HAL
open science

Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes

Julie Drappier

To cite this version:

Julie Drappier. Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2004. Français. NNT : . tel-00005909

HAL Id: tel-00005909

https://theses.hal.science/tel-00005909v1

Submitted on 15 Apr 2004

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.

École Normale Supérieure
Laboratoire de Physique Statistique

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7

Spécialité
PHYSIQUE DES LIQUIDES

Présentée par

Julie DRAPPIER

Pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7

Sujet de la thèse :

Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes

---

Soutenue le 04 mars 2004 devant le jury composé de :

D. BONN	directeur de thèse
J. M. DI MEGLIO	président du jury
A. COLIN	rapporteur
H. KELLAY	rapporteur
F. LEQUEUX	examinateur
P. D. OLMSTED	examinateur
J. MEUNIER	invité

La thèse est un travail et une expérience avant tout personnelle. Toutefois elle nécessite un entourage, un soutien et des collaborations qui sont indispensables à son bon déroulement, et dans mon cas la liste est longue des personnes sans lesquelles je n'aurais pu venir à bout de cette épreuve...

Je remercie tout d'abord Jacques Meunier, directeur du LPS de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Merci à Daniel Bonn d'avoir accepté de diriger ma thèse, et de l'avoir fait avec autant d'enthousiasme, d'encouragement et de disponibilité.

Je remercie Annie Colin, Hamid Kellay, François Lequeux, Jean-Marc di Meglio et Peter Olmsted d'avoir accepté de faire partie du jury et pour avoir critiqué mon travail avec attention et rigueur.

Cette thèse est le fruit de nombreuses collaborations. Merci donc à Sandra Lerouge et J. P. Decruppe pour les expériences de biréfringence à Metz, à François Bertrand, Stéphane Rodts et Philippe Coussot pour l'IRM à Marne la Vallée, et à Clarel Titon et Olivier Cadot pour les mesures de traînée turbulente au Havre. Outre les résultats expérimentaux, ces rencontres m'ont apporté des discussions scientifiques et non scientifiques qui m'ont souvent éclairée et redonné courage.

Un grand merci à José pour avoir réparé mes "quelques" casses, pour sa gentillesse et son efficacité. Un grand merci également à Zaïre pour son aide informatique si précieuse. Je remercie Carole et Nora, pour le temps passé avec elles que ce soit pour des tâches administratives ou pour bavarder. Merci à Mathieu, Frédéric, et Chi-Tuong sans qui je n'aurais pas connu les joies de rédiger en Latex !

Merci à Jean-Baptiste d'avoir relu tout mon manuscrit avec attention. Je remercie ma maman et Pascale pour avoir corrigé mes nombreuses fautes d'orthographe. Je remercie mon père pour sa patience devant mon obstination en informatique...

Merci Salima de m'avoir supportée quotidiennement, pour ton soutien psychologique, logistique, "physique", orthographique... Merci surtout pour ton amitié.

Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé déjeuners (chinois, japonais, ou autres...), piscine, pauses café, bières, discussions, amitié. Merci entre autres à Cécile, David, Nicolas (Tsapis), Julien, Anke, Emanuel, Bérengère, Sébastien, Mathieu, Christian, Steffen, Yacine, François, Cédric, Olivier, Thibaut, Farid, Nicolas (Huang), Grégoire, etc...Pardon à ceux que j'oublie.

Enfin merci à mes parents, mon frère Simon, et tous mes amis qui ont supporté mon stress et mes angoisses, m'ont encouragée et soutenue. Merci à Nico pour ce qui ne s'écrit pas ici...

Table des matières

Introduction **7**

1 Généralités sur les fluides complexes à l'équilibre et hors équilibre **11**

1.1 Les fluides complexes à l'équilibre 12

1.1.1 Molécules de tensioactif 12

1.1.2 Polymorphisme des agrégats 12

1.1.3 Micelles géantes 15

1.1.4 Bicouches 16

1.2 Notions de rhéologie 19

1.2.1 Définitions des grandeurs utiles 19

1.2.1.a Viscosité de cisaillement 19

1.2.1.b Viscosité élongationnelle 20

1.2.2 Comportements non-newtoniens 22

1.2.2.a Viscoélasticité 22

1.2.2.b Fluides rhéofluidifiants et rhéoépaississants 24

1.2.2.c Thixotropie et anti-thixotropie 25

1.2.2.d Glissement à la paroi 25

1.2.2.e Contraintes normales 26

1.3 Rhéologie des fluides complexes. 27

1.3.1 Interaction structure-écoulement 27

1.3.2 Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement 29

1.3.2.a Interprétation en terme de transition de phase induite par le cisaillement 31

1.3.2.b Interprétation en terme d'instabilité mécanique 31

1.3.2.c Glissement à la paroi 32

1.3.3 Objectif du travail de thèse 32

2 Techniques expérimentales **35**

2.1 Rhéologie 36

2.1.1 Géométrie de Couette cylindrique 36

2.1.1.a Équation de Navier-stokes 36

2.1.1.b Cas d'un fluide newtonien. 37

2.1.1.c Profil de vitesse d'un fluide en loi de puissance 38
2.1.1.d Les cellules utilisées 40
2.1.2 La géométrie cône-plan 41
2.1.3 Principe de fonctionnement du rhéomètre 41
2.2 Biréfringence 42
2.2.1 Définitions 42
2.2.2 Mesures de biréfringence sous écoulement 44
2.3 Mesures de profils de vitesse par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) 45
2.3.1 Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 45
2.3.2 Vélocimétrie RMN 47
2.3.3 Principe des mesures 47
2.3.3.a Le dispositif expérimental 47
2.3.3.b La séquence utilisée 49
2.3.3.c Contraintes expérimentales 50
2.4 Instabilités d'écoulement dans une cellule de Couette. 51
2.4.1 Instabilité de Taylor-Couette ; compétitions entre forces visqueuses et inertielles. 51
2.4.2 Instabilité visco-élastique ; compétitions entre forces visqueuses et élastiques. 52

3 Choix des systèmes étudiés 55
3.1 AOT/NaCl : phase "oignon" (système II) 56
3.2 CTAB/NaSal : micelles géantes (systèmes I et III) 58
3.3 Conclusion 61

4 Système I, micelles géantes en régime semi-dilué 63
4.1 Introduction bibliographique 64
4.1.1 Les approches théoriques 64
4.1.2 Les résultats expérimentaux 64
4.1.3 Conclusion 66
4.2 Étude des propriétés rhéologiques du système I 66
4.2.1 Rhéologie non-linéaire 66
4.2.1.a Contrainte imposée 67
4.2.1.b Taux de cisaillement imposé 67
4.2.1.c Effet de la géométrie 69
4.2.1.d Effet du temps de balayage 70
4.2.1.e Conclusion 70
4.2.2 Rhéologie linéaire 71
4.2.2.a Mesure de G' et G" 71
4.2.2.b Relaxation de la contrainte 72
4.2.3 Étude des transitoires dans le régime linéaire et non linéaire 73

4.2.4 Conclusion sur la rhéologie du système I 76
4.3 Expériences de biréfringence sous écoulement sur le système I 77
4.3.1 Présentation des clichés 77
4.3.2 Détermination de la proportion de phase biréfringente 78
4.3.3 Conclusion 81
4.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système I 81
4.4.1 Présentation des résultats expérimentaux 82
4.4.1.a Courbe d'écoulement dans la cellule IRM 82
4.4.1.b Présentation des profils de vitesse 82
4.4.1.c Y a-t-il glissement à la paroi ? 85
4.4.1.d "Affaissement" des profils pour les grandes vitesses 85
4.4.2 Analyse des données. 86
4.4.2.a Étude préliminaire 86
4.4.2.b Détermination de la proportion relative des deux fluides et comparaison avec les expériences de biréfringence 88
4.4.2.c Comportement rhéologique de chaque fluide 92
4.4.2.d Modèle simple de deux fluides rhéofluidifiants coexistant à la même contrainte 92
4.4.3 Conclusion sur les profils de vitesse 93
4.5 Conclusion sur le système I 94

5 Système II, phase "oignon" 97
5.1 Introduction bibliographique 98
5.2 Étude des propriétés rhéologiques du système II 99
5.2.1 Courbe d'écoulement 99
5.2.2 Effet du temps de balayage 101
5.2.2.a Taux de cisaillement imposé 101
5.2.3 Dépendance avec la géométrie de mesure 102
5.3 Bandes de vorticité observées pour le système II 103
5.3.1 Observation du système II sous cisaillement 103
5.3.2 Interprétation 109
5.3.2.a Instabilité de Taylor-Couette 109
5.3.2.b Instabilités visco-élastiques 110
5.3.2.c Une transition phase oignon-phase lamellaire ? 112
5.3.3 Conclusion 113
5.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système II 114
5.4.1 Courbe d'écoulement dans la cellule IRM 114
5.4.2 Évolution des profils dans le temps 115
5.4.3 Analyse des résultats 116
5.4.4 Conclusion sur les profils de vitesse 119
5.5 Conclusion sur le système II 119

5.6 Appendice au chapitre 5 : étude de la reproductibilité 121
5.6.1 Balayage à contrainte imposée 121
5.6.2 Effet du précisaillement 122
5.6.3 Étude des transitoires 125
5.6.3.a Taux de cisaillement imposé 125
5.6.3.b Contrainte imposée : oscillations de viscosité 128

6 Système III, micelles géantes en régime dilué 131
6.1 Introduction bibliographique 132
6.2 Comportement rhéologique du système III 133
6.2.1 Expériences en balayage 133
6.2.1.a Taux de cisaillement imposé 133
6.2.1.b Contrainte imposée 134
6.2.1.c Effet du temps de balayage 135
6.2.2 Effet du précisaillement et de l'histoire de l'échantillon 138
6.2.3 Effet de la géométrie 139
6.2.3.a Glissement à la paroi 139
6.2.3.b Petits entrefers 141
6.2.3.c Cône-plan 142
6.2.4 Étude des transitoires 143
6.2.4.a Contrainte imposée 143
6.2.4.b Taux de cisaillement imposé 145
6.2.5 Propriétés élastiques 146
6.2.5.a Régime newtonien 146
6.2.5.b Après cisaillement 148
6.2.6 Conclusion 148
6.3 Expériences de biréfringence sous écoulement sur le système III 149
6.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système III 150
6.4.1 Présentation des résultats 150
6.4.2 Glissement à la paroi 152
6.4.3 Conclusion sur les profils de vitesse 154
6.5 Conclusion sur le système III 155

7 Étude du mécanisme de diminution de la traînée turbulente du système III (micelles géantes en régime dilué) 157
7.1 Mécanismes invoqués pour les tensioactifs 158
7.2 Mesure de la diminution de trainée turbulente sur le système III, micelles géantes en régime dilué 159
7.2.1 Dispositif expérimental 159
7.2.2 Résultats 160
7.2.3 Conclusion 162

7.3 Mesure de la viscosité élongationnelle du système III 162
7.3.1 Principe des mesures 162
7.3.2 Premiers résultats sur les micelles géantes 165
7.3.3 Apparition de filaments après cisaillement 165
7.3.4 Conclusion 172
7.4 Profil de vitesse dans le régime turbulent 172
7.4.1 Rappel des profils non-turbulents 173
7.4.2 Profil dans le régime turbulent 173
7.5 Conclusion 174

Conclusion générale **177**

Introduction

Les fluides complexes tiennent une place importante dans notre vie quotidienne. Les savons, liquides vaisselle, gels coiffants, shampooings, dentifrices, crèmes cosmétiques, yaourts, ketchups, mayonnaises, et autres mousses de champagne ou de bière, sont autant de fluides complexes. Ces matériaux possèdent une structure interne comportant un grand nombre d'échelles de taille différentes. Ces arrangements supramoléculaires leur confèrent des propriétés d'écoulement intermédiaires entre solide et liquide. L'étude de leurs caractéristiques physiques présente un intérêt grandissant, d'un point de vue industriel tout autant que fondamental. Pour commercialiser une mayonnaise en tube, il convient, pour le fabricant, de s'assurer qu'elle ne se liquéfiera pas avant que le consommateur l'ait ingurgitée. La mayonnaise est une émulsion, et l'étude de sa stabilité relève des compétences des chercheurs théoriciens et exprimentateurs. L'émergence de ces substances complexes a mis à jour un nouveau champ de la physique moderne : la matière molle.

La mécanique des fluides et la théorie de l'élasticité se révèlent des outils inadaptés pour décrire cette catégorie de systèmes. En effet, lorsqu'un fluide complexe est soumis à une contrainte, ou qu'il est forcé de s'écouler, sa structure interne peut être le lieu de bouleversements assez profonds pour modifier les propriétés d'écoulement du fluide. Celui-ci peut même subir des transformations qui le feront passer d'un aspect liquide à un aspect solide (toujours la mayonnaise : l'huile est liquide, après fouettage énergique, la mayonnaise ne coule plus sous son propre poids...)

La rhéologie est née dans les années 1930 pour pallier à l'impuissance des théories de la physique classique à l'étude de ces systèmes complexes. Rapidement, cette technique a révélé une richesse de comportements et une phénoménologie passionnante d'un point de vue fondamental.

Un rhéomètre permet de tracer la courbe d'écoulement d'une substance : contrainte en fonction du gradient de vitesse dans l'écoulement. Le rapport de ces deux grandeurs mesure la résistance du fluide à l'écoulement : c'est la viscosité.

La relation entre les contraintes mécaniques et le gradient de vitesse (ou taux de cisaillement) du fluide, est linéaire pour un fluide "classique", dit newtonien. L'eau est un fluide newtonien, sa viscosité ne change pas même si elle s'écoule "très vite" ; sa structure n'est pas modifiée par l'écoulement.

Il en est autrement pour les fluides complexes : leur viscosité peut dépendre du gradient de vitesse. Par exemple, un polymère est une longue chaîne de molécules. En solution, elles

peuvent s'aligner dans le sens de l'écoulement, et offrir de moins en moins de résistance à celui-ci. Leur viscosité diminue avec le gradient de vitesse. La courbe d'écoulement d'un fluide complexe peut ainsi revêtir différentes formes, la relation entre contrainte et gradient de vitesse n'étant pas forcément linéaire.

Les fluides complexes étudiés dans ce travail présentent tous un comportement singulier : un plateau dans leur courbe d'écoulement. Ce plateau, horizontal ou vertical, indique qu'à une contrainte donnée correspondent plusieurs gradients de vitesse, ou *vice versa*. Cela suggère que plusieurs viscosités, et donc plusieurs états, sont présents au sein du liquide.

Effectivement, il arrive d'observer simultanément à la mesure d'un plateau dans la courbe d'écoulement, la séparation du fluide en bandes de différentes viscosités . Prenons un fluide cisaillé dans une cellule de Couette, c'est-à-dire entre deux cylindres coaxiaux, l'un des cylindres étant fixe et l'autre entraînant le fluide à une vitesse de rotation. Si le plateau est horizontal, à une unique contrainte correspondent plusieurs taux de cisaillement, toutes les bandes coexistent au sein du fluide à la même contrainte et à des gradients de vitesse différents. Mécaniquement, cette situation se traduit par des bandes concentriques, appelées *bandes de cisaillement*. Au contraire, si le plateau est vertical, à un taux de cisaillement donné correspondent plusieurs contraintes. Les bandes sont alors alignées dans la hauteur de la cellule, et appelées *bandes de vorticité* [87]. Une des questions abordées dans ce travail de thèse, d'un point de vue expérimental, est l'équivalence entre la direction du plateau, vertical ou horizontal, et le type de bandes observées, de cisaillement (bandes concentriques) ou de vorticité (alignées dans la hauteur).

D'autre part, l'interprétation microscopique de tels plateaux a suscité ces dernières années nombre d'efforts et de questionnements.

Une transition de phase induite par le cisaillement ne se manifesterait pas différemment [88]. Pour un plateau horizontal, par exemple, la contrainte restant constante, une phase induite à un très fort taux de cisaillement se développe. À mesure qu'elle envahit progressivement la cellule au détriment de l'ancienne phase moins cisaillée, le taux de cisaillement moyen mesuré augmente.

Un plateau dans la courbe d'écoulement peut également être interprété par une instabilité purement mécanique. L'alignement des structures moléculaires peut induire mécaniquement une stationnarité de la contrainte [112]. Le fluide peut également glisser à la paroi. Sa vitesse réelle est alors inférieure à celle que l'on souhaite lui imposer, et la viscosité apparente mesurée est sous-estimée par rapport à la viscosité réelle. Un plateau horizontal de la contrainte peut alors être observé.

D'un point de vue expérimental, l'étude phénoménologique de ces questions nécessite un accès aux arrangements microscopiques au sein du fluide. Or, la rhéologie fournit une vision globale des propriétés du système, les grandeurs mesurées sont moyennées sur l'ensemble de l'échantillon. Nous avons donc recours à d'autre méthodes, biréfringence sous écoulement, mesure des profils de vitesse par IRM, pour tenter de relier les bouleverse-

ments macroscopiques observés en rhéologie aux changements microscopiques qui les ont engendrés.

Ce travail de thèse présente l'étude expérimentale de trois fluides complexes, qui possèdent tous trois un plateau horizontal dans leur courbe d'écoulement. Ces trois systèmes de tensioactifs possèdent des stuctures internes différentes. Il s'agit d'une phase de micelles géantes dans le régime semi-dilué, d'une phase oignon, et d'une phase de micelles géantes en régime dilué. Nous montrons phénoménologiquement que ces trois plateaux horizontaux ont des causes diverses.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante :

- Un premier chapitre décrit les propriétés des fluides complexes à l'équilibre, introduit les notions fondamentales de la rhéologie, et enfin explicite l'enjeu du sujet, à travers le concept d'interaction structure-écoulement.

- Dans le deuxième chapitre, les techniques expérimentales ainsi que les modèles utiles pour les exploiter sont présentés.

- Le troisième chapitre, préambule aux chapitres suivants, présente les trois systèmes étudiés.

- Les chapitres quatre, cinq et six sont consacrés de façon identique, à l'étude des trois systèmes, grâce aux techniques de rhéologie, biréfringence sous écoulement, et mesure de profils de vitesse par IRM.

- Le troisième fluide étudié, une solution de micelles géantes dans le régime dilué, a la capacité de réduire la traînée turbulente. Le mécanisme de ce phénomène est étudié dans le dernier chapitre.

Chapitre 1

Généralités sur les fluides complexes à l'équilibre et hors équilibre

Une substance *simple*, comme l'eau, possède une phase solide et une phase liquide clairement identifiées : en deçà du point de solidification, la glace est un solide cristallin possédant un ordre à longue portée, et au-delà de ce même point, l'eau est un liquide newtonien qui s'écoule "normalement". Entendons par ce terme que l'écoulement ne modifie pas la structure interne de l'eau. Le solide lui, ne coule pas.

On connaît, depuis maintenant plus d'un siècle, toute une classe de susbtances dites *complexes* parce que leur comportement est intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Il en est ainsi par exemple des gels, des mousses, des émulsions, des matériaux granulaires, des cristaux liquides, des verres... Ces systèmes complexes peuvent avoir l'aspect d'un liquide (un observateur peut les voir s'écouler) mais posséder un ordre cristallin à l'échelle microscopique ; ou bien au contraire avoir l'air solide (ils ne s'écoule pas, ou du moins pas assez vite pour qu'un observateur raisonnablement patient puisse le remarquer) mais ne posséder à l'échelle microscopique aucun ordre cristallin. La dénomination "solide" ou "liquide" dépend pour ces systèmes de l'échelle, de longueur et de temps, à laquelle on les observe.

Le titre de ce chapitre, un peu trop général, laisserait entendre que nous allons nous intéresser à tous les fluides complexes : il n'en est rien. Dans tout ce travail de thèse, une seule classe de fluide complexe est explorée : les solutions de tensioactifs. Ce sont les principaux composants du savon. Ils sont présents dans les shampoings, les gels douche, les liquides vaisselle, les lessives...

Dans un premier temps, nous nous placerons au niveau *microscopique*, et nous décrirons la structure interne des systèmes de tensioactifs à l'équilibre. Dans un deuxième paragraphe, nous expliciterons les notions de base de la rhéologie, qui est l'outil *macroscopique* utilisé pour étudier l'écoulement de ces fluides. Enfin, dans une troisième section, nous verrons que l'interaction entre structure microscopique et écoulement macroscopique qui se produit pour les fluides complexes nécéssite des mesures locales sous écoulement.

1.1 Les fluides complexes à l'équilibre

1.1.1 Molécules de tensioactif

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles composées de deux parties d'affinité chimique différente : une tête polaire hydrophile (qui peut être chargée ou neutre) et une queue aliphatique hydrophobe.

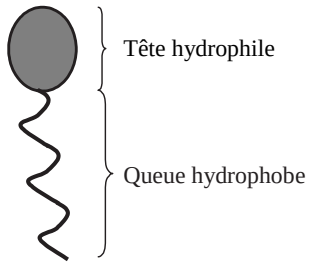

Fig. 1.1: Molécule de tensioactif.

Placées en solution aqueuse, les molécules de tensioactif s'organisent de façon à satisfaire ces deux affinités opposées et forment des structures qui ont la caractéristique de pouvoir atteindre des échelles mésoscopiques, c'est-à-dire dont la taille est intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique.

1.1.2 Polymorphisme des agrégats

À faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées (Fig.1.2.a). À partir de la concentration micellaire critique (CMC) elles s'agrègent par exemple en micelles sphériques (Fig. 1.2.b) ou cylindriques (Fig.1.2.c). Les têtes hydrophiles sont alors au contact avec l'eau, et les queues hydrophobes se rassemblent au cœur de la micelle formant une région sans solvant. Le rayon de la micelle est de l'ordre de la longueur d'une molécule de tensioactif [62, 33].

En fait l'agrégation en micelle est très courante, mais ne constitue pas l'unique possibilité, et il existe une grande diversité de structures formées par les molécules amphiphiles. Le paramètre pertinent pour étudier ce polymorphisme est le paramètre d'empilement $p = v/a_0 l$, v et l étant respectivement le volume et la longueur de la chaîne aliphatique et a_0 la surface par tête polaire en contact avec le solvant (Fig.1.3).

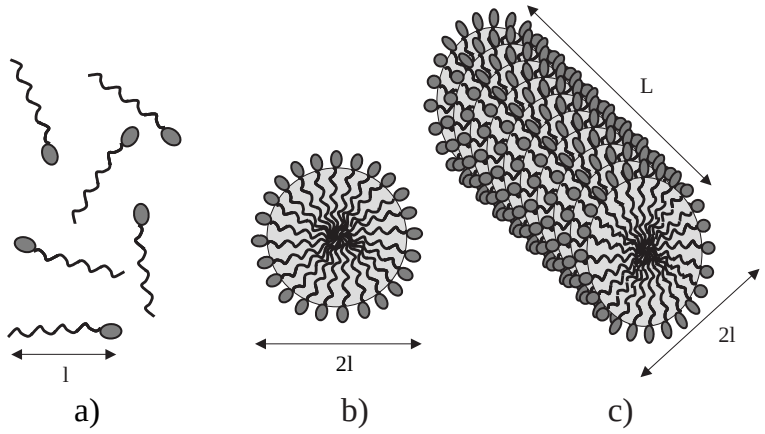

Fig. 1.2: a)Molécules de tensioactif dispersées. b)Micelle sphérique. c)Micelle cylindrique. l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres.

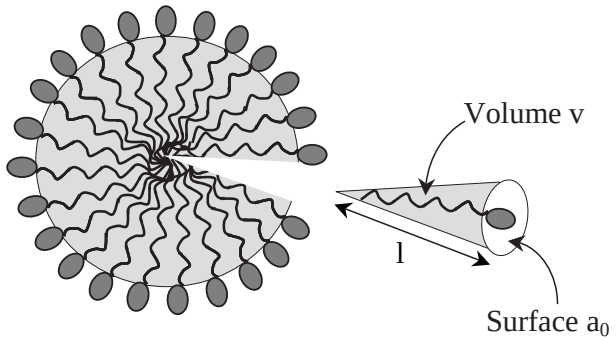

Fig. 1.3: Définition du paramètre d'empilement p.

La valeur du paramètre p détermine la courbure spontanée de l'interface entre les tensioactifs et le solvant (Fig.1.4). Pour $p < \frac{1}{3}$ la courbure optimale est celle d'une sphère et la structure formée est une micelle sphérique. Pour $\frac{1}{3} < p < \frac{1}{2}$ les molécules de tensioactif forment des micelles cylindriques. Pour $\frac{1}{2} < p < 1$ les molécules forment une bicouche flexible qui peut se fermer et créer une vésicule. Et enfin pour $p \approx 1$ l'interface est plane [62].

Le paramètre p dépend de la température, de la concentration en tensioactif ou bien encore de la salinité : dans le cas de micelles chargées, l'ajout de sel écrante les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et diminue a_0. La forme des agrégats pour une molécule donnée en solution dépend donc des conditions qu'on lui impose. Ces différentes organisations au niveau microscopique induisent des différences d'aspect et/ou de comportement au niveau macroscopique. On observe ainsi différentes phases pour un système donné : phase de micelles géantes, phase lamellaire, nématique, *etc* [69].

Par la suite, on s'intéressera plus particulièrement aux micelles cylindriques et aux

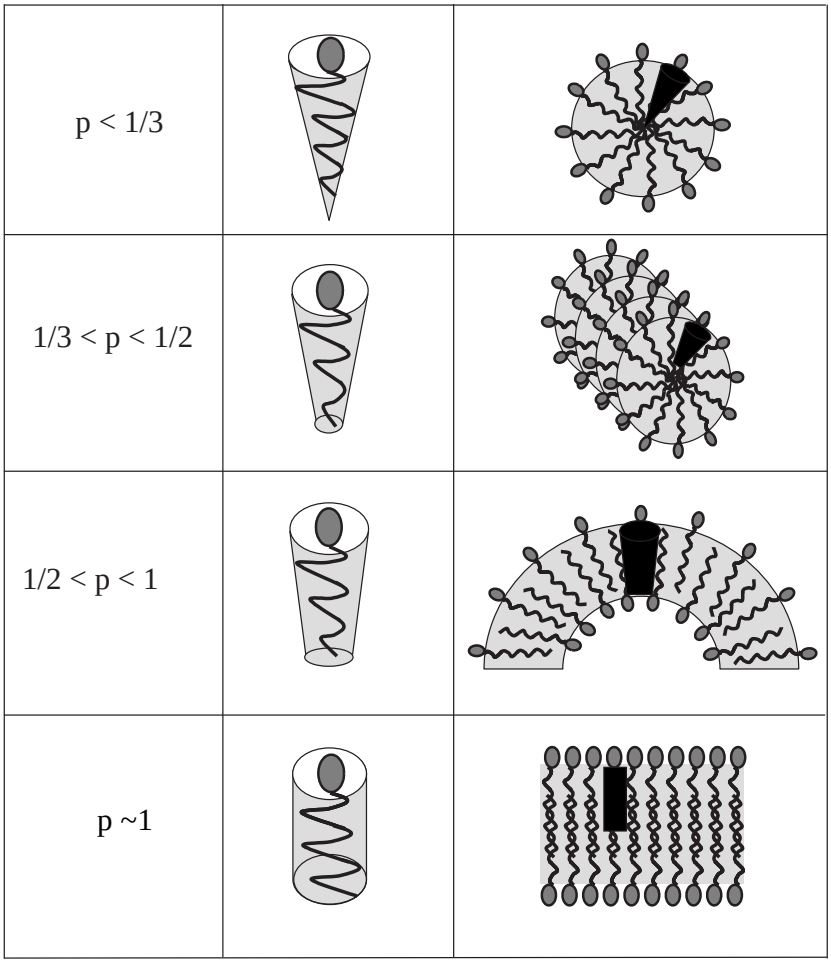

Fig. 1.4: Structures formées selon le paramètre d'empilement (d'après Israelashvili [62]).

bicouches puisque ce sont les structures microscopiques des solutions étudiées dans cette thèse.

