes échelles. Nos résultats sont similaires à ceux présentés par Belmonte et al. [12] et soulignent donc la présence de flux d'énergie vers les grandes échelles, ceci dans une gamme d'échelles où des spectres de densités d'énergie en k^{-3} ont été observés indiquant une cascade d'enstrophie.

La présence de polymère réduit de manière dramatique l'amplitude du troisième moment comme le montre la figure 6.9. De plus l'échelle de longueur caractéristique correspondant au maximum semble décalée vers de plus petites valeurs. Ceci est en accord avec l'observation que nous avions faite à partir des spectres de vitesse. L'effet est d'ailleurs également d'autant plus prononcé que la concentration en polymère est importante. Les flux d'énergie sont donc significativement réduits.

La figure 6.10 montre les densités de probabilités de $\epsilon(r)$ pour plusieurs incréments r dans la gamme en -3 des spectres de vitesse. Comme nous pouvons le voir, la présence de polymères ne se contente pas de réduire la valeur moyenne de $S_3(r)/r$. Elle affecte également significativement la valeur des fluctuations de $\epsilon(r)$.

L'allure des distributions de probabilités de $\epsilon(r)$ présentées sur la figure 6.10 montre des queues non gaussiennes. Ceci suggère que des événements rares présentant des taux d'élongation importants $\dot{\varepsilon}$ sont observés dans notre écoulement turbulent.

En effet, le troisième moment est lié à la déformation d'un élément de fluide. Le signe de $S_3(r)$ spécifie alors si en moyenne deux éléments de fluide ont tendance à se rapprocher ou à s'éloigner. Nous pouvons à ce titre estimer par des arguments dimensionnels les taux d'élongation $\dot{\varepsilon}$ auxquels sont soumises les chaînes de POE. Cela se traduit par :

$$\dot{\varepsilon}(r) = \frac{\epsilon(r)^{1/3}}{r^{2/3}} = (\frac{S_3(r)}{r^3})^{1/3}$$

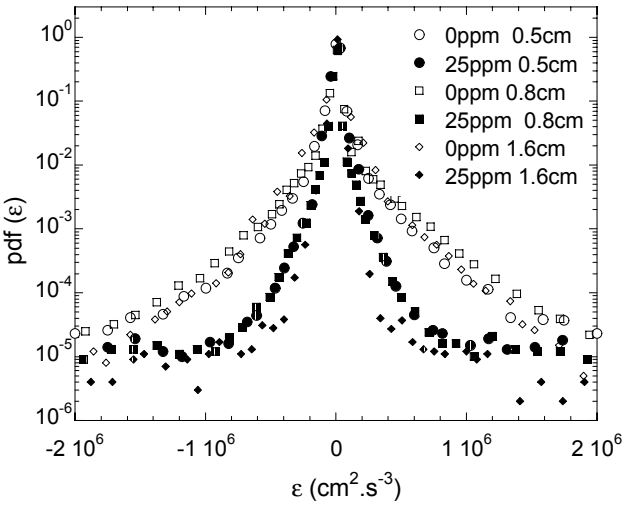

FIG. *6.10:* Densité de probabilité des taux de transferts de l'énergie $pdf(\epsilon(r))$ pour différentes séparations d'échelles dans la gamme inertielle à $7cm$ de la grille et pour un flux de $0.4ml/s$. Les résultats sont présentés pour une solution de POE à $25ppm$ ($M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$). Le nombre de points $N = 1.10^6$

Les taux d'élongation moyens ainsi estimés sont tout au plus de l'ordre de $10s^{-1}$. Les valeurs de $\dot{\varepsilon}$ estimées à partir des densités de probabilités $pdf(\epsilon(r))$ peuvent être de l'ordre de $100s^{-1}$. Les polymères semblent inhiber drastiquement les forts taux d'élongation de manière analogue à nos expériences de rupture de gouttes [1].

Nous avions observé alors des valeurs extrêmement élevées pour la viscosité élongationnelle inhibant par la même la situation singulière de rupture. Cette inhibition de singularité prend place, même si la situation est hautement non stationnaire, lorsque les taux d'élongation $\dot{\varepsilon}_c$ sont supérieurs à $1/2\tau_{zimm}$ alors de l'ordre de $1000Hz$. Des travaux récents de Balkovski et al basés sur le critère de temps qu'à formulé Lumley suggèrent d'ailleurs qu'un étirement significatif des chaînes peut avoir lieu pour des valeurs de taux d'élongation inférieurs à $1/2\tau_{zimm}$ [6].

6.4 Conclusion

La turbulence $2D$ en déclin semble montrer, sur une même gamme d'échelles, à la fois un flux d'énergie vers les grandes échelles (mesure de $S_3(r)$) et un flux d'enstrophie vers les petites échelles [80]. Nous avons pu mettre en évidence que par de faibles ajouts de polymères, un effet surprenant de la réduction des fluctuations à grande échelles pouvait être observé. Ceci est du alors à une réduction importante des taux de transfert d'énergie vers les grandes échelles induite par une inhibition des forts taux d'élongation présents dans l'écoulement. Nous pouvons alors évoquer par conséquent une réduction du phénomène d'appariement de tourbillons de même signe qui est généralement associé à la croissance de l'échelle intégrale au cours du déclin (voir image de la figure 6.3).

Les polymères pourraient en s'étirant modifier ce processus de fusion par l'intermédiaire d'un accroissement local important de la viscosité élongationnelle d'une manière similaire à la situation observée lors de la rupture de nos gouttes de polymères flexibles. En effet, nous pouvons ainsi imaginer que les polymères puissent se trouver piégés dans des zones de l'écoulement présentant des forts taux d'élongation entre des tourbillons comme peut le

représenter la figure 6.11 (on peut y reconnaitre la fameuse configuration des 4 rouleaux de Taylor. voir également la figure 1.4 du chapitre 1).

Il est d'ailleurs intéressant de noter à ce titre que tout écoulement $2D$ peut être décomposé topologiquement comme l'a proposé Weiss [152] en des régions hyperboliques pouvant présenter de forts taux d'élongations et des régions elliptiques où les gradients de vorticité sont en rotation (typiquement un tourbillon). Ceci est alors caractérisé par le déterminant du tenseur des gradients de vitesse Λ qui peut être décomposé en $\Lambda(x,y) = \frac{1}{4}(\omega^2 - \sigma^2)$ où $\omega(x,y)$ et $\sigma(x,y)$ représente respectivement la vorticité locale et le taux de déformation local qui est alors associé à une divergence ou la convergence des lignes de courant. De grandes valeurs positives de $\Lambda(x,y)$ correspondent à des régions où la vorticité est importante tandis que des grandes valeurs négatives correspondent à des régions de fortes élongations[8].

La pertinence d'une telle approche est corroborée par une étude expérimentale récente de Rivera et al. [121] dans des films de savon turbulent $2D$. Leur étude montre de manière remarquable que indépendamment de la nature du forçage externe, la probabilité $P(\Lambda)$ était universelle. Les distributions sont alors fortement non gaussiennes et présentent des queues exponentielles pour la région des fortes élongations $\Lambda < 0$. Dans notre cas, les polymères affectent donc profondément ces queues[9].

Par ailleurs, il est utile de rappeler à ce stade que Kellay et al. [79] ont mesuré les taux de transferts de l'enstrophie β et ses fluctuations par une caractérisation directe de son flux $Q(r)$. Celui ci est alors donné directement par la relation exacte $\langle \delta u(r) \delta \omega^2(r) \rangle = -2\beta r$ (voir Eyink [51]). Comme le montre la figure 6.12, on peut noter à la fois la présence d'un taux d'enstrophie β moyen constant sur une gamme d'échelle où la vitesse montre des spectres en k^{-3} (figure 6.12droite) et de fortes fluctuations de β (figure 6.12gauche)[10]. Nos mesures de vitesse en présence de polymères qui montrent des spectres en k^{-3} similaire au cas sans polymères à petites échelles suggèrent donc que le taux moyen de transfert β y est faiblement modifié. Par contre, étant donné que β peut également, comme $\dot{\varepsilon}(r) = \frac{\epsilon(r)^{1/3}}{r^{2/3}}$, être associé à un taux de divergence de trajectoires lagrangiennes (un exposant de Lyapounov), on peut spéculer que la présence de polymères pourrait affecter la distribution de probabilité de β. Seule une mesure de vorticité nous le dira. Ces mesures sont en cours.

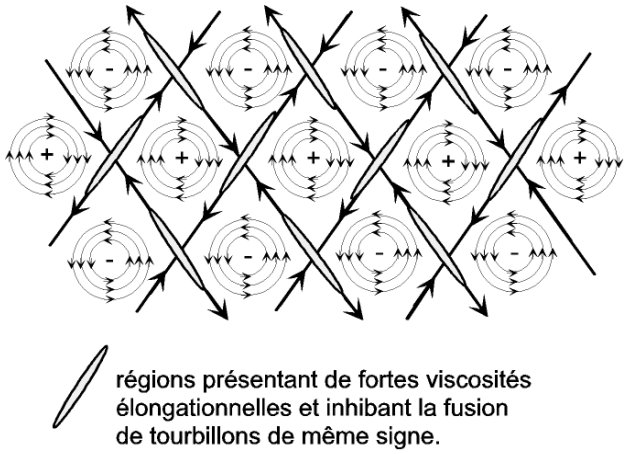

FIG. *6.11:* Représentation schématique du mécanisme pouvant conduire à une inhibition flux d'énergie vers les grandes échelles en turbulence $2D$.

[8] Le laplacien de la pression est lié au déterminant Λ par la relation de Poisson $\Delta p = 2\rho\Lambda$. [9] Un mécanisme similaire est suggéré en $3D$ par Groisman et Steinberg. [66]. [10] Le collapse des densités de probabilités $P(Q(r)/r)$ en fonction de la séparation d'échelle r indique que les moments $\langle Q(r)^n \rangle \propto r^n$.

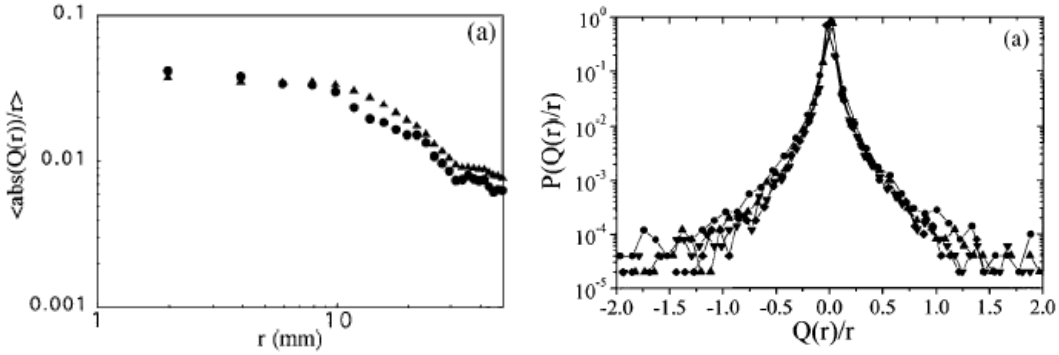

FIG. *6.12:* A droite : taux d'injection de l'enstrophie β en fonction de l'échelle et A gauche : densité de probabilité de β pour diverses séparations d'échelles estimées à partir d'une mesure directe du flux d'enstrophie $Q(r) = \langle \delta u(r) \delta \omega^2(r) \rangle$. $\delta u(r)$ et $\delta \omega(r)$ représentent respectivement l'incrément de vitesse longitudinal et l'incrément de vorticité sur une séparation d'échelle longitudinale r (extrait de [79]).

Chapitre 7

Fluctuations d'épaisseur du film.

7.1 Introduction

Une question fondamentale consiste à savoir si les fluctuations d'épaisseur $\delta h(x, y, t)$ d'un film de savon, introduites au niveau de la grille, sont ou pas advectées passivement par le champs de vitesse. Selon certains travaux, ces fluctuations se comporteraient alors comme un scalaire-passif qui ne rétroagirait pas sur la dynamique propre du film de savon. Le comportement serait analogue à la dispersion d'un colorant ou d'un champ de température. Une simple visualisation des franges d'interférence suggère que le champ d'épaisseur peut se comporter comme un traceur passif de l'écoulement dans le film de savon. L'injection d'un colorant en amont d'une allée de bénard-Von karman conforte cette analogie. Dans ce cas, la limitation que présente le champ d'épaisseur au caractère idéal $2D$ du film de savon est donc minimisée mieux, elle est pourrait permettre une visualisation directe du champ de vorticité comme le suggère d'ailleurs la figure des contours de vorticité issue d'une simulation numérique directe des équations de Navier Stokes de Bruneau et al 7.1 qui montre une flagrante ressemblance avec un interférogramme typique obtenu derrière une grille inserée derrière un film de savon en écoulement (voir la figure 7.2).

FIG. *7.1:* Isocontours de la vorticité dans un écoulement turbulent $2D$ perturbé par une série de cylindres. Le nombre de Reynolds est de 5.10^5 (extrait de Bruneau et al. [25]).

Pour nous fixer les idées sur le rôle des fluctuations, rappelons brièvement par quelles équations elles sont régies. Si le champ d'épaisseur $h(x, y, t) = h_o + \delta h(x, y, t)$ était "passif",

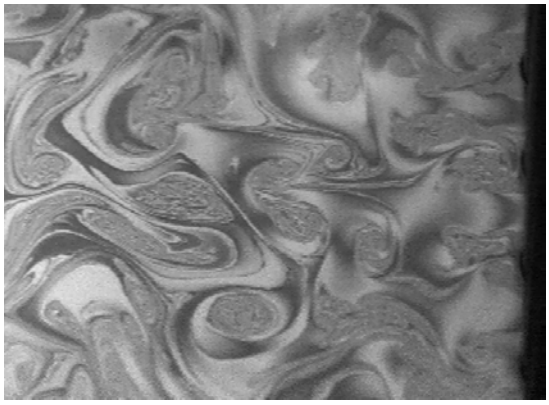

FIG. *7.2:* Interférogramme typique obtenu en reflexion derrière une grille dans un film de savon turbulent.

sa dynamique obéirait à une équation de convection diffusion :

$$\partial_t h + (\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla})h = D\Delta h \tag{7.1}$$

(D représentant la diffusivité du scalaire). Cependant, une extension des travaux de Couder et al [40] et de Bruisma [24] ont conduit Wu et al. [154] a écrire pour un film de savon les équations suivantes pour le champ de vitesse $2D$ et l'épaisseur[1] h :

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v} &= -\frac{v_{oe}^2}{h_o}\boldsymbol{\nabla} h + \boldsymbol{\nu}\boldsymbol{\nabla}^2\mathbf{v} \\ \partial_t h + (\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla})h &= -\kappa\boldsymbol{\nabla}^4 h - h_o\boldsymbol{\nabla}.\mathbf{v} \end{aligned}$$

$v_{oe} = \sqrt{\frac{E}{\rho h_0}}$représente la vitesse des ondes élastiques présentées précédemment. $\kappa \approx \frac{\sigma h^3}{12\pi\eta}$ représente une diffusivité effective qui dépend donc à la fois de l'épaisseur, de la viscosité de surface et de l'élasticité du film [24]. Cette diffusivité[2] κ est de l'ordre de $10^{-10} cm^4.s^{-1}$.

Dans la limite des forts nombre de Reynolds les contributions du terme élastique $\frac{v_{oe}^2}{h_o}\boldsymbol{\nabla} h$ et du terme de compressibilité $h_o\boldsymbol{\nabla}.\mathbf{v}$ peuvent devenir négligeables par rapport aux termes convectifs respectifs $(\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v}$ et $(\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla})h$. On peut s'attendre alors à ce que les fluctuations d'épaisseur soient "passives" comme le suggérent les travaux de Chomaz [35, 36].

Des mesures récentes de Rivera et al. suggèrent une compressibilité négligeable [120]. Les fluctuations rms d'épaisseur du film en régime turbulent sont inférieures à 5% comme le montre les mesures de transmission infrarouge de Wu et al. [155]. Un lien intime entre l'épaisseur et la vorticité qui sont bien corrélées derrière la grille a également été mis en évidence cependant, cette corrélation décroît assez rapidement pour des positions plus en aval (voir Rivera et al. [120]).

Par ailleurs, un régime de Batchelor a été mis en évidence dans une autre configuration (un couette $2D$) par Wu et al suggérant ainsi un comportement de type "passif" [154]. Ce régime correspond alors au régime visqueux-convectif présenté dans le chapitre précédent sur la figure 5.3. L'échelle de dissipation du scalaire est alors bien inférieure à l'échelle dissipative du champ de vitesse.

Nous allons présenter dans ce qui suit les résultats de nos mesures des fluctuations d'épaisseur que nous avons obtenus par une technique interférométrique développée au laboratoire

[1] après moyennage sur l'épaisseur par hypothèse de lubrification (la vitesse est proportionnelle au gradient de pression). Ceci donne l'opérateur ∇^4 pour l'épaisseur. [2] Alternativement, étant donné que la diffusivité du scalaire κ est faible, on peut parler à la fois de situation à hauts nombres de Prandtl et de Péclet.

FIG. *7.3:* Interférogramme typique d'un film de savon faiblement turbulent.

dans le régime inertiel-convectif. Rappelons comme le suggère la figure 7.3 qu'une mesure basée sur ce même phénomène d'interférence est difficile dans les films de savon même dans la limite des faibles taux de turbulence. La difficulté provient du fait que le changement d'ordre observé sur les franges ne peut être associé qu'à une variation relative d'épaisseur. Les mesures en lumière blanche quant à elles souffrent d'un manque de résolution étant donné que pour des films d'une épaisseur $h \geq 1\mu m$ les couleurs observées varient très peu entre le rose et le vert. Notre montage permettra de s'affranchir de cette difficulté.

Nos mesures des fluctuations d'épaisseur avec et sans polymères montreront une dynamique très similaire à celle attendue pour une scalaire passif. Une différence notable sera présentée entre les deux cas. Sans polymère, nous observons un spectre des fluctuations $h(f) \sim f^{\alpha} \sim k^{\alpha}$ avec un exposant α proche de $-5/3$ que l'on devrait observer dans une cascade inverse d'énergie. Avec polymères, nous observons un exposant α proche de -1 en accord avec la cascade d'enstrophie observée pour le champ de vitesse. Ces résultats seront discutés à la lumière des mesures du troisième moment des incréments de vitesses présentées dans le chapitre précédent. Les statistiques élevées de l'épaisseur seront également présentées.

7.2 Principe de la mesure : interférométrie de Mach-Zender

Nous avons utilisés un interferomètre de Mach-Zender afin de suivre les variations d'épaisseur de film de savon [3]. Comme l'interféromètre de Michelson, l'interféromètre de Mach-Zehnder est un interféromètre à deux ondes. La différence δ de chemin optique entre le bras

[3] Ce type d'interférométrie est d'utilisation courante pour la mesure des variations de pression dans l'air s'écoulant autour d'obstacles. Ces variations se traduisent par des modifications d'indice de l'air et, donc, par des déformations de franges. Il est ainsi possible de mettre en évidence et de mesurer les particularités de l'écoulement de l'air.

de référence et le bras passant par le film de savon est donné par :

$$\delta = (n-1)h$$

h étant l'épaisseur du film de savon d'indice n valant 1.333 pour la longueur d'onde $\lambda = 638nm$ du laser Helium-Néon utilisé.

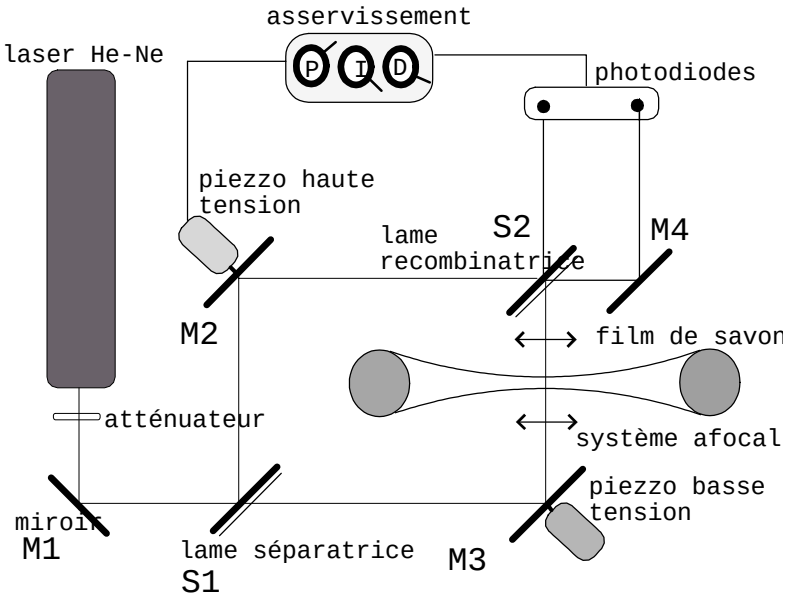

FIG. *7.4:* Montage expérimental de l'interferomètre de Mach-Zender

La lame S1 sépare le faisceau initial en deux. Après réflexion sur les miroirs M2 et M3, les faisceaux lumineux sont réunis grâce à la lame semi-réfléchissante S2 puis analysés à l'aide de photodiodes. Lorsque le chemin optique est identique pour les deux bras, nous obtenons une intensité maximale. Quand les bras S1M2 et M3S2 ne sont pas rigoureusement parallèles, les deux faisceaux forment un petit angle et il apparaît un système de franges d'interférences rectilignes. Un réglage convenable permet de localiser ces franges et de minimiser cet effet. Par ailleurs, nous avons utilisé un système afocal afin de minimiser la taille du spot laser sur lequel s'effectue la mesure. Dans notre cas, nous atteignons une dimension de l'ordre de $0.1mm$.

Le montage repose sur l'utilisation d'un transducteur piezzo-électrique fonctionnant sous haute-tension (1000 V). Son extension maximale d'une valeur de $4.27\mu m$, a été vérifiée expérimentalement en comptant les franges défilant sur les photodiodes. Le piezzo par l'intermédiaire d'un système d'asservissement permet de compenser les variations de chemin optique induite par la présence du film de savon d'épaisseur h intercalé sur le bras sonde de l'interferomètre. L'asservissement est basé sur un système PID (Proportionnel, Intégrateur Dérivateur) d'utilisation classique en automatique. l'ajustement des paramètres de réglages ont été choisis en accord avec les paramètres empiriques de Ziegler-Nichols qui assurent une réponse optimale. Les figures 7.5 montrent à ce titre, respectivement la fonction de transfert traduisant la réponse du système (en a))ainsi que le signal de réponse de notre système suite à une sollicitation induite par un piezzo "test" alimenté en basse tension et fournissant un signal carré (en b)). On peut noter qu'aux alentours de $4kHz$ la résonance du système est excitée (voir figure 7.5a). Dans notre cas, l'ensemble piezzo-asservissement permet de suivre des variations d'épaisseur avec des temps de réponse aussi rapides que $250\mu s$.

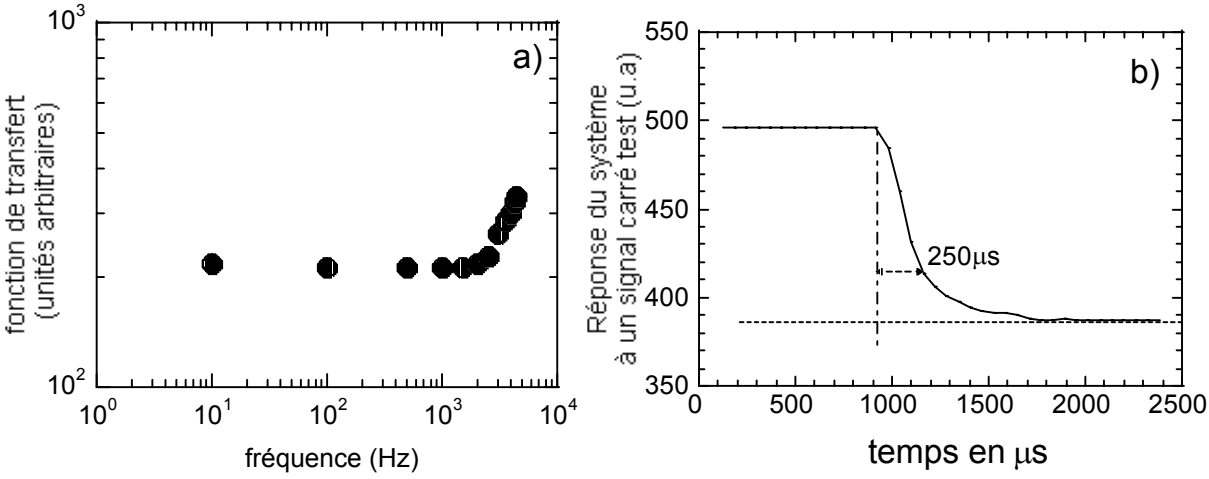

FIG. *7.5:* Réponse du système d'asservissement : en a) fonction de transfert et en b) réponse à un signal carré test imposé par un second transducteur piezzoélectrique.

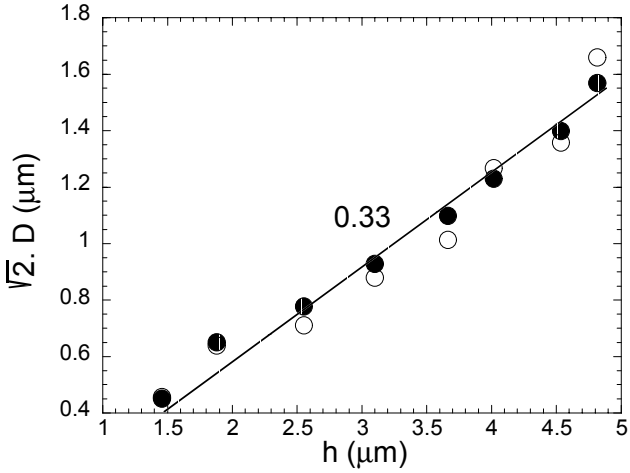

FIG. *7.6:* déplacement du transducteur piezzo-électrique en fonction de l'épaisseur du film.

La figure 7.6 présente la variation du déplacement du transducteur piezzo-électrique en fonction de l'épaisseur du film pour un film en écoulement laminaire. Nous obtenons des épaisseur différentes en faisant varier le débit Q. Etant donné que le profil de vitesse est plat le long du canal [126], nous obtenons une mesure de l'épaisseur moyenne du film par la relation $h = Q/UL$, où L, et U représentent respectivement la largeur du canal et la vitesse moyenne mesurés par anémométrie Doppler laser. Le déplacement D du transducteur piezzo-électrique est linéaire en fonction de l'épaisseur du film même si celle ci est significativement supérieure à la longueur d'onde de la lumière. Par ailleurs, la pente $(n-1)$ nous permet de retrouver l'indice de l'eau étant donné que le chemin optique $\sqrt{2}\,D$ est donné par $\sqrt{2}\,D = (n-1)h$.

7.3 densité de probabilités : injection des fluctuations.

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un écoulement turbulent pouvait être crée dans un film de savon en insérant une grille. Pour des distances à la grille suffisantes (typiquement supérieures à $3-4cm$), à mesure que le débit augmente, l'épaisseur moyenne, la vitesse moyenne ainsi que les intensités turbulentes augmentent. A titre d'exemple, les vitesses moyennes augmentent (de $1m/s$ à $2m/s$) alors que les intensités turbulentes correspondantes augmentent de 3% à 9% (voir figure 6.4). Les fluctuations d'épaisseur suivent la même tendance comme nous allons le montrer (voir figure 7.7).

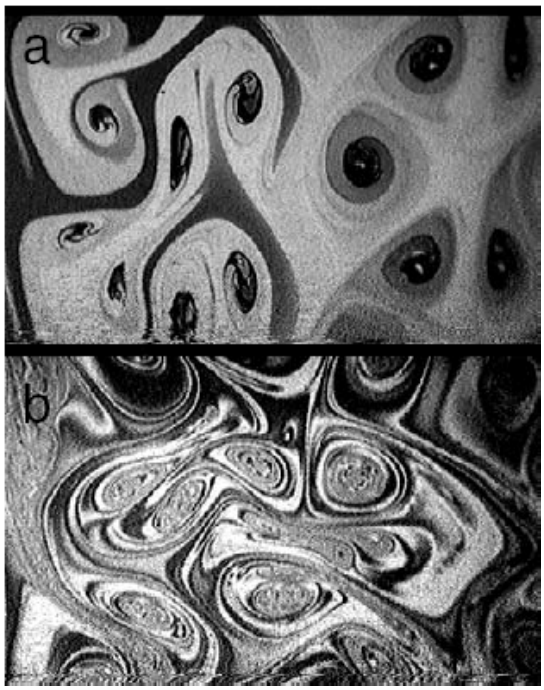

FIG. *7.7:* Interferogrammes typiques pour un film de savon perturbé par une grille à bas débit a) et à haut débit b)

Ceci est illustré sur la figure 7.8 montrant les densités de probabilités des fluctuations d'épaisseur $P(h-\langle h\rangle)$. La figure 7.9 quant à elle présente les variations typique de l'épaisseur moyenne du film $\langle h\rangle$ qui augmente donc linéairement à mesure que le débit augmente aussi bien en régime laminaire qu'en régime turbulent.

Sans polymères (sur la figure 7.8a), Les courbes $P(h-\langle h\rangle)$ présentent des pics centraux gaussiens. Les valeurs rms des fluctuations d'épaisseur (largeur à mi-hauteur des distributions) mesurées pour un écoulement turbulent sont de l'ordre de 5%. Ceci est en accord avec les expériences de Wu et ses collaborateurs [155] utilisant une technique différente basée sur une mesure de transmission infrarouge du film de savon. Rappelons d'ailleurs que les épaisseur moyennes varient de $1\mu m$ à $10\mu m$ pour des débits variant de $0.1ml/s$ à $1ml/s$ (voir figure 7.9). Les valeurs rms correspondantes sont alors de l'ordre de $0.05\mu m$ à $0.5\mu m$.

Signalons, toutefois que malgré des taux de fluctuations faibles, la possibilité d'avoir des événements rares s'écartant fortement de la moyenne rend impossible une interprétation directe des interférogrammes. En effets les pdfs $P(h-\langle h\rangle)$ sont fortement asymétriques présentent des épaulements ainsi que des queues étendues quasi-exponentielles pour de large écarts par rapport à la valeur moyenne. Pour la partie correspondant aux plus petites épaisseurs, une

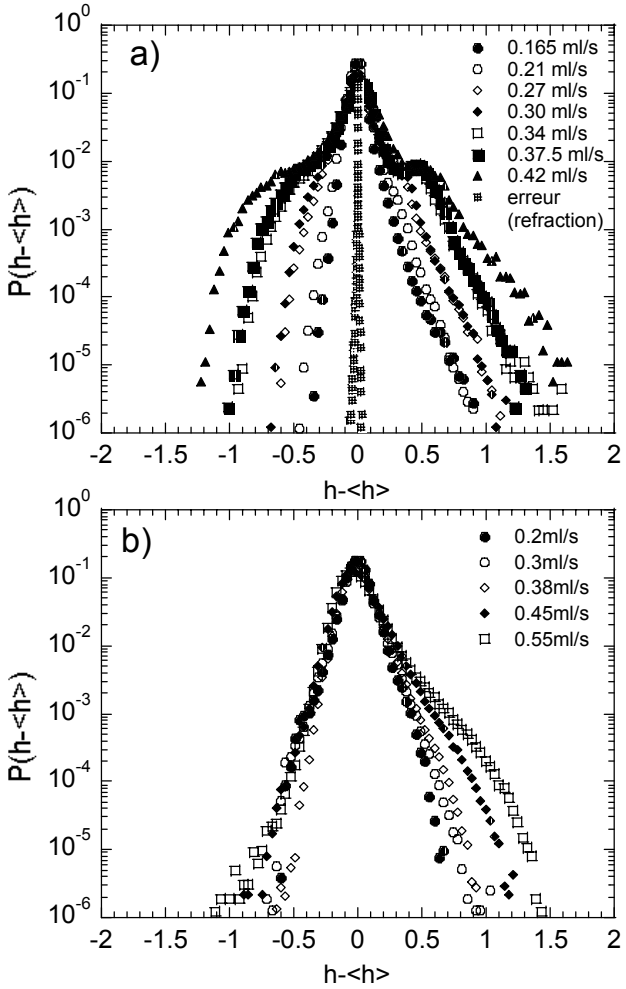

FIG. *7.8:* Densités de probabilités des fluctuations d'épaisseur (exprimées en microns). a) sans polymères. b) $25ppm$ de POE ($Mw = 4.10^6 g.mol^{-1}$). Nous montrons également en a) le signal d'erreur du à des effets de réfraction (voir note).

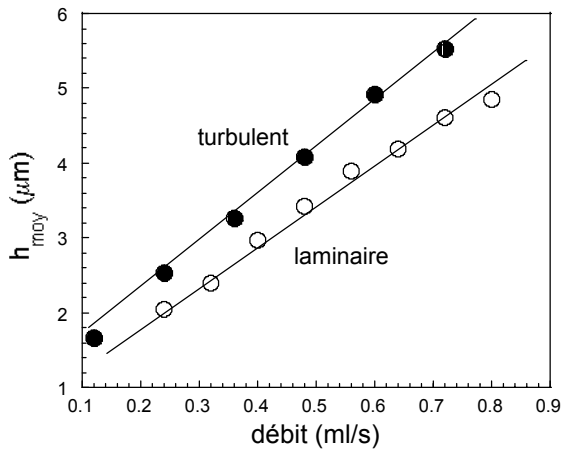

FIG. *7.9:* Variation de l'épaisseur moyenne en fonction du débit (sans polymères).

décroissance plus raide est observée. Cette asymétrie traduit la façon selon laquelle nous introduisons les inhomogénéités au niveau de la grille [4] : proche de la grille les effets de compressibilité sont importants comme l'ont déjà remarqué Rivera et al. [120]. En passant par l'obstacle le champ d'épaisseur est fortement étiré et comprimé conduisant ainsi aux modulations que l'on peut observer sur les interférogrammes. Nous pouvons souligner d'ailleurs qu'un comportement similaire est d'ailleurs observé pour les fluctuations d'épaisseur générées par un sillage de Bénard-Von Karman unique comme le montre la figure 7.10. Les expériences d'injection de colorant en écoulement stratifié du groupe de Gollub montrent un comportement analogue [153].

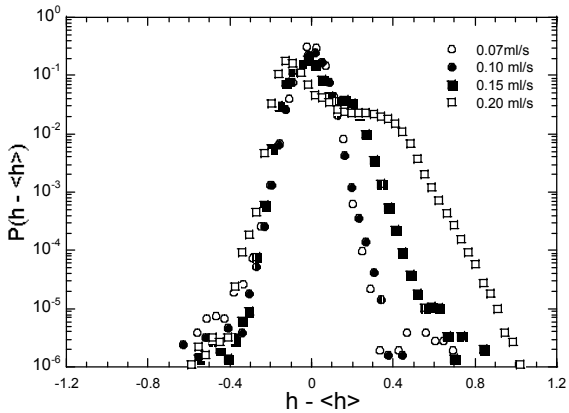

FIG. *7.10:* Densités de probabilités des fluctuations d'épaisseur (en microns) géneréés à une distance de $5cm$ d'un cylindre de $1.5mm$ de diamètre et pour différents débits.

Les effets induits par la présence de polymères ($25ppm$ de POE d'un poids moléculaire de $4.10^6 g.mol^{-1}$) sont illustrés sur la figure 7.8b. Bien que légèrement réduites, les valeurs rms des fluctuations restent comparables aux valeurs reportées sans polymères (les pics centraux sont également gaussiens). En ce qui concerne les queues de la distribution on peut noter une réduction significative des épaulements observés sans présence de polymères. Ceci est particulièrement plus prononcé pour les fluctuations de la partie négative qui montre alors une belle décroissance exponentielle. La partie haute épaisseur quant à elle montre toujours des épaulements qui sont néanmoins significativement réduits tout en continuant de montrer une dépendance exponentielle pour les forts écarts positifs par rapport à la valeurs moyenne. Il est intéressant de noter que les formes de ces pdfs présentent des similarités avec celles observées pour un sillage unique (voir 7.10). En particulier, sur cette figure nous pouvons observé également le début d'un épaulement pour les débits les plus importants et une partie exponentielle pour la partie négative.

A ce stade, il peut paraître également utile de noter que les densités de probabilités du champ de concentration des expériences de Jullien et al. [73] dans une cascade d'enstrophie en régime *forcé*, montrent une dépendance gaussiennes pour la partie négative et exponentielle pour la partie positive.

[4] D'une manière similaire à l'injection de variations de température dans les expériences de turbulence $3D$ dans lesquelles la grille est légèrement chauffée.

Note sur les effets de réfraction

Notons que sur la figure 7.8 est présentée l'erreur sur la mesure de l'épaisseur qui pourrait provenir d'éventuels effets de réfraction à l'interface courbe film-air. En effet, ceci pourrait alors contribuer à un chemin optique supplémentaire et à une mesure d'épaisseur erronée. Les déflections du faisceau sonde ont été mesurées à l'aide d'un détecteur de position. Les plus larges variations sont alors de plus de 2 ordres de grandeur inférieures aux variations d'épaisseur mesurées pour des conditions expérimentales identiques (débit et position par rapport à la grille). Ces effets seront négligés par la suite.

7.4 Analyse spectrale des fluctuations d'épaisseur.

Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus par une analyse spectrale des mesures de fluctuations d'épaisseur $h(x, y, t)$ faites en un point de l'écoulement en aval de la grille. De manière analogue aux cas présenté précédemment pour les signaux de vitesse, les séries temporelles $h(x, y, t)$ permettent alors de calculer des spectres de puissance des fluctuations d'épaisseurs $\langle h^2(f)\rangle$, les crochets représentant des moyennes temporelles.

Nous pouvons également convertir les échelles de temps ou de fréquences f en échelles de longueur l en faisant appel à l'hypothèse de Taylor. Sur des temps courts, une épaisseur donnée est advectée beaucoup plus rapidement qu'elle n'évolue. Les fluctuations temporelles en un point peuvent être interprétées comme des fluctuations spatiales. Nous obtenons ainsi le nombre d'onde longitudinal k_y dans la direction de l'écoulement moyen de vitesse U par la relation

$$k_y = \frac{2\pi}{l} = \frac{2\pi}{fU}$$

A titre d'exemple, cette hypothèse de Taylor semble d'ailleurs directement vérifiée pour l'épaisseur comme l'illustrent les images prises en caméra rapide présentées sur la figure 7.11. Celles ci montrent une advection moyenne des franges d'égales épaisseurs sans grandes déformations des structures sur des temps courts (la résolution temporelle est de la milliseconde). On peut dès lors légitimement parler d'hypothèse de turbulence gelée. On peut d'ailleurs s'en rendre compte en suivant une structure caractéristique que l'on laisse à chacun l'opportunité de choisir.

Revenons à nos mesures de spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur $\langle h^2(f)\rangle$. La première chose intéressante à noter est que nous observons à faibles débits une signature directe des sillages issus de chaque dent du peigne. Les pics correspondant sont d'ailleurs d'autant mieux définis que les débits sont faibles ou que l'on est proche de la grille. Un comportement identique est d'ailleurs observé par Martin et al. à partir des mesures de vitesses [95].

Nous pouvons souligner également, que pour les solutions de polymères, une meilleure définition des pics de sillage issus d'un obstacle cylindrique est observée pour des distances supérieures à une distance de détachement des tourbillons comme le montre la figure 7.13. Ceci est également illustré sur l'interférogramme de la figure 7.12. L'étude récente par des mesures de vitesse de Cressman et al. pour un sillage unique a d'ailleurs mis en évidence un effet similaire dans des films de savons en présence de polymère [41]. Nous joignons à ce titre, une comparaison des mesures de fluctuations d'épaisseur pour un sillage unique à une distance de $4.5cm$ d'un obstacle de $3mm$ de diamètre avec et sans polymères (voir figure 7.14). Les fréquences de sillage sont similaires à celles observées par les mesures de vitesse reportés au

FIG. *7.11:* Illustration de l'hypothèse de Taylor. Le champ d'épaisseur est advecté par l'écoulement sans déformation significative ($\Delta t = 1ms$ de la droite vers la gauche et de haut en bas).

chapitre précédent sur la figure 6.8 et aux mesures de Cressman et al [41] confortant ainsi la validité de nos mesures.

A mesure que l'on s'éloigne de la grille ou que le débit augmente, de nombreux modes associés aux fluctuations d'épaisseur sont excités dans le films de savon et ce sur une large gamme d'échelles comme le suggère la figure 7.15 pour des solutions sans polymères. Le spectre inférieur de la figure 7.15a mesuré à une distance proche de la grille ($2.5cm$) et pour un débit de $0.3ml/s$ montre clairement la présence de pics du sillage à une fréquence $f_0 \sim 170Hz$. Il est alors utile de noter que ceci peut être associé une échelle caractéristique d'injection des fluctuations d'épaisseur qui est donc comparable à l'échelle d'injection intégrale que l'on peut déduire des mesures de vitesses. Pour des positions plus en aval, on peut voir apparaître un second pic que l'on peut associer au développement d'une instabilité sous-harmonique probablement du à un processus de fusion de tourbillons de même signe (ou une croissance de l'échelle intégrale).

Pour des débits suffisants, les spectres de puissance $\langle h^2(f)\rangle$ montrent des lois de puissance $\langle h^2(f)\rangle \sim f^\alpha$ pour diverses configurations comme celles présentées sur la figure 7.15à des distances de 7 et $15cm$ de la grille. Au delà de $4kHz$, la réponse du système n'est plus optimale et les spectres chutent pour atteindre le niveau de bruit qui est inférieur ou proche des plus basses amplitudes observées à haute fréquence. A basse fréquence, on peut noter que les spectres s'aplatissent et montrent certains pics ($\sim 20Hz$) qu'il est aisé d'associer aux vibrations mécaniques de la table.