1.1.3 Micelles géantes

Les micelles géantes sont de longues structures unidimensionnelles (Fig.1.2.c) également appelées "polymères vivants". "Polymères" parce qu'une micelle géante est une longue chaîne dont la longueur est très grande devant le rayon (quelques microns devant quelque nanomètres) et ressemble sous cet aspect à un polymère. "Vivants" parce qu'une différence fondamentale sépare les polymères des micelles géantes : la longueur de ces dernières fluctue au cours du temps sous l'action de processus de coupures/recombinaisons, tandis que la longueur de la chaîne des polymères est fixée par la synthèse. La longueur de la micelle résulte de la compétition entre l'entropie de mélange qui tend à favoriser les petits agrégats, et l'énergie nécessaire à former deux extrémités hémisphériques, qui favorise la croissance micellaire, ΔE_{bouts}. C'est l'énergie associée à l'excès de courbure locale des extrémités par rapport au corps cylindrique. La taille moyenne des micelles croît alors avec la concentration en tensioactifs ϕ et avec ΔE_{bouts} :

$$< L > \sim \phi^{\frac{1}{2}} \exp(\frac{\Delta E_{bouts}}{2k_bT}) \tag{1.1}$$

On distingue trois régimes en fonction de la concentration en tensioactifs :

• Le régime dilué dans lequel les micelles sont dispersées.

• À partir d'une concentration critique notée $c^\star$, les micelles s'enchevêtrent : c'est le régime semi-dilué. La longueur caractéristique du système est alors la distance moyenne entre deux enchevêtrements, appelée longueur de corrélation ξ (Fig 1.5). Expérimentalement, $c^\star$ est la concentration pour laquelle la courbe de la viscosité à cisaillement nul change brutalement de pente (Fig1.5). On comprend intuitivement que l'enchevêtrement des micelles dans le régime semi-dilué rend la solution beaucoup plus visqueuse que dans le régime dilué. Dans le régime dilué, la viscosité de la solution est donnée par la loi d'Einstein : $\eta = \eta_{solvant}(1 + 2.5\phi)$, où ϕ est la fraction volumique de tensioactifs.

• Lorsque la longueur de corrélation ξ devient de l'ordre de la longueur de persistance l_p on est dans le régime concentré. La longueur de persistance est la longueur sur laquelle on peut considérer que la micelle est rigide (Fig 1.5).

• À une température fixée, on observe pour une concentration critique de l'ordre de 30% [69] une transition vers une phase nématique, ordonnée à grande distance.

Dans le régime semi-dilué, on définit, comme on le fait pour les polymères, un temps de reptation : chaque micelle est confinée dans un tube fictif formé par les autres chaînes, et ne peut s'échapper du tube que par un mouvement de diffusion curviligne. Le temps de reptation τ_{rep} est le temps mis par la chaine pour se désengager de son tube initial [34]. Les processus de coupures/recombinaisons introduisent au sein des systèmes micellaires

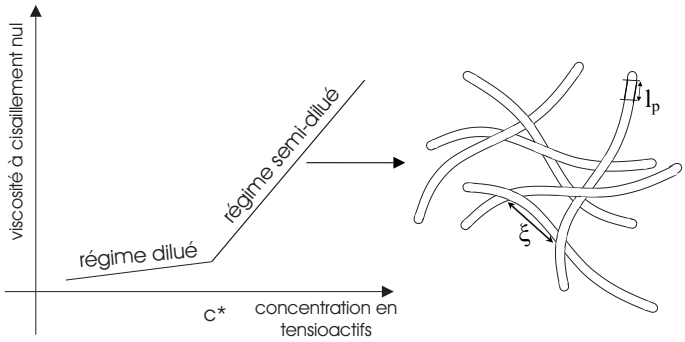

Fig. 1.5: a) Micelles géantes enchevêtrées. b) Définition de la concentration $c^\star$ au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées.

un temps caractéristique supplémentaire τ_{break} et la compétition entre ces deux temps caractéristiques τ_{rep} et τ_{break} dicte en grande partie le comportement dynamique du système [41] (nous y revenons plus en détails dans la section 1.3.2 de ce chapitre).

1.1.4 Bicouches

Une autre façon pour les molécules amphiphiles de satisfaire leur affection ambivalente pour l'eau est de s'organiser en bicouche [33, 69].

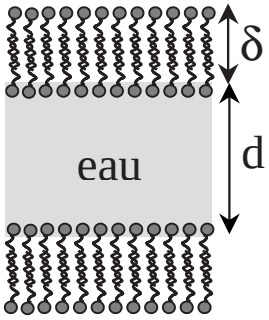

Fig. 1.6: Représentation schématique de deux bicouches de tensioactifs.

Si l'épaisseur de la bicouche δ est petite devant la distance d séparant deux bicouches (Fig.1.6), c'est-à-dire si la concentration en tensioactifs n'est pas trop grande, la membrane peut être considérée comme un film à deux dimensions caractérisé par ses deux rayons de courbure principaux R_1 et R_2 (Fig.1.7) en chaque point de la membrane.

L'expression de l'énergie libre de courbure de la membrane est la suivante :

$$E = \int \left(\frac{1}{2} k \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \overline{k} \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) \right) dS \tag{1.2}$$

où k et $\overline{k}$ sont des constantes respectivement appelées rigidité de courbure moyenne et rigidité de courbure gaussienne [69]. La constante de rigidité de courbure moyenne k

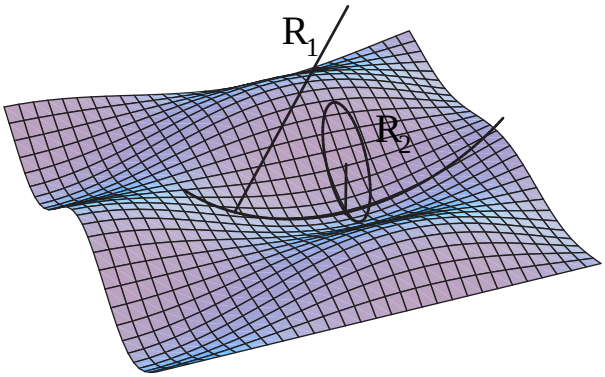

Fig. 1.7: Rayons de courbure principaux d'une membrane.

reste toujours positive. L'expression de E est à intégrer sur la surface S de la membrane, que l'on suppose constante.

En intégrant E sur une sphère d'élément de surface $dS = 4\Pi R^2 dR$, on obtient l'expression $E = 4\Pi(2k + \overline{k})$ correspondant à l'énergie élastique d'une vésicule (membrane refermée sur elle-même). L'énergie d'une membrane plane est nulle car ses deux rayons de courbure sont infinis. La différence d'énergie élastique entre une vésicule et une membrane plane s'écrit donc $\Delta E = 4\Pi(2k + \overline{k})$. Par conséquent [72] :

• Si $\overline{k} < -2k < 0$, ΔE est négative et les membranes auront tendance à se refermer sur elles-mêmes pour former des vésicules. Plusieurs bicouches peuvent s'empiler de façon concentrique et former un "oignon"(Fig.1.8). Leur taille varie entre une fraction de micromètre et quelques dizaines de micromètres [37, 117].

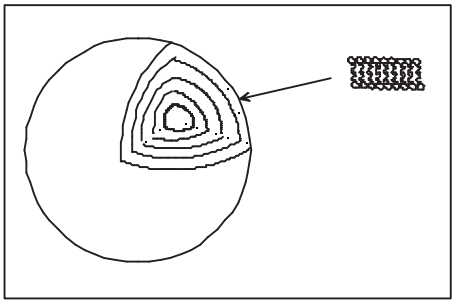

Fig. 1.8: Représentation schématique d'un oignon.

Dans la littérature demeure la question de savoir si les oignons sont des structures à l'équilibre ou non [48, 117, 37, 91, 19] ; nous revenons sur cette question dans les chapitres suivants.

• Si $-2k < \overline{k}$, ΔE est positive, les membranes sont planes sur de larges échelles et

forment la phase lamellaire, empilement périodique de bicouches séparées par du solvant. Notons que dans la plupart des conditions expérimentales, une phase lamellaire observée à très grande échelle contient de nombreux défauts : oignons, désinclinaison, *etc.*

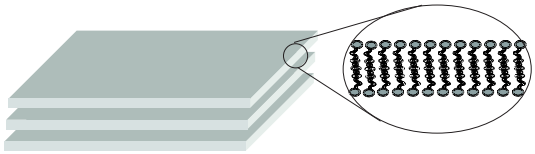

Fig. 1.9: Représentation schématique d'une phase lamellaire.

• Si k et $\overline{k}$ sont tous les deux positifs, la seule façon de minimiser E est que le terme $\frac{1}{R_1 R_2}$ soit négatif, et donc que les rayons de courbure R_1 et R_2 soient de signes opposés. Les bicouches peuvent alors se courber en "selle de cheval" et forment une phase éponge (Fig.1.10) : les membranes s'interconnectent aléatoirement les unes aux autres. Elles forment ainsi une seule membrane qui divise l'espace en deux sous-espaces continus et équivalents. La phase éponge, contrairement à la phase lamellaire, est désordonnée et isotrope [94].

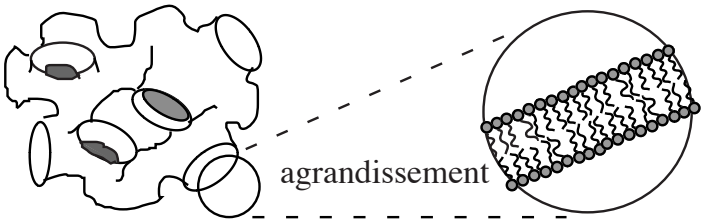

Fig. 1.10: Représentation schématique d'une phase éponge.

Pour l'un des systèmes étudié dans cette thèse, une solution salée d'AOT concentrée à 7% en poids (décrite plus en détail au paragraphe 3.1), on observe une transition de la phase lamellaire vers la phase éponge en faisant varier la concentration en sel. Cette transition est du premier ordre avec une gamme de concentration en sel où les phases lamellaire et éponge coexistent.

Les systèmes décrits ci-dessus sont des solutions transparentes comme de l'eau (dans le cas des micelles géantes ou des phases lamellaires) ou blanchâtres (dans le cas des phases oignons). Elles ont l'aspect d'un liquide simple, mais contiennent des structures étonantes de par leur taille et leur complexité. Plus étonnante encore est leur façon de s'écouler et de se déformer sous l'action d'une force extérieure.

1.2 Notions de rhéologie

Le terme "rhéologie" a été inventé par le professeur Bingham et signifie *étude de la déformation et de l'écoulement de la matière.* Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929. Elle est apparue pour pallier à l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide. C'est l'outil classiquement utilisé pour étudier les fluides complexes décrits dans le paragraphe précedent.

1.2.1 Définitions des grandeurs utiles

1.2.1.a Viscosité de cisaillement

Un fluide est confiné entre deux plans parallèles (Fig.1.11) ; le plan supérieur est animé d'une vitesse tangentielle $\overrightarrow{v}_0$, et le plan inférieur est fixe. Le fluide s'écoule, on dit qu'il est cisaillé. Si cet écoulement est laminaire, *i.e.* si l'on peut négliger les termes convectifs dus à l'inertie dans l'équation de Navier-Stockes, on peut découper le fluide en couches infiniment minces. Alors, la déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des couches les unes par rapport aux autres, sans transport de matière d'une couche à l'autre. Il en résulte des forces de frottement appelées forces de cisaillement qui s'exercent tangentiellement à la surface de chaque couche. Il est d'usage de rapporter ces forces à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent ; on définit ainsi la contrainte tangentielle de cisaillement σ qui est une grandeur dynamique fondamentale de la rhéologie. Elle s'exprime en pascal (Pa). D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse v : c'est la condition de non-glissement à la paroi :

$$\begin{aligned} v(x=0) &= 0 \\ v(x=e) &= v_0 \end{aligned} \tag{1.3}$$

Entre les deux, la vitesse des couches augmente avec la distance au plan fixe. Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t = 0$ à une distance x du plan fixe. A un instant t ultérieur, ce volume aura parcouru la distance u(x,t).

On définit le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \tag{1.4}$$

où la vitesse s'écrit :

$$v_y = \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \tag{1.5}$$

$\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse et s'exprime en s^{-1}. La déformation qu'a subie l'élément de volume est :

$$\gamma(x,t) = \int \dot{\gamma} dt \tag{1.6}$$

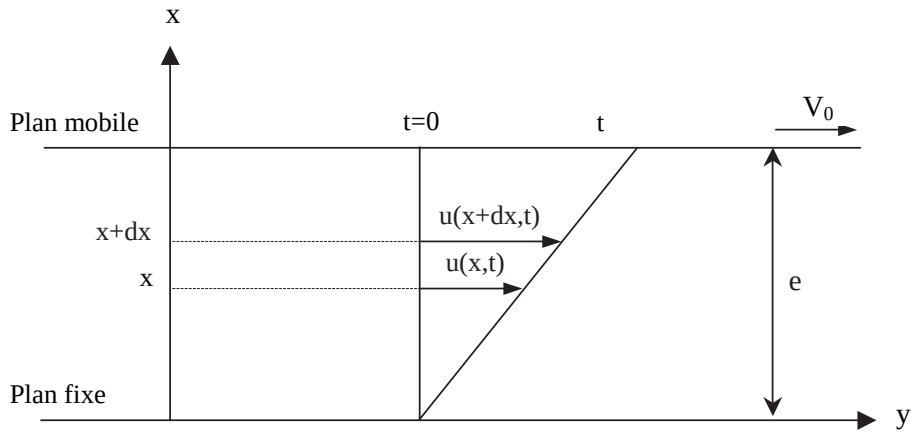

Fig. 1.11: Mouvement laminaire de cisaillement plan.

La viscosité est une mesure de la résistance à l'écoulement :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \tag{1.7}$$

L'équation dimensionnelle de η est :

$$[\eta] = [M][L]^{-1}[T]^{-1} \tag{1.8}$$

Son unité dans le système MKSA est le pascal seconde (Pa.s) Notons que la viscosité définie ici est la viscosité dynamique. On définit la viscosité cinématique par :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{1.9}$$

où ρ est la masse volumique du matériau. La dimension de ν est $[L]^2[T]^{-1}$ et son unité le m^2/s dans le système MKSA.

1.2.1.b Viscosité élongationnelle

La contrainte tangentielle définie ci-dessus n'est qu'un des coefficients du tenseur des contraintes, qui en possède neuf. La contrainte tangentielle est la composante suivant x de la contrainte exercée sur une surface perpendiculaire à l'axe des y : on la note σ_{xy}.

On peut décomposer tout cisaillement simple en une composante de rotation pure et une composante d'élongation pure, comme représenté sur la figure 1.12.

La décomposition du champ de vitesse se fait de la façon suivante :

$$\overline{v} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\dot{\gamma}y \\ -\frac{1}{2}\dot{\gamma}x \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\dot{\gamma}y \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma}x \\ 0 \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

où le premier terme est une rotation et le deuxième une élongation à 45° de la direction de l'écoulement.

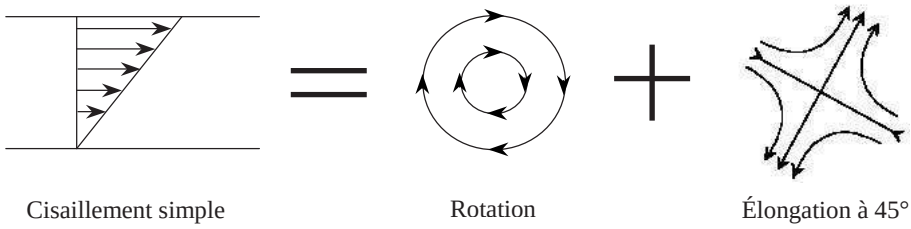

Fig. 1.12: Décomposition d'un écoulement simple en une composante de rotation et une composante d'élongation.

Considérons un écoulement purement élongationnel, représenté sur la figure 1.13.

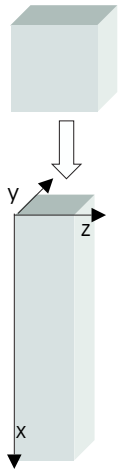

Fig. 1.13: Élongation pure d'un élément de volume.

On a défini la viscosité de cisaillement par

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial v_y}{\partial x} \tag{1.11}$$

De même, on définit la viscosité élongationnelle η_e par :

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \eta_e \frac{\partial v_x}{\partial x} \tag{1.12}$$

Il faut deux coefficients pour caractériser la réponse d'un liquide à une force extérieure : sa viscosité tangentielle, et sa viscosité élongationnelle.

Pour un fluide newtonien en écoulement purement élongationnel, la relation qui lie le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations est linéaire :

$$\bar{\bar{\sigma}} = 2\eta \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_y}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{1.13}$$

La condition d'incompressibilité impose :

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{2}\frac{\partial v_x}{\partial x} \tag{1.14}$$

L'élément de volume de la figure 1.13 augmente sa dimension suivant x, mais voit ses dimensions suivant y et z diminuer de façon à ce que son volume reste constant.

Et donc, dans le cas d'un fluide newtonien, on a :

$$\eta_e = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dfrac{\partial v_x}{\partial x}} = \frac{2\eta\dfrac{\partial v_x}{\partial x} - 2\eta\dfrac{\partial v_y}{\partial y}}{\dfrac{\partial v_x}{\partial x}} \tag{1.15}$$

et donc en utilisant la relation 1.14 :

$$\eta_e = 3\eta \tag{1.16}$$

La réponse d'un fluide newtonien à une force extérieure est donc caractérisée par un unique coefficient : sa viscosité de cisaillement η.

Pour un fluide non newtonien, les polymères par exemple, la relation 1.16 n'est plus valable, et la viscosité élongationnelle peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la viscosité de cisaillement.

Expérimentalement, la mesure de la viscosité élongationnelle est difficile, et ce d'autant plus que le liquide est peu visqueux. Il faut, pour la mesurer, provoquer un écoulement purement élongationnel. Une méthode est décrite au chapitre 2.

1.2.2 Comportements non-newtoniens

Un fluide non-newtonien est un fluide qui ne peut pas être entièrement caractérisé par la simple relation $\sigma = \eta\dot{\gamma}$; soit parce que la viscosité η n'est plus constante, mais dépend du cisaillement, soit parce qu'il apparaît des termes diagonaux dans le tenseur des contraintes qui sont le signe d'effets élastiques.

La rhéologie consiste à déterminer la relation qui relie la contrainte de cisaillement au taux de déformation, relation qui peut être non-linéaire dans le cas des fluides complexes. Cette non-linéarité est due à une influence de l'écoulement sur la structure microscopique du fluide.

1.2.2.a Viscoélasticité

La frontière entre liquide et solide n'est pas toujours aussi évidente qu'on le croit. Il existe des substances au comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux newtonien ; ce sont les corps viscoélastiques. Dans ce paragraphe, nous rappelons tout d'abord les propriétés des deux matériaux idéaux, puis nous explicitons le modèle de comportement viscoélastique le plus courant : le fluide de

Maxwell.

L'équation rhéologique d'un fluide visqueux newtonien est :

$$\sigma_{xy} = \eta\dot{\gamma} \tag{1.17}$$

où η la viscosité est constante. Lorsqu'une contrainte constante est appliquée, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment. De plus il se souvient de toutes les valeurs prises par la contrainte de 0 à t. Si la contrainte est ramenée à 0, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait au même instant : la déformation est irrécupérable.

L'équation rhéologique d'un solide élastique parfait est la loi de Hooke et s'écrit :

$$\sigma_{xy} = G\gamma \tag{1.18}$$

où G est le module élastique. La déformation est proportionnelle à la contrainte, si celle-ci s'arrête, la déformation redevient instantanément nulle. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable.

Dans le régime de réponse linéaire, un matériau viscoélastique a un comportement intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Le modèle utilisé ici pour écrire l'équation constitutive d'un fluide viscoélastique est le *modèle de Maxwell*.

On peut assimiler un solide élastique à un ressort qui stocke l'énergie et le fluide visqueux à un piston qui dissipe l'énergie par frottement. Un fluide de Maxwell est assimilé à un ressort de module élastique G_0 et un piston de viscosité η associés en série. Si on lui impose une déformation au temps $t = 0$ la contrainte relaxe exponentiellement en un temps caractéristique $\tau = \dfrac{\eta}{G_0}$ [69].

Le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence ω : $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$. On définit un module de cisaillement complexe $G^*(t)$ tel que $\sigma(t) = G^*(t)\gamma(t)$. Il est usuel d'écrire :

$$G^* = G' + iG'' \tag{1.19}$$

$G' = \dfrac{G_0\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}$ est le module élastique et $G'' = \dfrac{G_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$ le module visqueux.

La caractéristique d'un fluide qui vérifie le modèle de Maxwell est qu'il n'a qu'un seul temps de relaxation τ. L'allure des modules visqueux et élastique en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 1.14.a. On reconnaît très facilement un comportement maxwellien en traçant G'' en fonction de G' : la courbe est alors un demi-cercle (Fig.1.14.b).

On distingue clairement sur la figure 1.14.a deux comportements suivant la fréquence de la déformation appliquée. Aux petites fréquences ($\omega < 1/\tau$) le matériau se comporte

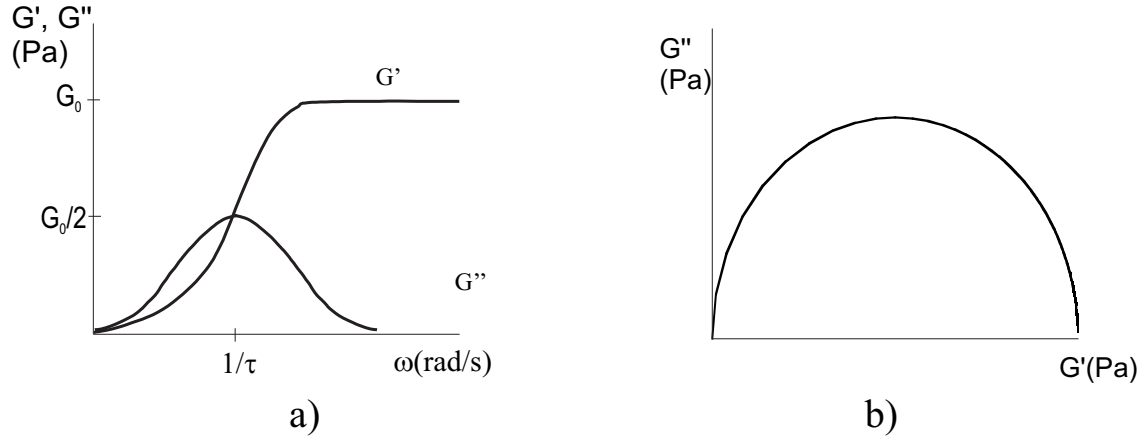

Fig. 1.14: a) Représentation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence. b) G'' en fonction de G'.

essentiellement comme un fluide visqueux avec un module G'' croissant linéairement avec la fréquence ; son influence est alors dominante par rapport à celle du module élastique G' qui varie comme le carré de la fréquence. Aux fréquences supérieures à $1/\tau$ le module élastique est pratiquement constant, et le module visqueux décroît avec la fréquence comme ω^{-1}. Dans ce domaine, le comportement du fluide se rapproche de celui d'un solide élastique.

1.2.2.b Fluides rhéofluidifiants et rhéoépaississants

Un fluide est *rhéofluidifiant* lorsque sa viscosité apparente *diminue* avec le gradient de vitesse. Cela peut être dû par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction des structures moléculaires [6]. Un fluide *rhéoépaississant* voit sa viscosité apparente *augmenter* avec le cisaillement. C'est une caractéristique non-newtonienne plus rare que le caractère rhéofluidifiant.

Pour decrire ces types de fluide, rhéofluidifiant et rhéoépaississant, d'un point de vue phénoménologique, on connaît des modèles qui fournissent une bonne corrélation avec l'expérience sans approfondir l'origine microscopique [80, 69]. La plus connue et la plus utilisée est la loi de puissance, proposée par Ostwald en 1925 [66]. Elle a pour expression :

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \tag{1.20}$$

La viscosité s'écrit alors : $\eta = k\dot{\gamma}^{-(1-n)}$. k est une constante et n un exposant qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel $n = 1$. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant.

En réalité un fluide n'est en général rhéofluidifiant que pour une certaine gamme de taux de cisaillement. Pour les faibles cisaillements, on observe souvent un comportement

newtonien, avec un plateau de viscosité à une valeur η_0 appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés on observe aussi un plateau de viscosité de valeur η_∞ appelée viscosité à cisaillement infini. Il existe alors des modèles plus sophistiqués que la loi de puissance pour décrire le comportement de la viscosité en fonction du cisaillement.

Le modèle suivant tient compte du plateau de la viscosité à cisaillement nul :

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (\tau\dot{\gamma})^2)^m} \tag{1.21}$$

où τ est un temps caractéristique de relaxation.

Le modèle de Carreau [69] tient de plus compte de la viscosité à cisaillement infini :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (k_1\dot{\gamma}^2))^{\frac{m_1}{2}}} \tag{1.22}$$

Dans beaucoup de cas il est suffisant d'utiliser le modèle en loi de puissance qui a l'avantage de ne contenir que deux paramètres ajustables.

1.2.2.c Thixotropie et anti-thixotropie

Lorsqu'on applique un taux de cisaillement constant ou une contrainte constante à un fluide, il peut arriver que sa viscosité ne soit pas constante au cours du temps. Si la viscosité diminue au cours du temps à taux de cisaillement constant, on dit du fluide qu'il est thixotrope ; si elle augmente, le fluide est anti-thixotrope. On comprend le problème que peut poser ce genre de comportement : lorsqu'on mesure la viscosité d'un fluide non newtonien en fonction du taux de cisaillement, il faut bien s'assurer que le régime stationnaire est atteint, sinon on croit observer un effet rhéofluidifiant alors qu'il s'agit en fait de thixotropie.

1.2.2.d Glissement à la paroi

Lors d'une expérience de rhéologie, on suppose généralement que le fluide obéit aux conditions de "non-glissement". Cela signifie que la couche de fluide directement en contact avec la paroi en mouvement, est entrainée à la même vitesse. C'est le cas pour les fluides newtoniens ; ce n'est pas toujours vrai pour un fluide complexe comme les gels, les mousses, les suspensions, etc.

Ces fluides peuvent glisser à la paroi. Leur profil de vitesse présente alors une discontinuité près des plaques, fixe ou en mouvement, entre lesquelles il est cisaillé (voir figure 1.15) [31, 69].

La paroi supérieure est animée d'une vitesse $\overrightarrow{v}$. La vitesse de glissement est $\overrightarrow{v_s}$, ce qui signifie qu'à chacune des deux interfaces parois-fluide, la vitesse subit une discontinuité de

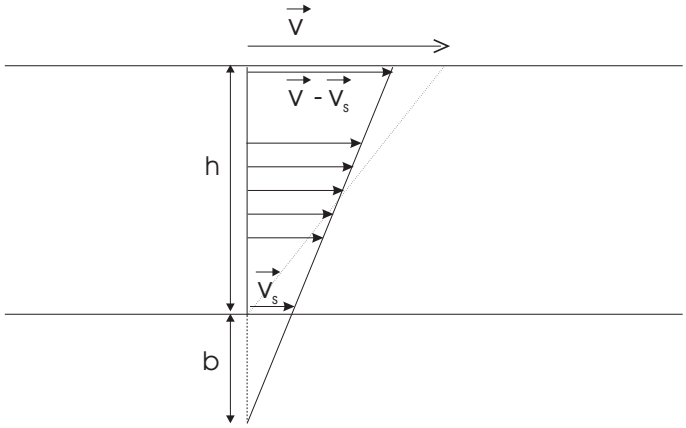

Fig. 1.15: Illustration d'un glissement aux parois dans un écoulement Couette plan. $\vec{v}_s$ est la vitesse de glissement et b la longueur de glissement.

v_s. Le gradient de vitesse réél dans le fluide (pente de la ligne en trait plein sur la figure 1.15) est donc

$$\dot{\gamma} = \frac{v - 2v_s}{h} \tag{1.23}$$

le gradient de vitesse apparent, que l'on mesure avec le rhéomètre s'écrit (pente de la ligne en pointillé sur la figure 1.15), lui :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{v}{h} \tag{1.24}$$

on a donc la relation :

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma} + \frac{2v_s}{h} \tag{1.25}$$

On détecte le glissement à la paroi en mesurant la courbe d'écoulement dans deux entrefers différents. En effet, la différence de deux taux de cisaillement apparents $\dot{\gamma_{app_1}}$ et $\dot{\gamma_{app_2}}$ mesurés respectivement dans deux entrefers h_1 et h_1, pour une même contrainte, nous donne une mesure de la vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{app_1} - \dot{\gamma}_{app_2} = 2v_s(\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_2}) \tag{1.26}$$

On définit la longueur de glissement b par (voir figure 1.15)

$$b = \frac{v_s}{\dot{\gamma}} \tag{1.27}$$

La conséquence de ce phénomène est un abaissement du niveau de contrainte mesuré pour une vitesse de cisaillement donnée. On observe une viscosité apparente plus faible que la viscosité réelle.