Sans polymères l'exposant α est proche de $-5/3$ pour une large gamme d'échelles entre $0.05cm$ et $2cm$. Comme cela était présenté au chapitre précédent, un tel comportement n'est observable que dans une cascade inverse d'énergie. Rappelons à ce titre que les spectres de vitesse mesurés dans des conditions similaires ne montrent toutefois que des lois de puissance

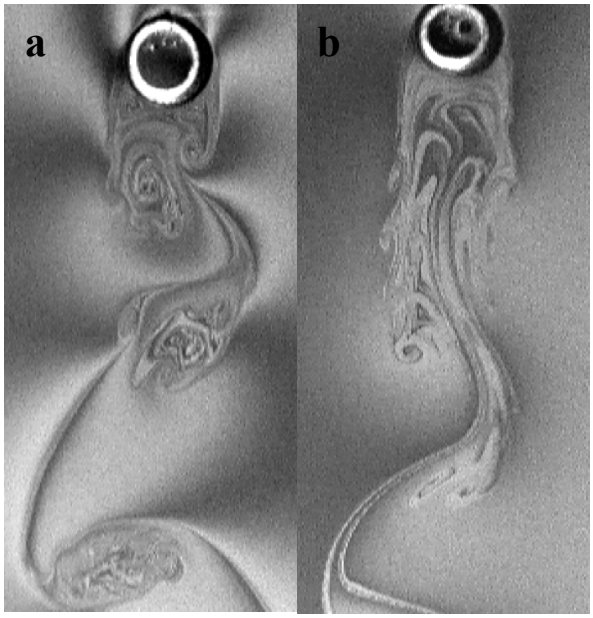

FIG. *7.12:* Interférogrammes du sillage derrière un obstacle d'un diamètre de $3mm$ pour une solution sans polymères a) et avec $25ppm$ de POE d'un poids moléculaire de $4.10^6 g/mol$. Plus en aval, de faibles modifications sont observées.

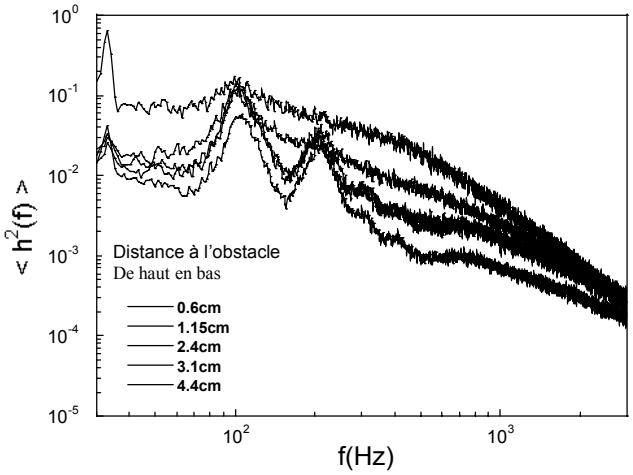

FIG. *7.13:* Spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur pour une solution PEO à $25ppm$ en fonction de la distance à un obstacle cylindrique d'un diamètre de $3mm$ et pour un débit de $0.25ml/s$.

en k^{-3}. Le scalaire devrait donc montrer par des arguments dimensionnels un exposant α de -1 (un régime de Batchelor) si le champ de vitesse présente une cascade d'enstrophie $E(k) \sim k^{-3}$. La présence de flux inverses d'énergie, mis en évidence lors du chapitre précédent par la mesure du troisième moment des incréments de vitesse semble donc essentielle. Le champ scalaire "épaisseur" serait d'une certaine façon plus sensible à la présence d'un flux d'énergie qu'à la présence d'un flux d'enstrophie.

La présence de polymère change de manière significative les spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur. Nous pouvons observer sur la figure 7.16, dans des conditions similaires (pour un débit de $0.43ml/s$ et des distances à la grille de 7 et $15cm$), un changement majeur

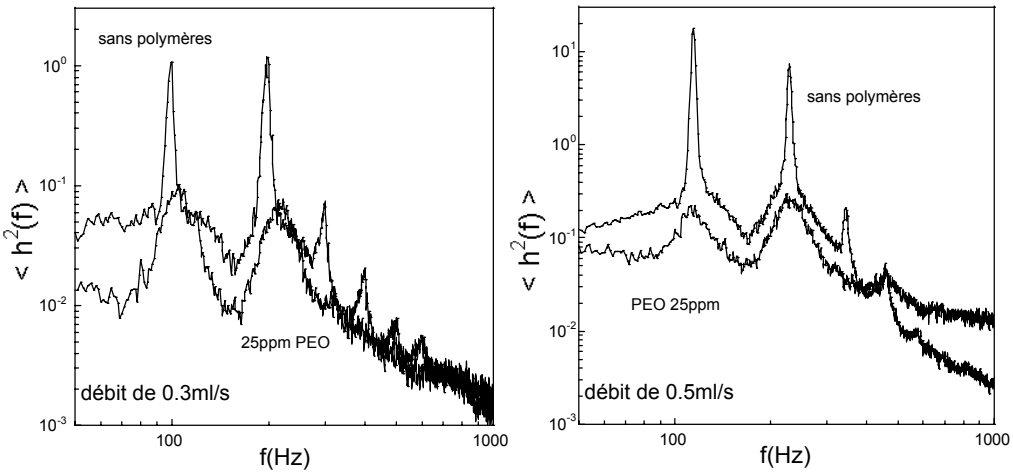

FIG. *7.14:* Spectres des fluctuations d'épaisseurs générées à $4.5cm$ d'un obstacle cylindrique de $3mm$ de diamètre avec et sans Polymères

des lois de puissances des spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur en comparaison au cas sans polymères. Les spectres présentés sur cette figure sont pour une solution $25ppm$ d'un poids moléculaire de $4.10^6 g/mol$. Une loi de puissance $\langle h^2(f)\rangle \sim f^\alpha \sim k^\alpha$ avec $\alpha \sim -1.13$ est alors observé en accord avec les prévisions associées à un régime de Batchelor qui prédit $\alpha = -1$.

Un comportement identique est observé pour diverses configurations et pour diverses concentrations comme le suggère les figures 7.17 et 7.18. On peut noter sur la figure 7.17 pour une concentration en POE de $12.5ppm$ à une distance fixe de $7cm$ que l'étendue de la gamme montrant des lois de puissance augmente avec le débit (le pic à basse fréquence correspond est toujours associé aux vibrations mécaniques de la table). Un aplatissement des spectres à grandes échelles est également observé. La figure 7.18 pour un débit fixé de $0.35ml/s$ quant à elle, montre l'effet de la concentration en polymère. Une concentration en polymère aussi basse que $12.5ppm$ suffit pour changer significativement les lois de puissance observées.

Il est utile de noter qu'un tel comportement pour lequel les spectres de fluctuations d'un scalaire sont en accord avec les prédictions théoriques de Chertkov et al. [32] (voir également [52]) dans le régime de Batchelor. Des résultats similaires ont également été obtenus par Jullien et al. [73] dans une cascade d'enstrophie en régime forcé à la différence majeure près que la présence des polymères est essentielle dans notre cas. Les polymères en réduisant l'amplitude des transferts énergie, comme nous avions pu le voir par les mesures de $S_3(r)$ et des fluctuations de $\epsilon(r)$, font de l'épaisseur une quantité scalaire régie uniquement par le flux d'enstrophie.

7.5 Statistiques d'ordre élevé des fluctuations d'épaisseur.

Nous allons maintenant revenir dans l'espace physique et nous intéresser aux statistiques des fluctuations en fonction de l'échelle. Plus précisément, nous allons étudier les densité de probabilité des incréments d'épaisseur sur une séparation r que l'on peut calculer en invoquant

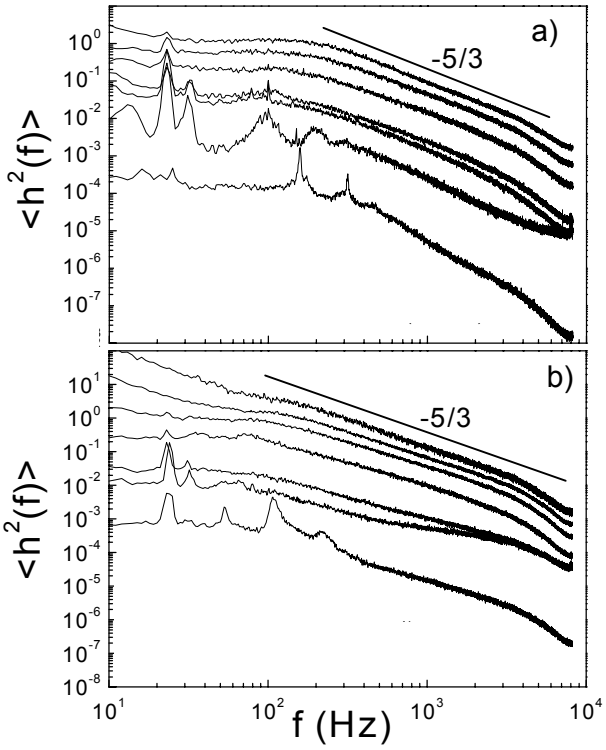

FIG. *7.15:* Spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur. a)A 15cm de la grille (dents de 2mm espacées de 6mm) pour différents flux : 0.1 ;0.15 ;0.3 ;0.45 ;0.6 et 0.75 ml/s. Le spectre inférieur est mesuré proche de la grille 2.5cm pour un débit de 0.3ml/s. b)A 8cm de la grille (dents de 3.5mm espacées de 6mm) pour différents flux : 0.06 ;0.07 ;0.14 ;0.22 ;0.30 et 0.375 ml/s. Le spectre inférieur correspond au sillage d'un obstacle de 3mm à 0.3ml/s.

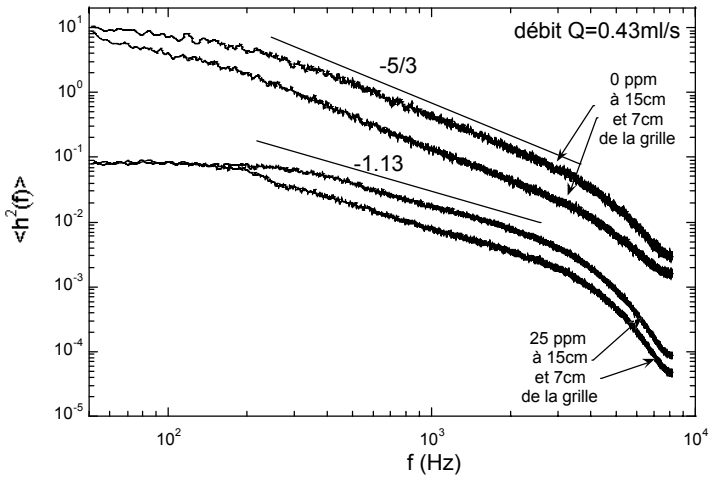

FIG. *7.16:* Spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur avec et sans polymères dans des conditions expérimentales équivalentes. La concentration en polymère est de 25ppm (le poids moléculaire est de $4.10^6 g/mol$).

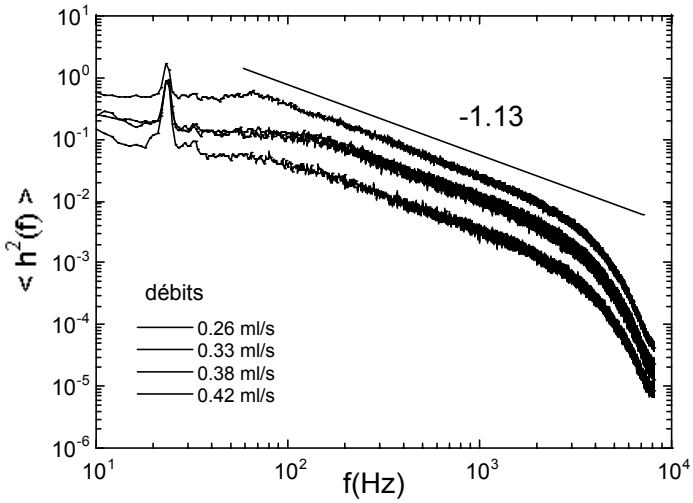

FIG. *7.17:* Spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur pour une solution à $12.5ppm$ et pour divers débits.

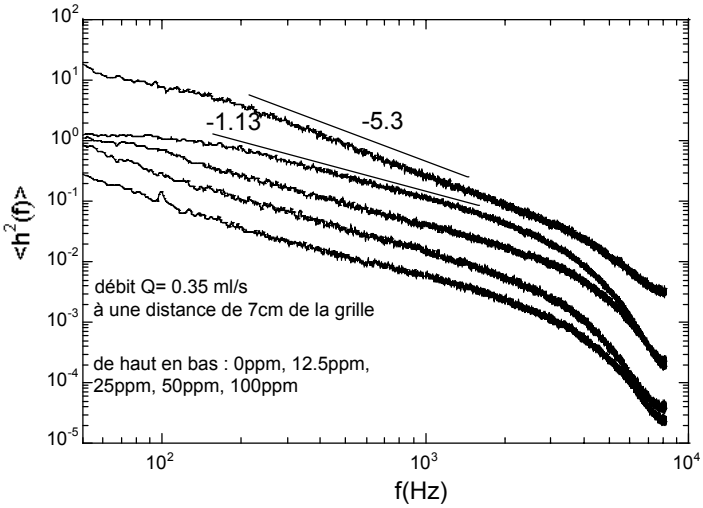

FIG. *7.18:* Spectres de puissance des fluctuations d'épaisseur en fonction de la concentration en POE pour un débit fixé de $0.34ml/s$ à une distance de $7cm$ de la grille.

l'hypothèse de Taylor. Ces incréments sont alors définis par :

$$\delta h(r) = h(r) - h(0)$$

Nous présenterons également les fonctions de structure $S_n^h(r)$ caractérisant les moments d'ordre élevés de densité de probabilité des incréments de vitesse $P(\delta h(r))$:

$$S_n^h(r) = \langle \delta h(r)^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta h^n P(\delta h(r)) d\delta h.$$

7.5.1 Densités de probabilités des incréments d'épaisseur et fonctions de structure.

Sans polymères

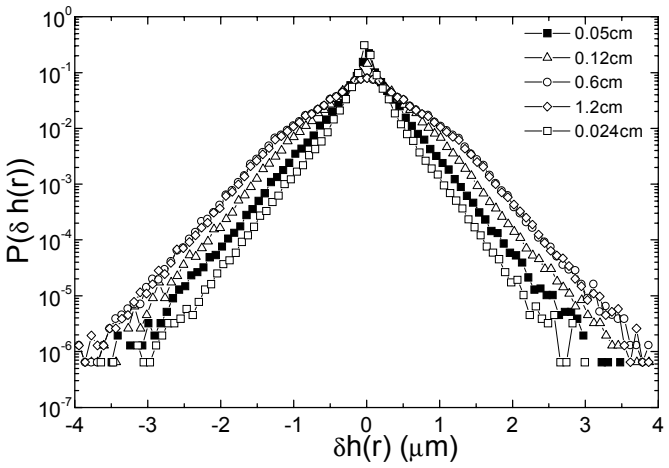

FIG. *7.19:* Densités de probabilité des incréments d'épaisseur pour diverses séparations d'échelles. Le flux est de 0.6 ml/s. la grille est située à une distance de $15cm$.

La figure 7.19 présente $P(\delta h(r))$ pour différentes séparation d'échelle r dans le région où la loi en $-5/3$ est observée pour les spectres. La principale caractéristique observée est la présence de queues exponentielles aussi bien à petites échelles qu'à grandes échelles. Ces queues exponentielles indiquent de fort écarts par rapport à la valeur moyenne. La largeur de la distribution augmente $P(\delta h(r))$ avec l'échelle r mais sature pour de plus grandes valeurs.

Les fonctions de structures pour les valeurs absolues $S_n^{|h|}(r) = \langle |\delta h(r)|^n \rangle$ sont présentées sur la figure 7.20 pour des échantillons contenant 1.5 millions de points. Cela était suffisant pour assurer une bonne convergence dans le calculs des différents moments jusqu'à l'ordre 14. Nous observons un comportement en loi de puissance $S_n^{|h|}(r) \sim r^{\varsigma_n}$ avec des exposants ς_n augmentant avec l'ordre n et saturant pour de plus grandes valeurs. Les exposants ς_n diffèrent significativement de la valeur $n/3$ prévue par des arguments dimensionnels : le champ d'épaisseur montre de l'intermittence.

Ce résultat est similaire aux résultats obtenus dans des expériences $3D$ pour un champ de température et dans les simulations $2D$ récentes de Celani et al. [27] dans une cascade inverse d'énergie. L'accord avec les simulations est d'ailleurs remarquable comme le montre la figure [27]. Ce comportement est également en accord avec les mesures de second moment $S_2^{|h|}(r)$ faites dans ces mêmes films de savon par Vorobieff et al. [148] en utilisant une autre technique de mesure (transmission de la lumière). Leurs spectres soient toutefois plus pentus que les nôtres probablement pour des raisons de fenêtrage. Notons également, que nos résultats sont également en accord avec les observations de Jullien et al. pour un champ de concentration dans un régime de cascade inverse forcé [74] .

Nous joignons également sur la figure 7.20 les prédictions du modèle de Kraïchnan. Un tel modèle a pu montrer d'une manière claire que la dynamique d'un scalaire pouvait être fortement intermittente même si le champ de vitesse ne présente aucune anomalie [84, 134].

Ce modèle prédit en $2D$: $\varsigma_n = \frac{1}{2}\sqrt{4n\varsigma_2 + (2-\varsigma_2)^2} - \frac{1}{2}(2-\varsigma_2)$. Nos résultats indiquent une déviation à ce modèle d'autant plus importante que l'ordre n des moments augmente tout comme l'ont noter également Celani et al. [27].

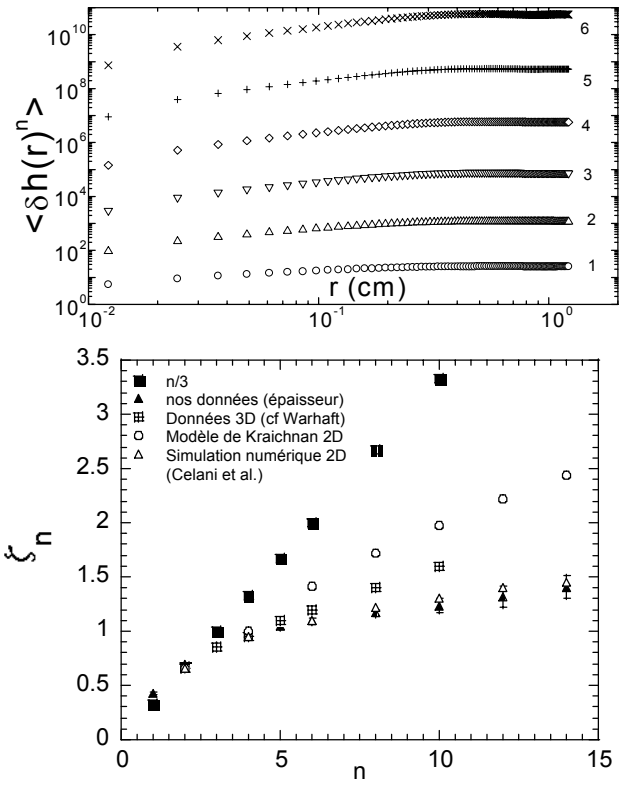

FIG. *7.20:* fonctions de structure $S_n^{|h|}(r)$ (a) et exposants ς_n des fonctions de structure (b) pour un flux de $0.4ml/s$ à $7cm$ de la grille. Notez les comparaison avec des résultats de mesures $3D$ [150] , de la simulation $2D$ (Celani et al. [27]) et de la prédiction du modèle de Kraïchnan [134].

Nous pouvons finalement mentionner, que le troisième moment $S_3^h(r) = \langle \delta h(r)^n \rangle$ est non nul et négatif contrairement (voir figure 7.21) aux observations faites par Jullien et al. [74] qui ont observé un $S3$ quasiment nul. Nos résultats indiquent donc une asymétrie de $P(\delta h(r))$ et une anisotropie à petite échelle. Un telle anisotropie dont l'origine est associée à l'existence de fronts est également observée dans les expériences $3D$.

Avec polymères

La figure 7.22 présente les densités de probabilités des incréments d'épaisseur $P(\delta h(r))$ pour une solution de POE à $25ppm$ et un poids moléculaire de $4.10^6 g.mol^{-1}$. De manière analogue au cas sans polymère, nous pouvons noter la présence de queues exponentielles pour l'ensemble des séparations d'échelles choisies dans les régimes les spectres de puissance de l'épaisseur et de la vitesse montre des lois de puissance. La largeur de la distribution augmente très légèrement avec la distance contrairement à ce que nous avions pu mettre en évidence dans le cas sans polymères.

Les fonctions de structure présentées sur les figures 7.23 et 7.24 montrent à ce titre une dépendance logarithmique pour une gamme d'échelle $0.2mm < r < 0.2cm$ dans le domaine

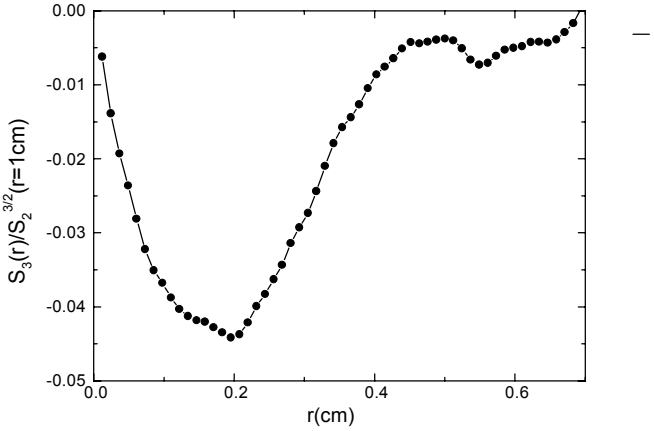

FIG. *7.21:* Troisième moment $S_3(r) =< \delta h(r)^3 >$ normalisé par la valeur $S_2^{3/2}(r = 1cm)$. Les conditions sont similaires à celles reportées sur la figure 7.20.

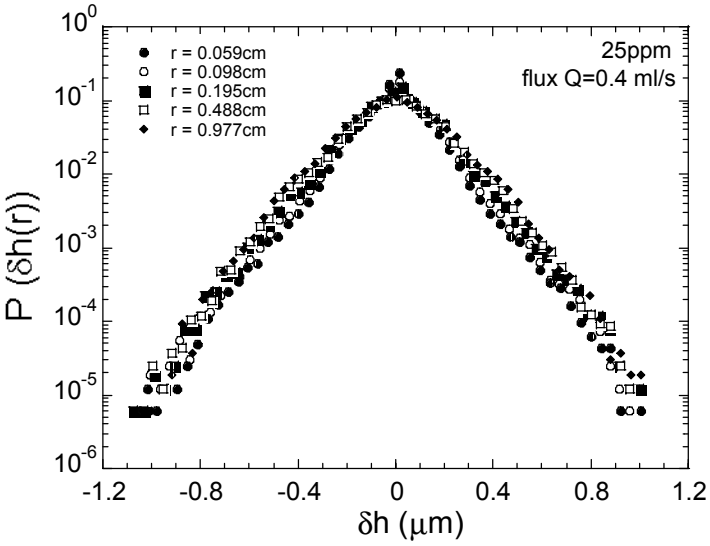

FIG. *7.22:* Densités de probabilité des incréments d'épaisseur pour diverses séparations d'échelles et pour une solution à $25ppm$ (POE $Mw = 4.10^6 g/mol$). Le flux est de $0.4\ ml/s$. la grille est située à une distance de $7cm$.

inertiel-convectif corroborant ainsi la faible dépendance de la largeurs des densités de probabilités présentées sur la figure 7.22 en fonction de l'incrément d'échelle r.

L'ensemble de nos résultats sont en accord avec les prédictions théoriques du comportement d'un scalaire passif dans un régime de Batchelor pour lequel le champ de vitesse est homogène, isotrope et présent des spectres de vitesse en k^{-3} (ou éventuellement plus raides) [52]. Un tel comportement comme nous l'avions souligné auparavant, est également observé dans les expériences de turbulence $2D$ générée dans des écoulements de couches minces de solutions d'électrolytes de Jullien et al. [73]. Dans leur situation, qui est forcée, les corrections d'intermittence sont négligeables. Aucun flux d'énergie vers les grandes échelles n'est alors à priori mesurable dans leur régime de cascade d'enstrophie [109] contrairement à notre situation en déclin. Nous pensons donc que s'est en supprimant les flux d'énergie vers les grandes échelles

que les polymères induisent une dynamique des fluctuations d'épaisseur régie uniquement par le flux d'enstrophie β.

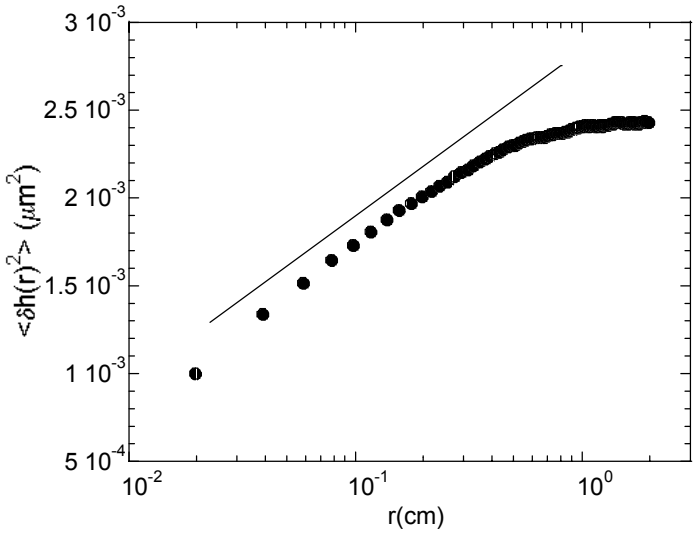

FIG. *7.23:* Fonction de structure $S_2^h(r)$ pour des conditions expérimentales similaires à celles de la figure 7.22. Noter la dépendance logarithmique.

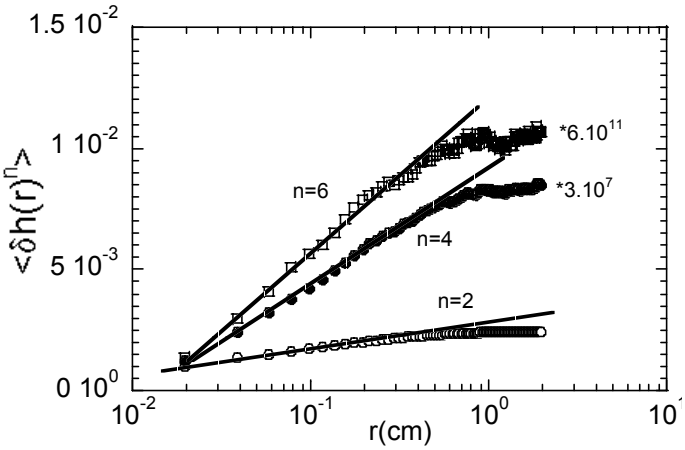

FIG. *7.24:* Fonction de structure $S_n^h(r)$ pour des conditions expérimentales similaires à celles de la figure ****. (pour $n = 2, 4, 6$)

7.6 Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence dans ce chapitre le lien intime qu'entretenait la dynamique des fluctuations d'épaisseur avec la présence de flux inverse d'énergie. Ces derniers peuvent en effet se manifester sur une gamme d'échelles pour laquelle la signature d'une cascade d'enstrophie est observée.

La présence de ces flux inverses d'énergie vers les grandes échelles est alors responsable de la dynamique observé pour les fluctuations d'épaisseur en accord avec les prédictions faites pour un scalaire passif dans une cascade inverse d'énergie : les spectres de puissance de ces fluctuations sont alors en $k^{-5/3}$. L'analyse des statistiques d'ordre élevé confirme ce résultat en montrant toutefois des déviations marquées aux lois d'échelles que donnent l'analyse dimensionnelle. De manière étonnante, des résultats similaires sont observés pour la dynamique d'un scalaire passif dans une simulation directe $2D$ récente de Celani et al. [27] mais dans une cascade inverse d'énergie et dans des écoulements $3D$ [150], suggérant ainsi un caractère universel et fortement intermittent [5] de la dynamique d'un champ scalaire passif.

La situation change radicalement par simple ajout de polymères. Nous avions pu montrer dans le chapitre précédent que leur présence entraînait une réduction significative des transferts d'énergie vers les grandes échelles en inhibant les forts taux d'élongation présents dans l'écoulement. Un effet de suppression des fluctuations à grandes échelles avait alors était mis en évidence. Dans ce cas, la réduction des transferts inverses d'énergie permet de rétablir un régime de Batchelor pour les fluctuations d'un scalaire passif attendu dans un régime d'enstrophie : les spectres de puissance des fluctuations observées sont alors en k^{-1} et la situation devient en quelque sorte plus idéale. L'analyse des moments d'ordre élevés confirme ce scénario en montrant une dépendance logarithmique en accord avec les prédictions théoriques [52].

Il est utile de noter que les fluctuations d'épaisseur pouvaient être liées aux fluctuations de vorticité ou de pression comme cela est suggéré par Chomaz et Cathalau [35] et plus récemment par Chomaz [36]. Les mesures de pression sont cependant difficiles dans ces films de savon. En effet, elles nécessitent de connaître à la fois le champ d'épaisseur en plusieurs points ainsi que ces dérivées. On peut éventuellement alors reconstruire le champ de pression en appliquant la loi de Laplace en ayant toutefois à l'esprit, que les effets d'élasticité de surface peuvent être assez difficiles à prendre en compte [36].

Les mesures de vorticité sont par contre possibles. Les spectres d'enstrophie de Kellay et al. [78] et de Vorobieff et al. [148] montrent des exposants plus pentus que prévus (entre 1.4 et 1.8) tout comme nos spectres de fluctuations d'épaisseur sans polymères. Il peut paraître alors intéressant d'établir si ce sont les flux inverses qui sont responsables de cette anomalie en utilisant cette fois ci les polymères comme des agents pouvant modifier de subtiles propriétés de la turbulence.

[5] encore plus prononcé que pour la vitesse.

Conclusion

Nous avons pu montrer au cours de cette thèse comment de faibles quantités de polymères flexibles de haut poids moléculaires pouvaient affecter des situations d'écoulements modèles pour lesquels des effets d'étirements des chaînes peuvent être significatifs. Ceci nous a conduit à étudier l'influence des polymères sur les propriétés singulières de rupture d'écoulements à surface libre et sur une turbulence bidimensionnelle. Le premier système présente l'avantage de développer essentiellement des écoulements d'élongation pure auxquels l'on peut associer des taux d'élongation relativement importants (infinis au point de rupture). Le second système quant à lui permet d'étudier la réponse d'une chaîne de polymère à un écoulement générique complexe pouvant présenter également de forts taux d'élongation distribués de manière aléatoire dans le temps et dans l'espace.

L'étude de la dynamique d'amincissement lors du détachement de gouttes d'un capillaire en présence de polymère a pu montrer l'inhibition d'une manière critique du comportement singulier auto-similaire newtonien en mettant en évidence un second régime exponentiel à dynamique lente. L'interaction polymère-écoulement est donc négligeable aux temps courts mais montre, dès que les taux d'élongation deviennent comparables aux temps de relaxation du polymère, des viscosités élongationnelles de plus de 3 ordres de grandeur supérieures et augmentant exponentiellement au cours du temps. Des polymères peuvent donc montrer des effets extrêmes sur des temps de sollicitations relativement courts pour peu que les taux d'élongation soient suffisamment importants.

La flexibilité des chaînes est essentielle pour observer de tels effets. Nous avons pu le montrer en utilisant à la fois un polymère rigide qui n'a montré qu'une modification mineure des propriétés d'écoulement singulières et un polyélectrolyte semi-flexible dont on a pu montrer que l'ajout de sel modifiait la flexibilité des chaînes ainsi que la dynamique de rupture associée.

En écoulement aléatoire, les propriétés d'une turbulence bidimensionnelle en déclin, créée dans des films de savon et montrant la signature d'une cascade directe d'enstrophie, ont pu être significativement modifiées. Par des mécanismes similaires à ceux décrits pour les rupture de nos gouttes, en inhibant la formation des forts taux d'élongation, ils suppriment le flux d'énergie vers les grandes échelles. Les polymères induisent donc une étonnante suppression des fluctuations à grandes échelles où à priori aucune modification majeure ne devrait être observée. Les polymères ne modifient que très peu la cascade d'enstrophie à petites échelles. En réduisant significativement les transferts inverse d'énergie vers les grandes échelles les polymère ont d'ailleurs rendu la turbulence bidimensionnelle derrière une grille exempte d'un des effets traduisant toute la complexité d'une situation en déclin : la coexistence sur une même gamme d'échelles d'un flux inverse d'énergie vers les grandes échelles et d'un flux direct d'enstrophie vers les petites échelles.

Cette étude a été complétée par des mesures du champ d'épaisseur du film de savon. On a pu montrer que les fluctuations d'épaisseur montraient une dynamique généralement associée à un scalaire passif. Une grande sensibilité à la présence d'un flux inverse d'énergie a pu être

mise en évidence. Les fluctuations d'épaisseur montrent, selon que ce flux inverse est important ou pas, des statistiques associées à la dynamique d'un champ scalaire dans une cascade inverse d'énergie (spectres en $k^{-5/3}$) ou dans une cascade d'enstrophie (spectres en k^{-1}). L'ajout de faibles quantités de polymères suffit pour rétablir un comportement "normal" pour un scalaire passif dans un régime d'enstrophie en supprimant de manière significative le flux d'énergie vers les grandes échelles.

Bibliographie

[1] Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **86**, 3558 (2001).

[2] Y. Amarouchene, and H. Kellay, to appear in Phys. Rev. Lett.

[3] Y. Amarouchene, G. Cristobal and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **87**, 206104 (2001).

[4] H. Babcock, D. E. Smith, J. S. Hur, E. S. G. Shaqfeh, and S. Chu, Phys. Rev. Lett. **85**, 2018 (2000).

[5] A. Babiano, B. Dubrulle, and P. Frick, Phys. Rev. E **52**, 3719 (1995).

[6] E. Balkovsky, A. Fouxon, and V. Lebedev, Phys. Rev. Lett. **84**, 4765 (2000) ; Phys. Rev. E **64**, 056301 (2001).

[7] J.L. Barrat, J.F. Joanny, Adv. Chem. Phys. **94**, 1 (1995).

[8] G. K. Batchelor, J. Fluid Mech. **5**, 113 (1959).

[9] G. K. Batchelor, Phys. Fluids Suppl. **12**, 233 (1969).

[10] A. V. Bazilevskii, S. I Voronkov, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov, Sov. Phys. Dokl. **26**(3), 333 (1981).

[11] A. V. Bazilevskii, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov, *Proceedings of the Third European Rheology Conference*, edited by D. R. Oliver (Elsevier, London, 1990).

[12] A. Belmonte, W. I. Goldburg, H. Kellay, M. A. Rutgers, B. Martin, and X. L. Wu Phys. Fluids. **11**, 1196 (1999).

[13] A. Belmonte, B. Martin, and W. I. Goldburg, Phys. Fluids **12**, 835 (2000).

[14] D. Bernard, Phys. Rev. E. **60**, 6184 (1999).

[15] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids (vol I and vol II)*, Wiley New York (1987).

[16] D. Bonn, Y. Couder, P. H. J. van Dam, and S. Douady, Phys. Rev. E **47**, R28 47 (1993).

[17] D. Bonn, and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. **79,** 2662 (1997).

[18] V. Borue, Phys. Rev. Lett. **71**, 3967 (1993) and 72, 1475, (1994).

[19] D. W. Bousfield, R. Keunings, G. Marucci, and A. M. Denn, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **21**, 79 (1986).

[20] M. E. Brachet, M. Ménéguzzi, and P. L. Sulem Phys. Rev. Let. **57**, 683 (1986).

[21] J. Brandrup, and E. H. Immergut : *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons (1989).

[22] M. P. Brenner, X. D. Shi, and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **73**, 3391 (1994).

[23] M. P. Brenner, J. Eggers, K. Joseph, S. R. Nagel, and X. D. Shi, Phys. Fluids. **9**, 1573 (1997).

[24] R. Bruinsma, Physica A **216**, 59 (1995).

[25] C. H. Bruneau, O. Greffier, and H. Kellay, Phys. Rev. E. **60**, R1162 (1999).

[26] O. Cadot, D. Bonn, and S. Douady, Phys. Fluids **47**, 10 (1998).

[27] A. Celani et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 2385 (2000).

[28] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Dover New York 2nd Edition (1981).

[29] H-C. Chang, E. A. Demekhin, and E. Kalaidin, Phys. Fluids. **11**, 7, 1717 (1999).

[30] G. Chauveteau, J. Rheol. **26**, 2 (1982).

[31] A. U. Chen, P. K. Notz, and O. A. Basaran, Phys. Rev. Lett. **88**, 174501 (2002).

[32] M. Chertkov, G. Falkovich, and I. Kolokolov, V. Lebedev, Phys. Rev. E **51**, 5609, (1995).

[33] M. Chertkov, Phys. Rev. Lett. **84**, 4761 (2000).

[34] M. Chertkov et al., Phys. Rev. E **51**, 5609 (1995) ; G. Falkovich et al., Phys. Rev. E **54**, 4896 (1996).

[35] J. M. Chomaz and B. Cathalau, Phys. Rev. A, **41**, 2243 (1990).

[36] J. M. Chomaz, J. Fluid Mech. **442**, 387 (2001).

[37] I. Cohen, M. P. Brenner, J. Eggers, and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **83**, 1147 (1999).

[38] Y. Couder, J. Phys. Lett. **42**, 429 (1981).

[39] Y. Couder, J. Physique Letts. **45**, 353 (1984)

[40] Y. Couder, J. M. Chomaz, M. Rabaud, Physica D **37**, 384 (1989).

[41] J. R. Cressman, Q. Bailey, and W. I. Goldburg, Phys. Fluids. **13**, 867 (2001).

[42] W. B. Daniel, M. A Rutgers nlin. CD/0005008.

[43] R. F. Day, E. J. Hinch, and J. R. Lister, Phys. Rev. Lett. **80**,704 (1998).

[44] M. Doi, and S. F. Edwards, *The theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press (1986).

[45] D. J. Donnelly, and W. Glaberson, Proc. Roy. Soc. London Ser A. **290**, 547 (1966).

[46] S. Douady, Y. Couder, and M. E. Brachet, Phys. Rev. Lett. **67**, 983 (1991).

[47] E. van Doorn, C. White, and K. R. Sreenivasan, Phys. Fluids **11**, 2387 (1998).

[48] J. Eggers, Phys. Rev. Lett. **71**,3458 (1993).

[49] J. Eggers, Rev. Mod. Phys. **60,** 3, 865 (1997).

[50] V. M. Entov, and E. J Hinch, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **72**, 31 (1997).

[51] G. L. Eyink, Physica D **91**, 97 (1996).

[52] G. Falkovich, K. Gawedzki, and M. Vergassola, Rev. Mod. Phys. **73**, 913 (2001).

[53] J. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley New York (1970).

[54] Frisch, U. Turbulence : The Legacy of A. N. Kolmogorov. Cambridge University Press, Cambrige (1995).

[55] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. **60**, 5030 (1974).

[56] P. G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer Physics.* Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).

[57] P. G. De Gennes, Science **276**, 1999 (1997).

[58] M. Gharib and P. Derango, Physica D **37**, 406 (1989).

[59] E. F. Goedde, and M. C. Yuen, J. Fluid. Mech **40**, 495 (1970).

[60] M. Goldin, M. J. Yerushalmi, R. Pfeffer and R. Shinnar, J. Fluid. Mech. **38**, 689 (1969).

[61] R. E. Goldstein, A. I. Pesci, and M. J. Shelley, Phys. Rev. Lett.**70**, 3043 (1993).

[62] O. Greffier, A. Al kahwaji, J. Rouch, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **81,** 3860 (1998).

[63] E. Guyon, J-P. Hulin, and L. Petit, Hydrodynamique Physique, InterEditions/Editions du CNRS, 2nd edition (1994).

[64] O. Greffier, Y. Amarouchene, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **88**, 194101 (2002).

[65] A. Groisman and V. Steinberg, Nature **405**, 53 (2000) ; Nature **410**, 905 (2001).

[66] A. Groisman and V. Steinberg, Phys. Rev. Lett. **86**, 934 (2001).

[67] A. Gyr and H. W. Bewersdorff, *Drag Reduction of Turbulent Flow by Additives*, Kluwer, Dordrecht, (1995).

[68] K. J. Harder and W. G. Tiederman, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A **336**, 19 (1991).

[69] E. J. Hinch, Phys. Fluids. **20**, S22 (1977).

[70] D. F. James, and D. R. Laren, J. Fluid. Mech. **70**, 733 (1975).

[71] D. F. James, and T. Sridhar, J. Rheol. **39**, 713 (1995).

[72] W. M. Jones, N. E. Hudson and J. Ferguson, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **35**, 263 (1990).

[73] M. C. Jullien, P. Castiglione, and P. Tabeling, Phys. Rev. Lett. **85**, 3636 (2000).

[74] M. C. Jullien, P. Castiglione, and P. Tabeling, Phys. Rev. E **64**, 035301R (2001).

[75] J. B. Keller, and M. J. Miksis, SIAM (Soc. Ind. Appl. Math.) **43**, 268 (1983).

[76] A. Keller, and J. Odell, Colloid. Polym. Sci. **263**, 181 (1985).

[77] H. Kellay, X. L. Wu, W. I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **74**, 3975 (1995).

[78] H. Kellay, X. L. Wu, W. I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **80**, 277 (1998).

[79] H. Kellay, C. H. Bruneau, X. L. Wu, Phys. Rev. Lett. **84**,1696 (2000).

[80] H. Kellay and W. I. Goldburg, to appear Rep. Prog. Phys **65**, 845 (2002).

[81] T. A. Kowaleski, Fluid. Dyn. Res. **17**, 121 (1996).

[82] R. Kraichnan, Phys. Fluids **10**, 1417 (1967).

[83] R. Kraichnan, J. Fluid Mech. **45**, 525 (1971).

[84] R. H. Kraichnan, Phys. Rev. Lett. **72**, 1016 (1994).

[85] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mécanique des Fluides*, Editions Mir-Ellipses 3rd Edition (1994).

[86] M. T. Landhal, SIAM **28**,735 (1975).

[87] R. G. Larson, and J. J. Magda, Macromolecules. **22**, 3044 (1989).