1.2.2.e Contraintes normales

Dans un fluide newtonien en écoulement laminaire, il n'apparaît pas de contrainte normale à l'écoulement : les couches de liquides exercent les unes sur les autres des contraintes

tangentielles afin de faire s'écouler le liquide, mais chaque contrainte exercée normalement par une couche sur une autre s'oppose à une réaction exactement égale.

En revanche, un fluide viscoélastique composé par exemple de chaînes de polymères flexibles possède, lui, des contraintes normales. Sur la figure 1.16 on voit une chaîne au repos sphérique puis déformée par un cisaillement. Il apparaît alors des forces entropiques perpendiculaires au cisaillement tendant à restaurer la forme initiale de la chaîne. Cela mène à une différence de contrainte normale $N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ positive. La deuxième différence de contrainte normale $N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ est généralement plus faible que N_1 d'au moins un ordre de grandeur [69].

Les contraintes normales sont des fonctions quadratiques de $\dot{\gamma}$ dans la limite des petites contraintes. En effet, si on change le sens de l'écoulement, les contraintes normales ne changent pas de signe. On écrit donc [69] :

$$\begin{aligned} N_1 &= \psi_1 \dot{\gamma}^2 \\ N_2 &= \psi_2 \dot{\gamma}^2 \end{aligned} \tag{1.28}$$

Le fluide est alors caractérisé d'une part par sa viscosité η et d'autre part par ses coefficients de contraintes normales ψ_1 et ψ_2. Le rapport entre la viscosité et le premier coefficient de contrainte normale N_1 donne un temps caractéristique $\tau = \dfrac{\psi_1}{\eta}$. Lorsque le cisaillement est inférieur à $\dfrac{1}{\tau}$ on observe un comportement dominé par les effets visqueux et si le cisaillement est supérieur à $\dfrac{1}{\tau}$ on observe les effets élastiques qui sont à l'origine des contraintes normales.

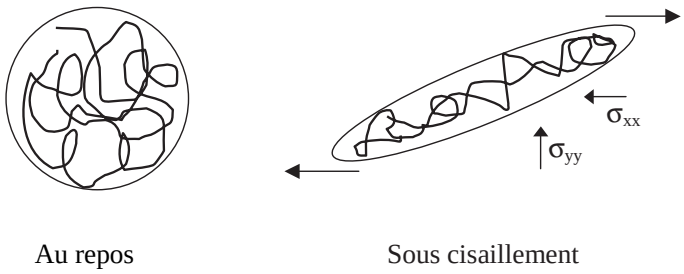

Fig. 1.16: Déformation d'une chaîne de polymère flexible sous cisaillement.

1.3 Rhéologie des fluides complexes.

1.3.1 Interaction structure-écoulement

Nous avons maintenant tous les éléments pour introduire véritablement l'enjeu de notre sujet. Nous avons vu qu'un fluide complexe possède une structure interne dont la taille est beaucoup plus grande que pour un liquide "simple". Cette échelle de taille est

intermédiaire entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique ; on la qualifie de *mésoscopique*.

Ces structures supramoléculaires introduisent au sein du système des temps de relaxation beaucoup plus grands que pour un liquide "simple". On comprend que plus la taille d'une structure est grande, plus le temps qui lui est associé l'est aussi grâce à l'analogie suivante.

Prenons le cas d'une solution diluée de sphères dures animées d'un mouvement brownien. Le coefficient de diffusion de ces sphères est donné par la relation de Stokes-Einstein : $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ où η est la viscosité du solvant, R le rayon des sphères, k_B la constante de Boltzman et T la température. Le temps τ nécessaire à une sphère pour diffuser sur une distance égale à son rayon est alors : $\tau \sim \frac{R^2}{D} \sim \frac{6\pi\eta R^3}{k_B T}$.

Bien que valable uniquement pour des sphères dures en solution, cette égalité permet de comprendre la relation de proportionnalité reliant un temps à une longueur caractéristique :

$$\tau \propto \frac{\eta R^3}{k_B T} \tag{1.29}$$

Pour les polymères, le temps de Zimm [34] donne un temps caractéritique du système identique : $\tau \propto \eta R^3 / k_B T$.

Par ailleurs, on a vu que cisailler un fluide introduit un temps caractéristique : le taux de cisaillement à la dimension de l'inverse d'un temps, $\frac{1}{\dot{\gamma}}$ a donc la dimension d'un temps.

Le rapport du temps lié à la structure interne du fluide et du temps associé à son cisaillement définit un nombre sans dimension, le nombre de Déborah :

$$De = \dot{\gamma}\tau \tag{1.30}$$

Si $De \ll 1$, le temps caractéristique de l'écoulement est beaucoup plus grand que le temps caractéristique microscopique. Par conséquent, la structure du fluide a le temps de relaxer avant même de sentir les effets du cisaillement : il n'y aura pas d'interaction entre la structure et l'écoulement. C'est le cas des liquides simples.

En revanche, si $De \sim 1$, la structure du fluide n'a pas le temps de relaxer lorsque celui-ci est cisaillé. L'organisation interne peut être modifiée par le cisaillement, et modifier à son tour le comportement macroscopique du fluide. Il y a alors *interaction entre la structure et l'écoulement*. La relation non-linéaire $\sigma = f(\dot{\gamma})$ que l'on mesure en rhéologie nous informe que "quelque chose se passe" au niveau de la structure microscopique. Malheureusement, la rhéologie est un outil macroscopique, qui ne donne accès qu'à des effets macroscopiques (changement de viscosité apparente, apparition de contrainte normale...). Il faut avoir recours à d'autres techniques expérimentales pour comprendre l'origine microscopique des phénomènes observés au niveau macroscopique : c'est l'enjeu de la rhéophysique.

1.3.2 Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement

Dans ce travail de thèse, nous étudions des fluides complexes qui présentent un plateau de la contrainte en fonction du taux de cisaillement dans leur courbe d'écoulement. Deux exemples de plateaux sont représentés sur la figure 1.17. Sur cette figure, on voit en fait un plateau, horizontal ou vertical et une courbe en forme de "S" que nous appellerons "boucle" à cause de sa ressemblance avec une boucle de van der Waals dans le cas des transitions de phase.

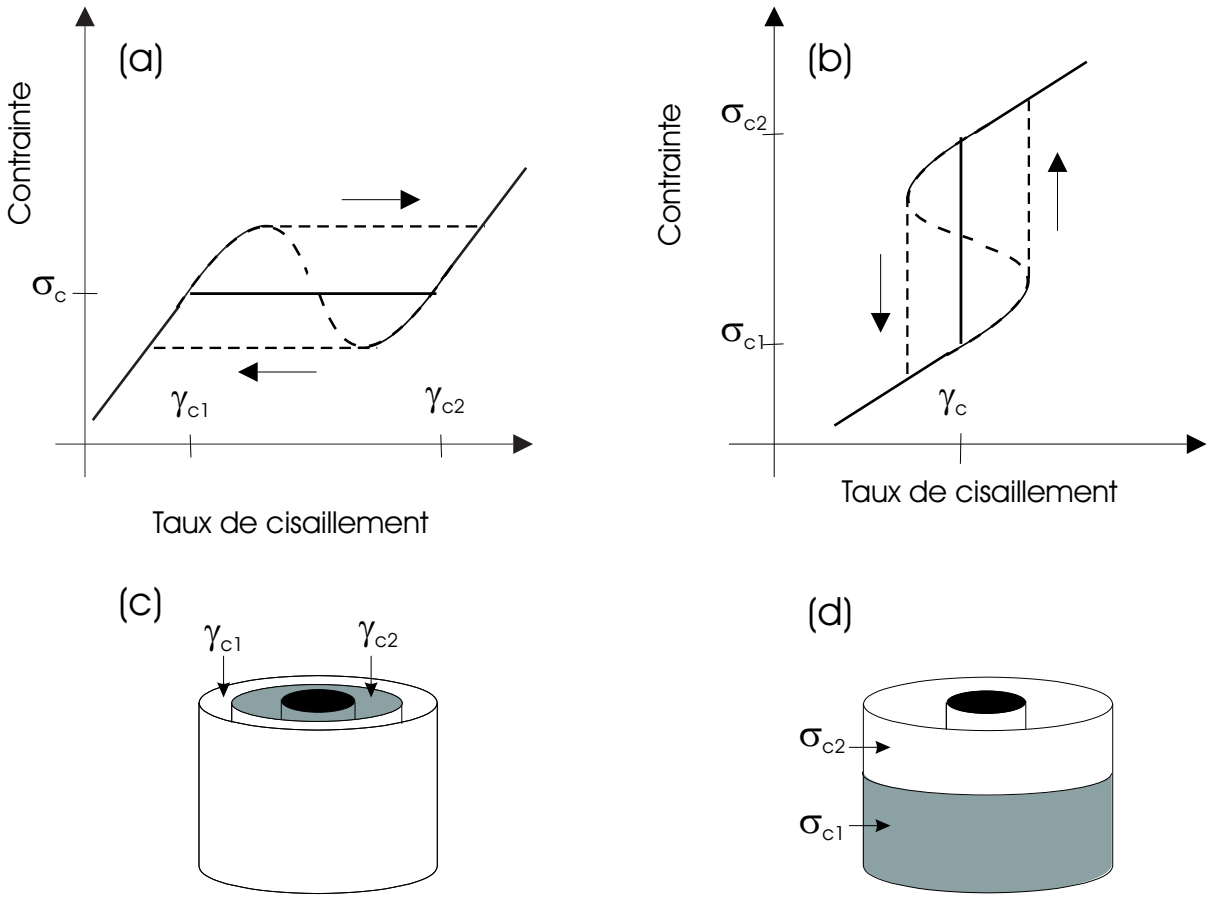

Fig. 1.17: (a) Plateau horizontal dans la courbe d'écoulement coorespondant à un comportement rhéofluidifiant, (b) plateau vertical dans la courbe d'écoulement correspondant à un comportement rhéoépaississant. (c) cas du "gradient-banding" : bandes de cisaillement coexistant à une même contrainte dans la direction du gradient de vitesse dans le cas d'un plateau horizontal ; (d) cas du "vorticity-banding" : bandes de cisaillement coexistant à un même taux de cisaillement dans le cas d'un plateau vertical.

Expérimentalement, dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant (1.17.a), si on impose la contrainte, on observe une hystérésis entre la montée en contrainte et la descente (en pointillé sur les figure 1.17.a et b). Si on impose le taux de cisaillement, le système peut passer par tous les états de contrainte, et on observe une boucle. Sur cette boucle, la

partie en pointillé ou la contrainte est décroissante correspond à une zone mécaniquement instable. Comprenons bien pourquoi ce plateau est surprenant : à une contrainte donnée σ_c correspondent deux taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ et donc également deux viscosités. Le fluide est bistable.

Une façon d'appréhender ce plateau est la suivante : lorsque le fluide atteint le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1}$, il se sépare en bandes de cisaillement. Une bande est cisaillée au taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et un autre au taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c2}$. Et sur le plateau, c'est simplement la proportion du fluide cisaillé à $\dot{\gamma}_{c2}$ qui augmente au détriment de la bande à $\dot{\gamma}_{c1}$. Le taux de cisaillement mesuré vérifie alors la loi suivante appelée loi du levier :

$$\dot{\gamma} = \alpha_1 \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_2 \dot{\gamma}_{c2} \tag{1.31}$$

α_1 et $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ sont respectivement les proportions de fluides cisaillées au taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$. Notons que dans ce modèle, les deux fluides 1 et 2 sont newtoniens, puisque leur taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ sont constants.

Dans le cas où le plateau est horizontal, tout le fluide subit la même contrainte σ_c. Les bandes de cisaillement, pour être à la même contrainte et à des taux de cisaillement différents doivent coexister dans la direction du gradient de vitesse. On appelle ce phénomène "gradient-banding" (fig. 1.17.c) [87, 90].

Dans le cas b, en revanche, le plateau est vertical. On peut également lui donner une interprétation en terme de bandes, mais celles-ci sont au même taux de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ et à des contraintes différentes : elles coexistent dans la direction de la vorticité ; c'est le "vorticity-banding"(fig. 1.17.d) .

Ce type de courbe d'écoulement (plateau horizontal, cas a.) est observé pour de nombreux systèmes de fluides complexes et a d'abord été mis en évidence pour des solutions de polymères. D'un point de vue théorique, le modèle de Doï et Edwards basé sur le concept de reptation des polymères de De Gennes établit une équation constituve qui prédit une courbe d'écoulement avec une "boucle" [41]. En effet, lorsque le cisaillement augmente, les polymères s'orientent dans la direction de l'écoulement. A partir d'un taux de cisaillement critique correspondant à l'inverse du temps de reptation, les chaînes sont alignées dans la direction de l'écoulement et génèrent moins de contribution à la contrainte. Celle-ci décroît jusqu'à un deuxième taux de cisaillement critique. La contrainte ne peut pas décroître jusqu'à être nulle pour des taux de cisaillement infinis et il existe forcément une deuxième branche où la contrainte redevient croissante. C'est alors la viscosité du solvant qui contribue à son augmentation.

Il existe deux approches théoriques possibles à l'apparition d'un plateau et/ou d'une boucle dans la courbe d'écoulement. L'une des interprétations voit le plateau comme le signe d'une transition de phase hors équilibre induite par le cisaillement ; l'autre approche met en jeu uniquement un phénomène d'instabilité mécanique.

1.3.2.a Interprétation en terme de transition de phase induite par le cisaillement

Lors de l'apparition d'un plateau horizontal de la contrainte, on suppose que le fluide se sépare en bandes de cisaillement distincts $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$, et que le taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$ obeit à la loi du levier :

$$\dot{\gamma} = \alpha_1 \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_2 \dot{\gamma}_{c2} \tag{1.32}$$

α_1 et α_2 étant les fractions volumiques occupées par les bandes cisaillées respectivement aux taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$.

La courbe de la contrainte présentant un maximum , une pente négative, puis un minimum ressemble à une boucle de van der Waals obtenue pour une transition liquide-vapeur par exemple. Cette ressemblance phénoménologique avec une transition de phase à l'équilibre est exploitée par Olmsted *et. al.*, qui, en considérant un système de bâtonnets rigides isotropes montrent que le couplage entre les fluctuations du paramètre d'ordre et le cisaillement conduisent à l'apparition d'une phase nématique [88, 89, 90].

Par ailleurs, Porte *et. al.* ont construit une approche des plateaux horizontaux basée sur un principe variationnel [95]. Les auteurs proposent une explication phénoménologique basée sur l'existence d'un potentiel effectif hors équilibre qui prend en compte l'énergie libre stockée par le matériau soumis au cisaillement. La contrainte critique est sélectionnée par la minimisation de ce potentiel, et le modèle interprète alors le plateau comme le signe d'une transition de phase "thermodynamique" hors équilibre induite par le cisaillement.

Expérimentalement, des arguments forts en faveur de cette interprétation ont été apportés pour des systèmes de micelles géantes en régime concentré [17], et pour des systèmes de polymères [96, 110].

1.3.2.b Interprétation en terme d'instabilité mécanique

Dans le cas des micelles géantes, Cates et ses collaborateurs ont élaboré un modèle microscopique combinant les mécanismes de reptation et de scission réversible qui prédit également une relation constituve non monotone avec une décroissance de la contrainte comme sur la figure 1.17.a [29, 112, 28] et une structuration de l'écoulement en bandes de différents taux de cisaillement [30, 113].

Ce modèle se base uniquement sur des considérations élastiques : les micelles s'alignent dans l'écoulement, ce qui produit une diminution de la contrainte avec le cisaillement. Si le temps caractéristique de coupure-recombinaison τ_{break} est plus grand que le temps de reptation τ_{rep}, la micelle a le temps de se désenchevêtrer avant de se casser, et c'est la reptation qui domine. Si au contraire $\tau_{break} \leq \tau_{rep}$ le modèle de Cates prédit qu'un seul temps caractéristique intervient pour la relaxation de la contrainte : $\tau = \sqrt{\tau_{rep}\tau_{break}}$ [28]. À cause des phénomènes de coupure-recombinaison, tous les segments relaxent de la même façon et "oublient" leur configuration initiale.

La solution possède alors un caractère *quasi-* maxwellien, et est caractérisée par son temps carctéristique τ et son module élastique G_0. On peut montrer dans ce cas [112] que la courbe d'écoulement présente un maximum de la contrainte pour un cisaillement égal à $\dot{\gamma} = 2.6/\tau$ correspondant à $\sigma_c = 0.67G_0$. Ces prédictions théoriques ont été confirmées [112] sur le système de Rehage et Hoffman [100] (CPyCL/NaSal). L' apparition du plateau et de la boucle est induit uniquement par des effets élastiques.

Expérimentalement, les deux situations (transition de phase induite par le cisaillement ou instabilité mécanique) sont difficiles à différencier. D'un point de vue phénoménologique, il est difficile de savoir si ce sont les fluctuations d'un paramètre d'ordre où des effets élastiques (ou les deux) qui provoquent l'écoulement inhomogène.

Les fluctuations de la concentration peuvent également jouer un rôle. Schmitt *et al.* ont étudié le rôle du couplage entre l'écoulement et la concentration sur la prédominance d'une instabilité mécanique ou d'une transition de phase induite par le cisaillement [111], ainsi que sur l'orientation des différentes bandes. En praticulier, des differnces de concentration entre les bandes induit une inclinaison du plateau [87].

Si on se trouve à proximité d'une transition de phase *à l'équilibre* (par exemple près de la transition isotrope nématique pour les micelles géantes) et qu'on identifie clairement une phase nématique induite par le cisaillement, il est probable que l'interprétation en terme de transition de phase hors équilibre soit la bonne. Si on n'identifie pas une phase nématique induite, il est difficile de trancher.

1.3.2.c Glissement à la paroi

Il existe d'autre domaines, comme en génie des polymères par exemple, où des plateaux horizontaux sont très fréquemment observés, notamment dans les courbes d'écoulement des fondus de polymères, et interprétés de façon radicalement différente de ce que l'on vient de voir. Imaginons le cas d'un fluide glissant fortement à la paroi (voir paragraphe 1.2.2.d : la viscosité *apparente* mesurée par un rhéomètre diminuera brusquement et il est alors possible d'observer un plateau identique à celui de la figure 1.17. En effet, pour une contrainte appliquée σ_c, le système de mesure ne ressentira plus aucune résistance et le gradient de vitesse mesuré "sautera" brusquement de $\dot{\gamma}_{c1}$ à $\dot{\gamma}_{c2}$. Un glissement à la paroi induit l'apparition d'une zone infiniment mince, près de la paroi et qui subit un taux de cisaillement extrêmement élevé.

La différence entre une séparation de l'écoulement en "bandes" et un glissement n'est donc pas forcément très nette. Dans le cas d'un glissement à la paroi, le plateau horizontal est la marque d'une instablilté purement mécanique [36].

1.3.3 Objectif du travail de thèse

Ainsi, un plateau dans la courbe d'écoulement peut être interprété soit comme une instabilité mécanique, soit comme une séparation de phase induite par le cisaillement. La

diversité des systèmes qui présentent ce type de comportements (plateaux dans la courbe d'écoulement) amène à se poser les questions suivantes :

l'apparition d'un plateau dans la courbe d'écoulement est-elle la manifestation d'un comportement générique dans les fluides complexes et peut-elle être décrite par une interprétation unifiée ?

Est-elle toujours liée à l'observation de bandes de cisaillement ?

L'orientation de celles-ci (gradient-banding ou vorticity-banding) est-elle réellement corrélée à la direction du plateau (horizontale ou verticale) ?

Ce travail de thèse tend à éclaircir le problème en étoffant une situation expérimentale qui, bien que déjà très riche, n'apporte pas tous les éléments pour conclure à une éventuelle universalité du phénomène. Pour ce faire, nous avons étudié trois fluides complexes de structures internes différentes et qui présentent tous trois un plateau horizontal dans leur courbe d'écoulement.

Le premier système est composé de micelles géantes enchevêtrées (régime semi-dilué) et est connu depuis longtemps pour présenter un plateau horizontal dans sa courbe d'écoulement corrélé à l'apparition de bandes de cisaillement du type "gradient-banding" [14, 21, 35, 45, 74].

Le deuxième système, une phase lamellaire contenant des oignons, présente également un plateau horizontal qui semble corrélé à l'apparition de bandes de cisaillement alignées dans la direction de la vorticité (vorticity-banding) [19, 38, 102].

Quant au troisième système, il est composé de micelles géantes en régime dilué ; dans ce régime, les micelles géantes sont connues pour présenter un caractère rhéoépaississant [9, 11, 18, 78]. La courbe d'écoulement de ce système est particulièrement intéressante puisqu'elle présente deux plateaux : un premier plateau vertical (comme sur la figure 1.17.b), marque d'un rhéoépaississement, suivi immédiatement d'un plateau horizontal, marque d'un effet rhéofluidifiant.

Les chapitres qui suivent vont montrer que ces trois plateaux horizontaux n'ont pas la même origine microsopique et que l'orientation des bandes de cisaillement n'est pas forcément corrélée à celle du plateau.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes techniques expérimentales utilisées pour comprendre le comportement des systèmes de tensioactifs étudiés lors de cette thèse.

Nous présentons tout d'abord la rhéologie, qui renseigne sur les propriétés macroscopiques du système (contrainte globale et taux de cisaillement global). Nous décrivons les géométries et les protocoles que nous avons utilisés, ainsi que les équations utiles pour exploiter les mesures.

Une deuxième section est consacrée à la technique de biréfringence sous écoulement qui donne des informations sur les propriétés d'orientation locale du fluide cisaillé.

Enfin, nous présentons la technique d'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qui permet de mesurer le profil de vitesse d'un fluide en écoulement et qui donne ainsi accès au taux de cisaillement local du système. L'association de la rhéologie, qui mesure des propriétés globales du système, et de techniques de mesure locale a pour but de comprendre l'origine microscopique du comportement macroscopique du système. Nous essayons ainsi de connaître la nature de l'interaction structure-écoulement.

Dans une quatrième section, nous étudions deux instabilités qui peuvent survenir dans une cellule de Couette pour de forts gradients de vitesse : l'instabilité de Taylor et l'instabilité visco-élastique. Ces instabilités se manifestent par l'apparition de rouleaux dans l'entrefer de la cellule, dus à une vitesse radiale non-nulle. L'un des phénomènes intrigants présenté dans cette thèse est l'observation de vorticity-banding pour la solution d'AOT (système II étudié au chapitre 5). Ces bandes de cisaillement s'alignent dans la direction de la vorticité, et il est aisé de les confondre avec les rouleaux sus-cités, developpés lors d'une instabilité. Il est donc fondamental de calculer avec précision les seuils de ces instabilités afin de prédire leur apparition et de les différencier du phénomène de vorticity-banding.

2.1 Rhéologie

L'appareil utilisé en rhéologie pour déterminer la relation entre contrainte tangentielle et taux de cisaillement dans un fluide est un *rhéomètre*. Les grandeurs auxquelles on a accès physiquement ne sont pas directement la contrainte et le gradient de vitesse, mais le couple exercé sur l'axe de l'appareil, et sa vitesse de rotation.

Le rhéomètre *Stress-Tech* utilisé durant cette thèse fonctionne *a priori* à contrainte imposée : il impose une force et mesure la vitesse résultante. Toutefois il peut aussi fonctionner en imposant la vitesse, grâce à une boucle de rétroaction qui permet de façon très précise de mesurer la vitesse et d'adapter la force exercée.

Nous allons tout d'abord décrire les différentes géométries utilisées puis expliciter les différents modes de fonctionnement du rhéomètre.

2.1.1 Géométrie de Couette cylindrique

C'est la géométrie de mesure la plus fréquemment utilisée dans ce travail. Elle est composée de deux cylindres coaxiaux de rayon R_1 et R_2 et de hauteur h en rotation relative. Pour toutes les cellules de Couette que nous avons utilisées, le cylindre extérieur est fixe et le cylindre intérieur tourne à la vitesse de rotation ω. Le fluide dont on veut mesurer la viscosité est placé dans l'entrefer entre les deux cylindres (Fig.2.1).

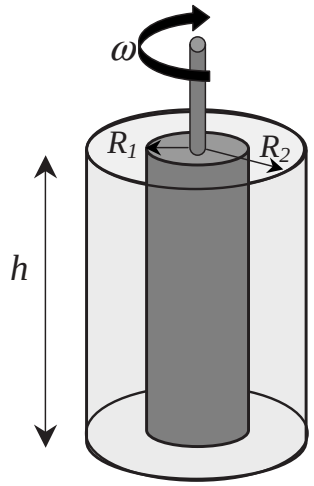

Fig. 2.1: Cellule de Couette cylindrique.

Cherchons les relations qui relient le couple à la contrainte, et le gradient de vitesse (ou taux de cisaillement) à la vitesse de rotation.

2.1.1.a Équation de Navier-stokes

L'équation de Navier-Stokes, écrite en coordonnées cylindriques donne [52] :

$$0 = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sigma_{r\theta}) \tag{2.1}$$

En effet, $\sigma_{r\theta}$ est la seule composante non nulle du tenseur des contraintes, compte tenu de la symétrie du champ de vitesse $\overrightarrow{v} = v_\theta(r)\overrightarrow{u_\theta}$
r repère la distance à l'axe, $R_1 \leq r \leq R_2$.

On en déduit :

$$\sigma_{r\theta} = \frac{\sigma_1 R_1}{r^2} \tag{2.2}$$

où σ_1 est la contrainte sur le cylindre intérieur fixe, en $r = R_1$.

$$\sigma_1 = \frac{C}{2\pi h R_1^2} \tag{2.3}$$

C étant le couple exercé sur le cylindre intérieur.

Notons dès à présent que la contrainte n'est pas uniforme dans l'entrefer d'une cellule de Couette, mais décroît en $1/r^2$ [80].

2.1.1.b Cas d'un fluide newtonien.

Pour avoir accès au gradient de vitesse il faut connaître le profil de vitesse du fluide en écoulement dans l'entrefer de la cellule. Prenons tout d'abord le cas d'un fluide newtonien pour lequel :

$$\sigma_{r\theta} = \eta(r\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r})) \tag{2.4}$$

Rappelons qu'en coordonnées cylindriques, le taux de cisaillement a pour expression :

$$\dot{\gamma} = r\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r}) \tag{2.5}$$

L'équation de Navier-Stokes 2.1 s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^3\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r})) = 0 \tag{2.6}$$

Et la solution est de la forme :

$$v_\theta = ar + \frac{b}{r} \tag{2.7}$$

Les constantes a et b sont déterminées par les conditions aux limites de non-glissement :

$$\begin{aligned} v_\theta(r = R_1) &= R_1\omega \\ v_\theta(r = R_2) &= 0 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Le profil de vitesse d'un fluide newtonien dans une cellule de Couette est donc :

$$v_\theta(r) = \omega r\frac{(R_2/r)^2 - 1}{(R_2/R_1)^2 - 1} \tag{2.9}$$

Et l'expression exacte du taux de cisaillement d'un fluide newtonien dans une cellule de Couette est la suivante :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{2\omega R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\frac{1}{r^2} \tag{2.10}$$

Nous venons de montrer que la contrainte et le taux de cisaillement ne sont pas strictment uniformes dans une cellule de Couette [52]. Or, le rhéomètre ne peut imposer et mesurer que des valeurs *globales* de la contrainte et du taux de cisaillement. Calculons la contrainte moyenne et le taux de cisaillement moyen dans l'entrefer :

$$< \sigma >= \frac{1}{R_2 - R_1}\int_{R_1}^{R_2} \frac{C}{2\pi h}\frac{1}{r^2}dr = \frac{C}{2\pi h}\frac{1}{R_1 R_2} \tag{2.11}$$

$$< \dot{\gamma} >= \frac{1}{R_2 - R_1}\int_{R_1}^{R_2} \frac{2\omega R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}\frac{1}{r^2}dr = \frac{2\omega R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \tag{2.12}$$

Dans le cas où $R_2 - R_1 \ll R_1$, on peut développer les moyennes calculées ci-dessus au premier ordre :

$$\begin{cases} \sigma \sim \dfrac{C}{2\pi h R_1^2} \\ \dot{\gamma} \sim \dfrac{R_1 \omega}{R_2 - R_1} \end{cases} \tag{2.13}$$

Ce sont les expressions utilisées par le rhéomètre pour calculer la viscosité $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$.