[88] P. Leduc, C. Haber, G. Bao, and D. Wirtz, Nature **399**, 564 (1999).

[89] M. Lesieur, *Turbulence in Fluids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2nd edition(1990).

[90] R. F. Liang, and M. R. Mackley, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **52**, 387 (1994).

[91] J. R. Lister, and H. A Stone, Phys. Fluids. **10**, 2758, (1998).

[92] J. L. Lumley, J. Polym. Sci. Macromol. Rev. **7**, 263 (1973).

[93] C. W. Macosko, *Rheology, principles, measurments and applications,* VCH Publishers (1994).

[94] J. E. Matta, and R. P. Tytus, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **35**, 215 (1990).

[95] B. Martin, X. L. Wu, and W. I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **80**, 3964 (1998).

[96] G.H. McKinley, and A. Tripathi, J. Rheol. **44**, 653 (2000).

[97] G. H. McKinley, and T. Sridhar, Annu. Rev. Fluid. Mech. **34**, 375 (2002).

[98] M. J. Menasveta, and D. A. Hoagland, Macromolecules. **24**, 3427 (1991).

[99] S. Middleman, *Modeling Axisymetric Flows : Dynamics of Films Jets and Bubbles*, Academic Press Inc. (1995).

[100] G. H. McKinley and A. Tripathi, J. Rheol. **44**, 653 (2000).

[101] H. K Moffat, in *Advances in Turbulence*, eds. G. Comte-Bellot and J. Mathieu, Springer Berlin (1986).

[102] K.J.Mysels,K.Shinoda,and S.Frankel, *Soap Films*, Pergamon,New York (1959) ; C.Isenberg,*The science of soap films and soap bubbles*, Dover,New York (1992).

[103] R. H. Nadolink and W. W. Haigh, ASME Appl. Mech. Rev. **48**, 351 (1995).

[104] T. Q. Nguyen, and H-H. Kaush (Eds), *Flexible Polymer Chain in Elongational Flow : Theory and experiment*, Springer Berlin (1999).

[105] T. Odjik, Physica A **298**, 140 (2001).

[106] O. Paireau, and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. **83**, 5591 (1999).

[107] D. T. Papageorgiou, Phys. Fluids. **7**, 1529 (1995).

[108] J. Paret, and P. Tabeling, Phys. Rev. Lett. **79**, 4162 (1997).

[109] J. Paret, M.-C. Jullien, and P. Tabeling, Phys. Rev. Lett. **83**, 3418 (1999).

[110] D. H. Peregrine, G. Shoker, and A. Symon, J. Fluid. Mech. **212**, 25 (1990).

[111] J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*, Gauthier Villars, Paris (1873).

[112] T. T. Perkins, S. R. Quake, and S. Chu, Science **264**, 822 (1994).

[113] T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, Science **276**, 2016 (1997).

[114] A. Pumir and E. Siggia, Phys. Rev. Lett. **68,** 1511 (1992) ; Weinan. E, Phys. Fluids. **6**, 49 (1994) ; Lori A. Carmack, Phys. Fluids. **9**, 1379 (1997) ; R. Grauer, C. Marliani, and K. Germashewski, Phys. Rev. Lett. **80**, 4177 (1998).

[115] A. M. Polyakov, Nucl. Phys. B **396**, 367 (1993).

[116] J. M. Rallison, and E. J. Hinch, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **29**, 37 (1988).

[117] J. W. S. Rayleigh, Phil. Mag. **34**, 145 (1892).

[118] M. M. Reischman, and W. G. Tiedermann, J. Fluid. Mech, **70**, 369 (1975).

[119] M. Renardy, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **51**, 97 (1994) ; M. Renardy, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech.**59**, 267 (1995).

[120] M. Rivera, P. Vorobieff, R. Ecke, Phys. Rev. Lett. **81**, 1417 (1998).

[121] M. Rivera, X-L Wu, and C. Yeung, Phys. Rev. Let. **87**, 04501 (2001).

[122] P. E. Rouse, J. Chem. Phys. **21**, 1272 (1953).

[123] A. Rothert, R. Richter, and I. Rehberg, Phys. Rev. Lett. **87**, 084501 (2001).

[124] A. N. Rozhkov, J. Engineering Physics. **45**, 1, 72, (1983).
[125] M. Rubinstein, R. Colby and A. V. Dobrynin, Phys. Rev. Lett. **73**, 2776 (1994).
[126] M. A. Rutgers et al., Phys. Fluids **8**, 2847 (1997).
[127] M. A. Rutgers, Phys. Rev. Lett. **81**, 2244 (1998).
[128] M. A Rutgers, X. L. Wu, and W. B. Daniel, to appear in Rev. Sci. Inst.
[129] G. Ryskin, J. Fluid Mech. **178**, 423 (1987).
[130] G. Ryskin, Phys. Rev. Lett. 59, 2059 (1987).
[131] P. G. Saffman, Stud. Appl. Math. **50**, 277 (1971).
[132] X. D. Shi, M. P. Brenner, and S. R. Nagel, Science **265**, 219 (1994).
[133] P. Schümmer, and K. H. Tebel, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **12**, 331 (1983).
[134] B. I. Shraiman and E. D. Siggia, Nature **405**, 639 (2000).
[135] D. E. Smith and S. Chu, Science **281**, 1335 (1998).
[136] D. E. Smith, H. P. Babcock, and S. Chu, Science **283**, 1724 (1999).
[137] S.H. Spiegelberg, D.C. Ables, G.H. McKinley, J. Non-Newtonian. Fluid. Mech. **64**, (1996) 229.
[138] P. L. Sulem, and U. Frisch, J. Fluid. Mech. **72**, 417 (1975).
[139] K. R. Sreenivasan and C. M. White, J. Fluid Mech. **409**, 149 (2000).
[140] G. Stroble, *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin, 2nd edition (1990).
[141] M. Tabor and P. G. de Gennes, Europhys. Lett. **2**, 519 (1986).
[142] S. T. Thoroddsen, and K. Takehara, Phys. Fluids. **12**, 1265 (2000).
[143] V. Tirtaatmadja, and T. Sridhar, J. Rheol. **37**, 1081 (1993).
[144] B. A. Toms, Proc. Int. Cong. Rheology (North-Holland, Amsterdam,1949).
[145] P. Tong, W. I. Goldburg, and J. S. Huang, Phys. Rev. A **45**, 7231 (1992).
[146] J. M. J. den Toonder. M. A. Hulsen, G. D. C. Kuiken, and F. T. M. Nieuwstadt, J. Fluid. Mech. **337**, 193 (1997).
[147] Vorobieff and R. Ecke, Phys. Rev. E. **60**, 2953 (1999).
[148] P. Vorobieff, M. Rivera, R. Ecke, Phys. Fluids **11**, 2167 (1999).
[149] C. Wagner, Y. Amarouchene, P. Doyle, and D. Bonn ; soumis arXiv :physics/0110070.
[150] Z. Warhaft, Annu. Rev. Fluid Mech. **32**, 203 (2000).
[151] C. Weber Z. Angew. Math. Mech. **11**,136 (1931).
[152] J. Weiss, Physica. D **48**, 273 (1991).
[153] B. S. Williams, D. Marteau, and J. P. Gollub, Phys. Fluids **9**, 2061 (1997).
[154] X. L. Wu, B. Martin, H. Kellay, and W. I. Goldburg Phys. Rev. Lett. **75**, 236 (1995).
[155] X. L. Wu et al, Rev. Sci. Instruments, **72**, 2467, (2001).
[156] A. L. Yarin, *Free liquid jets and films : hydrodynamics and rheology*, Longman Scientific and Technical (1993).
[157] O. E. Yildirim and O. Basaran, Chem. Eng. Sci **56**, 211 (2001).
[158] B.W. Zeff, B. Kleber, J. Fineberg and D. P. Lathrop, Nature. **403**, 401 (2000).
[159] X. Zhang, and O. A. Basaran, Phys. Fluids. **7**, 1184 (1995).
[160] B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **24**, 269 (1956).
[161] M. A. Zirnsak, D. A. Boger, and V. Tirtaatmadja, J. Rheo. **43**, (1990) 627.

Annexe A

Caractérisation des solutions de polymères

Généralités Un grand nombre de propriétés des polymères en solution peuvent être déterminées simplement par des mesures rhéologiques. Nous montrerons dans cette annexe que l'on peut déduire ainsi :

- Les dimensions moléculaires : rayon de giration ou hydrodynamique et masse moléculaires associées
- la qualité du solvant
- la flexibilité des chaînes
- la concentration d'enchevêtrement c^*
- les temps de relaxation

Les interactions hydrodynamiques par l'intermédiaire des forces de friction de Stokes modifient le mouvement brownien d'un objet diffusant dans la solution caractérisé par le coefficient de diffusion D défini par :

$$D = \frac{< x^2 >}{t}$$

Où $< x^2 >$ représente l'aire moyenne parcourue par un polymère en temps t. C'est désormais ce qui caractérise tout mouvement aléatoire gaussien diffusif qui se traduit pour un objet de taille R en suspension par une dissipation accrue. Einstein a montrer à cet effet que ce coefficient de diffusion était directement lié au rapport de l'énergie thermique k_BT et de la mobilité (ou coefficient de friction) $1/\mu = 6\pi\eta_S R$ par la relation :

$$D = \frac{k_BT}{6\pi\eta_s R}$$

Ce résultat est le fer de lance de l'avancée de résultats très généraux relatifs à l'état d'un système hors équilibre (proche toutefois de celui-ci) par l'énoncé du principe de fluctuation-dissipation. Celui-ci établit le lien entre les fluctuations spontanées d'un système à l'équilibre et la réponse macroscopique hors équilibre. Assimilant un polymère à un sphère de rayon hydrodynamique $R_H \sim \frac{7}{8}R_G$ [140], on voit que l'on peut aisément à partir d'une simple mesure de viscosité à haute dilution et à cisaillement très faible estimer de manière plus que statisfaisante les dimensions d'un polymère ainsi que le temps de relaxation de Zimm associé sachant que $\phi = \frac{4\pi R_G^3}{3} c \frac{N_A}{M_w}$. En effet, étant donné que la viscosité est généralement associée à la dissipation dans un système physique, la relation d'Einstein conduit à :

$$\eta = \eta_s(1 + \frac{5}{2}\phi + o(\phi^2))$$

Cette relation remarquable ne dépend que de la fraction volumique des objets "sphériques" en solution. Une quantité intéressante est la viscosité spécifique $[\eta]_0$ définie par :

$$[\eta]_0 = \lim_{\dot{\gamma},c \longrightarrow 0} (\frac{\eta - \eta_S}{\eta_S c})$$

Nous obtenons ainsi dans l'approximation de sphère dure vérifiée pour des solutions de polymères flexibles [53] :

$$R_H = (\frac{3M_w[\eta]_0}{10\pi N_A})^{1/3}$$

Il est utile de noter que cette viscosité intrinsèque n'est pas réellement une viscosité. Son unité est l'inverse d'une concentration. Elle caractérise d'une certaine façon la capacité d'un polymère à augmenter la viscosité du solvant ; elle dépend donc fortement du rayon effectif de la chaîne donc également de la masse moléculaire.

La transition entre régime dilué et semi-dilué peut alors être interprétée comme le seuil en concentration c^* à partir duquel la viscosité intrinsèque est donnée par $[\eta]c^* \sim 1$ (ou ~ 0.74 pour l'approche de Graessley [93]). Expérimentalement, la viscosité intrinsèque suit les lois d'échelles empiriques de Mark-Houwink-Sakurada (tabulées exhaustivement dans le "Polymer Handbook" de Brandrup et Immergut [21]) qui s'écrivent :

$$[\eta] = K.M^b$$

avec les limites $b = 0.5$ et $b = 0.8$ indiquant respectivement les situations modèles de solvant θ et de bon solvant. Des valeurs supérieures sont souvent associées à un caractère semiflexible. Le préfacteur K, quant à lui quantifie de manière simple la flexibilité de la chaîne. Cette relation permet également de déterminer la masse moléculaire d'un polymère par des mesures de dilution.

Le plus long temps de relaxation équivalent est alors donné quant à lui par :

$$\begin{aligned} \tau &= C\frac{\eta_S[\eta]_0 M_w}{cRT} \\ \text{avec } C &= 0.608 \text{ dans le modèle de Rouse} \\ \text{et } C &= 0.422 \text{ dans le modèle de Zimm} \end{aligned}$$

Mentionnons finalement que pour des polymères rigides, le rayon hydrodynamique correspondant au volume effectif occupé sous l'effet de la diffusion rotationnelle ne fournit pas une estimation correcte de sa longueur L les lois de frictions étant modifiées. Pour des polymères rigides en forme d'ellipsoïdes à grand rapport d'aspect p (rapport du grand axe sur le petit axe), le rayon hydrodynamique effectif équivalent à la demi-longueur du grand axe est donné par l'expression suivante [44] :

$$R_H^3 = \frac{45}{16\pi N_A}[\eta]M_w(\ln 2p - 0.5)$$

Pour des valeurs de $p > 50$ une relation empirique donne [30] :

$$\frac{[\eta]}{V_{sp}} = 0.159p^{1.801}$$

V_{sp} représente un volume spécifique égal à 0.620 pour des oligosaccharides comme le xanthane.

Mesures de viscosité Les mesures de viscosités "apparente" à cisaillement imposé η ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre Rheologica Stress Tech dans deux géometries différentes afin de couvrir une large gamme de taux de cisaillement. Nous avons utilisé une géométrie cône-plan pour des cisaillements $100s^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 5000s^{-1}$ et en géométrie de double couette pour des cisaillements $1s^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 500s^{-1}$.

Certaines mesures de viscosité furent effectuées pour des cisaillement $0.01s^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 100s^{-1}$sur un rhéomètre de géométrie Couette Contraves LS30 de l' Institut Français du Pétrole.

Annexe B

Articles

- Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **86**, 3558 (2001).
- Y. Amarouchene, G. Cristobal and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **87**, 206104 (2001).
- O. Greffier, Y. Amarouchene, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **88**, 194101 (2002).
- Y. Amarouchene, and H. Kellay, to appear in Phys. Rev. Lett.

Inhibition of the Finite-Time Singularity during Droplet Fission of a Polymeric Fluid

Y. Amarouchene,[1] D. Bonn,[2] J. Meunier,[2] and H. Kellay[1]

[1]*Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux1 (UMR 5798), 351 cours de la liberation 33405 Talence, France*

[2]*Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS (UMR 8550), 24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05, France*

(Received 16 May 2000)

When a drop of fluid detaches from a capillary, singular behavior ensues. We show that the addition of very small amounts of polymer inhibits this singularity in an abrupt way and gives rise, after a period of self-similar dynamics as for simple liquids, to long-lived cylindrical necks or filaments which thin exponentially in time. This abrupt change occurs when the elongation rate $\dot{\epsilon}$ becomes comparable to the inverse of the polymer relaxation time leading to a large elongational viscosity η_E of the dilute polymer solution.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3558 PACS numbers: 47.20.Dr, 47.50.+d, 47.55.Dz

The development of finite-time singularities is of primary importance in the physics of nonlinear systems. Such singular behavior is believed to govern how small scale modes are excited in highly nonlinear processes and is believed to occur in different hydrodynamic problems of current interest such as the Euler equation [1], as well as jet breakup and droplet snap off in two [2] and three dimensions [3]. The thinning of the neck during droplet snap off displays a scaling law in time down to a critical time where the neck reaches a zero thickness and the singularity occurs. Experimental and theoretical work has provided a wealth of information about this fundamental process of fission as well as the intricate instabilities occurring during this process which represents one of the few physical examples of singular behavior where our understanding is well advanced [3–5].

In this Letter, we show that the addition of minute amounts of polymer to a pure liquid (water) inhibits such singular behavior. Indeed, after a period of self-similar dynamics as for the pure liquid, an abrupt transition occurs leading to an exponential thinning of the neck. A similar behavior has been anticipated theoretically by Entov and Hinch for more viscous fluids but has not been evidenced experimentally as of now [6]. Our results show that the onset of this transition is governed by the Zimm relaxation time of the polymer, which as far as we know is a new result and sheds more light on the polymer-flow interaction. The exponential decrease of the neck radius after the transition is in agreement with several previous investigations [7–11] and allowed us to extract the elongational viscosities at play at very low polymer concentrations using a known formalism [6,8,12].

Polymer solutions can exhibit a number of non-Newtonian flow properties. They can exhibit shear thinning, flow history dependence, elastic stresses, elongational stresses, etc. Such features can render the equations governing the flow inherently nonlinear even when the flow without polymer can be described by linear laws [13]. The presence of even small amounts of polymers can affect both low and high Reynolds number flows such as fully developed turbulence. For the latter, the addition of minute amounts of flexible polymers can decrease the energy dissipation by more than a half [13]. It is also known that certain polymeric fluids can show the formation of very thin cylindrical necks or filaments when a drop detaches or a jet breaks [14]; such filaments show exponential thinning versus time as opposed to scaling laws for Newtonian liquid necks [3,8]. As we show experimentally, the two regimes coexist in the droplet fission of dilute polymeric fluids which puts them in a class of their own in the droplet snap off problem [15].

Since the dynamics of the detachment process is very fast, we use a rapid camera (Photonetics) with a rate of either 500 or 1000 images per second. Also, by using objectives with high magnification we are able to get reasonable precision on the measured radius. To eliminate motion blur, we have used a strobe (xenon lamp flash with an exposure time of 10 μs). We use pure water as the reference fluid and aqueous solutions of polyethyleneoxide (PEO) as a flexible polymer; we use molecular weights of 4×10^6 and 8×10^6. Xanthane ($M_w = 3.10^6$ amu) is used as the rigid polymer. All data presented here are for the same capillary of 4 mm diameter.

Using pure water, a picture of the rupturing drop is shown in Fig. 1 (left). The minimum fluid neck thickness versus time is shown in Fig. 2. The neck thinning is very fast; its dynamics can be reasonably described by a power law of the form $h_{\min} \alpha (t - t_c)^{2/3}$, $h_{\min}$ being the minimum neck diameter and t_c the time for which $h_{\min}$ vanishes (inset Fig. 2). This is in good agreement with previous determinations of the thinning dynamics of a falling drop for small viscosity fluids [16]. For solutions of the flexible polymer, however, this behavior changes drastically [Fig. 1 (right)]. Measuring the dynamics of thinning of the fluid neck in time reveals the formation of a thin filament which continues to thin but at a much slower rate than the initial thinning for the pure water case. The initial thinning of the neck for all the concentrations used (starting at 2.5 ppm and up to 2000 ppm), is very similar to that for water: a similar power law is

 0031-9007/01/86(16)/3558(4)$15.00 © 2001 The American Physical Society

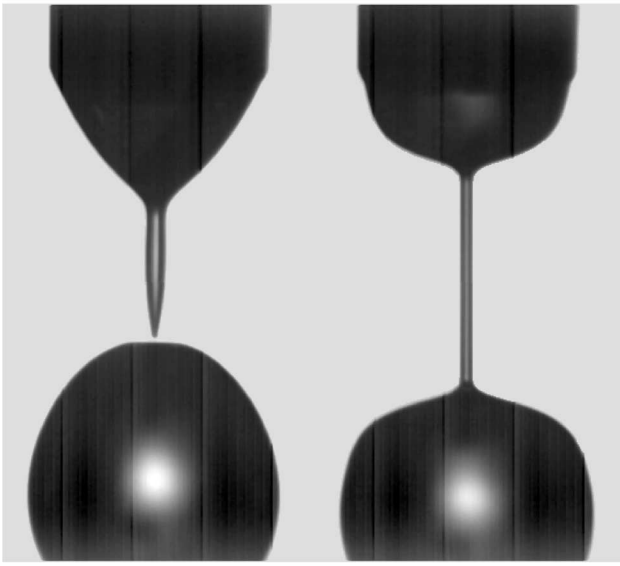

FIG. 1. Detachment of a pure water drop (left) and the detachment of a 100 ppm PEO (4×10^6 amu) polymer solution drop (right); note the formation of a long-lived filament.

found for different polymer concentrations and molecular weights where the time distance is taken from the onset of filament formation (inset Fig. 2).

The filament that forms after the fast initial dynamics of the neck thins and elongates at the same time; it stays roughly cylindrical during the thinning process as was checked using lower magnifications. The thinning dynamics of the filament is to a good approximation exponential: $h_{\min} = h^* e^{-t/\tau_{\text{fil}}}$ in good agreement with previous observations using so-called filament stretching devices on concentrated polymer solutions [8–10]. This behavior is seen for all polymer concentrations used. The difference between the different concentrations reveals itself as a slowing down of the thinning: the higher the concentration the slower the thinning (the longer is τ_{fil}). The thinning is also observed to slow down with increasing polymer molecular weight.

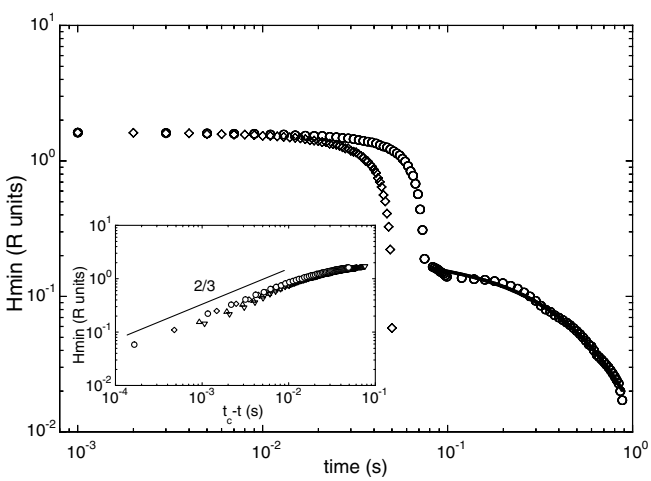

FIG. 2. Minimum neck thickness $h_{\min}$ for a pure water drop (diamonds) and for a 250 ppm PEO (4×10^6 amu) polymer solution drop (circles) along with an exponential fit for the second part of the curve. Note the kink in the second curve; this corresponds to the onset of filamentation as discussed in the text. The inset to the figure shows the neck thinning behavior for water (circles) and polymer solutions with 50 ppm (diamonds), 250 ppm (up triangles), and 750 ppm (down triangles). The polymer molecular weight here is 4×10^6. $h_{\min}$ has been rescaled by the capillary radius ($R = 2$ mm).

The observation that the final instances of the detachment which are governed by power-law scaling for the thinning of the neck in pure water is replaced in an abrupt way by a single time dynamics as illustrated by the exponential thinning of the filament is one of the key results of the experiments. Entov and Hinch [6] had anticipated such a change in behavior theoretically albeit for more viscous fluids for which the initial thinning displays a linear scaling law of the neck radius versus reduced time. The theory however did not capture the abrupt nature of the transition as revealed by the experiments reported here. The theory also predicts that at later times the thinning of the filament versus time is a sum of exponentials the decay times of which are related to the different relaxation times of the polymer solution. The single exponential decrease of the final instances before snap off in our case shows that only a single relaxation time enters the dynamics in agreement with previous experiments [8,10] and recent numerical calculations [17].

Since the filament stays cylindrical during the thinning, its rate of elongation $\dot{\epsilon} = \frac{\partial v_z}{\partial z}$ (where z is in the direction of the gravitational force) can be obtained directly from the continuity equation. It reads $\dot{\epsilon} = -2\frac{V_R}{h_{\min}}$, V_R being the radial velocity which is given by the rate of change of the thickness of the filament, assuming that there is no flow from the filament into the drop. For the thinning of the neck, $\dot{\epsilon}$ is somewhat harder to define since the radial velocity along the neck is not constant. Here we assume that an upper bound to $\dot{\epsilon}$ can be found by using the maximum radial velocity at the neck. These estimates of the elongation rate show that $\dot{\epsilon}$ is small at first and increases rapidly near the kink in the curve of Fig. 2. The estimated maximum elongation rate which we call $\dot{\epsilon}_{\text{crit}}$ is between 1500 and 2500 s^{-1}. After the formation of the filament (right after the kink in Fig. 2) the elongation rate decreases dramatically to a constant value given by the decay time of the exponential thinning.

First, let us focus on the elongation rate at the onset of filament formation and ask the question of whether this critical rate is related to the relaxation times of the polymers. It is known that the criterion for the interaction of the polymer with the flow is that the deformation (i.e., elongation) is sufficiently fast to stretch the polymer coils. The onset of polymer stretching then occurs at a critical elongation rate $\dot{\epsilon} \approx \frac{1}{2\tau_z}$ [18] due to a coil-stretch transition [19], where $\tau_z \approx \frac{\eta_s R^3}{k_B T}$ is the Zimm relaxation time of the polymer, R being the radius of gyration of the polymer molecules and η_s being the solvent viscosity.

In Fig. 3 we plot the elongation rate $\dot{\epsilon}_{\text{crit}}$ at the point of formation of the filament for different polymer

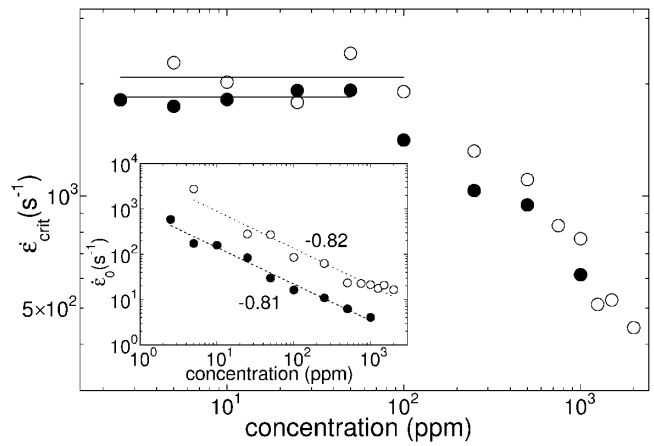

FIG. 3. The critical elongation rate for the onset of filament formation and the elongation rate for the filaments (inset) as a function of polymer concentration for the 8×10^6 (filled symbols) and the 4×10^6 (open symbols) molecular weights.

concentrations and the two different molecular weights used. The plot shows that the critical elongation rate $\dot{\epsilon}_{\rm crit}$ is roughly constant up to about 100 ppm and then decreases as the concentration increases. The constant value for $\dot{\epsilon}_{\rm crit}$ found at low concentrations is close to the inverse of the Zimm relaxation time for these molecular weights. For instance, we found a value of $\frac{1}{2\tau_z}$ of about 2300 and 1700 s^{-1} from dynamic light scattering measurements of R, respectively, for the 4×10^6 amu and 8×10^6 amu polymer solutions. Furthermore, the decrease of $\dot{\epsilon}_{\rm crit}$ starts at a concentration close to the entanglement concentration or c^* for the molecular weights used. The entanglement concentration c^* was found to be about 300 and 90 ppm for the 4×10^6 and 8×10^6 molecular weight polymers, respectively. This result is exactly what one would expect from the above reasoning: one expects the average relaxation time of the polymer solution to be constant for $c < c^*$, and to increase for $c > c^*$. Therefore, the critical elongation rate should first remain constant and then decrease, as is indeed observed in the experiment. Therefore, the data support the conclusion that the filaments are due to the interaction of the polymer with the flow; at the transition, the elongation rates are sufficiently high to stretch the polymers. This also explains why there is no interaction of the polymer with the flow during the thinning of the neck for short times.

The inset of Fig. 3 shows the continuous decrease of the elongation rate of the filament ($\dot{\epsilon}_0 = \frac{2}{\tau_{\rm fil}}$) with increasing polymer concentration. The decrease is found to be well described by a power law with an exponent of about -0.8 which is in good agreement with previous observations [8]. This decrease is related to the increase of the elongational viscosity with concentration as we will see below. We verified by using different capillaries that the rate of elongation of the filament depends on the weight of the drop. The latter is determined by the diameter of the capillary, as the drop detaches when it is large enough for the gravitational force to dominate the surface tension that keeps it in position. This effect can be used to select a different elongation rate in the experiments.

The macroscopic manifestation of the stretching of the polymer molecules is a large resistance to the stretching of the filament, or elongational viscosity. The elongational viscosity is defined as $\eta_E = \frac{\sigma_{zz}}{\dot{\epsilon}}$ where σ_{zz} is the stress in the z direction; formally, this should be $(\sigma_{zz} - \sigma_{rr})$; we thus neglect the stress in the radial direction. While few measurements exist for elongational viscosities of polymer solutions especially in the dilute limit as used here, theoretical arguments show that above a certain elongation rate the steady state elongational viscosity can become very large [13]. Measurements on dilute solutions provide evidence for elongational viscosities that can even be of the order of several thousand times the shear viscosity [20].

The observation that the elongation rate in the filament is constant allows us to obtain the elongational viscosity as well as its dependence on the flow history from the experiments. Figure 4 displays the values of the elongational viscosity as estimated from a balance between elongational stresses and capillary stresses: $\eta_E(\dot{\epsilon}, t) = \frac{2\gamma}{h_{\rm min}\dot{\epsilon}_0}$, γ being the surface tension [7,12]. The latter was measured separately using the Wilhelmy plate method and was found to be 63 mN/m and independent of polymer concentration in the range of 2 to 1000 ppm. The measured elongational viscosity shown in Fig. 4 is indeed orders of magnitude higher than the shear viscosity as expected. Also, we observe a roughly exponential increase of the elongational viscosity versus the so-called Hencky strain, the product of the elongation rate and the elapsed time which measures the total deformation of the fluid element that contains the polymer. This is a very interesting result, because it implies that the observed constant elongation rate results from a delicate interplay between the dynamics of stretching and the elongational stresses it causes: a constant $\dot{\epsilon}$ can be obtained only with an exponentially increasing elongational viscosity and vice versa.

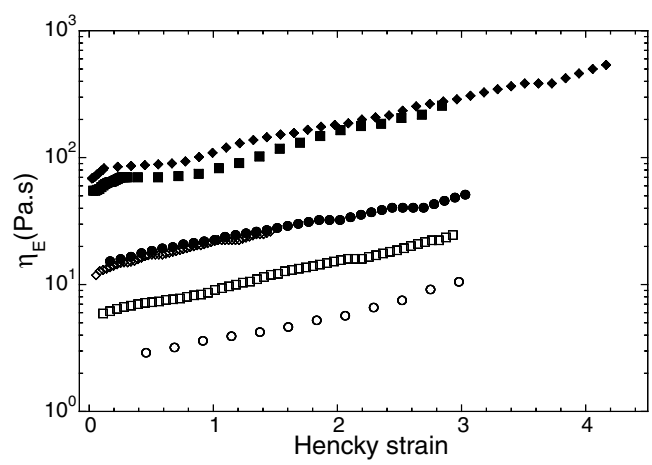

FIG. 4. Estimates of the elongational viscosity of the polymer solutions used versus the Hencky strain for the 8×10^6 (filled symbols) and the 4×10^6 (open symbols) molecular weights; 25 ppm (circles), 100 ppm (squares), and 250 ppm (diamonds).

Studying the dynamics for different concentrations and molecular weights, two trends are present: the elongational viscosity increases with both increasing polymer concentration and molecular weight. These measurements of the elongational viscosity are in good agreement with previous determinations using a similar technique commonly called a liquid filament rheometer or filament stretching device [8,20,21]. From the data, for a fixed Hencky strain, the elongational viscosity increases roughly as the concentration to the power 0.8. One of the most widely used models for the rheology of flexible polymers (the FENE-P model) predicts a linear dependence at least in steady state [13]; more work is needed to see whether an appropriate constitutive equation can be found that accounts for the observed dynamics. Surprisingly, one observes an increase of the elongational viscosity even for very long times (large Hencky strains) where one might expect a saturation to occur. This agrees with experiments which also observed no steady state; some experiments did observe a saturation but only at values of the Hencky strain higher than about 5 [20]. In our case, however, the determination of the elongation rate and the thickness of the filament become difficult at this point for lack of spatial resolution at long times. Furthermore, at long times, the filament becomes unstable and displays the formation of small beads connected yet again by thinner filaments. This is easily seen for the high concentrations and seems to occur for values of the Hencky strain greater than about 4. This instability is predicted to be iterative [17]. Experimentally, it is a difficult task to observe these clearly as the filaments become extremely thin and the whole structure of filaments and beads is unstable to the smallest air currents present.

An independent test of the importance of stretching of the polymer chains is provided by using a rigid rather than a flexible polymer. As the flow cannot stretch the polymer chains, the elastic effects are expected to be much smaller under otherwise similar circumstances. Using the rigid polymer xanthane, for which the elongational viscosity is very small even for the high elongation rates reached in this experiment (there is no measurable first normal stress difference for all concentrations we used) [22], we observe that the filament formation is absent. The thickness of the neck follows the same dynamics as for pure water for the different concentrations studied which ranged from 25 to 1000 ppm. The curves obtained can be fitted to a similar power law as for pure water.

In conclusion, the thinning of fluid necks is highly influenced by the presence of flexible polymers which end up inhibiting the self-similar breakup present in their absence. This behavior is presented here for aqueous solutions of flexible polymers even in the very dilute limit. The self-similar dynamics (characteristic of highly nonlinear behavior) observed in the absence of polymers is replaced, in an abrupt way, by a single time constant dynamics. It turns out that this transition occurs when the elongation rate at the neck of the detaching drop becomes comparable to the polymer relaxation time. Careful measurements of the thinning of the filaments obtained in the presence of polymers allow for the determination of the elongational viscosities at play as well as their time dependence even for the very dilute solutions.

LPS de l'ENS is associated with U. Paris 6 and U. Paris 7. This work was supported by the EC, TMR Contract No. FMRX-CT98-0171. H. K. benefits from grants by IUF and MENRT.

[1] A. Pumir and E. Siggia, Phys. Rev. Lett. **68**, 1511 (1992); E. Weinan, Phys. Fluids **6**, 49 (1994); Lori A. Carmack, Phys. Fluids **9**, 1379 (1997); R. Grauer, C. Marliani, and K. Germaschewski, Phys. Rev. Lett. **80**, 4177 (1998).
[2] R. E. Goldstein, A. I. Pesci, and M. J. Shelley, Phys. Rev. Lett. **70**, 3043 (1993); O. Greffier, A. Al kahwaji, J. Rouch, and H. Kellay, Phys. Rev. Lett. **81**, 3860 (1998).
[3] J. Eggers, Rev. Mod. Phys. **60**, 3 (1997); **60**, 865 (1997).
[4] X. D. Shi, M. P. Brenner, and S. R. Nagel, Science **265**, 219 (1994); M. P. Brenner, X. D. Shi, and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **73**, 3391 (1994).
[5] B. W. Zeff, B. Kleber, J. Fineberg, and D. P. Lathrop, Nature (London) **403**, 401 (2000).
[6] V. M. Entov and E. J. Hinch, J. Non-Newton. Fluid Mech. **72**, 31 (1997).
[7] A. V. Bazilevskii, S. I. Voronkov, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov, Sov. Phys. Dokl. **26**, 333 (1981).
[8] A. V. Bazilevskii, V. M. Entov, and A. N. Rozhkov, in *Proceedings of the Third European Rheology Conference,* edited by D. R. Oliver (Elsevier, London, 1990).
[9] P. Schümmer and K. H. Tebel, J. Non-Newton. Fluid Mech. **12**, 331 (1983).
[10] R. F. Liang and M. R. Mackley, J. Non-Newton. Fluid. Mech. **52**, 387 (1994).
[11] M. Renardy, J. Non-Newton. Fluid Mech. **51**, 97 (1994); **59**, 267 (1995).
[12] A. N. Rozhkov, J. Eng. Phys. **45**, 1 (1983); **45**, 72 (1983).
[13] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids* (Wiley, New York, 1987), Vols. I and II.
[14] M. Goldin, M. J. Yerushalmi, R. Pfeffer, and R. Shinnar, J. Fluid Mech. **38**, 689 (1969); D. W. Bousfield, R. Keunings, G. Marucci, and A. M. Denn, J. Non-Newton. Fluid Mech. **21**, 79 (1986); W. M. Jones, N. E. Hudson, and J. Ferguson, J. Non-Newton. Fluid Mech. **35**, 263 (1990).
[15] J. R. Lister and H. A. Stone, Phys. Fluids **10**, 2758 (1998).
[16] M. P. Brenner, J. Eggers, K. Joseph, S. R. Nagel, and X. D. Shi, Phys. Fluids **9**, 1573 (1997).
[17] H.-C. Chang, E. A. Demekhin, and E. Kalaidin, Phys. Fluids **11**, 7 (1999); **11**, 1717 (1999).
[18] R. G. Larson and J. J. Magda, Macromolecules **22**, 3044 (1989).
[19] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. **60**, 5030 (1974).
[20] V. Tirtaatmadja and T. Sridhar, J. Rheol. **37**, 1081 (1993); D. F. James and T. Sridhar, J. Rheol. **39**, 713 (1995).
[21] S. H. Spiegelberg, D. C. Ables, and G. H. McKinley, J. Non-Newton. Fluid Mech. **64**, 229 (1996).
[22] D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. **79**, 2662 (1997).

Noncoalescing Drops

Y. Amarouchene, G. Cristobal, and H. Kellay
Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (UMR 5689), Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France
(Received 4 May 2001; published 29 October 2001)

A pure water drop coalesces almost immediately with a pure water surface. Minute amounts of surfactant can alter this process dramatically. When the drop is released towards the surface of the solution from a certain height smaller than a well defined critical height, the drop of surfactant solution either remains on the surface for a specific time or coalesces immediately. The statistics of the residence time are systematically measured along with the critical heights necessary for coalescence. It turns out that the surface elasticity controls coalescence in such a situation.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.206104 PACS numbers: 68.05.Cf, 47.20.Ma, 47.55.Dz

Fusion between two fluid bodies or the fission of a fluid body into two is of both fundamental and practical interest. The detachment of a fluid drop from a faucet or the breaking of a fluid jet are examples of a fission problem which has provided a wealth of information on the nonlinear dynamics of the processes leading to the observed singular behavior [1]. On the practical side, the stability of liquid foams and emulsions which are very widespread is also a problem of either enhancing the coalescence rates or inhibiting them [2]. The mechanisms that enter into play [3] are, however, not completely known and understood since it amounts to resolving the problem of thin film rupture which remains an active research area [4,5]. Here we revisit the case of a liquid drop that can sit on top of the same liquid for some time before coalescing with the liquid surface as is well known [6,7]. Reynolds pointed out this phenomenon more than a hundred years ago [8]. These drops can float on top of the surface for long times by simply setting the drop into motion as is well documented even for pure liquids or by imposing temperature gradients as has been recently put forth and quantified [9].

The aim of this contribution is to characterize this process in a simple example where the coalescence is inhibited for a short time by the presence of surfactants. Basically we use pure water with variable amounts of surfactant and study the coalescence of drops of this solution with the surface of the same solution. For pure water, the drop coalesces with the surface in a matter of milliseconds or less [10], but for very small quantities of surfactant added the time the drop rests on the surface is at least 2 orders of magnitude larger. Here two quantities are determined, namely, a critical height h_c such that if the drop is released towards the surface of the solution from a position higher than h_c, it coalesces immediately with the surface; this gives the energy barrier necessary for coalescence to occur. The other quantity we measure is the residence time t_c the drop stays on the surface when released from a height smaller than h_c. We construct histograms of the residence time of the drop and from such histograms we determine the critical height. An intriguing feature of our results is the existence of a range of heights below the critical height h_c, for which the histograms of t_c show two bumps; the distribution of residence times is bimodal. A simple picture of coalescence emerges from the observations we have made. It turns out that the surface elasticity of the surfactant monolayers governs the barrier to coalescence as we show in a semiquantitative way.

The experiments use a fast video camera and a VCR to record the sequence of images before the drops coalesce to determine the time of residence. The drops of fluid are released from a pipette mounted on a translation stage for precise vertical positioning. The noncoalescence is observed for different surfactants of both the ionic and the nonionic type. Here we present results for two different surfactant systems. The surfactant solutions used are prepared using ultrapure water and a commercial pure ionic surfactant (AOT: bis-ethylhexylsulfosuccinate) or a nonionic surfactant (Triton X-100). The critical micellar concentration (cmc) for the AOT surfactant in water is 1.33 g/L, while for the Triton X-100 it is 0.5 g/L. Above this concentration aggregates start to form in the bulk of the solution. The surface tension of the solution was determined using the drop weight method.

Figure 1 shows photographs of a drop approaching, impacting, and rebounding before coming to rest on the surface of the solution it was made from. The resting drop deforms the surface underneath it due to its weight. The drop is slightly elliptical giving a high contact angle (close to 180°) with the surface. This indicates a nonwetting situation which implies directly the existence of an air film between the drop and the surface. Despite the dramatic impact of the drop with the surface which can make the drop penetrate almost in its entirety in the solution it still does not coalesce with the surface (Fig. 1b). Figure 2 is a typical series of histograms of the time the drop stays on the surface for a fixed concentration but for different release heights. For small heights, the histogram is wide and presents only a rounded bump at a finite time. As the height is increased, the bump becomes sharper with a distinct peak at 6/25 s, while a peak at zero time indicating almost immediate coalescence events starts to emerge. Once a certain height which we call h_c is reached, the

 © 2001 The American Physical Society

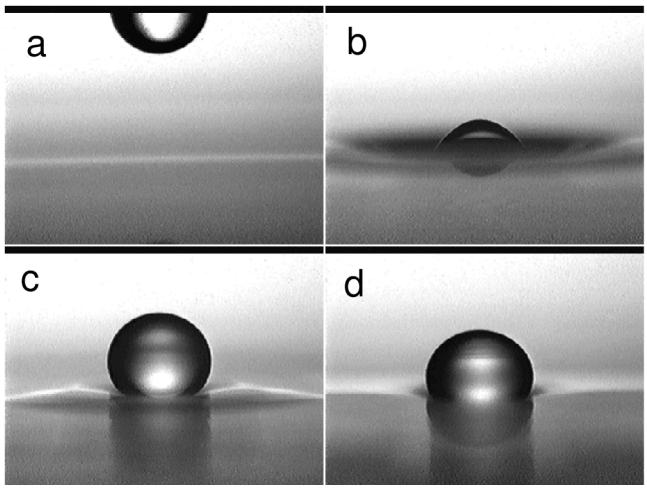

FIG. 1. Photograph of a drop of surfactant falling (a), impacting the surface (b), and rebounding (c) before coming to rest (d).

peak at zero is the only thing left and coalescence occurs almost immediately. Different concentrations of surfactant gave very similar behavior as the height changes. The only difference is a change of h_c versus concentration. While h_c is only 6.7 mm for the solution at 10^{-4} times the cmc, it is almost 25 mm for the solution at the cmc/3 for the AOT surfactant. As explained below, the peak at finite time reflects the slow drainage of the air film trapped between the drop and the surface. The peak at zero time, however, may indicate the presence of some roughness or inhomogeneities at the interfaces which alter the way the air escapes from the layer between the drop and the surface. Whether they are created by the air flow as the drop is approaching the flat surface or whether they are created by the impact itself is an open question. The coexistence of both immediate and delayed coalescence has not been reported before and may provide new insights on the coarsening of foams and emulsions even though the physics of the impact used here is different from the collisions which occur in such systems.