2.1.1.c Profil de vitesse d'un fluide en loi de puissance

Pour un fluide non-newtonien, la situation est compliquée car le profil de vitesse dépend des propriétés non-newtoniennes du fluide qui sont justement celles que l'on cherche à mesurer. Les rhéomètres commerciaux, pour mesurer la viscosité non-newtonienne, utilise les expressions de la contrainte du taux cisaillement calculées au paragraphe précedent pour un fluide newtonien. La viscosité ainsi mesurée est appelée "viscosité apparente".

On peut toutefois calculer le profil de vitesse d'un fluide non-newtonien, en supposant par exemple une dépendance en loi de puissance (voir chapitre 1 paragraphe 1.2.2.b).

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \tag{2.14}$$

En coordonnées cylindriques, l'équation de Navier-Stokes donne pour la composante $\sigma_{r\theta}$:

$$\sigma_{r\theta} = k\left[-r\frac{d}{dr}(\frac{v_\theta}{r})\right]^n \tag{2.15}$$

Dans le cas général de deux cylindres mobiles, c'est-à-dire pour les conditions aux limites suivantes, et avec la condition de non-glissement aux parois :

$$\begin{aligned} v_\theta(r = R_1) &= R_1\omega_1 \\ v_\theta(r = R_2) &= R_2\omega_2 \end{aligned} \tag{2.16}$$

La solution de l'équation 2.1 est le profil suivant :

$$v_\theta(r) = r[\omega_2 + \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(R_1/R_2)^{2/n} - 1}((R_2/r)^{2/n} - 1)] \tag{2.17}$$

Nous avons précisé au début de ce paragraphe que pour toutes les cellules de Couette utilisées dans ce travail, le cylindre extérieur reste fixe tandis que le cylindre intérieur est mobile. Il est toutefois nécessaire d'introduire ici le profil de vitesse dans le cas général de deux cylindres mobiles. Nous l'utiliserons en effet pour ajuster le profil d'une éventuelle bande de cisaillement située entre le cylindre intérieur mobile et une autre bande de cisaillement. Dans ce cas, la deuxième bande de cisaillement située à l'extérieur joue le rôle d'une paroi mobile et impose une vitesse de rotation ω_2 à l'interface entre les deux bandes (Fig.2.2).

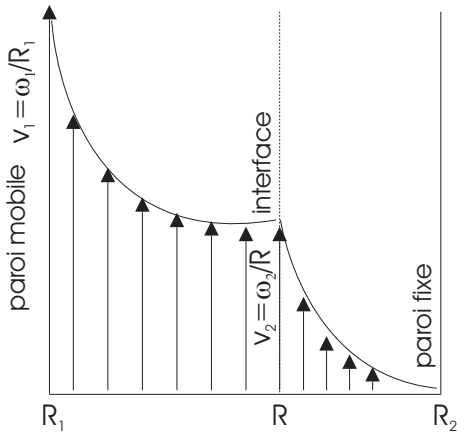

Fig. 2.2: Schématisation d'un écoulement inhomogène en deux bandes de cisaillement. La bande située près de la paroi fixe impose une vitesse v_2 à l'interface et joue le rôle d'un cylindre extérieur mobile pour la bande située près de la paroi mobile.

Dans le cas d'un cylindre extérieur fixe et d'un cylindre intérieur tournant à la vitesse ω, le profil est [69] :

$$v_\theta(r) = \omega r \frac{(R_2/r)^{2/n} - 1}{(R_2/R_1)^{2/n} - 1} \tag{2.18}$$

La figure 2.3 est la représentation graphique de ce profil pour différentes valeurs de n. On voit que pour un fluide newtonien ($n = 1$) le profil est quasiment linéaire dans l'entrefer (pour $R_1 < r < R_2$).

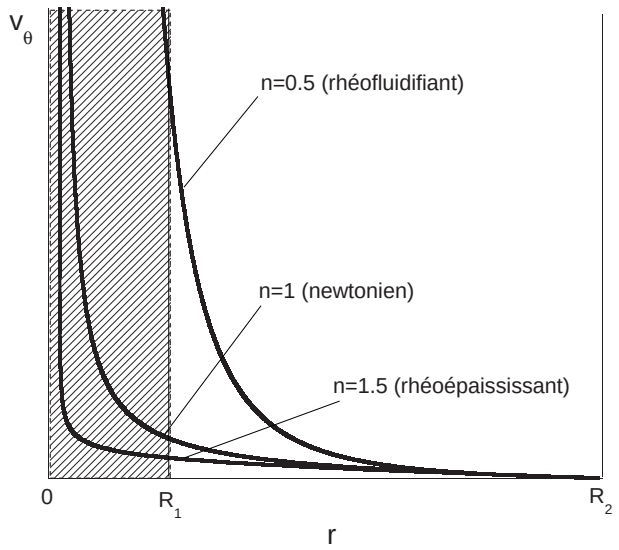

Fig. 2.3: Profil de vitesse des fluides en loi de puissance dans une cellule de Couette cylindrique.

2.1.1.d Les cellules utilisées

Les caractéristiques des cellules de Couette utilisées dans ce travail sont les suivantes :

• $h = 62$mm, $R_2 = 13,5$mm et $R_1 = 12,5$mm Cette cellule a été la plus fréquemment utilisée. Son entrefer est de 1mm. On peut remplacer le cylindre extérieur (normalement en acier inoxydable) par un cylindre en altuglas qui permet d'observer l'échantillon cisaillé.

• $h = 62$mm, $R_2 = 13,5$mm et $R_1 = 10,5$mm Cette cellule a un entrefer de 3mm. Elle utilise le même cylindre extérieur que la précédente et permet donc également d'utiliser un cylindre extérieur transparent.

• $h = 37$mm, $R_2 = 13,5$mm et trois cylindres intérieurs de rayons respectifs : $R_1 =$ 13mm, $R_1 = 13,25$mm et $R_1 = 13,375$mm ce qui correspond à des entrefers de : $0,5$mm, $0,25$mm et $0,125$mm.

• Enfin une dernière cellule a été utilisée, identique à celle des expériences d'IRM (voir paragraphe 2.3). Ses dimensions sont : $h = 11$cm, $R_2 = 4,5$cm et $R_1 = 3,25$cm

Pour toutes les cellules de Couette ci-dessus, on laisse un espace entre le fond du cylindre intérieur mobile et le fond du cylindre extérieur de l'ordre de la taille de l'entrefer, ceci afin que le fluide situé dans cet espace soit cisaillé à peu près au même taux de cisaillement que le reste du fluide situé dans l'entrefer.

Toutes les cellules décrites ont été construites au laboratoire. Elles ont été soigneusement étalonnées avec des huiles de silicone de différentes viscosités. En particulier il est important de bien étalonner le coefficient d'inertie qui tient compte de l'inertie du cylindre intérieur et qui corrige les mesures d'un facteur proportionnel au cisaillement.

2.1.2 La géométrie cône-plan

Cette géométrie est constituée d'un disque et d'un cône tronqué de même diamètre, dont le sommet fictif est situé sur le disque. Le cône et le disque sont coaxiaux et dans ce travail, seules des géométries où le cône tourne à la vitesse ω et où le disque est fixe ont été utilisées. Le fluide à étudier remplit l'espace entre le disque et le cône (Fig.2.4).

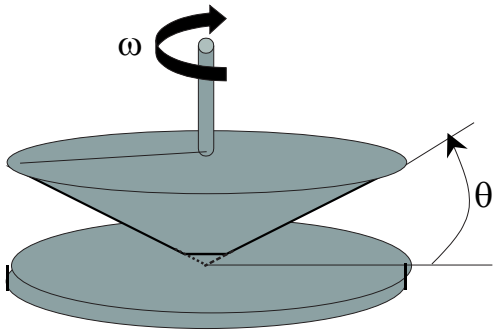

Fig. 2.4: Géométrie cône-plan.

Lorsque l'angle θ que fait la génératrice du cône avec le disque est suffisamment petit (c'est-à-dire $\theta \leq 4°$) [69], on peut considérer que le profil de vitesse est linéaire entre le disque et le cône et donc que le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement sont homogènes dans tout l'échantillon. On a alors :

$$\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{h(r)} = \frac{r\omega}{r\tan\theta} = \frac{\omega}{\tan\theta} \tag{2.19}$$

où $h(r)$ est l'épaisseur locale de fluide.
Et la contrainte s'écrit :

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \tag{2.20}$$

Par ailleurs cette géométrie permet de mesurer les contraintes normales (définies au chapitre 1) exercées au sein du fluide en mesurant la force exercée verticalement sur le cône au cours du cisaillement.

La cellule cône-plan utilisée pour ce travail a les dimensions suivantes :

$\theta = 4°$ et $R = 40$mm. On peut donc considérer que le cisaillement et la contrainte ne dépendent pas de la distance à l'axe.

2.1.3 Principe de fonctionnement du rhéomètre

Comme on l'a déjà évoqué, le rhéomètre *Stress Tech* utilisé dans ce travail peut fonctionner soit à contrainte imposée, soit à taux de cisaillement imposé. Dans le premier cas, l'appareil impose un couple C et mesure la vitesse de rotation ω résultante. Il en déduit ensuite, selon la géométrie, la contrainte et le gradient de vitesse grâce aux relations

données dans le paragraphe ci-dessus. Pour fonctionner à taux de cisaillement imposé, l'appareil impose un couple, mesure la vitesse de rotation et ajuste le couple à la vitesse désirée.

Par ailleurs, le rhéomètre permet d'effectuer

- soit des mesures en balayage : le taux de cisaillement (*resp.* la contrainte) imposé varie et on mesure l'évolution de la contrainte (*resp.* du cisaillement) en fonction du paramètre imposé.

- soit des mesures en régime permanent : la contrainte ou le taux de cisaillement imposé est constant et on mesure l'évolution de la viscosité en fonction du temps.

Pour des mesures en balayage, l'appareil impose par exemple une contrainte pendant un temps t_1 appelé le *delay time* puis mesure le cisaillement pendant un temps t_2 appelé *integration time*. Au total, le fluide est donc cisaillé à chaque contrainte pendant le temps $t_1 + t_2$.

2.2 Biréfringence

2.2.1 Définitions

Certains matériaux sont anisotropes optiquement, ce qui signifie que leurs propriétés optiques ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Nous nous intéressons ici aux milieux biréfringents, pour lesquels l'indice de réfraction n n'est pas isotrope. La vitesse de propagation d'un rayon lumineux dans un tel milieu dépend donc de sa direction de polarisation [93].

Prenons le cas d'un milieu uniaxe d'épaisseur e dont l'axe optique est dirigé suivant Ox. (voir Fig. 2.5). On appelle $n_\parallel$ l'indice optique du milieu dans la direction de l'axe optique, et $n_\perp$ l'indice optique dans la direction perpendiculaire .

La biréfringence intrinsèque du milieu est donnée par la différence d'indice optique $\Delta n = n_\parallel - n_\perp$. On éclaire l'échantillon sous incidence normale par un faisceau de lumière monochromatique polarisée linéairement. L'amplitude de la vibration lumineuse s'écrit :

$$\begin{aligned} A_x &= a \cos\alpha \cos\omega t \\ A_y &= a \sin\alpha \cos\omega t \end{aligned} \tag{2.21}$$

où a est l'amplitude de l'onde incidente. À la sortie de l'échantillon, A_x aura parcouru le trajet optique $n_\parallel e$ et A_y aura parcouru le trajet optique $n_\perp e$. Les composantes de la

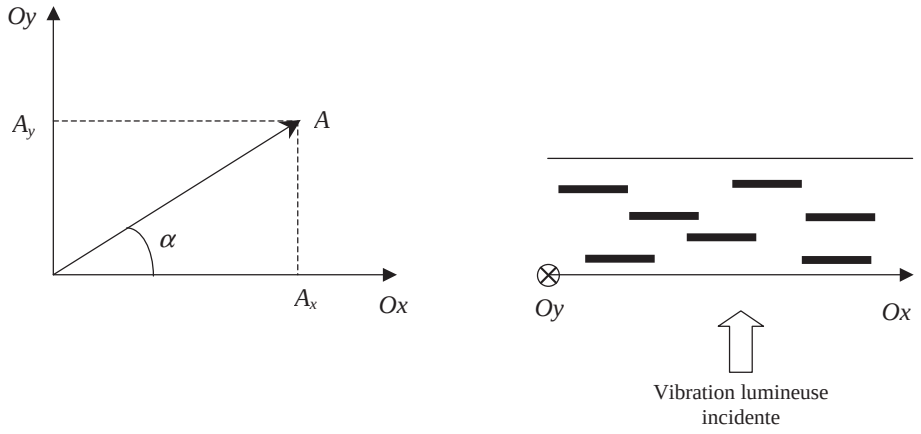

Fig. 2.5: Vibration lumineuse polarisée rectilignement pénétrant dans un milieu uniaxe d'axe optique parallèle à Ox.

vibration émergeant de l'échantillon s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} A'_x &= a' \cos\alpha \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{\parallel} e) \\ A'_y &= a' \sin\alpha \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{\perp} e) \end{aligned} \tag{2.22}$$

où a' est une constante différente de a qui met en évidence la perte d'énergie due aux réflexions.

En changeant l'origine des temps, on peut écrire :

$$\begin{aligned} A'_x &= a' \cos\alpha \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e) \\ A'_y &= a' \sin\alpha \cos(\omega t) \end{aligned} \tag{2.23}$$

Si un analyseur tourné a 90° du polariseur est placé à la sortie de l'échantillon, on obtient les amplitudes suivantes :

$$\begin{aligned} A''_x &= a' \cos\alpha \cos(\alpha + \frac{\pi}{2}) \cos(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n e) \\ A''_y &= a' \sin\alpha \sin(\alpha + \frac{\pi}{2}) \cos(\omega t) \end{aligned} \tag{2.24}$$

et l'intensité lumineuse émergeante s'écrit alors :

$$I =< (A''_x + A''_y)^2 > \tag{2.25}$$

soit :

$$I = I_0 \sin^2(2\alpha) \sin^2(\frac{\pi}{\lambda} \Delta n e) \tag{2.26}$$

Ainsi, si $\alpha = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$ l'intensité lumineuse est nulle à la sortie de l'analyseur. Et si α est différent de 0 ou $\frac{\pi}{2}$ l'échantillon apparaît brillant.

2.2.2 Mesures de biréfringence sous écoulement

Le caractère biréfringent d'un matériau peut être intrinsèque ou bien induit par des forces de cisaillement.

Les solutions de micelles géantes en régime semi-dilué ne sont pas biréfringentes à l'équilibre. Les micelles soumises à l'agitation thermique s'orientent de façon aléatoire. Le milieu est alors isotrope. Par contre, lorsqu'on les soumet à un cisaillement, elles ont tendance à s'aligner dans la direction de l'écoulement. Il peut alors apparaître une biréfringence induite par le cisaillement.

Le dispositif décrit par la figure 2.6 a été construit au laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz [74]. Il permet d'imposer un cisaillement à un échantillon et de mesurer l'évolution de la biréfringence de l'échantillon en écoulement.

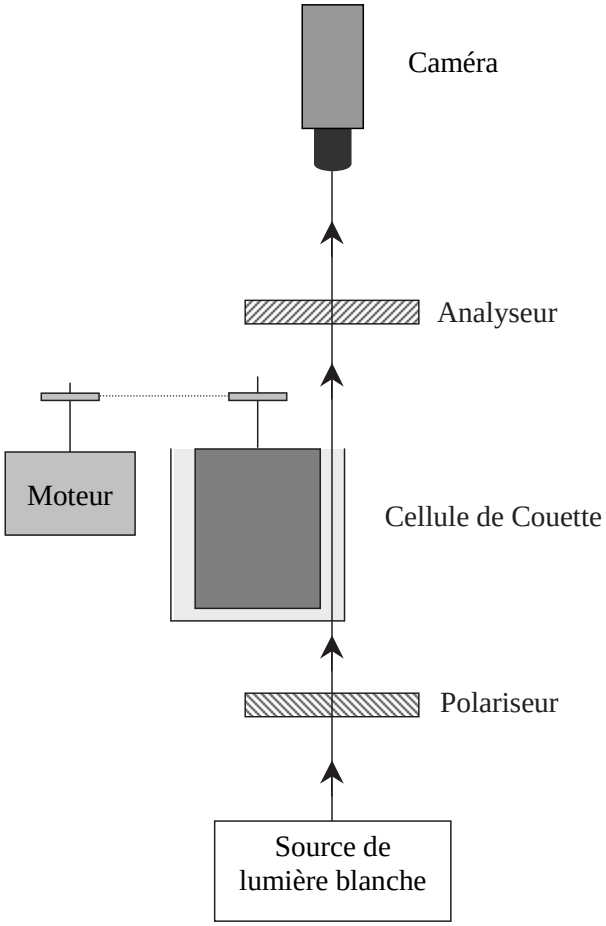

Fig. 2.6: Montage expérimental utilisé pour les mesures de biréfringence sous écoulement.

On a pu ainsi mettre en évidence dans des systèmes micellaires des bandes biréfringentes dans le plan du gradient de vitesse et de la vitesse (voir chapitre 1).

2.3 Mesures de profils de vitesse par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique)

Cette section est consacrée à la description de la technique d'IRM que nous avons utilisée sur les trois systèmes de cette thèse pour mesurer les profils de vitesse. Dans un premier temps, nous exposons le principe de la mesure des champs de vitesse par IRM, puis dans un deuxième temps nous décrivons les conditions expérimentales utilisées au LMSGC à Champ sur Marne, où nous avons réalisé les expériences en collaboration avec Stéphane Rodts, François Bertrand, et Philippe Coussot, ainsi que les contraintes expérimentales liées à la technique d'IRM.

2.3.1 Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le noyau d'hydrogène est doté d'un moment cinétique ou "spin" $\overrightarrow{S}$ auquel est associé un moment magnétique $\overrightarrow{m} = \gamma\overrightarrow{S}$ où γ est le rapport gyromagnétique ($\gamma_H = 2,67510^8 \text{rad.s}^{-1}\text{T}^{-1}$) [1].

Pour une assemblée de N moments magnétiques occupant un volume V, on définit la densité d'aimantation macroscopique $\overrightarrow{M}$ comme la moyenne volumique des moments magnétiques : $\overrightarrow{M} = \frac{1}{V}\sum_i \overrightarrow{m}_i$.

En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement du fait de l'agitation thermique, de sorte que l'aimantation macroscopique est nulle. La présence d'un champ magnétique externe $\overrightarrow{B}_0$ colinéaire à l'axe z, entraîne la polarisation du système de spins, et l'alignement d'une proportion de moments magnétiques avec le champ appliqué. Dans cette situation, l'aimantation n'a pas de composante transverse, seule une composante longitudinale M_z apparaît.

Une fois les spins polarisés, si on parvient à écarter le vecteur aimentation $\overrightarrow{M}$ de sa position d'équilibre, il s'anime d'un mouvement de précession autour de $\overrightarrow{B}_0$, à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. Cette fréquence vaut 21MHz pour l'hydrogène, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées où $B_0 = 0.5\text{T}$. L'évolution temporelle des moments magnétiques élémentaires, caractérisée macroscopiquement pas l'aimantation $\overrightarrow{M}$, est alors régie pas l'équation de Bloch :

$$\frac{d\overrightarrow{M}(t)}{dt} = \gamma\overrightarrow{M}(t) \wedge \overrightarrow{B_0} \tag{2.27}$$

La mise hors d'équilibre de $\overrightarrow{M}$ peut être produite expérimentalement grâce au phénomène de résonance magnétique [1]. Celui-ci apparaît lorsqu'on superpose au champ magnétique externe $\overrightarrow{B}_0$ un champ électromagnétique tournant $\overrightarrow{B_1}$, appliqué dans le plan xOy pendant une durée τ_p. La perturbation induite est d'autant plus efficace que la fréquence de rotation du champ magnétique tournant ω_r est proche de la fréquence de Larmor ω_0 (condition de résonance $\omega_r = \omega_0$).

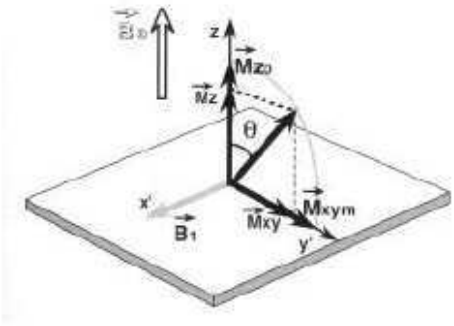

Fig. 2.7: Basculement de l'aimantation sous l'effet d'une perturbation.

Tout en continuant à précesser autour de $\overrightarrow{B}_0$ à la fréquence ω_0, l'aimantation macroscopique va également précesser autour de $\overrightarrow{B_1}$ à la fréquence $\omega_1 = \gamma B_1$. Dans le référentiel tournant à la fréquence ω_0, le phénomène de résonance est décrit comme un mouvement de rotation de $\overrightarrow{M}$ autour de $\overrightarrow{B_1}$. Dans le référenciel du laboratoire, l'extrémité du vecteur $\overrightarrow{M}$ s'abaisse d'un angle de basculement $\theta = \int_0^{\tau_p} \omega_1(t)dt$ en décrivant une spirale sur une calotte sphérique du pôle Nord à l'équateur (Fig.2.7). Ceci entraîne l'apparition d'une composante transversale du moment magnétique, avec une mise en phase des spins les uns par rapport aux autres. Dans le plan transverse au champ $\overrightarrow{B}_0$ va alors apparaître un signal éléctromagnétique radio-fréquence, qui peut être recueilli, en amplitude et en phase, par une antenne de réception.

Pour localiser ce signal dans l'espace, en IRM, on a la possibilité de superposer au champ magnétique principal, des champs magnétiques hétérogènes [24]. Le champ $\overrightarrow{B}_0$ devient $\overrightarrow{B}_0 + \overrightarrow{G}.\overrightarrow{r}$, où $\overrightarrow{G}$ est le gradient de champ, et ω_0 devient $\omega_0(r) = \gamma B_0 + \gamma \overrightarrow{G}.\overrightarrow{r}$. De cette façon, la vitesse de précession dépend de r, et le signal RMN peut être localisé spatialement. On peut ainsi obtenir des images, ou mesurer des vitesses de déplacement. La résolution des images obtenues dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées est de l'ordre du mm^3.

L'état de précession est instable, et dès la fin de l'excitation, il y a relaxation vers l'équilibre (Fig.2.8). L'aimantation longitudinale "repousse" alors progressivement (temps de relaxation T_1), tandis que l'aimantation transversale $\overrightarrow{M_{xy}}$ décroît rapidement avec un déphasage des spins (temps de relaxation T_2).

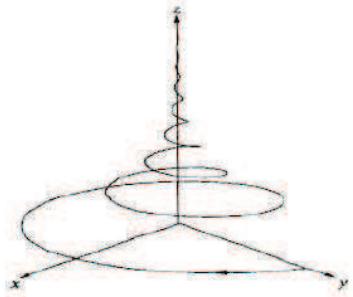

Fig. 2.8: Mouvement du vecteur aimantation lors du processus de relaxation.

2.3.2 Vélocimétrie RMN

Il existe plusieurs méthodes de vélocimétrie, dont les techniques reposant sur le temps de vol et celles reposant sur le déphasage des spins [25, 47]. Nous ne décrirons ici que cette dernière car c'est celle qui a été utilisée dans ce travail.

L'idée consiste à appliquer en plus de $\overrightarrow{B}_0$ et du gradient de champ $\overrightarrow{G}$, un deuxième gradient de même intensité mais de polarité inverse (Fig.2.9) qui va induire un deuxième déphasage complémentaire du premier, de sorte que le déphasage total est nul pour les spins immobiles. En revanche, pour des spins en mouvement, il n'y a plus compensation des deux déphasages.

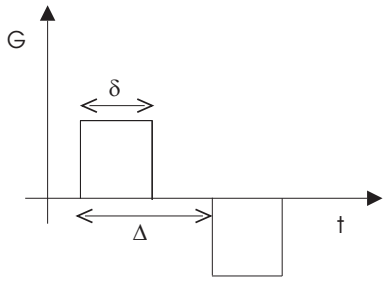

Fig. 2.9: Paire de gradients de codage de même amplitude, qui permet d'induire un déphasage aux spins en mouvement.

Le déphasage induit s'écrit : $\phi = \gamma\delta\Delta\overrightarrow{G}.\overrightarrow{v}$.

2.3.3 Principe des mesures

2.3.3.a Le dispositif expérimental

L'appareil d'IRM utilisé se compose de divers organes qui créent et détectent le phénomène de résonance magnétique dans l'échantillon et localisent dans l'espace les aimantations nucléaires en précession [104].

-L'aimant est un cylindre creux à l'intérieur duquel règne un champ $\overrightarrow{B}_0$ de 0.5T, le plus homogène possible.

-L'antenne radiofréquence délimite la zone de travail qui mesure 20cm de diamètre et 20cm de haut. C'est dans cette zone que l'on introduit verticalement une cellule de Couette. L'antenne radiofréquence a le double rôle d'initier la précession nucléaire, et de la détecter ensuite *via* la mesure des fluctuations de champ magnétique engendrées autour de l'échantillon.

-Les bobines de gradient permettent, à des moments choisis, de superposer au champ $\overrightarrow{B}_0$ un deuxième champ magnétique plus faible, inhomogène et dont la composante verticale présente un gradient de champ $\overrightarrow{G}$ homogène.

Ce dispositif est représenté sur la figure 2.10.

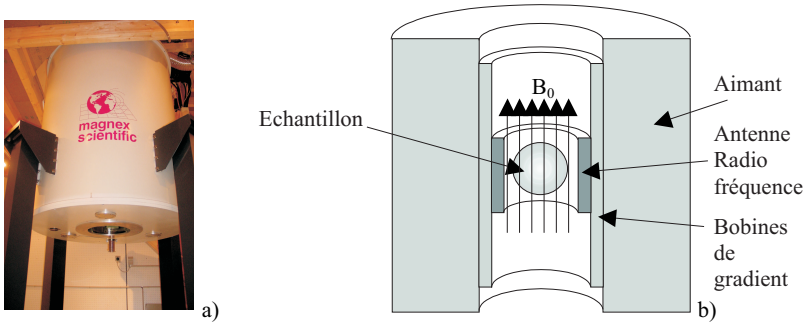

Fig. 2.10: a) Dispositif IRM utilisé. b) Agencement interne de ses principaux éléments.

Pour la mesure des profils de vitesse, une cellule de Couette est insérée verticalement à l'intérieur du dispositif présenté sur la figure 2.10. La vitesse de rotation est imposée. Il n'est pas possible actuellement d'avoir une mesure propre du couple. Le capteur de couple étant placé très loin de l'échantillon, il mesure aussi bien la résistance du liquide que la résistance des roulements à billes. Si l'échantillon n'est pas très visqueux (ce qui est le cas de nos systèmes, comparativement à du béton par exemple), la mesure du couple n'est plus pertinente, car on mesure essentiellement la résistance des roulements à billes. Les cellules de Couette que nous avons utilisées ont les dimensions suivantes :$H = 11$cm, $R_1 = 4$cm et $R_2 = 4.65$cm ou 5cm. C'est la composante orthoradiale v_θ de la vitesse que l'on mesure à hauteur moyenne dans la cuve, le long d'un rayon du dispositif (Fig.2.11).

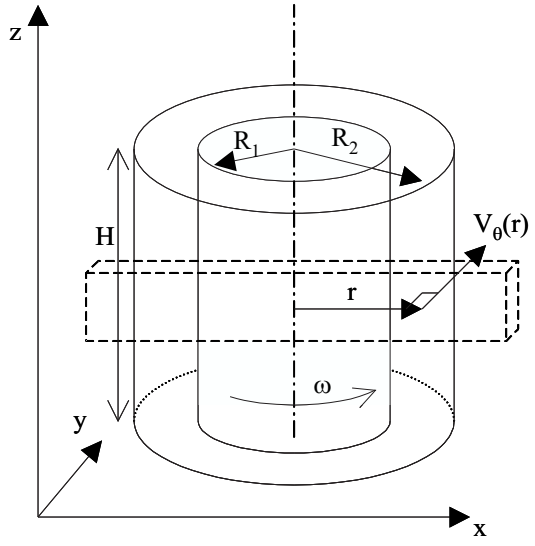

Fig. 2.11: Schéma de la cellule utilisée pour les mesures de profils de vitesse.

2.3.3.b La séquence utilisée

Pratiquement, une expérience d'IRM consiste en une série d'actions synchronisées sur l'antenne et sur les bobines de gradients, suivies d'une mesure du signal. En observant comment le signal de précession est affecté par ces actions, on peut remonter à des informations sur l'échantillon. Cette série d'action est appelée séquence. Sa durée typique est de quelques millisecondes.

La séquence que nous avons utilisée pour mesurer des profils de vitesse est présentée sur la figure 2.12 [55, 98, 104].

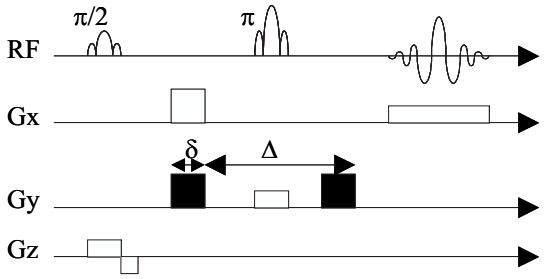

Fig. 2.12: Séquence utilisée pour la mesure des profils de vitesse.

- La première ligne, notée RF représente les signaux émis et reçus par l'antenne radio-fréquence. Les deux premiers pulses sont émis pour exciter une petite zone de l'échantillon. Conjointement avec les gradients de champ imposés dans les directions y et z (en blancs sur la troisième et la quatrième ligne), ils sélectionnent le barreau, portion d'échantillon dont on mesure le déplacement (voir figure 2.11), respectivement dans les directions y et z.

- Les deux gradients en noir sur la ligne Gy servent à mesurer la composante v_y de la vitesse.

- Les composantes sur x du gradient de champ, représentées en blancs sur la deuxième ligne, servent à retrouver dans le signal reçu les informations spatiales.

- Enfin, le dernier signal sur la ligne RF est le signal émis par l'échantillon et mesuré par l'antenne radio-fréquence.

Cette séquence est imposée deux fois de suite à l'échantillon. Une première fois sans les gradients en noirs sur la ligne Gy, le signal reçu sert alors de signal de référence. La deuxième fois, avec les gradients en noir. On obtient alors le même signal, mais déphasé ; en comparant les phases de l'aimantation entre les deux signaux, on remonte à la carte des vitesses. Entre l'imposition des deux séquences, il faut laisser l'aimantation relaxer. Le temps de relaxation dépend de l'échantillon. Pour les systèmes que nous avons étudiés, nous avons laissé 1s entre les deux séquences, chaque séquence durant 10ms. Pour des raisons techniques, on repète huit fois l'enchaînement des deux séquences, ce qui donne un temps total d'environ 20s pour obtenir un profil.

2.3.3.c Contraintes expérimentales

La contrainte expérimentale qui nous a le plus limités dans nos mesures, est la valeur maximale de la vitesse de rotation imposable sans risque pour l'appareil. Le dispositif de mesure ne tolérant aucune pièce métallique, toutes les composantes de l'appareil de mesure sont en plastique ou en fibre de verre (y compris les roulements à billes), ce qui rend le dispositif fragile, et impose des limitations mécaniques. D'autre part, l'arbre qui relie le moteur et le rhéomètre mesure 3m, et est en fibre de verre. Une vitesse de rotation trop importante décentre donc de façon importante le cylindre intérieur du rhéomètre.

La deuxième contrainte qui consiste à laisser l'aimantation relaxer entre les deux séquences impose une résolution en temps de l'ordre de 20s pour un profil.

La résolution spatiale de l'appareil nécessite une cellule de Couette de taille importante. Cela impose de préparer une très grande quantité de solution (plus d'un litre). D'autre part, les cellules de Couette que nous avons utilisées pour les mesures de rhéologie possède des dimensions très différentes. Nous avons construit au laboratoire une cellule de Couette de mêmes dimensions que celle utilisée pour l'IRM afin de vérifer que les courbes d'écoulement de nos systèmes étaient comparables dans les deux géométries.

Malgré ces contraintes, l'IRM permet d'avoir accès à la vitesse locale du fluide dans la cellule de Couette, et donc au taux de cisaillement local. Cette technique apparaît donc complémentaire de la rhéologie des fluides complexes, qui ne donne accès qu'à des grandeurs globales [7].

2.4 Instabilités d'écoulement dans une cellule de Couette.

2.4.1 Instabilité de Taylor-Couette ; compétitions entre forces visqueuses et inertielles.

Considérons un élement de liquide dans une cellule de Couette. Celui-ci est soumis à une force centrifuge radiale, d'autant plus importante que sa vitesse angulaire est grande. Si le cylindre intérieur est mobile et le cylindre extérieur fixe, un élément de fluide qui se déplace vers l'extérieur est animé d'une vitesse angulaire plus importante que les éléments de fluide environnant. Il est donc soumis à une force centrifuge plus importante que son entourage et subit une accélération vers l'extérieur.

Lorque les forces visqueuses qui stabilisent l'écoulement deviennent plus faibles que les forces inertielles, l'écoulement devient instable, la composante radiale de la vitesse devient non nulle et des rouleaux apparaissent, symbolisés sur la figure 2.13.

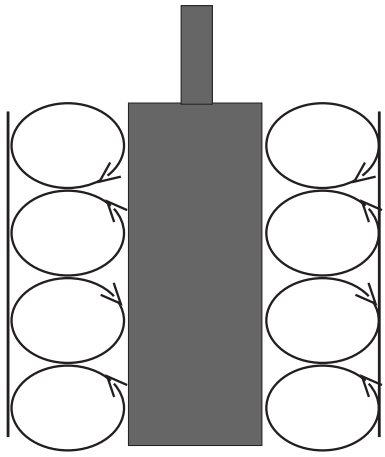

Fig. 2.13: Rouleaux de Taylor dans une cellule de Couette ; coupe transversale.

Cette instabilité, découverte par Taylor en 1923, est appellée instabilité de Taylor-Couette. Elle est caractérisée par un nombre sans dimension, le nombre de Taylor, qui mesure la compétition entre les forces visqueuses et inertielles :

$$Ta = \frac{\omega R_2^{1/2} a^{3/2}}{\nu} = \frac{\rho \omega R^{1/2} a^{3/2}}{\eta} \tag{2.28}$$

où $a = R_2 - R_1$ est la taille de l'entrefer, ρ la masse volumique du fluide, et ν et η respectivement la viscosité cinétique et dynamique.

On peut également écrire le nombre de Taylor en fonction du cisaillement :

$$Ta = \frac{\rho a^{5/2} R_2^{-1/2}}{\eta} \dot{\gamma} \tag{2.29}$$

Pour les rapports d'aspect utilisés dans ce travail, c'est-à-dire R_1/R_2 de l'ordre de 0.8, la valeur critique du nombre de Taylor à partir duquel l'écoulement devient instable est : $Ta_c = 41.4$

On voit que ce nombre de Taylor dépend non seulement du cisaillement et de la géométrie utilisée, mais également de la viscosité du fluide. Cette dépendance devient particulièrement gênante dans le cas d'un fluide non-newtonien où la viscosité dépend du cisaillement. Nous avons étudié lors de l'encadrement d'un stage au laboratoire, l'influence du caractère rhéofluidifiant de solutions de polymère sur l'instabilité de Taylor-Couette. Les solutions utilisées étaient des solutions de xanthane, connues pour leur caractère rhéofluidifiant et pour ne posséder aucune propriété élastique.

Théoriquement, il a été prévu que le caractère rhéofluidifiant abaisse le seuil de l'instabilité [52].

Expérimentalement, deux régimes ont été mis à jour.

Pour des solutions peu concentrées en xanthane ($c \leq 1000$wppm), c'est-à-dire peu rhéofluidifiantes, le seuil de l'instabilité est très faiblement abaissé (de $Ta_c = 41.4$ à $Ta_c \sim 40$) voire inchangé dans la précision des mesures. La viscosité utilisée pour calculer le nombre de Taylor est la viscosité apparente donnée par le rhéomètre au moment où l'écoulement devient instable.

Pour des solutions plus concentrées ($c \geq 1000$wppm), possédant un caractère rhéofluidifiant plus marqué, une instabilité de très faible amplitude a été observée juste au dessus du nombre de Taylor critique. Cette première instabilité est suivie, à très grand nombre Taylor, par le développement de rouleaux "normaux" ayant la même allure que ceux observés pour les solutions peu concentrées et pour les fluides newtoniens. Il semble donc que le fort caractère rhéofluidifiant de ces solutions repoussent l'apparition des rouleaux de Taylor classiques vers de plus fort taux de cisaillement. Ce cisaillement critique n'a pu être clairement mesuré [5].

Par ailleurs, l'influence des propriétés élastiques sur l'instabilité de Taylor-Couette a été étudiée, théoriquement et expérimentalement [53]. Il a été montré que les propriétés élastiques d'une solution de polymères stabilisent l'écoulement par rapport à l'instabilité de Taylor, et repoussent l'apparition de *cette* instabilité vers des plus forts taux de cisaillement (on ne parle pas ici d'instabilité visco-élastique).

2.4.2 Instabilité visco-élastique ; compétitions entre forces visqueuses et élastiques.

En 1966, Giesekus [2] met en évidence pour la première fois, sur une solution de polymère non caractérisée, la transition vers une instabilité d'écoulement non-inertielle, pour un nombre de Taylor de l'ordre de $Ta = 10^{-2}$.

Les polymères en solution (ainsi que d'autre systèmes de tensioactifs) peuvent, lorsqu'ils sont étirés par un écoulement laminaire, développer des contraintes normales à l'écoulement. On a vu au chapitre 1 que la première différence de contrainte normale

varie, au premier ordre, comme le carré du taux de cisaillement :

$$N_1 = \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr} = \psi_1 \dot{\gamma}^2 \tag{2.30}$$

ψ_1 est le premier coefficient de contrainte normale.

Dans une cellule de Couette, lorsque ces contraintes normales, créant une vitesse radiale, deviennent plus importantes que les contraintes visqueuses, on voit apparaître des rouleaux similaires aux rouleaux de taylor[1]. Larson, Shaqfeh et Muller ont étudié cette instabilité purement élastique, qui se produit pour de très petits nombres de Taylor, à des cisaillements où les forces inertielles sont négligeables. Ils ont montré que le paramètre qui caractérise cette instabilité est le nombre de Deborah, qui représente la compétition entre les forces élastiques et visqueuses, ou encore entre les contraintes normales et les forces visqueuses :

$$De = \frac{N_1}{\sigma} = \frac{\psi_1}{\eta}\dot{\gamma} \tag{2.31}$$

$\frac{\psi_1}{\eta}$ est homogène à un temps, on peut donc écrire

$$De = \tau\dot{\gamma} \tag{2.32}$$

où τ est le temps caractéristique du fluide visco-élastique.

Pour les rapports d'aspect des cellules utilisées dans ce travail, l'instabilité visco-élastique se produit lorsque le nombre de Déborah devient supérieur à : $De_c = 21$ [71].

Notons que cette instabilité, contrairement à l'instabilité de Taylor-Couette, apparaît aussi bien dans une cellule de Couette où le cylindre intérieur est fixe et le cylindre extérieur mobile, que le contraire.

Les auteurs ont également mis en évidence plusieurs caractéristiques de cette instabilité visco-élastique. Tout d'abord elle dépend du temps : l'aspect des rouleaux dans la cellule de Couette change avec le temps (ils deviennent plus petits), et la valeur de la composante radiale de la vitesse vitesse oscille dans le temps [71, 84]. D'autre part, ces caractéristiques semblent également dépendre de l'histoire de l'échantillon [84]. Ensuite, l'instabilité visco-élastique fait intervenir des temps de relaxation très grands.

Jusqu'ici, les fluides étudiés sont des systèmes élastiques idéaux, ne possédant aucune autre propriété non-newtonienne. Le modèle utilisé pour les prédictions théoriques est le modèle d'Oldroyd-B [69] Larson, Muller, et Shaqfeh [70] ont étendu leur étude à des fluides pour lesquels la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ mais aussi le premier coefficient de contrainte normale $\psi_1(\dot{\gamma})$ décroissent avec le taux de cisaillement, et qui possèdent une distribution de temps de relaxation très large. Le modèle étudié est alors le modèle de K-BKZ [69]. Dans la référence [54], les auteurs montrent que la dépendance au taux de cisaillement de la viscosité et du premier coefficient de contrainte normale n'influence pas le nombre de Deborah critique, que l'on peut calculer avec $\psi_1(0)$.

[1] Ce sont les mêmes forces normales qui sont reponsables de l'effet Weissenberg (montée du fluide le long d'un cylindre en rotation)

Chapitre 3

Choix des systèmes étudiés

Dans ce chapitre, nous expliquons le choix des systèmes (notés I, II, et III) étudiés lors de cette thèse. Nous avons cherché à comparer différents systèmes de tensioactifs qui présentaient tous un plateau horizontal dans leur courbe d'écoulement.

Le CTAB en solution avec de l'acide salicylate (NaSal) forme des micelles géantes, qui dans le régime semi-dilué exhibent un plateau horizontal de la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Ce plateau est corrélé à l'apparition de bandes coexistant dans la direction du gradient de vitesse ("gradient-banding") [14, 81, 99]. Le système CTAB/NaSal, micelles géantes dans le régime semi-dilué, est le système I, étudié au chapitre 4.

D'autre part, le système AOT(7%)/NaCl[1], avec une concentration en sel de 0.5% se trouve dans la phase "oignon" [48]. Une première étude [19] a montré que ce système présente également un plateau horizontal dans sa courbe d'écoulement. De plus, lors de ce plateau horizontal, défini par une unique contrainte, l'écoulement devient inhomogène, du type "vorticity-banding" (bandes coexistant dans la direction de la vorticité). Ce phénomène est tout à fait étonnant si l'on considère la coexistence de deux fluides à une même contrainte dans une cellule de Couette [87]. Le système AOT (7%)/NaCl(0.5%), phase "oignon", est le système II étudié au chapitre 5.

L'étude comparative des deux systèmes ci-dessus, qui possèdent deux arrangements microscopiques différents (phase lamellaire avec des oignons, et micelles géantes enchevêtrées) et pourtant un comportement rhéologique identique (plateau horizontal de la contrainte), mais comportement rhéologique qui s'accompagne d'une inhomogénéité de l'écoulement géométriquement différente ("gradient-banding" et "vorticity-banding") laisse un espoir de comprendre les relations entre structure microscopique et écoulement macroscopique.

Par ailleurs, lors de la recherche d'une concentration en CTAB/NaSal donnant un plateau horizontal, nous avons remarqué un système, pour une concentration faible en CTAB (*i. e.* dans le régime dilué) qui possède un comportement rhéologique tout à fait intéressant : un plateau vertical suivi immédiatement d'un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement. Ces solutions de micelles géantes en régime dilué sont connues pour pos-

[1] Dans tout ce manuscrit, on donne des fractions massiques.

séder un caractère rhéoépaississant [99] qui correspond au plateau vertical. L'observation d'un plateau horizontal venant juste après l'augmentation de viscosité est plus rare, bien que déjà observée et interprétée par des phénomènes de fracture [59]. Ce système fournit un troisième exemple de plateau horizontal, que nous pouvons comparer aux deux autres systèmes. Le comportement rhéoépaississant de ces systèmes est par ailleurs toujours mal compris. Le système CTAB/NaSal, micelles géantes dans le régime dilué est choisi pour être le système III, étudié au chapitre 6 de façon identique aux deux premiers systèmes. Le chapitre 7 est, quant à lui, consacré à l'étude du mécanisme de réduction de la traînée turbulente de ce système III.

3.1 AOT/NaCl : phase "oignon" (système II)

L'AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) est une molécule tensioactive qui possède deux chaînes aliphatiques et dont la tête polaire est constituée d'un groupement sulfoccinate (Fig.3.1). Elle se dissocie partiellement en solution : le groupement SO_3^- reste attaché à la chaîne, tandis que l'ion Na^+ est libéré dans la solution.

La molécule d'AOT a une masse molaire de $444,56$ g/mol. Nous avons utilisé de l'AOT commercialisé par *Sigma*, pur à 99%.

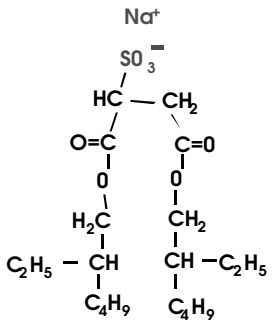

Fig. 3.1: Structure chimique de la molécule d'AOT.

Nous avons étudié cette molécule en solution aqueuse avec du NaCl. Le sytème appelé sytème II, étudié au chapitre 5 est composé de 7% d'AOT et de 0.5% de NaCl, en poids.

Une coupe du diagramme de phase à l'équilibre du système AOT/NaCl, en fonction de la concentration en NaCl, est représentée sur la figure 3.2 [48]. La concentration en AOT est fixée à 7% en poids

• Pour des concentrations en NaCl supérieures à 1.8%, une phase éponge est observée. Entre 1.5 et 1.8%, les phases lamellaire et éponge coexistent. La transition de phase entre les phase éponge et lamellaire à l'équilibre est donc une transition du premier ordre.

• Pour des concentration en sel inférieures à 1.5%, l'état d'équilibre du sytème est une phase lamellaire. La distance interlamellaire, ou *pas smectique*, est d'environ 300Å. En fait on observe deux textures différentes pour cette phase lamellaire. Une phase lamellaire "pure", entre 0.9 et 1.5% et, à plus basse salinité (inférieure à 0.9%), une phase

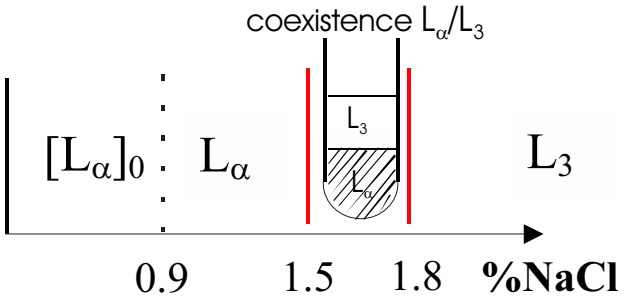

Fig. 3.2: Coupe du diagramme de phase de l'AOT en fonction de la concentration en NaCL (fraction massique) ; la concentration en AOT est fixée à 7%.

lamellaire comprenant un grand nombre d'oignons. Les oignons sont des enroulements multilamellaires, encore appelés sphérulites (c.f. section 1.1.4). Par abus de langage nous désignerons cette texture de la phase lamellaire "la phase oignon". Il s'agit d'un abus de langage car rien ne permet d'affirmer que les oignons sont des structures à l'équilibre, ou s'ils se forment lors de l'agitation réalisée pour la préparation de l'échantillon. Néanmoins, nous utiliserons cette expression sans guillemets dans le reste du manuscrit. Grâce à leur structure, on peut observer les oignons au microscope entre polariseur et analiseur croisés. Ils apparaissent brillants avec une croix noire au centre.

La viscosité de la phase lamellaire et de la phase oignon sont représentées sur la figure 3.3 en fonction du taux de cisaillement. Elles sont toutes deux rhéofluidifiantes, la viscosité de la phase oignon étant de deux ordres de grandeur supérieure à celle de la phase lamellaire.

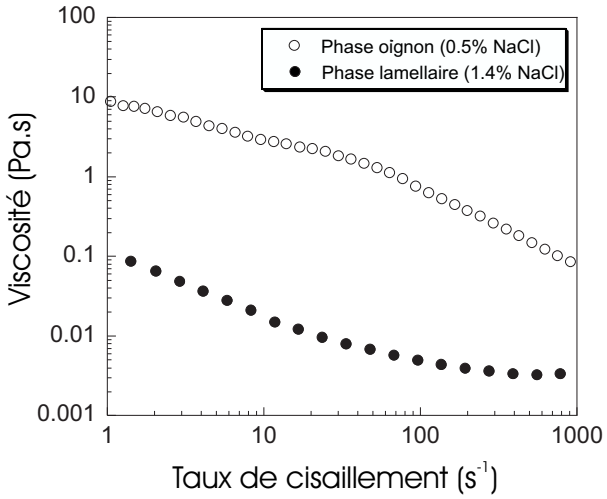

Fig. 3.3: Viscosité en fonction du taux de cisaillement des phases lamellaire (d'après la référence [73]) et oignon.

Le diagramme de phase de la figure 3.2 est à l'équilibre. On sait que cisailler une solution de tensioactif peut modifier sa structure interne voire provoquer une transition de phase induite par le cisaillement. C'est le cas pour l'AOT. Lorsque l'on cisaille une phase éponge, on observe une transition vers une phase lamellaire [72]. De même, cisailler une phase lamellaire "pure" augmente sa viscosité qui devient identique à celle d'une phase oignon obtenue à faible salinité. L'observation au microscope du fluide sous cisaillement révèle également une texture semblable à celle de la phase oignon, avec un grand nombre de sphérulites.

La question qui se pose à présent est : que se passe-t-il si l'on cisaille une phase oignon ? Les travaux de Bonn *et al.* [19] ont montré que le comportement sous cisaillement d'une phase oignon à 0.5% de NaCl est tout à fait étrange : contrairement à toute intuition mécanique [87], ce système présente un plateau horizontal de la contrainte en fonction du gradient de vitesse et des bandes s'alignant dans la direction de la vorticité. Nous avons donc choisi d'étudier ce système d'AOT(7%)/NaCl(0.5%), nous l'appelons système II dans ce manuscrit, et son étude est présentée au chapitre 5.

3.2 CTAB/NaSal : micelles géantes (systèmes I et III)

L'idée qui se trouve à l'origine de ce travail de thèse est de comparer plusieurs fluides complexes présentant un plateau dans leur courbe d'écoulement. Pour cela il semblait intéressant de comparer les résultats obtenus sur l'AOT (plateau horizontal dans la courbe d'écoulement et bandes de cisaillement du type "vorticity-banding") aux systèmes de micelles géantes connus pour présenter eux aussi un plateau et des bandes de cisaillement, mais du type "gradient-banding".

Le bromure de cétyltriméthylammonium (C_{16}TAB) possède une masse molaire de 364.45g/mol et sa formule chimique développée est la suivante :

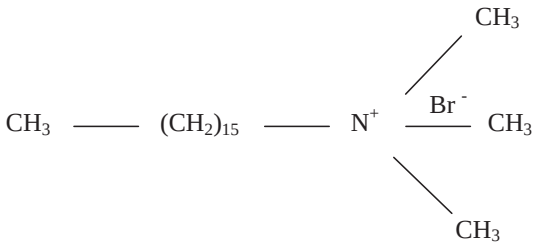

Fig. 3.4: Molécule de CTAB.

Il possède une tête polaire cationique et une queue aliphatique constituée de 16 atomes de carbone. Il est commercialisé par *Aldrich*. La concentration micellaire critique du CTAB dans l'eau, à 25°, est de 9.10^{-4}mol/L (correspondant à une fraction massique de 0.03%). La concentration de transition entre micelles sphériques et micelles cylin-

driques est de 0.3mol/L (fraction massique : 11%). Enfin, la concentration de transition isotrope/nématique est de 0.6mol/L (fraction massique : 22%).

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'ajout de sel dans une solution aqueuse de tensioactif écrante les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et favorise la croissance micellaire. Le sel que nous avons utilisé est un sel organique : le salicylate de sodium (NaSal) ; il possède une masse molaire de 160.11 g/mol et sa formule chimique développée est présentée sur la figure 3.5.

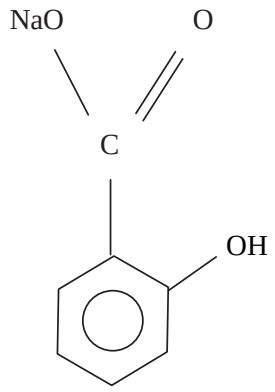

Fig. 3.5: Molécule de NaSal.

Les ions salicylates jouent le rôle de co-surfactant en s'absorbant à la surface de la micelle.

Afin de trouver un système de micelles présentant une analogie assez forte avec l'AOT (un plateau horizontal de la contrainte dans la courbe d'écoulement), nous avons étudié la rhéologie de plusieurs solutions de CTAB/NaSal. Pour différents rapports molaires CTAB sur NaSal nous avons fait varier la concentration logarithmiquement.

Pour un rapport molaire $\frac{n_{CTAB}}{n_{NaSal}} = 3$ l'évolution des courbes de viscosité est présentée sur la figure 3.6.

On voit que pour des concentrations en CTAB allant de 0.84 mM à 2.6 mM, le comportement de la solution est *quasi*newtonien pour les faibles taux de cisaillement et très faiblement rhéoépaississant pour des taux de cisaillement plus élevés. Sa viscosité est proche de celle de l'eau. À partir de 4.6 mM, le système devient rhéoépaississant de façon plus marquée : la viscosité augmente avec le cisaillement à partir d'un cisaillement critique. Pour des taux de cisaillement plus élevés, la viscosité diminue. Pour une concentration de 0.044M, la viscosité redevient à peu près constante (ou très faiblement rhéoépaississante), mais dix fois plus élevée que celle de l'eau. Puis pour les concentrations supérieures à 0.078M, on observe un comportement rhéofluidifiant, et des viscosités très élevées.

Nous avons choisi d'étudier deux de ces systèmes aux comportements intéressants : la solution à 0.014M en CTAB, rhéoépaississante, puis rhéofluidifiante, appelée système II et étudiée au chapitre 6 (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)) ; et la solution à 0.078M, rhéofluidi-

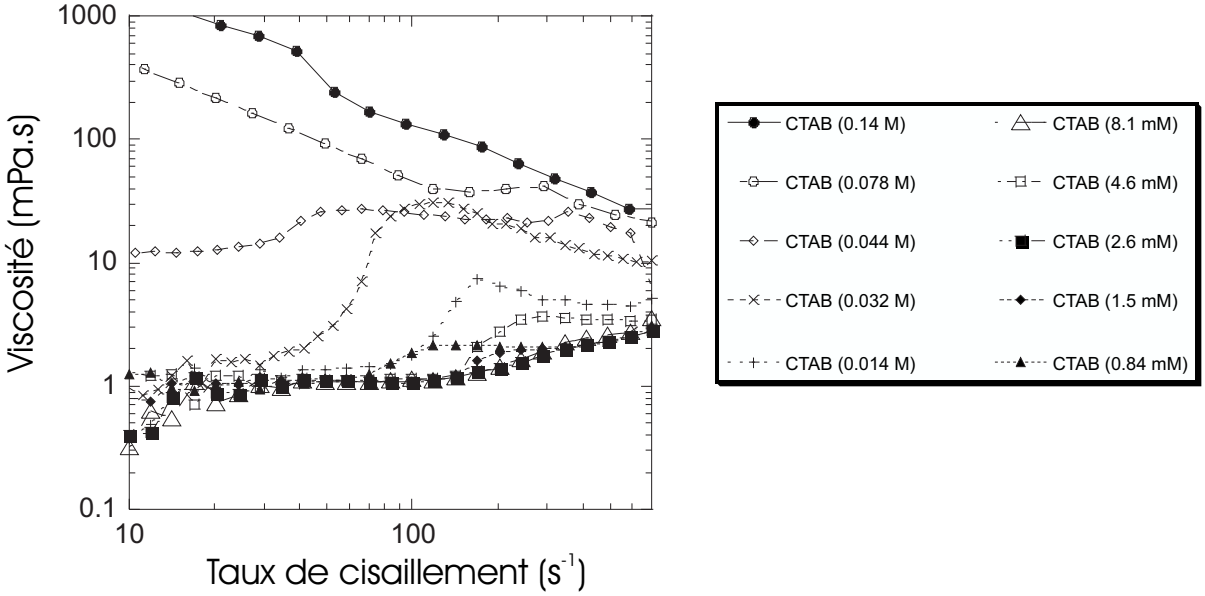

Fig. 3.6: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en CTAB.

fiante appelée système I et étudiée au chapitre 4 ci-après (CTAB(2.8%)/NaSal(0.4%))[2]. Le comportement rhéologique en fonction de la concentration en CTAB, pour les autres rapports $\frac{n_{CTAB}}{n_{NaSal}}$ étudiés ($\frac{n_{CTAB}}{n_{NaSal}} = 1$ et $\frac{n_{CTAB}}{n_{NaSal}} = 2$) suit la même évolution que pour un rapport égal à trois ; les comportements rhéoépaississant et rhéofluidifiant sont toutefois moins marqués.

On a représenté sur la figure 3.7 la viscosité à cisaillement nul obtenue en extrapolant la viscosité de la figure 3.6, en fonction de la concentration.

Cette courbe permet de déterminer la concentration qui sépare le régime dilué du régime semi-dilué. Cette concentration est donnée par la rupture de pente de la viscosité à cisaillement nul ; elle vaut ici $c^\star = 33$ mM. Ainsi, la solution à 0.014 M en CTAB (systèmeIII), rhéoépaississante, se trouve dans le régime dilué, et celle à 0.078 M (système II), rhéofluidifiante est dans le régime semi-dilué.