Figure 3 shows the critical height h_c and the surface tension of the solution-air interface as a function of concentration for the two surfactant systems. h_c starts out small at low concentrations, then starts to increase up to concentrations well below the cmc; h_c then goes through a maximum and starts decreasing just below the cmc. Above the cmc, h_c saturates at a constant value up to at least 10 times the cmc. The variation of h_c clearly indicates that the barrier for coalescence changes in a similar fashion versus concentration; note that there is no resemblance with the variation of the surface tension. A better estimate of the barrier to coalescence is mgh_c, where m is the mass of the drop and g is the gravitational constant. This energy barrier also goes through a maximum at a concentration well below the cmc and then decreases to saturate at concentrations above the cmc.

This barrier could be directly related to the surface elasticity of the monolayers. To tear up the surfactant monolayers, large concentration gradients must be generated at the interface. The surface elasticity also known as a Marangoni elasticity normally measures the energy necessary for such gradients. Basically, the drop impacts the surface with a typical velocity $\sim\sqrt{2gh}$; part of the impact energy goes into the deformations of the surface and part of it goes into the draining of the air film. Both processes can reduce the surfactant surface concentration by increasing the surface area or, if the velocity of the draining is high, by flow entrainment of the surfactant molecules. If these gradients are large enough, the surface resembles water and coalescence may occur.

A direct test of the relevance of some surface elasticity in determining the barrier to coalescence comes from measurements done at a fixed concentration but varying drop radius R. Figure 4 shows h_c versus R in the inset and

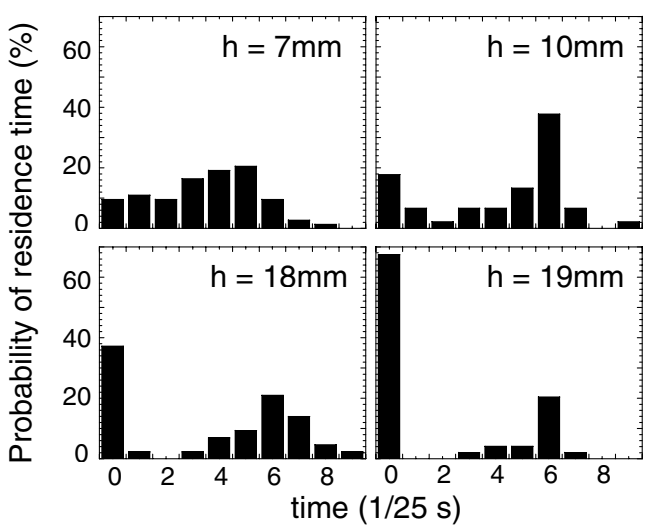

FIG. 2. Probability distributions of the residence time of a drop on the surface of the liquid for four different heights of release and 1 mM AOT solution.

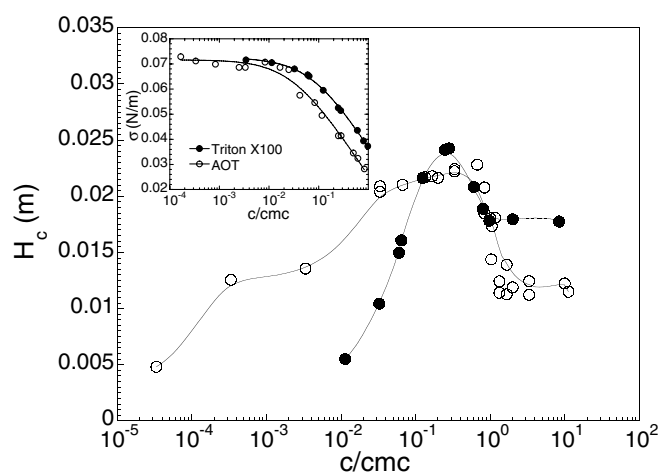

FIG. 3. The critical release height for coalescence to occur versus surfactant concentration and two different surfactant systems. Inset: Variation of surface tension versus concentration; the solid lines are fits using the Langmuir-Szyszkowski adsorption isotherm.

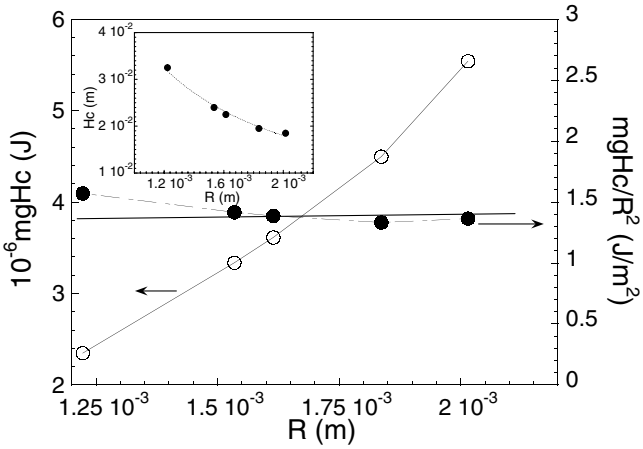

FIG. 4. Energy barrier and energy barrier normalized by the square of the drop radius R versus R for a concentration of 1 mM AOT. Inset: Variation of h_c versus R.

the energy mgh_c as well as the energy normalized by the surface of the drop mgh_c/R^2 in the main figure. h_c decreases with R, while mgh_c seems to increase. The most surprising feature which points to the relevance of some surface elasticity is that the energy normalized by the surface of the drop turns out to be constant as a function of the radius. Clearly the physical parameter governing this process is an energy per unit surface. More quantitatively, we compare the extracted values for this energy barrier normalized by the surface of the drop to models of the surface elasticity developed by Lucassen *et al.* [11,12] in Fig. 5. It turns out that such simple models can account reasonably well for the variation of this barrier to coalescence versus concentration. The Lucassen model for the surface elasticity of monolayers of soluble surfactants predicts that $\epsilon = d\gamma/d\ln a = \epsilon_0 \frac{1+\Omega}{1+2\Omega+2\Omega^2}$, where a is a surface element, γ is the surface tension, and Ω is a reduced frequency given by $\sqrt{D/2\omega}\,\partial c/\partial\Gamma$. Here D is the diffusion constant of the surfactant molecules in the bulk solution (typically 6×10^{-10} m^2/s [11]) and its presence

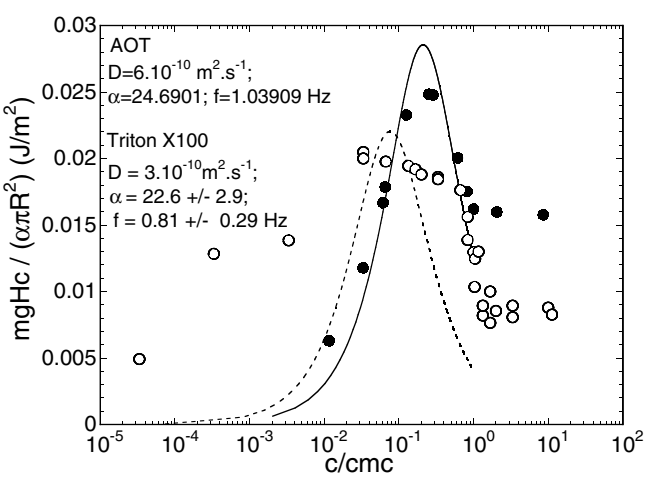

FIG. 5. The energy barrier per unit surface versus concentration for the two surfactant systems. The solid lines are fits using the Lucassen model.

reflects the fact that the model uses diffusion from the bulk to the surface as the main factor governing surfactant adsorption and desorption at the interface. ω is the frequency of the perturbation at the surface, c is the bulk surfactant concentration, and Γ is the surface concentration of surfactant. The variation of surface versus bulk concentration is obtained from the surface tension variation versus concentration using the Langmuir-Szyszkowski adsorption isotherm [13] (Fig. 3 inset). The intrinsic surface elasticity ϵ_0 (also known as the Marangoni elasticity which measures the Marangoni interfacial stress) is given by $-\Gamma d\gamma/d\Gamma$ and is the elastic response of the surface for an infinite frequency of the perturbation. If the frequency of the excitation is reduced, the surfactant in the bulk can have enough time to adsorb at the interface and relax the increase in area giving a reduction of the elastic response of the monolayer. The fits have two free parameters which are the frequency of the excitation and the area with which the energy barrier is normalized ($S = \alpha\pi R^2$). The frequency comes out to be about 1 Hz which could be related to the rate of increase of the surface area ($\frac{\partial a/\partial t}{a}$), while the area S comes out to be about 5 times the drop surface and may be assimilated to the increase in area of the liquid surface upon impact. We find a much better agreement in the case of Triton X-100 (the nonionic surfactant) since the model does not take the electrostatic effects into consideration. These electrostatic effects are important for the ionic surfactant AOT and are expected to create additional barriers to the surfactant adsorption at the interface [14].

As in previous studies of noncoalescing drops, the air layer trapped between the drop and the surface can take a long time to thin when other forces can maintain it [9]. When surfactants are present it is probably the friction of air against the surfactant layer which is responsible for the delay in the thinning of the air film. The air film can thin very fast when pure water is used since the surface of pure water can move freely with little resistance to the air which entrains it. The only resistance would be viscous dissipation in the bulk which is small considering the small value of the water viscosity. When surfactants are present, the surface possesses its own rheological properties such as a surface viscosity and a surface elasticity associated with surfactant concentration gradients at the surface giving rise to Marangoni stresses [11,14,15]. In short, the surface of the surfactant solution presents extra resistance to the flow of air trapped in the layer. The boundary conditions on the surface of the drop and on the surface of the solution with respect to air flow would change from slip (for water) to at least partial nonslip for the surfactant solutions [16]. Theoretical work has recently addressed the complicated issue of the coupling between the bulk flow and the interfacial dynamics due to surfactant redistribution at interfaces for insoluble surfactants [17,18].

The mean residence time of the drop at the surface of the solution depends on the radius of the drop. This variation turns out to be roughly linear as shown in Fig. 6. Such a linear variation may seem to be consistent with a simple

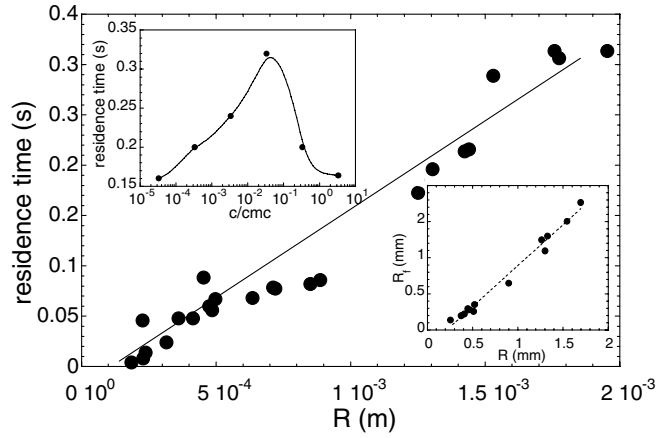

FIG. 6. Residence time versus drop radius for a fixed surfactant concentration (10 mM AOT). Upper inset: Variation of the residence time versus concentration (AOT system). Lower inset: Radius R_f of the contact area (A) between drop and surface versus R.

draining law for the thickness of the air film between the drop and the surface. One has to assume that the area of contact between the drop and the surface is proportional to the square of the drop radius [the radius R_f of this contact area is proportional to R (see lower inset)] and that the trapped film drains under the action of gravity. The residence time under these conditions can be written as $t_c \sim A^2\mu/F(d_c^{-2} - d_i^{-2})$, where the force $F = mg$, m is the drop mass, g is the gravitational constant, A is the area of the film between the drop and the surface, μ is the viscosity of the intermediate fluid (air), and d_c is the critical thickness of the air film at breakup, while d_i is the initial thickness of this film. This would surprisingly indicate that this film drains in a similar fashion as in the so called Reynolds limit for the draining of a fluid between two rigid plates of finite radius. An estimate of d_c from such an expression gives a value of about 1 μm which appears quite large. Usually in previous studies this length was estimated to be close to 1000 Å. It has been argued theoretically that the mobility of the interfaces may contribute to the dynamics of thinning of thin fluid films and renders the thinning much faster [19]. Other effects which are hydrodynamic in origin or geometrical such as the formation of a dimple also affect the draining [20]. The physics is that of a less dense layer of fluid between two layers that are more dense, a typical scenario for the development of a Rayleigh-Taylor instability. Such a situation has been studied for the case where the liquids are confined in a Hele-Shaw cell where it was shown that rupture occurs in finite time [4]. The case in our experiment is different as we have two flat planes approaching each other. When the two interfaces are coated with surfactant, there is more friction of the air against the interfaces which would increase the time of draining of the air film. At some point rupture would occur triggered by the instability of the interfaces [21]. In any case, the residence time given by the above expression is only indicative; the rupture of the film is a difficult nonlinear process to understand fully. The upper inset (Fig. 6) shows that the residence time depends on the concentration of surfactant and goes through a maximum just as the barrier to coalescence which points to the relevance of the surface viscoelasticity in the draining and breakup of thin films. Above the cmc the residence time stays roughly constant just as the surface elasticity mentioned above.

In summary, we present a detailed study of the coalescence of surfactant laden drops on surfactant laden interfaces. The existence of a well defined energy barrier for coalescence to occur and the existence of a well defined residence time of the drop on the surface gives rise to a simple picture for this coalescence process. The energy barrier is controlled by a surface elasticity while the well defined residence time indicates that this process resembles finite time singularities as is the case in droplet fission.

We thank J. Meunier, D. Bonn, J. Eggers, and R. Blossey for discussions.

[1] J. Eggers, Rev. Mod. Phys. **60**, 3 (1997); **60**, 865 (1997).
[2] J. Bibette, F. Leal Calderon, and P. Poulin, Rep. Prog. Phys. **62**, 969 (1999).
[3] J. Eggers, J. R. Lister, and H. A. Stone, J. Fluid Mech. **401**, 293 (1999).
[4] T. F. Dupont *et al.,* Phys. Rev. E **47**, 4182 (1993).
[5] A. Oron, S. H. Davis, and G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. **69**, 931 (1997).
[6] J. Walker, Sci. Am. **238**, No. 6, 123 (1978).
[7] G. E. Charles and S. G. Mason, J. Colloid Sci. **15**, 236 (1960); G. D. M. MacKay and S. G. Mason, Can. J. Chem. Eng. **41**, 203 (1963).
[8] O. Reynolds, Chem. News **44**, 211 (1881); O. Reynolds, Philos. Trans. R. Soc. London A **177**, 157 (1886).
[9] P. Dell'Aversana, J. R. Banavar, and J. Koplik, Phys. Fluids **8**, 15 (1996); P. Dell'Aversana and G. P. Neitzel, Phys. Today **51**, No. 1, 38 (1998).
[10] S. T. Thoroddsen and K. Takehara, Phys. Fluids **12**, 1265 (2000).
[11] J. Lucassen and M. Van Den Temple, J. Colloid Interface Sci. **41**, 491 (1972); Chem. Eng. Sci. **271**, 1283 (1972).
[12] R. Miller *et al.,* Colloids Surf. A **111**, 75 (1996).
[13] C-H. Chang and E. Franses, Colloids Surf. A **100**, 1 (1995).
[14] A. Bonfillon-Colin, Ph.D. thesis, University of Paris 6, 1994.
[15] D. E. Tambe and M. M. Sharma, J. Colloid Interface Sci. **147**, 137 (1991).
[16] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, and H. A. Stone, Phys. Rev. Lett. **82**, 4232 (1999).
[17] J. M. Lopez and A. H. Hirsa, J. Colloid Interface Sci. **229**, 575 (2000).
[18] V. Cristini, J. Blawzdziewicz, and M. Loewenberg, J. Fluid Mech. **366**, 259 (1998).
[19] S. A. K. Jeelani and S. Hartland, J. Colloid Interface Sci. **156**, 467 (1993).
[20] A. F. Jones and S. D. R. Wilson, J. Fluid Mech. **87**, 263 (1978).
[21] S. B. Lang and C. R. Wilke, Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, 329 (1971).

Thickness Fluctuations in Turbulent Soap Films

O. Greffier, Y. Amarouchene, and H. Kellay
Centre de Physique Moleculaire Optique et Hertzienne (UMR 5798), Université Bordeaux I, 351 cours de la Liberation, 33405 Talence, France
(Received 29 June 2001; published 24 April 2002)

Rapidly flowing soap films provide a simple and attractive system to study two-dimensional hydrodynamics and turbulence. By measuring the rapid fluctuations of the thickness of the film in the turbulent regime, we find that the statistics of these fluctuations closely resemble those of a passive scalar field in a turbulent flow. The scalar spectra are well described by Kolmogorov-like scaling while the high-order moments show clear deviations from regular scaling just like dye or temperature fluctuations in 3D turbulent flows.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.194101 PACS numbers: 47.27.Ak, 47.27.Gs, 47.27.Jv, 68.15.+e

When a rapidly flowing soap film goes past obstacles, its thickness changes both in space and time. Such thickness inhomogeneities (Fig. 1) can be visualized by simply viewing the reflection from the film of a monochromatic light source. The thickness variations clearly mark the flow and provide a natural way to visualize the vortical structures that detach from the obstacles and interact downstream. Whether such fluctuations in thickness act as a passive scalar such as a dye is an open question. In a different configuration (a 2D Couette cell), Wu *et al.* [1] have shown that the thickness field in a driven soap film acts as a passive scalar just like smoke in air. Were this the case in the vertical soap films used to study decaying grid turbulence, as is the case here, a measurement of the thickness fluctuations could give valuable information on passive scalar properties in 2D flows which have applications in large-scale atmospheric and geostrophic flows. The passive scalar problem in 2D and 3D is an active research field [2,3] with several applications such as understanding the dispersion of pollutants in air or in the oceans. There is hope that the passive scalar in turbulence is more amenable to analytical work than the velocity field since simple models such as the Kraichnan model [2,4] can capture deviations from simple scaling laws which appear in experiments on passive scalars [3].

Since the pioneering work of Couder *et al.* [5,6] on the hydrodynamics of soap films, these are considered as model systems for the study of turbulence in 2D. Several experiments have shown that when these films are driven sufficiently fast past a grid, a decaying turbulent flow with turbulent intensities as high as 15% can be obtained. Measurements of the velocity fluctuations evidenced an enstrophy cascade range and a growth of the integral scale in such turbulent flows [7–9] in reasonable agreement with phenomenological theories of 2D turbulence [10]. Direct numerical simulations of grid turbulence in a 2D channel agree well with the experimental results [11]. Using a different driving, an inverse cascade range has also been evidenced [12].

Since soap films can sustain thickness fluctuations they may be considered as compressible 2D systems. However, measurements of their compressibility showed it to be small [8]. Also measurements of the film thickness found that the rms fluctuations are only a few percent of the mean thickness [13]. A recent study has shown an intimate connection between the thickness and the vorticity [8] which are well correlated near the grid, but this correlation decays fast a few centimeters below. Theoretical work has also addressed the issue of thickness fluctuations [14] and their relation to either the pressure or the vorticity fluctuations [15]. Under certain conditions, the thickness can be considered passive [1,15]. Our results show that the statistics of thickness fluctuations resemble closely those of a passive scalar. The spectrum gives Kolmogorov-like scaling while the high order moments of the increments show anomalous exponents. Surprisingly, both the scaling

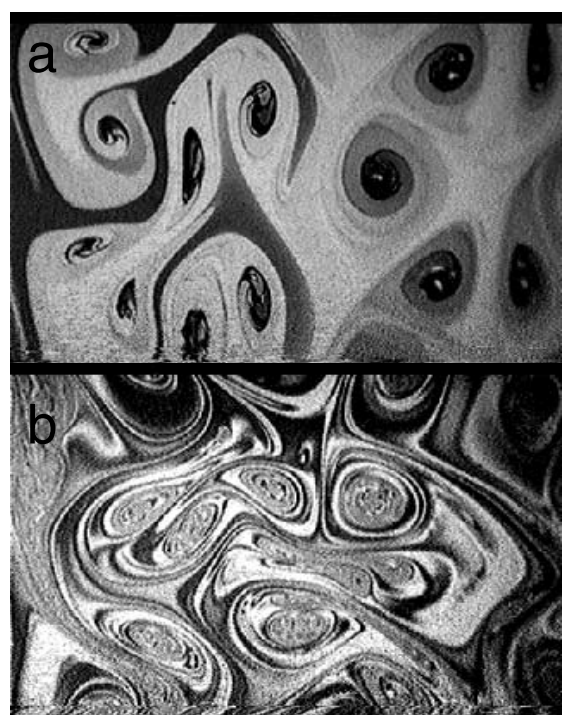

FIG. 1. Photographs of the thickness field in a turbulent soap film for low (a) and high flux (b).