[2]Toutes les fractions données dans ce manuscrit sont massiques.

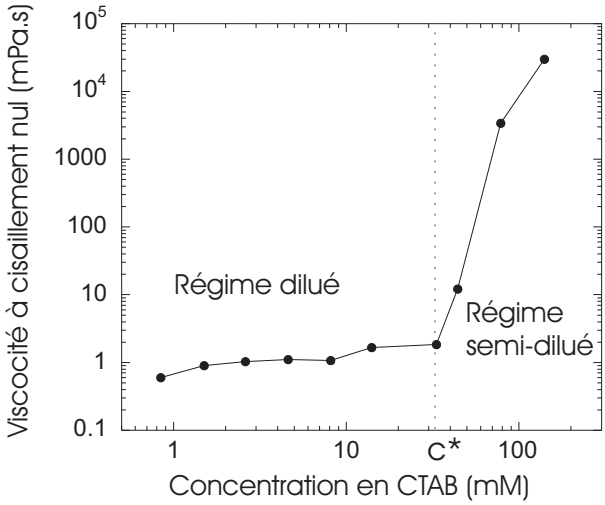

Fig. 3.7: Viscosité à cisaillement nul en fonction de la concentration en CTAB. Les valeurs sont obtenues en extrapolant les courbes de la figure 3.6.

3.3 Conclusion

Les trois chapitres qui suivent sont respectivement consacrés à l'étude des systèmes I (micelles géantes en régime semi-dilué), II (phase oignon), et III (micelles géantes en régime dilué), et en particulier à l'étude des plateaux horizontaux qu'ils présentent tous dans leur courbe d'écoulement. Le dernier chapitre (chapitre 7) est consacré à l'étude de la diminution de traînée turbulente observée pour le système III.

Chapitre 4

Système I : micelles géantes en régime semi-dilué (CTAB(2.8%)/NaSal(0.4%))

Dans ce chapitre, nous étudions un système de micelles géantes en régime semi-dilué (CTAB(2.8%)/NaSal(0.4%)). Dans une première section, nous effectuons une brève revue de la bibliographie très fournie sur les micelles géantes en régime semi-dilué. Puis nous présentons les résultats obtenus sur les propriétés rhéologiques du système. Ces propriétés macroscopiques mettent en évidence une relation non-linéaire de la contrainte avec le taux de cisaillement : un plateau horizontal qui suggère une interaction entre la structure et l'écoulement de la solution. Dans un troisième paragraphe, nous cherchons donc, grâce à la technique de biréfringence sous écoulement, à avoir accès aux propriétés locales d'orientation du fluide cisaillé. Ces expériences montrent l'apparition d'une bande biréfringente corrélée avec le plateau horizontal de la courbe d'écoulement. Nous cherchons dans une quatrième section à savoir si cette bande biréfringente correspond à une bande de cisaillement *i.e.* une bande où le taux de cisaillement est plus important que dans le reste du fluide , en mesurant par IRM les profils de vitesse du système pour différents taux de cisaillement globaux imposés, ces mesures donnant accès au taux de cisaillement local dans l'échantillon.

4.1 Introduction bibliographique

Nous avons vu au chapitre 1 que les systèmes micellaires en régime semi-dilué sont formés d'un réseau de micelles enchevêtrées [65] et possèdent des propriétés semblables à celles des systèmes de polymères. Il existe pourtant une différence importante : les micelles sont soumises à des phénomènes de coupure/recombinaison qui introduisent un mode de relaxation supplémentaire au sein du système, tandis que la longueur de la chaîne d'un polymère est fixée par la synthèse. Ces différences et ces ressemblances ont valu aux micelles géantes dans le régime semi-dilué, le surnom de "polymères vivants".

4.1.1 Les approches théoriques

Cates et ses collaborateurs ont élaboré un modèle microscopique adaptant le modèle des polymères de Doïet Edwards [41] aux micelles géantes en introduisant, en plus du temps de reptation, le temps de coupure /recombinaison τ_{break} [29, 112].

Dans le domaine linéaire, la solution se comporte comme un fluide de Maxwell viscoélastique (voir paragraphe 1.2.2.a), caractérisé par un seul temps de relaxation τ_R, et un module élastique G_0. Adaptant ce modèle à la rhéologie non-linéaire, Spenley *et al.* [112] prédisent que la courbe d'écoulement présente un maximum de la contrainte pour $\dot{\gamma}_{c1} = 2.6/\tau_R$ et $\sigma_c = 0.67G_0$. Dans ce modèle, la présence d'une branche à fort taux de cisaillement où la contrainte redevient croissante est due à une dimension finie du rayon de la micelle perpendiculairement à l'écoulement, ce qui implique que les différentes parties de la micelle sont soumises à des vitesses différentes. L'étirement de la micelle ainsi provoqué apporte une contribution à la contrainte [30].

Parallèlement à cette approche, Olmsted *et al.* [88, 89] prédisent pour une assemblée de bâtonnets rigides une transition isotrope-nématique induite par le cisaillement. Les auteurs ont en effet montré que le couplage du cisaillement et des fluctuations du paramètre d'ordre pouvait induire une coexistence de la phase nématique et de la phase isotrope. Lorsque les micelles géantes sont en régime concentré, au voisinage de la transition isotrope/némantique, la longueur de corrélation devient de l'ordre de la longueur de persistance, et on peut considérer que les micelles sont rigides. Par analogie avec une assemblée de bâtonnets rigides, cette approche interprète le plateau et les bandes de cisaillement comme la preuve d'une transition de phase induite par le cisaillement.

4.1.2 Les résultats expérimentaux

Expérimentalement, Rehage et Hoffman [99] ont, les premiers, mis en évidence l'apparition d'un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement corrélé à un écoulement en bandes du type "gradient-banding" pour un système de CPCL/NaSal, concentré à 5%.

Par la suite, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, menées par Schmitt *et al* sur une solution concentrée dont la concentration est proche de la transition isotrope/nématique à l'équilibre ($CPCIO_3/NaCIO_3$ $\phi = 20 - 40\%$), ont montré

l'apparition d'une phase nématique induite par le cisaillement [15, 17, 110]. Le plateau dans la courbe d'écoulement est alors interprété comme une transition de phase du premier ordre induite par le cisaillement. À partir d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1}$, une phase nématique, notée 2, moins visqueuse que la phase isotrope, notée 1, apparaît et c'est seulement la proportion relative des deux phases qui varie avec le cisaillement sur le plateau ; le taux de cisaillement global du système vérifie alors la loi du levier (voir paragraphe 1.3.2) :

$$\dot{\gamma} = \alpha_1 \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_2 \dot{\gamma}_{c2} \tag{4.1}$$

α_1 étant la proportion de la phase 1, $\dot{\gamma}_{c1}$ son taux de cisaillement, et $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ est la proportion de la phase 2, $\dot{\gamma}_{c2}$ son taux de cisaillement.

Puis, Berret et collaborateurs ont montré grâce à des mesures de biréfringence sous écoulement sur des systèmes de CPCL, l'apparition d'une bande biréfringente près du cylindre tournant d'une cellule de Couette au début du plateau et qui grossit avec le cisaillement, cela pour des systèmes concentrés [17, 27] et pour des systèmes en régime semi-dilué [14, 76, 77]. Cette bande est biréfringente, elle est donc composée de particules fortement orientées dans l'écoulement. Toutefois dans le cas de solutions semi-diluées dont la concentration est loin de la transition isotrope/nématique, il n'a pas été démontré qu'il s'agissait d'une phase nématique : aucun ordre à longue portée n'a pu être mis en évidence. La cinétique de formation de cette bande ainsi que les régimes transitoires ont également été étudiés [13, 76, 77] et ont montré des arguments en faveur d'un processus de croissance/nucléation d'une phase fluide de micelles orientées au sein d'une phase plus visqueuse.

Enfin, Callaghan et ses collaborateurs ont utilisé la technique de Résonance Magnétique Nucléaire sous écoulement qui permet d'avoir accès à la vitesse locale du fluide cisaillé. Il est possible, grâce à cette méthode, d'obtenir la répartition spatiale du taux de cisaillement. Mair *et al* ont ainsi mis en évidence sur un système de CPCL/NaSal concentré à 5%, donc éloigné de la concentration isotrope-nématique, la présence d'une bande très fortement cisaillée (500s^{-1}) près de la paroi mobile, ainsi qu'un glissement à la paroi [81]. Britton *et al.*, de la même équipe, ont montré la nucléation et la croissance d'une bande fortement cisaillée dans ce même système [20, 21].

Pour des systèmes plus concentrés, où l'apparition d'une phase nématique induite avait été démontrée, les expériences d'IRM confirment l'existence de bandes de cisaillement, mais les résultats obtenus sont surprenants. Les mesures de profils de vitesse montrent un écoulement en trois bandes possédant trois taux de cisaillement distincts et la bande de plus fort cisaillement ne semble pas se situer près du cylindre mobile [20, 21], contrairement à la bande biréfringente. Les derniers résultats obtenus sur des systèmes concentrés montrent d'ailleurs qu'il n'existe pas de corrélation évidente entre bandes de cisaillement et bandes biréfringentes ; en particulier la bande biréfringente observée en rhéologie n'a pas la même largeur que la bande de cisaillement détectée en IRM [44]. Et il semblerait que contrairement aux interprétations données aux expériences de visualisation, la phase

nématique induite soit la phase de plus forte viscosité et corresponde en fait à un "gel nématique" [45].

Récemment, Salmon *et al.* ont montré, pour un système en régime semi-dilué de CPCL/NaSal/NaCl éloigné de la concentration de transition isotrope-nématique à l'équilibre, une structuration de l'écoulement en bandes de cisaillement satisfaisant la loi du levier 4.1 [106, 105]. La technique de diffusion dynamique hétérodyne de la lumière utilisée pour mesurer les profils de vitesse possède une résolution spatiale et temporelle bien meilleure que celles de la technique de RMN utilisée par Britton *et al* [108]. Les profils de vitesse mesurés avec cette technique ne mettent en évidence aucun glissement à la paroi.

4.1.3 Conclusion

Il semble que l'on puisse séparer les systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué en deux catégories. Pour les solutions proches de la transition isotrope-nématique, une phase nématique induite a clairement été identifiée. L'interprétation du plateau horizontal et des bandes de cisaillement en termes de transition de phase induite par le cisaillement du modèle d'Olmsted *et al.* [89] semble donc pleinement justifiée.

En revanche, pour les système moins concentrés, éloignés de la transition isotrope-nématique, l'interprétation en terme d'instabilité mécanique du modèle de Spenley *et al.* semble plus appropriée, mais aucun élément ne permet véritablement de conclure.

Notons cependant que la différence des deux interprétation est subtile. En effet une transition de phase induite par le cisaillement entraîne une instabilité mécanique...

Dans ce chapitre, nous étudions une solution de CTAB (2.8%)/NaSal (0.4%). Ce système se situe dans le régime semi-dilué, à une concentration éloignée de la transisiton isotrope-nématique à l'équilibre (qui se situe aux alentours de $\phi = 30\%$). Nous essayons d'apporter des éléments expérimentaux supplémentaires grâce à des expériences de rhéologie, de biréfringence sous écoulement et des mesures de profils de vitesse par IRM. Il s'agit également ici de l'étude d'un système de référence qui permettra la comparaison avec le deuxième système étudié au chapitre suivant dans les mêmes conditions expérimentales.

4.2 Étude des propriétés rhéologiques du système I

4.2.1 Rhéologie non-linéaire

Dans ce paragraphe, nous étudions le comportement du système I en imposant un balayage en contrainte ou en taux de cisaillement : le temps de balayage est le temps pendant lequel est imposée chaque valeur de la contrainte (*resp.* du taux de cisaillement) avant d'imposer une valeur supérieure. Ce protocole peut être appliqué pour une contrainte ou un taux de cisaillement croissant ou décroissant. La géométrie la plus couramment utilisée est une cellule de Couette d'entrefer 1mm. Une cellule cône-plan ($\varphi = 4°$, $R =$

40mm) a également été utilisée. Toutes les mesures présentées, sauf précisions contraires, on été réalisées sur un échantillon neuf, et donc non-précisaillé.

4.2.1.a Contrainte imposée

Nous avons tout d'abord imposé la contrainte au système I en balayage croissant puis décroissant dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm. Chaque contrainte est imposée pendant 10s. La courbe de la figure 4.3.a représente la contrainte en fonction du cisaillement.

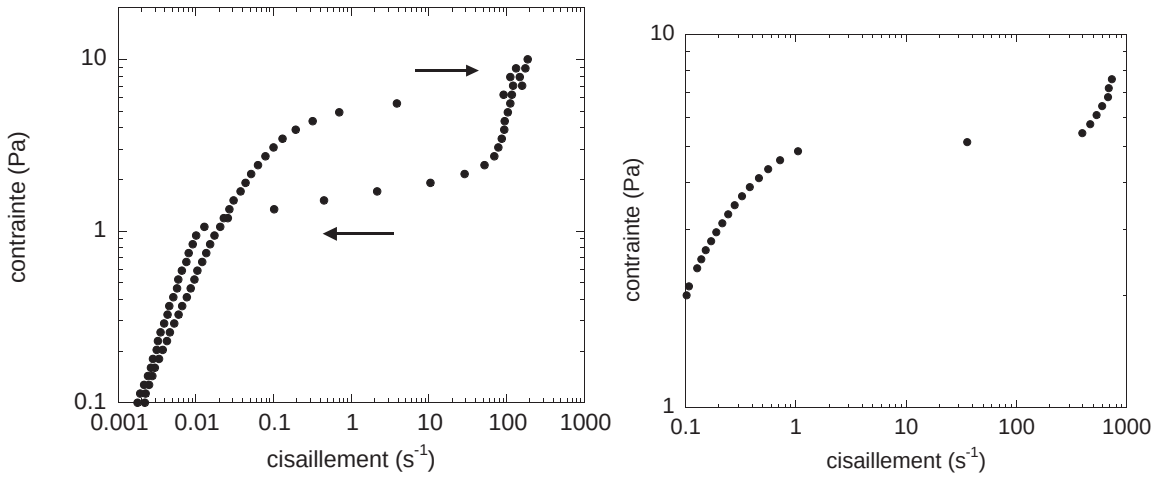

Fig. 4.1: Contrainte en fonction du cisaillement à contrainte imposée. (a) Temps pour chaque point : 10s. (b) États stationnaires.

À bas taux de cisaillement, la contrainte varie linéairement avec le taux de cisaillement. Puis, il se produit un changement de pente autour de $\dot{\gamma} \simeq 0.1\text{s}^{-1}$. À partir de $\dot{\gamma} \simeq 1\text{s}^{-1}$, la courbe de la contrainte en fonction du cisaillement est un plateau qui présente une légère pente. À $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$, un autre changement de pente marque la fin du plateau. Un important phénomène d'hystérèse se produit entre la montée en contrainte et la descente. Nous verrons par la suite qu'il faut plus de 10s au système pour atteindre un état stationnaire pour des taux de cisaillement qui correspondent au régime plateau, ce qui explique l'apparition de l'hystérésis. Si le temps de balayage augmente jusqu'à atteindre un état stationnaire pour chaque contrainte, l'hystérésis disparaît, et le plateau est horizontal, dans la limite des précisions expérimentales (Fig. 4.3.b).

4.2.1.b Taux de cisaillement imposé

Imposons maintenant le taux de cisaillement, avec un temps de balayage encore plus court (6s par point). On voit apparaître à la place du plateau un maximum de la contrainte suivi d'un minimum, avec entre les deux, une pente négative de la contrainte en fonction du cisaillement (Fig.4.2).

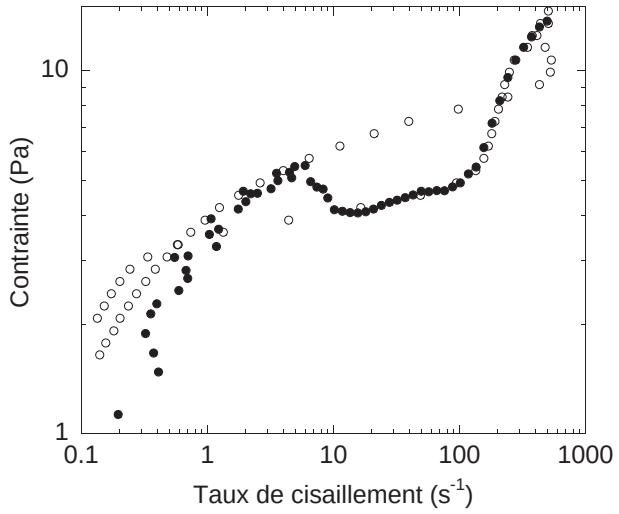

Fig. 4.2: Contrainte en fonction du cisaillement à cisaillement imposé en balayage (points noirs) et à contrainte imposée (points blancs). Temps pour chaque point : 6s.

Sur la figure 4.2, la courbe à contrainte imposée ne montre plus vraiment un plateau, car le temps de balayage est trop court. Toutefois il est intéressant de la comparer avec la courbe obtenue à taux de cisaillement imposé (la boucle) pour comprendre où se situent le maximum et le minimum de la boucle par rapport à l'hystérésis du "plateau". La pente négative disparaît lorsque l'on attend un état stationnaire pour chaque taux de cisaillement imposé comme on le voit sur la figure 4.3 où le temps de balayage est de 300s.

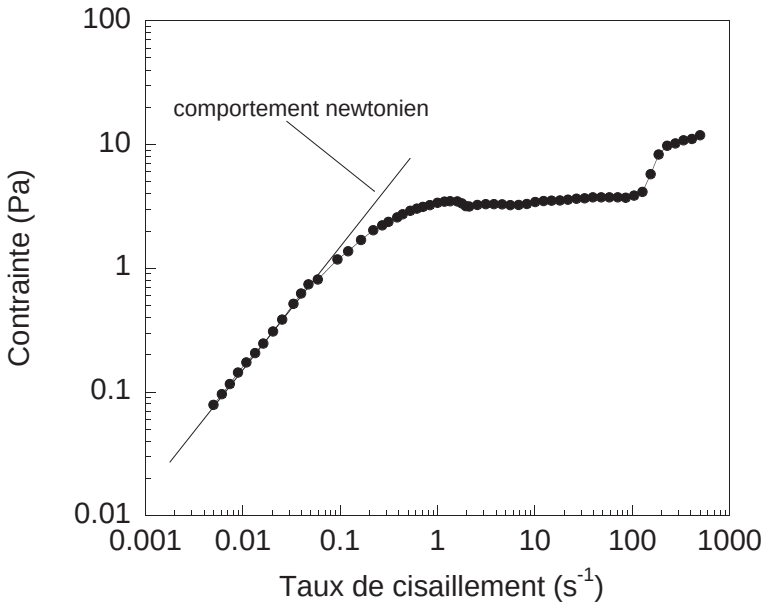

Fig. 4.3: Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Temps de balayage : 300s

Sur cette figure 4.3, le système a un comportement newtonien à faible cisaillement (ce

qui n'est pas le cas si l'état stationnaire n'est pas atteint). La transition entre le régime newtonien et le régime plateau est douce ; en effet le système s'écarte du comportement newtonien à $\dot{\gamma} \simeq 0.1\text{s}^{-1}$ mais il ne pénètre dans le régime plateau que pour $\dot{\gamma} \simeq 1\text{s}^{-1}$. Cette courbe permet de déterminer les caractéristiques du plateau : il se situe à $\sigma_c = 3.3 \pm 0.3\text{Pa}$ et s'étend de $\dot{\gamma}_{c1} \simeq 1\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} \simeq 120\text{s}^{-1}$. Cette courbe a été réalisée dans une géométrie cône-plan. On affirme que cette mesure est un état stationnaire du système puisque, par exemple si l'on double le temps de balayage, les courbes se superposent exactement.

4.2.1.c Effet de la géométrie

La courbe d'écoulement du système I ne dépend pas de la géométrie utilisée. La figure 4.4 présente la courbe d'écoulement mesurée à contrainte imposée en balayage avec une cellule de Couette d'entrefer 1mm, une cellule de Couette d'entrefer 3mm et avec une cellule cône-plan d'un angle de 4° et d'un rayon de 40mm .

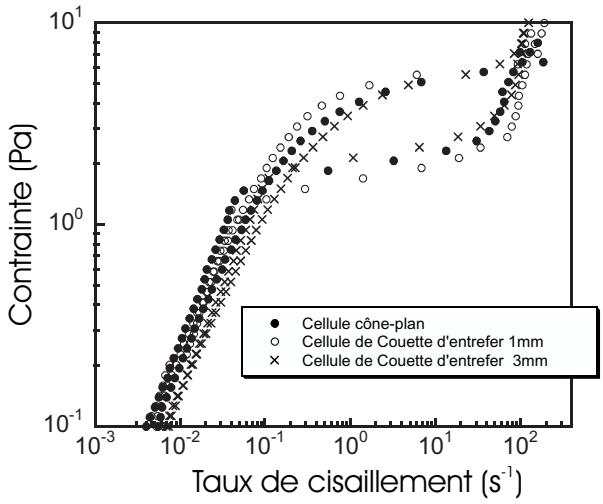

Fig. 4.4: Comparaison de la courbe d'écoulement mesurée avec une cellule cône-plan, une cellule de Couette d'entrefer 1mm et une cellule de Couette d'entrefer 3mm.

La courbe d'écoulement est identique dans les trois géométries, aux incertitudes expérimentales près (calibration des géométries, température[1], etc).

Le fait que la taille de l'entrefer n'ait aucune influence indique en particulier qu'aucun glissement à la paroi ne se produit. S'il y avait du glissement à la paroi, le cisaillement apparent dépendrait de la taille de l'entrefer. En effet, le taux de cisaillement apparent dépend de l'entrefer h : $\dot{\gamma}_{app} = v/h$, où v est la vitesse de la paroi mobile.

[1]La salle où sont effectuées les mesures est climatisée à 20°C±1°C.

4.2.1.d Effet du temps de balayage

La figure 4.5 montre l'effet du temps de balayage sur la courbe d'écoulement à contrainte imposée : la largeur de l'hystérésis diminue. L'hystérésis disparaît en imposant chaque contrainte pendant un temps assez long.

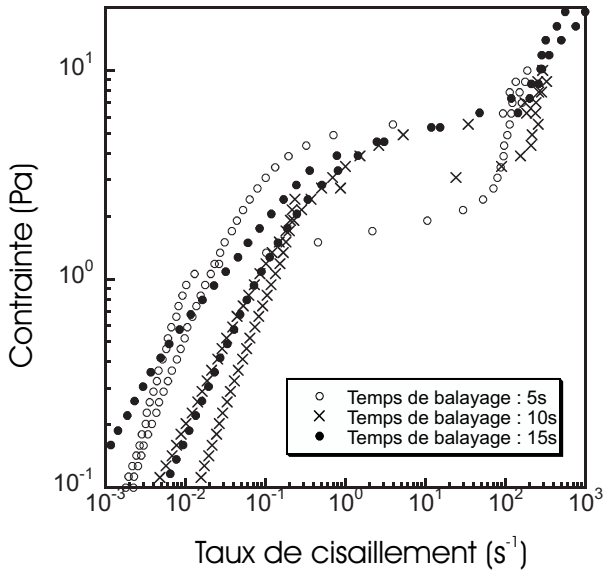

Fig. 4.5: Effet du temps de balayage sur la largeur de l'hystérésis.

On remarque toutefois un décalage entre l'aller et le retour dans la partie newtonienne de la courbe ($\dot{\gamma}$<0.5s^{-1}), qui s'accentue lorsque le temps de balayage augmente. Ce décalage indique que le système ne revient pas dans son état initial lorsque la contrainte décroît, et demeure inexpliqué.

4.2.1.e Conclusion

La courbe d'écoulement du système I (micelles géantes en régime semi-dilué) présente un plateau à contrainte imposée. Si le temps de balayage est trop petit et ne permet pas au système d'atteindre un état stationnaire, une hystérésis entre la montée en contrainte et la descente apparaît. Si on attend un état stationnaire pour chaque contrainte imposée, cette hystérésis disparaît, et le plateau se situe à $\sigma_c = 3.3 \pm 0.3$Pa. Notons que lorsque la contrainte est imposée, il n'y a (presque) aucun point de mesure sur le plateau : le taux de cisaillement saute de $\dot{\gamma}_{c1}$ à $\dot{\gamma}_{c2}$.

À taux de cisaillement imposé, on observe une boucle si le temps de balayage est petit ; le maximum de la contrainte à taux de cisaillement imposé se situe sur le plateau supérieur, obtenu en augmentant la contrainte, tandis que le minimum de la contrainte à taux de cisaillement imposé se situe sur le plateau inférieur, obtenu en imposant une contrainte décroissante. Si le temps de balayage est assez long pour que le système atteigne un état stationnaire, la courbe d'écoulement obtenue à taux de cisaillement imposé est un

plateau situé à $\sigma_c = 3.3 \pm 0.3$Pa, et qui s'étend de $\dot{\gamma}_{c1} \simeq 1\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} \simeq 120\text{s}^{-1}$. Le système passe alors par tous les taux de cisaillement intérmédiaires se situant sur le plateau, il ne saute pas d'un taux de cisaillement à l'autre comme on l'observe à contrainte imposée.

4.2.2 Rhéologie linéaire

4.2.2.a Mesure de G' et G"

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés rhéologiques du système I dans le régime linéaire. Dans ce régime, les déformations imposées sont suffisamment faibles pour être proportionnelles à la contrainte. Les coefficients de proportionnalité entre la contrainte et la déformation étudiés dans le régime linéaire sont le module élastique (ou module de stockage) G' et le module visqueux (ou module de perte) G".

La figure 4.6 représente la réponse des modules G' et G" en fonction de la fréquence angulaire pour une déformation imposée de 2%. Les courbes mesurées pour une déformation de 1%, 2%, et 5% (non représentées ici) sont parfaitement superposées, nous sommes donc bien dans le régime de réponse linéaire.

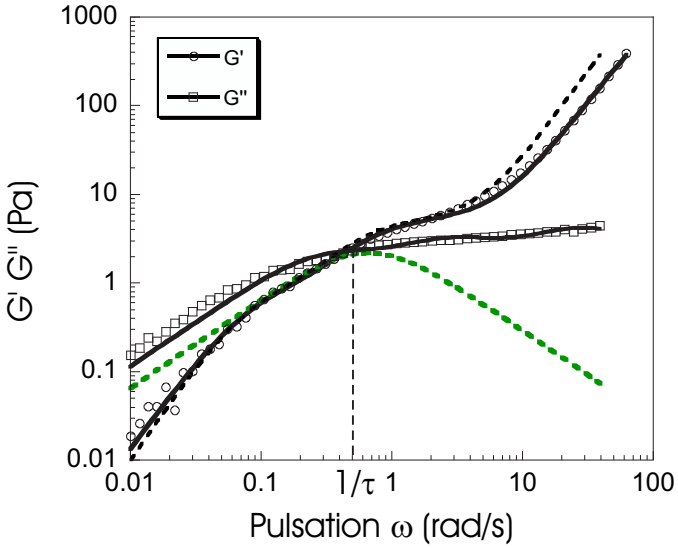

Fig. 4.6: Modules de stockage G' et de perte G" en fonction de la fréquence angulaire ω ; la ligne noire continue représente l'ajustement par les équations 4.2 et 4.3. Les lignes en pointillés représentent ce même ajustement pour un unique temps de relaxation $\tau_2 = 1.5$s et un seul paramètre $G_2 = 4.4$Pa.

À basses fréquences, c'est-à-dire aux temps longs, le caractère visqueux domine, tandis qu'à plus hautes fréquences, le module élastique G' devient supérieur au module visqueux G", et c'est alors le comportement élastique qui domine.