 © 2002 The American Physical Society

of the spectrum and the exponents are in good agreement with recent numerical simulations of a scalar in a 2D turbulent flow in the inverse energy cascade [16].

We use rapidly flowing soap films obtained between two parallel plastic wires [7,17]. The channel is 6 cm wide and 2 m long. The soap solution (1% commercial detergent in water) is injected at the top of the channel at controlled flux using a micropump. The film falls under the action of gravity and reaches speeds of about 2 to 3 m/s. Inserting a grid perpendicular to the film plane generates an isotropic turbulent flow for sufficiently high flux.

To measure the thickness fluctuations, we use a Mach-Zender interferometer consisting of two parallel beams: a reference beam and a probe beam from the same HeNe laser. The probe beam passes through the film perpendicularly to its plane while the reference beam propagates in air. The probe beam is focused on the film to a spot smaller than 0.1 mm to ensure good spatial resolution. The two arms are then combined and guided to a photodiode. If the two arms are of equal lengths, the two beams arrive in phase at the photodiode and the signal is maximum. If the length of one of the arms is varied, the intensity measured by the photodiode varies as well. The scheme is based on this interferometry technique but uses a high voltage piezoelectric transducer (maximum extension of 4 μm) on one of the arms to compensate the variations in thickness through a feedback loop that keeps the photodiode signal constant. The response of the feedback and the transducer are fast enough for the compensation to take place with a response time smaller than 250 μs. We show in Fig. 2 the variation of the transducer displacement versus the thickness of the film for a laminar flow. To obtain different film thicknesses we vary the flux. To deduce the thickness of the film we measure the mean speed of the falling film. Since the velocity profile is flat across the channel width [17], we estimate the mean thickness from the relation $h = Q/VW$, where Q is the flux, V is the mean velocity as measured by LDV, and W is the channel width. The values of Q and V are indicated in the figure. The displacement of the transducer ($\sqrt{2}D$ is the optical path) is linear versus the thickness even for large variations compared to the wavelength of the light. The slope of the straight line is $(n - 1)$ where n is the refractive index of water since the variation of the optical path is $(n - 1)h$.

As the thickness $h(t)$ is measured at one point behind the grid and its time trace is recorded, we use the Taylor hypothesis (the eddies are convected by the mean flow without much deformation) to convert time to a spatial scale. This hypothesis has been tested in these flows and was found to work remarkably well [18]. We measured the power spectra of the thickness fluctuations $\langle h^2(f)\rangle$ (f can be converted to a longitudinal wave number k_y using Taylor's hypothesis $k_y = 2\pi f/V$) as well as their probability density functions $P(h)$ (PDF). These data are shown in Figs. 3 and 4. Our control parameter is the flux of soapy water. As the flux increases, the mean thickness of the film, its mean velocity, and the turbulent intensity increase. Figure 3 shows that the PDFs broaden as the flux is increased. The PDFs $P(h)$ are asymmetric and show an exponential tail for large fluctuations but a shoulder and a steep decrease on the small thickness part. This asymmetry of the PDFs is due to the way the thickness inhomogeneities are injected. We observed similar trends for a single cylinder, for example. The value of the rms fluctuations of the soap film in the turbulent state is found to be of a few percent, in good agreement with the results of Wu *et al.* using an infrared transmission technique [13]. The mean thickness varies between about 1 and 10 μm for a flux varying between 0.1 and 1 ml/s. The half width at half maximum of the PDFs varies between about 0.05 and 0.5 μm. While the rms value is small compared to the mean thickness, the tails of the PDFs indicate the presence of large fluctuations which complicates the interpretation of the interferograms shown in Fig. 1. One possible concern about the experimental technique is refraction effects due to the presence of curved interfaces. These deflections can be measured

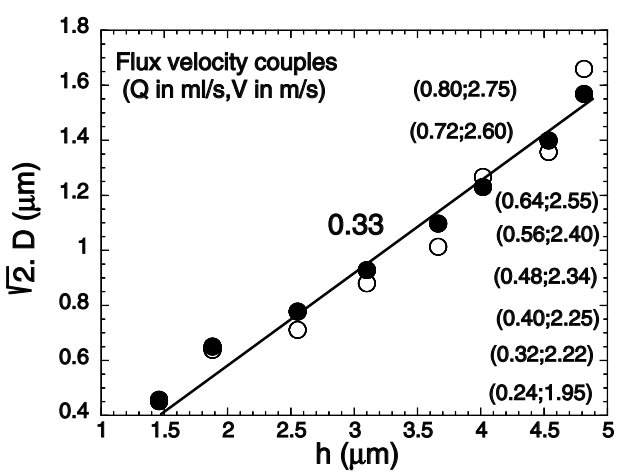

FIG. 2. Displacement of the transducer versus the thickness of the film.

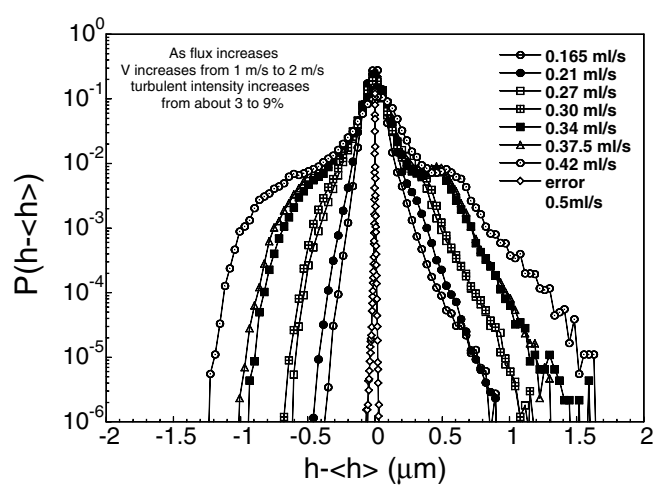

FIG. 3. PDFs of the thickness for different flux. The grid (2 mm diameter, spaced by 6 mm) is at 15 cm. Also shown is the error induced by possible displacements of the probe beam due to refraction.

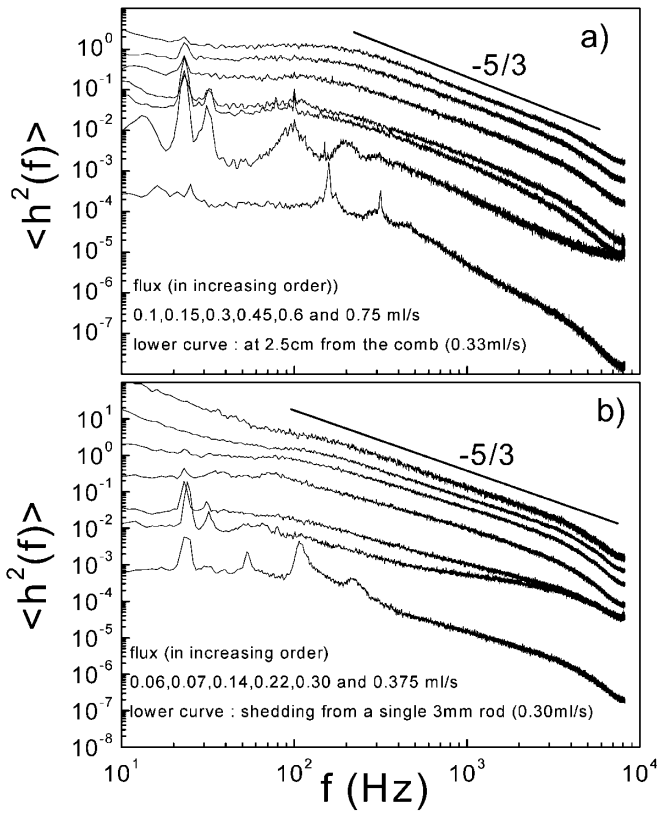

FIG. 4. Power spectra of the thickness fluctuations at different locations (see text) and varying flux. The peaks at about 100 and 200 Hz for the low flux are from the shedding of individual teeth. The peaks at about 20 and 30 Hz are from table vibrations.

directly using a position sensitive detector. The PDF of the supplementary optical path is plotted in Fig. 3. The largest variations recorded are much smaller than the variations in thickness.

The spectra of the thickness fluctuations are shown for two different configurations and for different flow rates. The grid (7 cylinders of 2 or 3.5 mm in diameter and a spacing of 6 mm) was at 15 or 8 cm from the measuring point (Figs. 4a and 4b, respectively). In the first case and at low flux one can observe peaks in the spectrum associated with the shedding from the individual teeth of the grid (which we also observe using a single cylinder as seen in Fig. 4b), and a decrease at higher frequencies. These peaks are barely present in the second case but become better defined very close to the grid. A spectrum for a distance of 2.5 cm from the grid is also shown in Fig. 4a to illustrate the fact that the injection of the scalar is relatively well defined through the presence of the peaks in the spectrum. The way the thickness variations are introduced here resembles the way the temperature variations are injected in 3D grid turbulence where the grid is slightly heated. In our case, as the thickness field goes past the obstacles it gets compressed and stretched to give way to the modulations observed in the interferograms. For sufficiently high flux, the one dimensional thickness spectrum shows a clear power law scaling in both cases and other configurations. The exponent extracted is between 1.6 and 1.7. A line of slope $-5/3$ is shown. The scaling range is between 2 and 0.05 cm [$l = V/f$, V is the mean velocity (typically between 1.5 and 2 m/s), f is the frequency]. The spectrum decays fast at frequencies above 4 kHz, the point where the response of the system starts to fail, and reaches the noise floor. The scaling exponent is very close to the Kolmogorov value of $-5/3$ observed for scalar fields in 3D turbulent flows [3]. For 2D flows, no such scaling has been observed experimentally. Numerical simulations [16] and theoretical arguments [19] point to its existence in the inverse energy regime of 2D turbulence. As mentioned above, the experiments here are done in a decaying grid turbulence where only an enstrophy cascade scaling has been observed. Measurements of the velocity field yield spectra which are isotopic for scales between about 2 and 0.1 cm with an energy density spectrum $E(k)$ scaling as k^{β} with β values around -3.3 [7]. Both the velocity and the thickness fields show scaling at sufficiently high flux and sufficiently far from the grid for a similar range of spatial scales.

Figure 5 shows the PDFs of thickness increments across different scales r in the $-5/3$ range. The main feature of the PDFs is their exponential shape at small scales as well as large scales (for the tails) indicating large deviations from the mean. The width increases with the scale r but saturates for large scales; the shape of the PDFs also changes as r increases. The high order moments of these thickness differences ($S_n(r) = \langle \delta h(r)^n \rangle = \langle [h(r) - h(0)]^n \rangle$) are shown in Fig. 6a. These moments (for the absolute values of these differences with samples containing over 10^6 data points) show an approximate scaling behavior [$S_n(r) \sim r^{\zeta_n}$] with exponents ζ_n that increase with the order n of the moment but that differ from the normal value $n/3$. The scaling range is between 0.04 and 0.4 cm; beyond this range, the structure functions saturate and remain roughly constant. The extracted exponents are plotted in Fig. 6b. The convergence of these exponents, versus the number of points, was good up to order 10; for

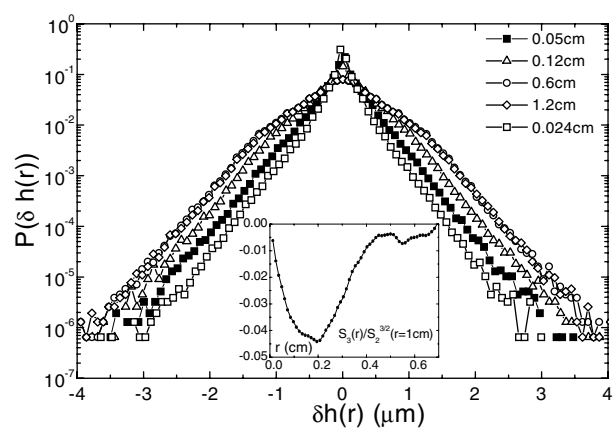

FIG. 5. PDFs of the thickness differences across a scale r. Inset: $S_3(r)/S_2^{3/2}$ ($r = 1$ cm). The flux is 0.6 ml/s and the grid is at 15 cm as in Fig. 4a.

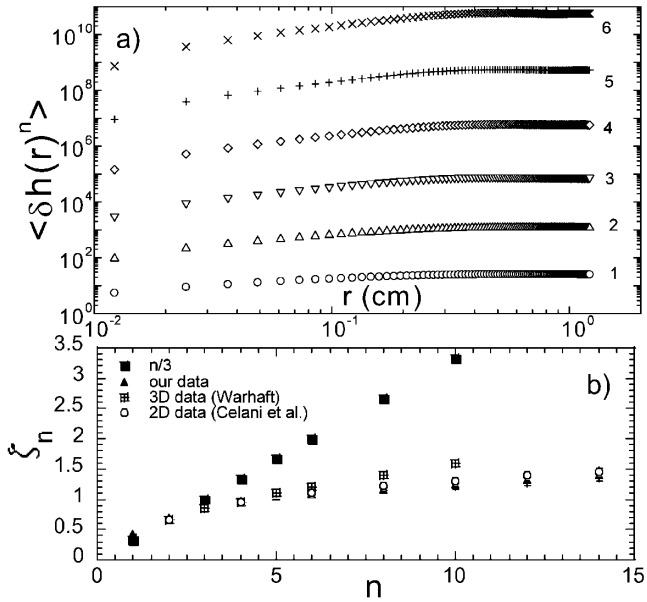

FIG. 6. (a) Structure functions $S_n(r)$ for similar conditions as Fig. 5; (b) Scaling exponents for the structure functions.

higher orders, the exponents are only rough estimates. The exponents deviate strongly from their regular values $(n/3)$ just like those from 3D turbulence [3] and from 2D simulations [16]. The agreement is good with the latter and the values are even smaller than those from 3D experiments. The deviations from regular scaling and the flattening of the exponents with the order n is referred to as intermittency and in our case this feature is more pronounced than in 3D experiments. The third order moment is negative and is shown in the inset to Fig. 5. The nonvanishing of this third moment clearly indicates a small asymmetry of the PDFs of the increments as well as an anisotropy of the small scales a feature that appears in 3D experiments [2].

Our results indicate a surprising behavior of the scalar field in 2D decaying grid turbulence. The main surprise is the existence of Kolmogorov-like scaling for the thickness fluctuations. If dimensional analysis is used for the enstrophy range one would expect a scaling near k^{-1} (a Batchelor scaling) for the passive scalar when the energy shows a k^{-3} scaling [19,20]. In 2D flows, such a scaling law has been observed in an experiment using stratified media in the enstrophy cascade range [21] for forced turbulence. It is possible that the difference between our findings and these recent measurements is related to the distinct character of forced and decaying turbulence in 2D. Let us note that our measurements for the second moment of thickness differences are consistent with measurements by Rivera *et al.* [8] using a different technique to measure the thickness, but their spectra were steeper than ours.

Let us discuss possible reasons for the observed Kolmogorov-like scaling. First, measurements of the third moment of velocity increments in turbulent soap films reveal that this moment is positive, which is indicative of an inverse energy transfer [9]. It is possible that the scalar field is less sensitive to strain (enstrophy transfer rate) and more sensitive to the energy transfers to large scales, which occur through vortex mergers as noted by Borue [22] in simulations of the inverse energy cascade. It is probable that the close agreement between the exponents we measure and those from 2D simulations is related to this aspect of decaying 2D turbulence, i.e., the presence of both an energy and enstrophy transfer rates. Second, the thickness field may follow either the vorticity or the pressure field as has been suggested by recent theory [15]. While the pressure fluctuations are difficult to measure in these soap films, measurements of the energy and enstrophy spectra indicate larger exponents than expected [7,8]. Whether this anomalous behavior is similar to what is observed for the thickness is an open problem.

We thank E. Freysz for suggesting to us the use of the interferometer, M. Winckert who built and tested all the electronics, and S. Dilhaire and L. Canioni who gave us valuable technical advice.

[1] X. L. Wu *et al.,* Phys. Rev. Lett. **75**, 236 (1995).
[2] B. I. Shraiman and E. D. Siggia, Nature (London) **405**, 639 (2000).
[3] Z. Warhaft, Annu. Rev. Fluid Mech. **32**, 203 (2000).
[4] R. H. Kraichnan, Phys. Rev. Lett. **72**, 1016 (1994).
[5] Y. Couder, J. M. Chomaz, and M. Rabaud, Physica (Amsterdam) **37D**, 384 (1989).
[6] M. Gharib and P. Derango, Physica (Amsterdam) **37D**, 406 (1989).
[7] H. Kellay, X. L. Wu, and W. I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. **74**, 3975 (1995); **80**, 277 (1998); H. Kellay, C. H. Bruneau, and X. L. Wu, Phys. Rev. Lett. **84**, 1696 (2000); B. Martin *et al.,* Phys. Rev. Lett. **80**, 3964 (1998).
[8] M. Rivera, P. Vorobieff, and R. Ecke, Phys. Rev. Lett. **81**, 1417 (1998); P. Vorobieff, M. Rivera, and R. Ecke, Phys. Fluids **11**, 2167 (1999).
[9] A. Belmonte *et al.,* Phys. Fluids **11**, 1196 (1999).
[10] R. Kraichnan, Phys. Fluids **10**, 1417 (1967); G. K. Batchelor, Phys. Fluids Suppl. **12**, 233 (1969).
[11] C. H. Bruneau, O. Greffier, and H. Kellay, Phys. Rev. E **60**, R1162 (1999).
[12] M. A. Rutgers, Phys. Rev. Lett. **81**, 2244 (1998).
[13] X. L. Wu *et al.,* Rev. Sci. Instrum. **72**, 2467 (2001).
[14] R. Bruinsma, Physica (Amsterdam) **216A**, 59 (1995).
[15] J. M. Chomaz, J. Fluid Mech. **442**, 387 (2001).
[16] A. Celani *et al.,* Phys. Rev. Lett. **84**, 2385 (2000).
[17] M. A. Rutgers *et al.,* Phys. Fluids **8**, 2847 (1997).
[18] A. Belmonte, B. Martin, and W. I. Goldburg, Phys. Fluids **12**, 835 (2000).
[19] M. Lesieur, *Turbulence in Fluids* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990), 2nd ed.
[20] M. Chertkov *et al.,* Phys. Rev. E **51**, 5609 (1995); G. Falkovich *et al.,* Phys. Rev. E **54**, 4896 (1996).
[21] M. C. Jullien, P. Castiglione, and P. Tabeling, Phys. Rev. Lett. **85**, 3636 (2000).
[22] V. Borue, Phys. Rev. Lett. **72**, 1475 (1994).

Résumé

De faibles quantités de polymères flexibles de haut poids moléculaire induisent des effets significatifs sur les propriétés d'écoulement de fluides. Cette thèse présente une étude expérimentale détaillée de l'interaction Polymère - Ecoulement dans deux situations modèles :

La première se focalise sur un processus singulier : le détachement d'une goutte d'un capillaire. Le caractère purement élongationnel que présente l'approche du point de rupture, permet de mettre en évidence une inhibition abrupte de cette singularité en temps fini. Ceci donne lieu, lorsque les taux d'élongation sont de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation des polymères, à la formation de filaments s'amicissant exponentiellement et qui sont associés à des viscosités élongationnelles non stationnaires extrêmement importantes.

La seconde expérience quant à elle, utilise des films de savon afin de générer un écoulement quasi-bidimensionnel turbulent. La présence de polymères induit alors une suppression des transferts d'énergie vers les grandes échelles par le biais d'une réduction des forts taux d'élongation présents dans l'écoulement. La dynamique des fluctuations d'épaisseur du film qui joue le rôle d'un scalaire passif de l'écoulement se trouve également profondément modifiée.

Mots-Clés : Physique des Polymères, Instabilité interfaciale, Singularités en temps fini, Rhéologie, Viscosité élongationnelle Turbulence bidimensionnelle, Films de savon, Réduction de Traînée turbulente, Scalaire passif.

Abstract

Minute amounts of a high molecular weight flexible polymer lead to drastic changes in the flow properties of liquids. This thesis presents a detailed experimental study of the Polymer - Flow Interaction in two idealized situations :

When a drop of fluid detaches from a capillary, singular behavior ensues. Very small amounts of polymer inhibit this singularity in an abrupt way and give rise, after a period of self-similar dynamics as for simple liquids, to long-lived cylindrical necks or filaments which thin exponentially in time. This abrupt change occurs when the elongation rates become comparable to the inverse of the polymer relaxation time leading to a large elongational viscosity of the dilute polymer solution.

Polymer affect two dimensional turbulence, generated in rapidly flowing soap films, in unexpected ways. Their presence inhibits the transfers of energy to large scales, causing their suppression in the energy density spectrum, through a reduction of large elongation rates. This also leads to the change of the spectral properties of a passive scalar (the soap film thickness field) which turns out to be highly sensitive to the presence of energy transfers.

Keywords : Polymer physics, Interfacial Instabilities, Finite time singularities, Rheology, Extensional viscosity, Two dimensional turbulence, Soap films, Drag reduction, Passive scalar.