On voit que le système I ne se comporte pas comme un pur fluide de Maxwell, défini au

chapitre 1. On peut ajuster les courbes de G' et G" par un modèle de Maxwell généralisé (ligne noire continue sur la figure 4.6), qui comporte trois temps de relaxation :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^{3} G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \tag{4.2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^{3} G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \tag{4.3}$$

Il faut donc trois temps de relaxation τ_1, τ_2, τ_3 ainsi que trois paramètres G_1, G_2, G_3 pour décrire le système. Ces six paramètres, issus de l'ajustement par les équations 4.2 et 4.3 sont répertoriés dans le tableau 4.4.

$$\begin{array}{ll} G_1 = 0.8\,\mathrm{Pa} & \tau_1 = 12.4\,\mathrm{s} \\ G_2 = 4.4\,\mathrm{Pa} & \tau_2 = 1.5\,\mathrm{s} \\ G_3 = 2573\,\mathrm{Pa} & \tau_3 = 0.006\,\mathrm{s} \end{array} \tag{4.4}$$

On peut considérer que le temps de relaxation $\tau_2 = 1.5$s est dominant. En effet, on a représenté sur la figure 4.6 les modules G' et G'' issus d'un modèle à un seul temps de relaxation $\tau_2 = 1.5$s (lignes pointillées). Pour les basses fréquences, ces modules sont très proches de ceux que nous avons mesurés, et en particulier, ils se croisent à la même fréquence. L'inverse de cette féquence donne une évaluation du temps caractéristique dominant dans le système.

Il est important de noter que dans le régime semi-dilué, les systèmes étudiés sont presque toujours purement maxwelliens. Lorsque la concentration est proche de la concentration de la transition isotrope/nématique en revanche, il n'est pas rare de rencontrer des systèmes qui possèdent un large spectre de temps de relaxation, comme ce qui serait attendu dans le cas d'un système fortement polydisperse de chaînes incassables [27], ou dominé par de la reptation pure [109]. Il est donc surprenant que notre système, bien qu'éloigné de la concentration de la transition isotrope/nématique ne soit pas purement maxwellien.

4.2.2.b Relaxation de la contrainte

La relaxation de la contrainte après l'imposition d'un taux de cisaillement dans le régime linéaire ($\dot{\gamma} < 1\mathrm{s}^{-1}$), est présentée sur la figure 4.2.2.b. Un taux de cisaillement de $0.3\mathrm{s}^{-1}$ (figure a) et de $0.4\mathrm{s}^{-1}$ (figure b) a été imposé jusqu'à ce que le régime stationnaire soit atteint, puis stoppé, et l'évolution de la contrainte avec le temps est mesurée.

L'ajustement de la relaxation de la contrainte avec un modèle à un seul temps :

$$\sigma(t) = \sigma_s \exp -\frac{t}{\tau} \tag{4.5}$$

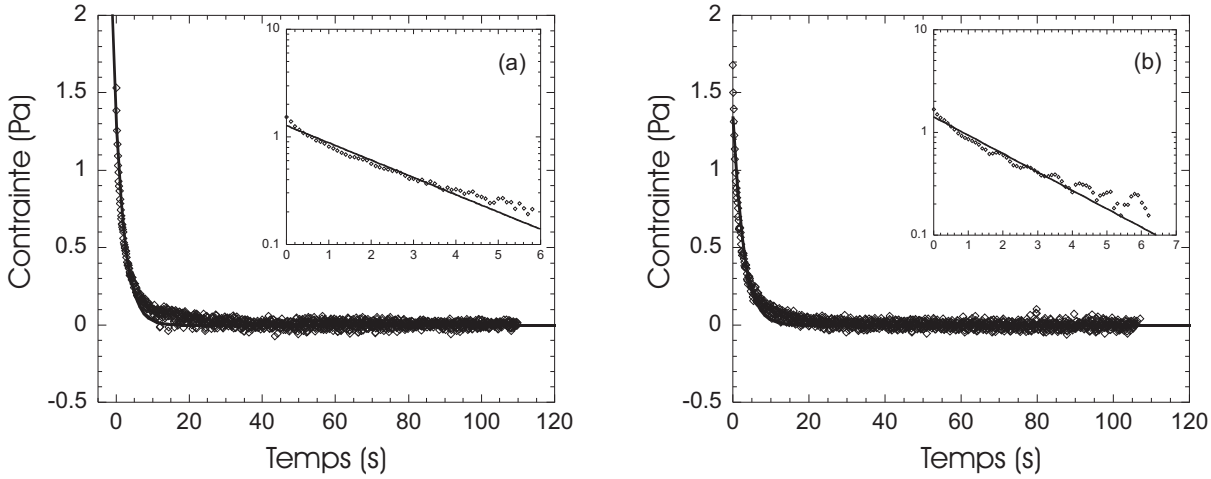

Fig. 4.7: Relaxation de la contrainte après arrêt d'un cisaillement imposé de 0.3s^{-1} pour (a) et de 0.4s^{-1} pour (b). La ligne noire continue représente l'ajustement par l'équation 4.5. Insert : représentation semilogarithmique.

donne un temps caractéristique $\tau = 2.7$s pour les deux courbes de la figure 4.2.2.b. Ce temps n'est pas exactement égal au temps dominant déterminé par les mesure de G' et G" qui était de 1.5s, il est cependant du même ordre de grandeur.

Il est intéressant à ce stade de comparer nos résultats au modèle de Spenley *et al* présenté dans la référence [112] qui s'appuie uniquement sur des arguments élastiques pour calculer la contrainte du plateau horizontal . Celui-ci prédit que la courbe d'écoulement présente un maximum à un taux de cisaillement critique de $\dot{\gamma}_{c1} = 2.6/\tau$ où τ est le temps caractéristique du système[2] et un plateau situé à $\sigma_c = 0.67G_0$. Si $\dot{\gamma}_{c1}$ et σ_c sont calculés en prenant $\tau = 2.7$s issu de la relaxation de la contrainte et $G_0 = 4.4$Pa issu du mode dominant de l'ajustement de G' et G", on trouve : $\dot{\gamma}_{c1} = 2.6/2.7 \simeq 1\text{s}^{-1}$ et $\sigma_c = 0.67\times4.4 \simeq 3$Pa. Ces valeurs sont semblables aux valeurs que nous avons déterminées en rhéologie, à savoir $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ et $\sigma_c = 3.3\pm0.3$Pa. On peut donc considérer que le modèle de Spenley *et al.* est valide pour notre système à condition de prendre $\tau = 2.7$s comme temps caractéristique.

4.2.3 Étude des transitoires dans le régime linéaire et non linéaire

Nous étudions dans cette section l'évolution de la contrainte à taux de cisaillement imposé constant. L'intérêt de ces mesures est de comparer le comportement de notre système avec les résultats obtenus notamment par J. F. Berret [9] et par S. Lerouge *et al.* [76, 74]. Ces auteurs ont montré que l'établissement de la sturcture en bandes de cisaillement lié à l'apparition d'un plateau dans la courbe d'écoulement est associé à une évolution *générique* de la contrainte en fonction du temps. Cette évolution révèle deux

[2] Ce modèle s'applique théoriquement à des systèmes purement maxwelliens

modes de relaxation de la contrainte. Le premier se produit sur une échelle de temps de l'ordre de quelques τ et correspond à une réponse purement mécanique ; le deuxième est une relaxation sigmoïdale lente. Cette évolution de la contrainte peut être interprétée soit comme un processus de nucléation/croissance, soit par le déplacement lent de l'interface entre les bandes vers une position d'équilibre [74].

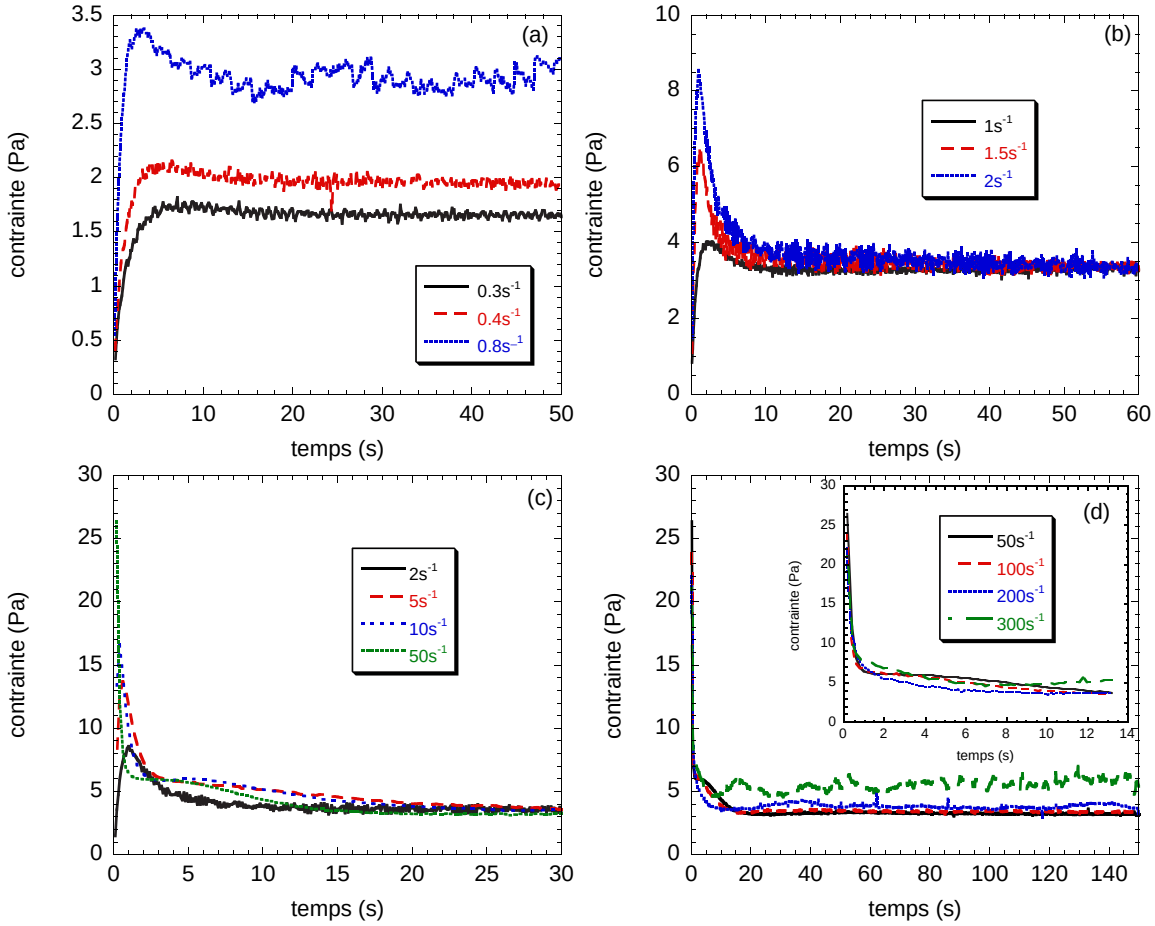

Fig. 4.8: Évolution de la contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement.

La figure 4.2.3 présente l'évolution de la contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement imposés. Sur la figure 4.2.3.a sont représentées les réponses à des taux de cisaillement imposés inférieurs à $\dot{\gamma}_c = 1\text{s}^{-1}$, c'est-à-dire dans le régime newtonien. Pour $\dot{\gamma} = 0.3\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 0.4\text{s}^{-1}$, on observe d'abord une brusque augmentation de la contrainte qui atteint un état stationnaire au bout d'environs 5s. La valeur de la contrainte stationnaire dépend du taux de cisaillement imposé. Pour $\dot{\gamma} = 0.8\text{s}^{-1}$ la contrainte passe par un maximum ("overshoot") avant d'atteindre un état stationnaire plus bruité que pour des taux de cisaillement inférieurs.

Lorsque l'on pénètre dans le régime plateau, pour des taux de cisaillement supérieurs à $\dot{\gamma}_c = 1\text{s}^{-1}$, (figure 4.2.3.b et c) le maximum par lequel passe la contrainte augmente de façon importante avec le taux de cisaillement. Après cet overshoot qui représente la

réponse élastique du matériau (puisqu'il est solicité sur un temps court) et dont la durée est d'environs 3s, la contrainte relaxe lentement vers une valeur stationnaire de 3.3±0.3Pa qui ne dépend plus du taux de cisaillement imposé et qui correspond à la valeur plateau σ_c déterminée au paragraphe 4.2.1 précédent.

On voit sur la figure 4.2.3.d que pour un taux de cisaillement imposé de $200s^{-1}$, la valeur stationnaire de la contrainte s'écarte légèrement de la valeur plateau ; pour $\dot{\gamma}_c = 300\text{s}^{-1}$, la valeur stationnaire est largement supérieure à la valeur plateau : on ne se trouve donc plus dans le régime du plateau.

Nous avons récapitulé l'ensemble des résultats apportés par les transitoires sur la figure 4.9 en suivant la même procédure que dans les références [9, 35, 76], qui consiste à reconstituer en partie la courbe d'écoulement à partir des transitoires. Les mêmes notations ont été utilisées : σ_{os} correspond à la valeur de l'overshoot, et σ_{st} désigne la valeur stationnaire de la contrainte.

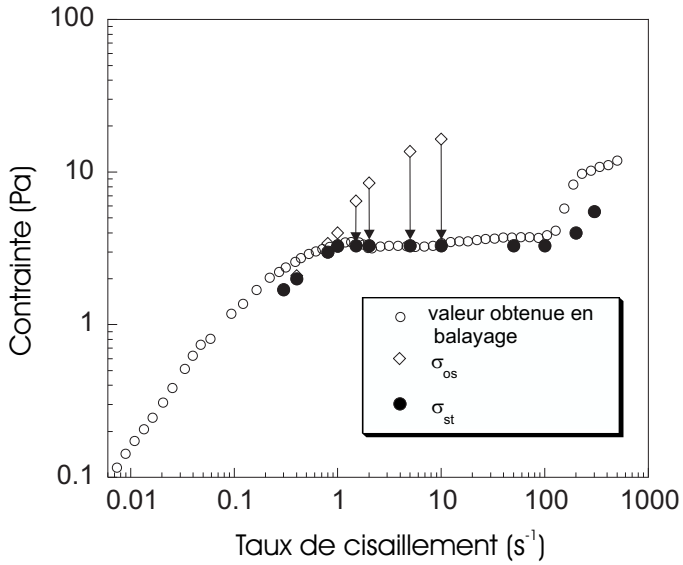

Fig. 4.9: Plusieurs valeurs remarquables de la contrainte relevées sur les transitoires en fonction du taux de cisaillement. Les points blancs correspondent à la courbe de la figure 4.3 ; réalisée avec un temps de balayage de 300s.

La figure 4.9 montre que le plateau obtenu en balayage est bien un état stationnaire et confirme : $\sigma_c \simeq 3\text{Pa}$, $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c2} \simeq 120\text{s}^{-1}$.

Les valeurs de σ_{os} semblent vouloir reproduire la boucle obtenue à taux de cisaillement imposé en balayage rapide. Pourtant les valeurs atteintes par σ_{os}, qui correspondent aux maximum de l'overshoot sont largement supérieures aux valeurs de la contrainte obtenues sur la boucle en balayage (de l'ordre de 5Pa pour les balayages, contre presque 20Pa pour les overshoot). D'autre part, les valeurs de σ_{os} ne sont pas déterminées pour des taux de cisaillement supérieurs à 10s^{-1}, la résolution du rhéomètre en temps ne permettant pas de mesurer le maximum de l'overshoot qui survient moins d'une seconde après le début du

cisaillement. Les valeurs de σ_{os} sur la courbe 4.9 montrent toutefois que la boucle obtenue à taux de cisaillement imposé en balayage sont des états instables qui, si l'on attend assez longtemps, finissent par rejoindre le plateau à $\sigma = 3$Pa.

L'évolution de la contrainte de notre système est similaire aux résultats obtenus dans les références [9, 74, 76]. Une différence à noter toutefois est l'absence d'oscillations pour les grands taux de cisaillement.

4.2.4 Conclusion sur la rhéologie du système I

Nous avons montré que la courbe d'écoulement stationnaire du système I est celle de la figure 4.10, obtenue en imposant le taux de cisaillement, avec un temps de balayage de 300s.

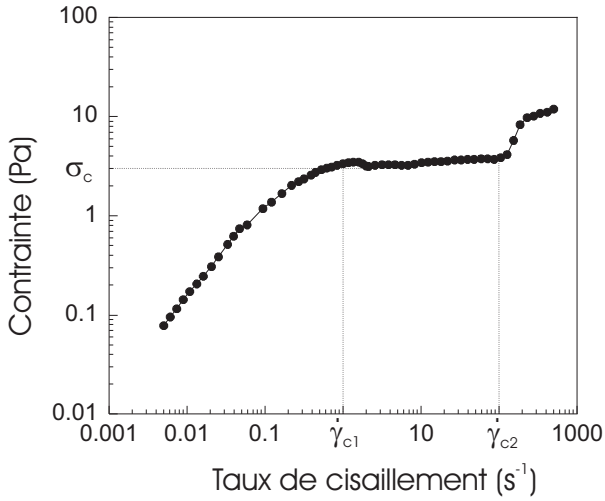

Fig. 4.10: Courbe d'écoulement du système I en état stationnaire.

Le plateau se situe à $\sigma_c \simeq 3$Pa, $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c2} \simeq 120\text{s}^{-1}$. L'observation d'une hystérésis et d'une boucle en état non-stationnaire, ainsi que la décroissance lente observée dans les transitoires sont des arguments en faveur d'une transition de phase induite par le cisaillement.

Toutefois, le modèle de Spenley *et al.* [112] basé uniquement sur des considérations élastiques reproduit bien la position du plateau pour ce système. Les expériences de rhéologie ne suffisent pas pour conclure à une instabilité mécanique ou à une transition de phase induite par le cisaillement. Dans les prochains paragraphes, nous étudions les propriétés locales du fluide sous écoulement, afin d'essayer de comprendre l'origine du plateau observé en rhéologie.

4.3 Expériences de biréfringence sous écoulement sur le système I

Nous avons effectué des mesures de biréfringence sous écoulement à l'université de Metz, en collaboration avec Sandra Lerouge et Jean-Paul Decruppe. Le montage expérimental est décrit au paragraphe 2.2.2. L'échantillon est placé dans une cellule de Couette dont l'entrefer mesure 1mm entre polariseur et analyseur croisés et éclairé en lumière blanche dans la direction de la vorticité. On observe ainsi l'évolution de la biréfringence du système dans le plan $(\overrightarrow{v}, \overrightarrow{\nabla} v)$. Pendant toute la durée de l'expérience, la position du couple polariseur-analyseur reste fixe. Les mesures sont faites à taux de cisaillement imposé. Le temps de balayage est variable, de l'ordre de quelques minutes. Pratiquement, nous avons imposé un taux de cisaillement au système, et lorsque, à l'oeil, nous ne voyions plus la biréfringence de la solution évoluer dans le temps, nous avons augmenté le taux de cisaillement.

4.3.1 Présentation des clichés

Au repos, l'échantillon apparaît noir entre polariseurs croisés, il n'est pas biréfringent. À partir de $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$, l'échantillon devient légèrement brillant, mais aucune inhomogénéité n'est observable (Fig.4.11).

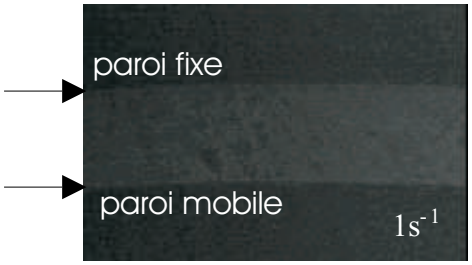

Fig. 4.11: Cliché de l'entrefer entre polariseur et analyseur croisés pour un taux de cisaillement imposé de 1s^{-1}.

À $\dot{\gamma} = 3\text{s}^{-1}$, on voit apparaître une mince bande fortement biréfringente près du cylindre intérieur mobile (Fig.4.14). Cette bande grossit avec le taux de cisaillement : on observe un phénomène de gradient-banding. À $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$, l'échantillon est totalement biréfringent. La zone sombre observée sur le cliché est due à une des branches de la croix isochline qui pénètre dans le champ de vision [74].

Une deuxième bande brillante, située près de la paroi fixe est également présente, dès $\dot{\gamma} = 3\text{s}^{-1}$. On peut interpréter cette deuxième bande de deux façons. Il peut s'agir d'un artefact, dû à un petit décalage de hauteur entre les deux cylindres qui empêche la mise au point simultanée sur les deux parois. Ce décalage provoque une réflexion, qui fait apparaître une mince bande brillante près de la paroi fixe, si l'on fait la mise au point

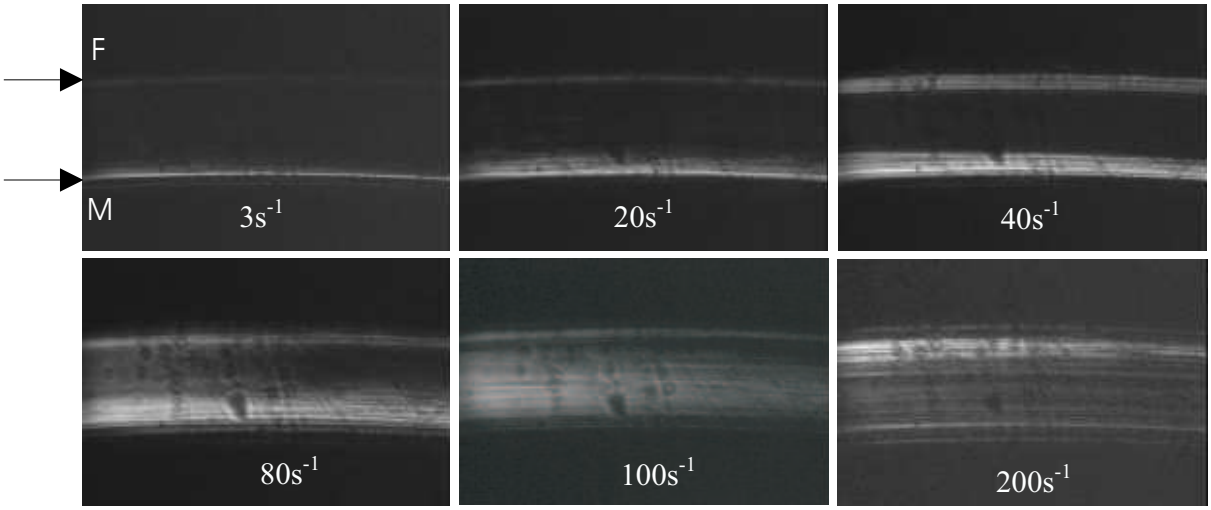

Fig. 4.12: Clichés de l'entrefer entre polariseur et analyseur croisés à différents taux de cisaillement. La lettre M désigne la paroi mobile et la lettre F la paroi fixe.

sur la paroi mobile (ce qui est le cas ici). Toutefois, s'il s'agissait d'un artefact, cette bande serait présente au repos, ce qui n'est pas le cas. De plus, cette bande semble grossir (légèrement) avec le taux de cisaillement, et sa taille à 40s^{-1} par exemple, semble trop importante pour n'être qu'un artefact.

Il semble donc que nous observions *deux* bandes biréfringentes, qui grossissent simultanément avec le taux de cisaillement imposé, pour se rejoindre et occuper tout l'entrefer autour de $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les profils de vitesse de ce système montrent le développement d'une bande de cisaillemet près de la paroi mobile uniquement. Ce résultat est donc surprenant ; nous proposons néanmoins plusieurs explications, après avoir présenté les résultats sur les profils de vitesse, au pragraphe 4.4.

4.3.2 Détermination de la proportion de phase biréfringente

Afin de déterminer la proportion de fluide biréfringent, nous avons digitalisé les clichés de la figure 4.14 et tracé l'intensité du niveau de gris en fonction de la position dans l'entrefer (Fig. 4.13). Les courbes présentées sur la figure 4.13 sont les moyennes de deux ou trois clichés, pris à quelques minutes d'intervalle. La position de l'interface fluctue en effet dans le temps à un taux de cisaillement fixé, autour d'une position moyenne. Notons par ailleurs que la *valeur* de l'intensité transmise n'a, ici, aucun sens. La croix isochline pénètre peu à peu dans la fenêtre d'observation, diminuant globalement l'intensité transmise. Il faut, de temps à autre au cours de l'expérience, augmenter l'intensité du faisceau incident afin que l'intensité transmise soit observable.

Nous allons mesurer une première proportion de phase biréfringente α_{2-} qui est la largeur de la bande près de la paroi mobile, puis une deuxième proportion $\alpha_{2+} = \alpha_{2-} + \alpha_{pf}$ en additionnant la largeur des deux bandes (α_{pf} est la proportion occupée par la bande

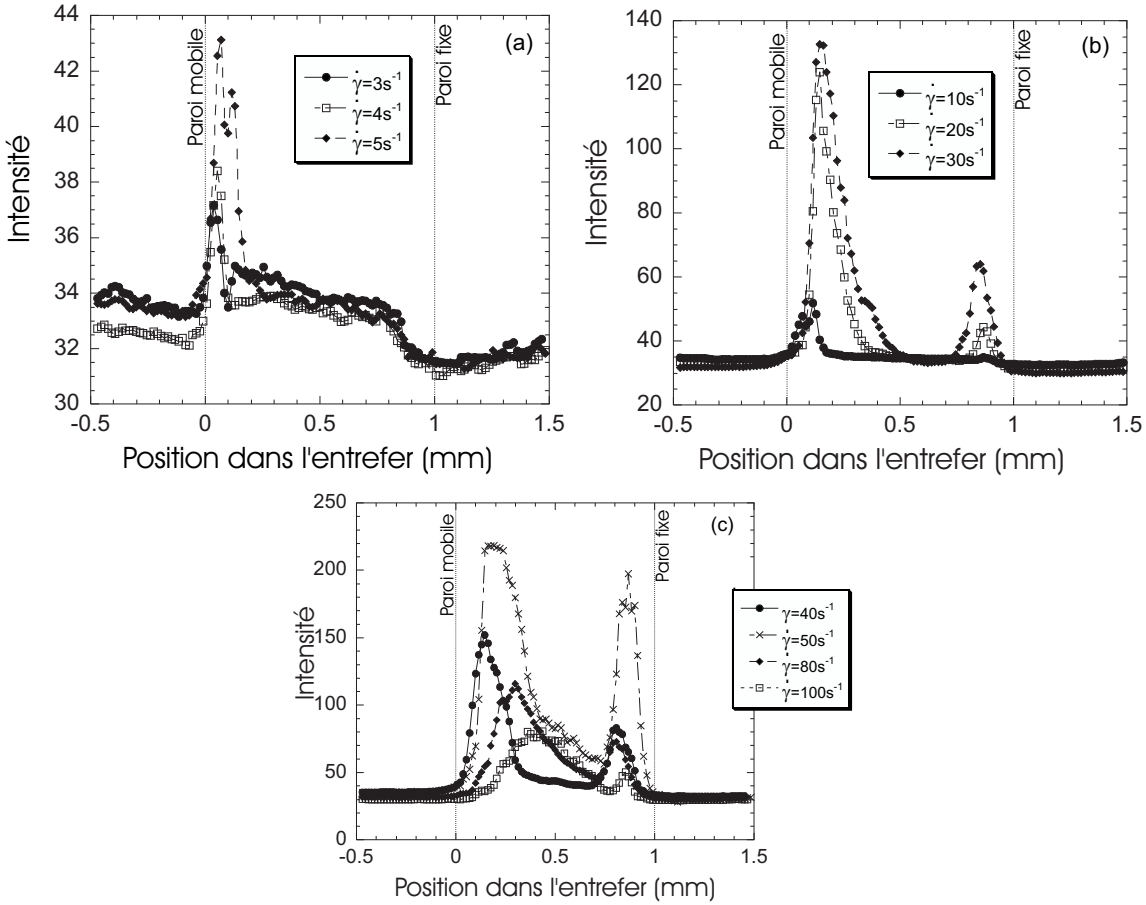

Fig. 4.13: Digitalisation des clichés pris entre polariseur et analyseur croisés pour différents taux de cisaillement. Le premier pic correspond à une bande fortement biréfringente.

siutée près de la paroi fixe). Nous comparerons ensuite ces proportions aux proportions théoriques données par la loi du levier :

$$\begin{aligned} \dot{\gamma} &= \alpha_1 \dot{\gamma}_{c1} + \alpha_2 \dot{\gamma}_{c2} \\ \alpha_1 + \alpha_2 &= 1 \end{aligned} \tag{4.6}$$

où α_1 est la proportion de phase isotrope, cisaillée à $\dot{\gamma}_{c1}$ et α_2 la proportion de phase biréfringente cisaillée à $\dot{\gamma}_{c2}$. $\dot{\gamma}_{c1}$ et $\dot{\gamma}_{c2}$ sont donc respectivement les taux de cisaillement correspondant au début et à la fin du plateau.

Rappelons que les mesures de rhéologie ont montré que pour notre système : $\sigma_c \simeq 3$Pa, $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c2} = 120\text{s}^{-1}$. Les relations 4.6 impliquent :

$$\alpha_2 = \frac{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_{c1}}{\dot{\gamma}_{c2} - \dot{\gamma}_{c1}} \tag{4.7}$$

On détermine la position des interfaces "à la main", en évaluant l'erreur également "à la main". Les résultats sont résumés sur la figure 4.14.

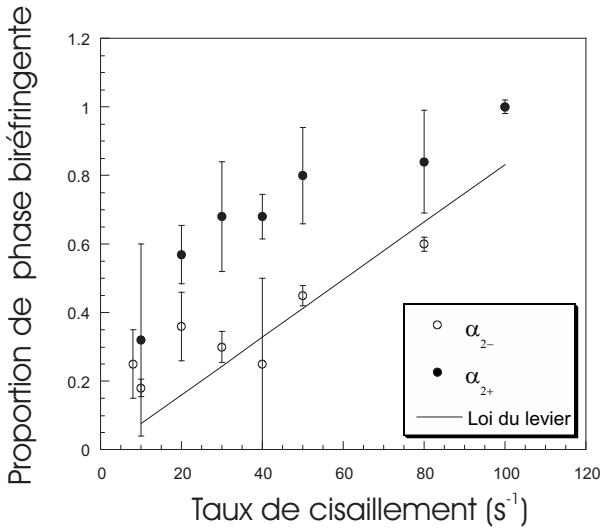

Fig. 4.14: Évolution de la proportion de la phase biréfringente en fonction du taux de cisaillement, en prenant ou non en compte la bande située près de la paroi fixe.

Les erreurs sont élevées en raison de la présence, pour certains taux de cisaillement, d'une zone de moyenne intensité entre la zone fortement biréfringente près de la paroi mobile et la zone sombre. On le voit sur la figure 4.15 où les digitalisations ne sont pas moyennées.

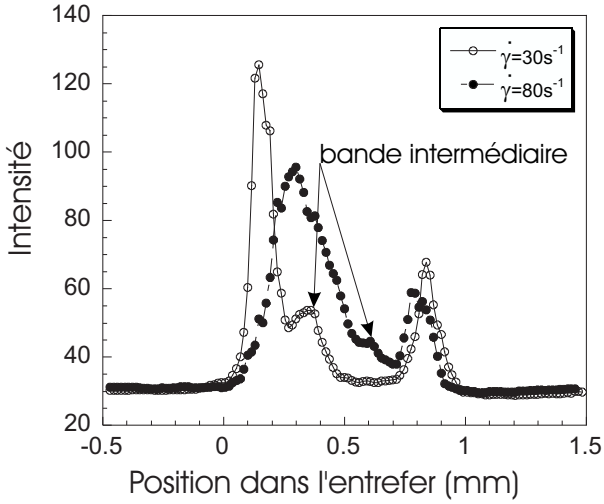

Fig. 4.15: Digitalisation des clichés pris entre polariseurs et analyseurs croisé pour $30s^{-1}$ et $80s^{-1}$. Mise en évidence d'une zone intermédiaire de moyenne intensité.

La comparaison de la proportion de phase biréfringente mesurée sans tenir compte de la bande près de la paroi fixe (appelée α_{2-}) est en assez bon accord avec les prédictions

de la loi du levier, aux erreurs expérimentales près. Par contre, si l'on prend en compte la bande près de la paroi fixe, la proportion α_{2+} n'est pas en très bon accord avec la loi du levier.

4.3.3 Conclusion

On a pu mettre en évidence l'apparition et le développement d'une bande fortement biréfringente qui apparaît au début du plateau horizontal et qui grossit avec le taux de cisaillement imposé. L'image selon laquelle les proportions respectives de phase isotrope et biréfringente vérifient la loi du levier est assez bonne, à condition de ne pas prendre en compte la bande apparaissant près de la paroi fixe dans la proportion α_2.

L'apparition de cette deuxième bande brillante près de la paroi fixe reste inexpliquée. Il faudrait observer le système pendant un temps plus long à chaque taux de cisaillement imposé, afin de voir si cette bande migre vers la paroi mobile ou non. Ce phénomène (une deuxième bande brillant se développant près de la paroi fixe et migrant vers la paroi mobile) a été observé par S. Lerouge *et al.* sur un système concentré [75]. On peut aussi penser que le système se sépare en trois bandes, possédant trois taux de cisaillement distincts, et que la loi du levier donnant les proportions de chaque bande s'en trouve modifiée. Nous discutons de cette bande près de la paroi fixe après avoir étudié les profils de vitesse, au paragraphe suivant.

4.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système I

Nous cherchons à savoir si la bande biréfringente observée lors des expériences de rhéo-optique correspond à une bande de cisaillement, c'est-à-dire à une bande où le taux de cisaillement est plus important que dans la phase isotrope. Pour avoir accès à la valeur locale $\dot{\gamma}(r)$ du taux de cisaillement dans l'entrefer, nous avons mesuré les profils de vitesse par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) dans l'entrefer d'une cellule de Couette. Le principe de l'expérience est décrit au paragraphe 2.3.

Les expériences présentées ci-dessous ont été réalisées au LMSGC, à Marne La Vallée, en collaboration avec François Bertrand, Stéphane Rodts et Philippe Coussot.

Nous avons utilisé deux cellules dont les dimensions sont les suivantes : $h = 11$cm, $R_1 = 4$cm et $R_2 = 5$cm , pour la première et $R_2 = 4.65$cm pour la deuxième. Puisque l'on ne peut y introduire aucun élément en fer, l'arbre reliant le moteur au rhéomètre du dispositif de mesure IRM est en plastique, ce qui limite fortement la vitesse angulaire pour des raisons de rigidité (voir paragraphe 2.3). Pour obtenir des taux de cisaillement suffisament élevés, nous avons utilisé le plus petit entrefer possible : 0.64cm. Nous obtenons ainsi un taux de cisaillement maximum de 115s^{-1}. Toutefois comme cela réduit la résolution de la mesure,

lorsque le taux de cisaillement désiré était accessible avec l'entrefer de 1cm, c'est celui-ci que nous avons utilisé.

4.4.1 Présentation des résultats expérimentaux

4.4.1.a Courbe d'écoulement dans la cellule IRM

Les géométries de mesures utilisées en IRM et en rhéologie sont très différentes. Rappelons que la cellule la plus couramment utilisée pour les mesures rhéologiques possède un entrefer de 1mm, un rayon extérieur de 13.5mm, et une hauteur de 62mm. Les dimensions de la cellule utilisée en IRM sont rappelées ci-dessus. En particulier, les expériences d'IRM nécessitent plus d'un litre de solution. Nous avons construit pour le rhéomètre de notre

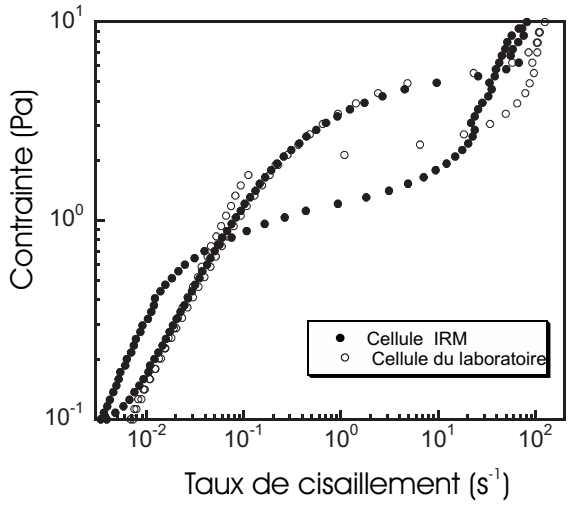

Fig. 4.16: Comparaison de la courbe d'écoulement du système I dans la cellule de Couette du laboratoire (entrefer 3mm)et dans la cellule utilisée en IRM. Le temps de balayage est de 10s.

laboratoire une cellule de même dimension que la cellule utilisée en IRM (entrefer de 1cm) et mesuré la courbe d'écoulement du système I dans cette cellule (Fig.4.16).

Bien que la mesure ait été effectuée en balayage et non en états stationnaires, on peut raisonnablement conclure que la courbe d'écoulement dans les deux cellules a la même allure, aux imprécisions expérimentales près (étalonnage des cellules, variation de la température...). De plus, nous avons déjà montré au paragraphe 4.2.1, que la courbe d'écoulement de ce système ne dépend pas de la taille de l'entrefer.

4.4.1.b Présentation des profils de vitesse

La résolution spatiale des mesures de vitesse présentées ici est de 0.23mm. Pour chaque taux de cisaillement, on mesure un profil pendant 30s, et le profil final est la moyenne de 20 profils (soit une durée totale de 10min) . Ces profils sont moyennés sur une hauteur de

4cm, prise à peu près au milieu de la cellule de Couette. On impose la vitesse de rotation du cylindre intérieur.

Nous avons commencé par effectuer une mesure avec un cylindre intérieur recouvert de papier de verre, afin d'éviter tout glissement à la paroi. Or, en comparant la quantité de matière détectée par l'IRM au repos et en écoulement, il s'est avéré que le papier de verre perturbait la mesure près du cylindre intérieur. En effet, les inhomogénéités du papier de verre créent des gradients de champ parasites et l'IRM ne détecte pas de matière près de la paroi. On "perd" alors des points près de la paroi intérieure. Nous avons donc effectué par la suite toutes les mesures sans papier de verre. Nous avons montré en rhéologie que la courbe d'écoulement ne dépend pas de la taille de l'entrefer, ce qui indique que la solution ne glisse pas à la paroi, du moins dans les cellules utilisées en rhéologie.

La figure 4.17 montre les profils de vitesse pour différents taux de cisaillement (mesures réalisées sans papier de verre). Les figures (a) et (b) représentent les profils mesurés dans un entrefer de 1cm, et les figures (c) et (d) dans un entrefer de 0.65cm. On rappelle que les expériences de rhéologie ont montré que le plateau de contrainte s'étend de $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} = 120\text{s}^{-1}$.

Les résultats se résument de la façon suivante :

- Pour des taux de cisaillements de 0.4s^{-1} et de 1.2s^{-1} les profils ont l'allure du profil classique d'un fluide rhéofluidifiant dans une cellule de Couette (voir paragraphe 2.1.1). Pour $\dot{\gamma} = 2.8\text{s}^{-1}$ le profil change d'allure et les vitesses mesurées deviennent inférieures à celles mesurées pour 1.2s^{-1}, ce qui laisse penser que tout le cisaillement est concentré près du cylindre intérieur. Il peut aussi s'agir d'un glissement à la paroi, nous revenons sur ce point par la suite.

- Pour des taux de cisaillement compris entre 2.8s^{-1} et 115s^{-1}, les profils ont tous la même allure : une partie située près de la paroi fixe est très peu cisaillée, et une autre partie près du cylindre mobile est, au contraire, fortement cisaillée. Lorsque le taux de cisaillement global imposé augmente, la vitesse de la partie la plus cisaillée semble garder la même pente et donc le même taux de cisaillement mais voit sa proportion augmenter.

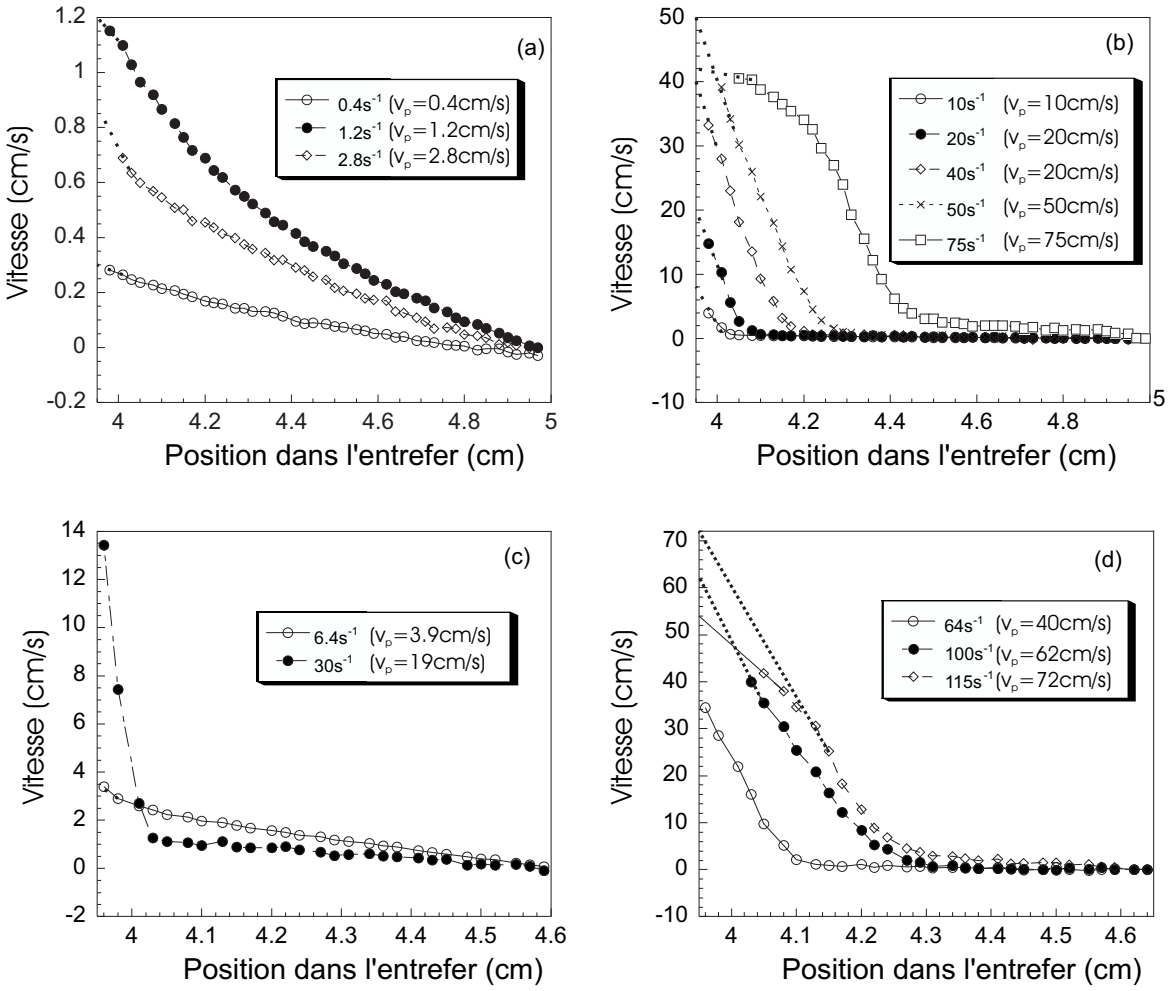

Fig. 4.17: Profils de vitesse dans l'entrefer d'une cellule de Couette d'un entrefer de 1cm ((a) et (b)) et de 0.65cm ((c) et (d)) pour différents taux de cisaillement. Les profils sont extrapolés sur les deux derniers point vers la paroi mobile (en pointillés). Nous avons indiqué pour chaque taux de cisaillement imposé la vitesse de la paroi correspondante (noté v_p).

4.4.1.c Y a-t-il glissement à la paroi ?

Pour un taux de cisaillement imposé de 2.8s^{-1}, la valeur extrapolée de la vitesse (0.85cm/s) à la paroi mobile ne correspond pas à la vitesse $v_p = 2.8\text{cm/s}$ de cette dernière. On observe donc un glissement apparent qui n'est pas observé pour les autres taux de cisaillement[3].

Ce taux de cisaillement se trouve au tout début du plateau. Si une bande de cisaillement est présente à ce taux de cisaillement, la loi du levier prévoit que sa taille est de 0.01mm. La résolution de la mesure ne permet pas ici de la détecter. Il est donc probable qu'une bande de cisaillement, très fine, supportant un très fort taux de cisaillement, commence à se développer près de la paroi mobile. On ne peut distinguer ici une bande de cisaillement extrêmement fine, d'un véritable glissement.

Ainsi, même si des cas de glissement ont déjà été observés pour des systèmes similaires [81], nous ne concluons pas ici à un véritable phénomène de glissement. Notons par ailleurs qu'aucun glissement à la paroi fixe n'est observé.

4.4.1.d "Affaissement" des profils pour les grandes vitesses

Les profils mesurés à des taux de cisaillement imposés de 75s^{-1} et 115s^{-1} présentent un "affaissement" près de la paroi mobile.

Considérer que cet affaissement est dû à un comportement du fluide, et non à une défaillance de la mesure, n'est pas satisfaisant. En effet, expliquer l'apparition du plateau dans la courbe d'écoulement par le développement d'une bande de cisaillement, implique que celle-ci doit être soumise à un taux de cisaillement supérieur au reste du fluide. La bande de cisaillement qui apparaît subit le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c2}$ tandis que le reste de l'échantillon supporte le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$. De plus, les expériences de rhéo-optique du paragraphe 4.3 montrent qu'une bande fortement biréfringente se développe près de la paroi mobile. Or une bande biréfringente correspond à un fluide pour lequel les micelles sont fortement alignées, et donc *a priori* moins visqueux. Il doit donc être plus cisaillé.

D'autre part, ces profils mesurés à des taux de cisaillement imposés de 75s^{-1} et 115s^{-1} présentent, à cause de cet affaissement, un glissement à la paroi, qui s'explique difficilement puisqu'il n'est pas présent pour les autres taux de cisaillement élevés, comme 64s^{-1} ou 100s^{-1}.

Ces deux taux de cisaillement sont obtenus en imposant la même vitesse de rotation, 180t/min dans deux entrefers de tailles différentes. Cette vitesse de rotation est la plus élevée que l'on puisse imposer pour mesurer un profil ; on ne peut mesurer des vitesses supérieures. Il est donc probable que la "courbure" de ces deux profils près de la paroi mobile soit due au fait que les vitesses mesurées deviennent trop importantes.

Il faut pourtant souligner que de telles allures de courbe ont été observées par Fischer *et al.* [44, 45] et interprétées comme l'apparition d'une troisième bande, très peu cisaillée, près

[3] Pour le taux de cisaillement 0.4s^{-1}, le décalage entre la vitesse extrapolée et la vitesse de la paroi est de 0.1cm/s, c'est-à-dire de l'ordre de l'erreur sur la mesure.

de la paroi mobile, correspondant à un "gel nématique", biréfringent mais très visqueux. La solution utilisée est proche de la transition isotrope-nématique, et donc beaucoup plus concentrée que celle que nous étudions ici.

Nous n'interprétons pas cette courbure comme l'apparition d'une troisième bande, mais bien comme un effet dû aux limitations de la technique utilisée, notamment dans le traitement électronique des données. De plus, ce phénomène a été observé avec le même dispositif expérimental, sur d'autre matériaux, pour lesquels il n'a aucun sens physique [103]. Remarquons de plus que cette "courbure" du profil près de la paroi mobile ne s'observe pas pour $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$. Cet effet ne dépend donc pas du *taux de cisaillement* mais bien de la *vitesse* imposée.

4.4.2 Analyse des données.

Rappelons que la question que l'on se pose est de savoir si la bande biréfringente observée entre polariseurs croisés correspond à une bande fortement cisaillée, et plus exactement cisaillée à $\dot{\gamma}_2 = 120\text{s}^{-1}$ qui est le taux cisaillement critique de la fin du plateau. Les profils de vitesse suggèrent la coexistence d'une bande très cisaillée près de la paroi mobile, et d'une bande faiblement cisaillée près de la paroi fixe.

4.4.2.a Étude préliminaire

Penchons-nous sur les profils mesurés pour les taux de cisaillement 0.4s^{-1} et 115s^{-1}. Si l'on en croit la courbe d'écoulement rappelée sur la figure 4.18a le premier de ces profils devrait correspondre au profil de la phase isotrope seule.

D'autre part 115s^{-1} est le taux de cisaillement le plus élevé que l'on puisse atteindre. Il se trouve encore sur le plateau, mais à moins de 5% de son extrémité. D'après les expériences de biréfringence sous écoulement, à partir de 100s^{-1}, l'entrefer est totalement biréfringent. On peut donc supposer que le profil de vitesse mesuré pour un taux de cisaillement imposé de 115s^{-1}, correspond au profil de la phase biréfringente seule.

Ces deux profils, 0.4s^{-1} et 115s^{-1}, sont présentés sur la figure 4.19. Ils ne sont ni l'un ni l'autre le profil d'un fluide newtonien. En traçant à partir de la courbe de la figure 4.18a la viscosité en fonction du cisaillement (4.18b), on voit que l'on peut ajuster la viscosité par une loi de puissance : $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ juste avant le plateau et à la fin de celui-ci. (insert de la figure 4.18b).

Les ajustements de la viscosité au voisinage de $\dot{\gamma} = 0.4s^{-1}$ et de $\dot{\gamma} = 115s^{-1}$ donnent respectivement :
$\eta_{1rheo} = 4.35\dot{\gamma}^{-0.68}$ juste avant le plateau ;
$\eta_{2rheo} = 3.2\dot{\gamma}^{-0.96}$ juste à la fin du plateau
soit $n_1 = 0.32$ et $n_2 = 0.04$
Le fluide 2 qui apparaît est donc très fortement rhéofluidifiant.

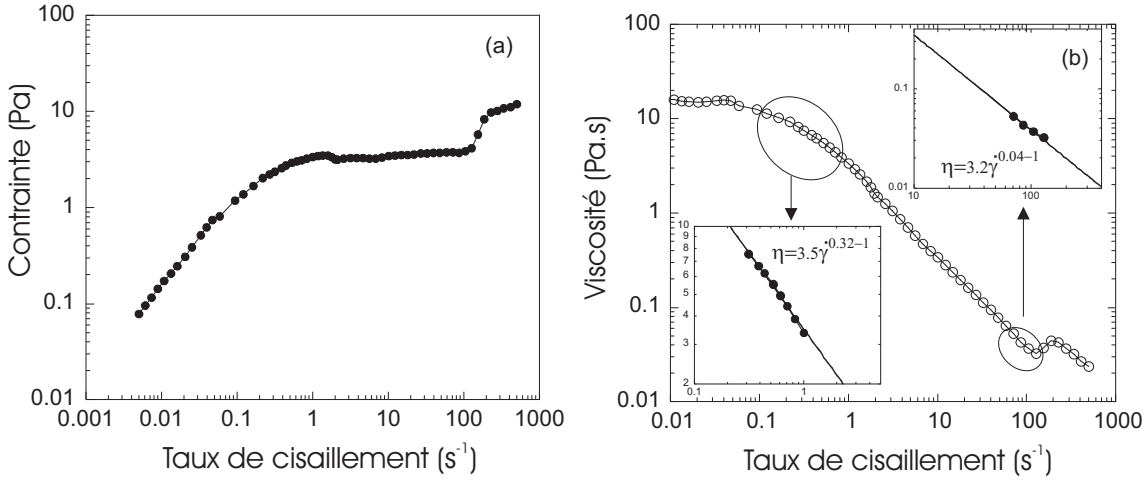

Fig. 4.18: (a) Courbe d'écoulement en état stationnaire mesurée en rhéologie. (b)Viscosité en fonction du cisaillement, issue de la courbe d'écoulement ; Les inserts montrent les ajustements par une loi de puissance.

L'ajustement des profils de vitesse pour les taux de cisaillement 0.4s^{-1} et 115s^{-1} (Fig.4.19) par un modèle où la viscosité est une loi de puissance (voir eq.2.17 du paragraphe 2.1.1) donne[4] :
$n_{1profil} = 0.29$
$n_{2profil} = 0.038$

Ces valeurs sont très proches de n_{1rheo} et n_{2rheo} déterminées à partir de la courbe d'écoulement.

Rappelons que le but de ces mesures de profils de vitesse est de déterminer s'il existe une bande près de la paroi mobile fortement cisaillée, et dont la taille correspondrait à la taille de la bande biréfringente mise en évidence dans le paragraphe précédent.

Or, l'étude prémiminaire que nous venons de faire, révèle que, s'il existe deux bandes, i.e. deux fluides présents dans l'entrefer et soumis à des taux de cisaillement différents, ces deux fluides sont rhéofluidifiants, et leur profil de vitesse est en loi de puissance. Il apparaît alors difficile de trouver un critère pour "couper" les profils en deux, et déterminer la proportion relative des deux fluides. En effet, si les deux profils avaient été des droites de pentes différentes, il aurait été aisé de déterminer l'abcsisse du changement de pente.

[4]Pour $\dot{\gamma} = 0.4\text{s}^{-1}$, nous avons pris : $R_1 = 4$cm, $R_2 = 5$cm et pour ω, nous avons pris la vitesse du point le plus près de la paroi mobile, divisé par son abscisse : $\omega = 0.3/4 = 0.075$ rad/s.

Pour $\dot{\gamma} = 115\text{s}^{-1}$, nous avons pris : $R_1 = 4cm$, $R_2 = 4.65$cm. Nous avons retiré de la courbe les trois points les plus proches de la paroi mobile car ils correspondent à des vitesses trop élevées pour être accessibles expérimentalement. Nous avons pris pour vitesse de rotation la vitesse du dernier point divisée par son abscisse : $\omega = 30.6/4.1 = 7.5$rad/s.

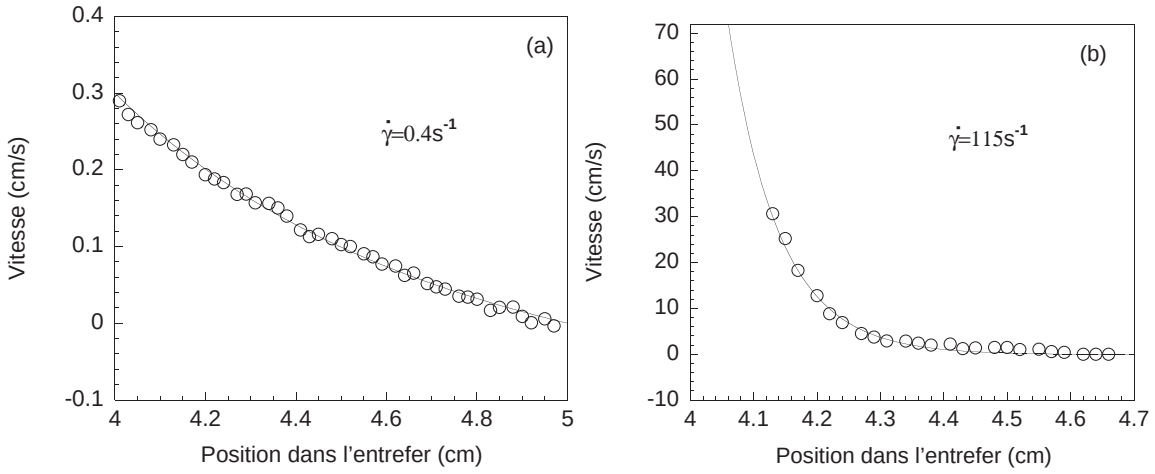

Fig. 4.19: (a) Profil de vitesse pour un taux de cisaillement imposé global de $0.4s^{-1}$ dans un entrefer de 1cm.(b) Profil de vitesse pour un taux de cisaillement imposé global de $115s^{-1}$ dans un entrefer de 0.65cm ; Les trois points les plus proches de la paroi mobile ont été enlevés, car ils correspondent à des vitesses trop élevées pour être mesurables.

L'opération est plus délicate dans le cas de deux profils en loi de puissance, qui possèdent une courbure intrinsèque.

La méthode que nous avons choisie consiste à "couper" le profil de vitesse à l'endroit où le taux de cisaillement local, calculé en dérivant la vitesse, change de pente. Nous avons ensuite ajusté les profils de vitesse par une loi de puissance en laissant le paramètre n libre.

4.4.2.b Détermination de la proportion relative des deux fluides et comparaison avec les expériences de biréfringence

Nous avons calculé pour chaque profil, le taux de cisaillement en fonction de la position r dans l'entrefer suivant la relation :

$$\dot{\gamma}(r) = -r\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r}) \tag{4.8}$$

Les taux de cisaillement obtenus sont représentés en insert sur les figures 4.20 et 4.21. Ces courbes des taux de cisaillement présentent toutes une rupture de pente marquée ; nous séparons les profils de vitesse en deux profils,(le profil de la phase 1 et celui de la phase 2) à l'abscisse de cette rupture de pente. La vitesse de la phase 2 est représentée par les points blancs sur les figures 4.20 et 4.21 et celle de la phase 1 par des points noirs.

La proportion de la phase 2 fortement cisaillée issue des profils ci-dessus est représentée sur la figure 4.22. On a tracé également la proportion de la phase biréfringente située près de la paroi mobile, issue des expérience de rhéo-optique du paragraphe précédent4.3, ainsi

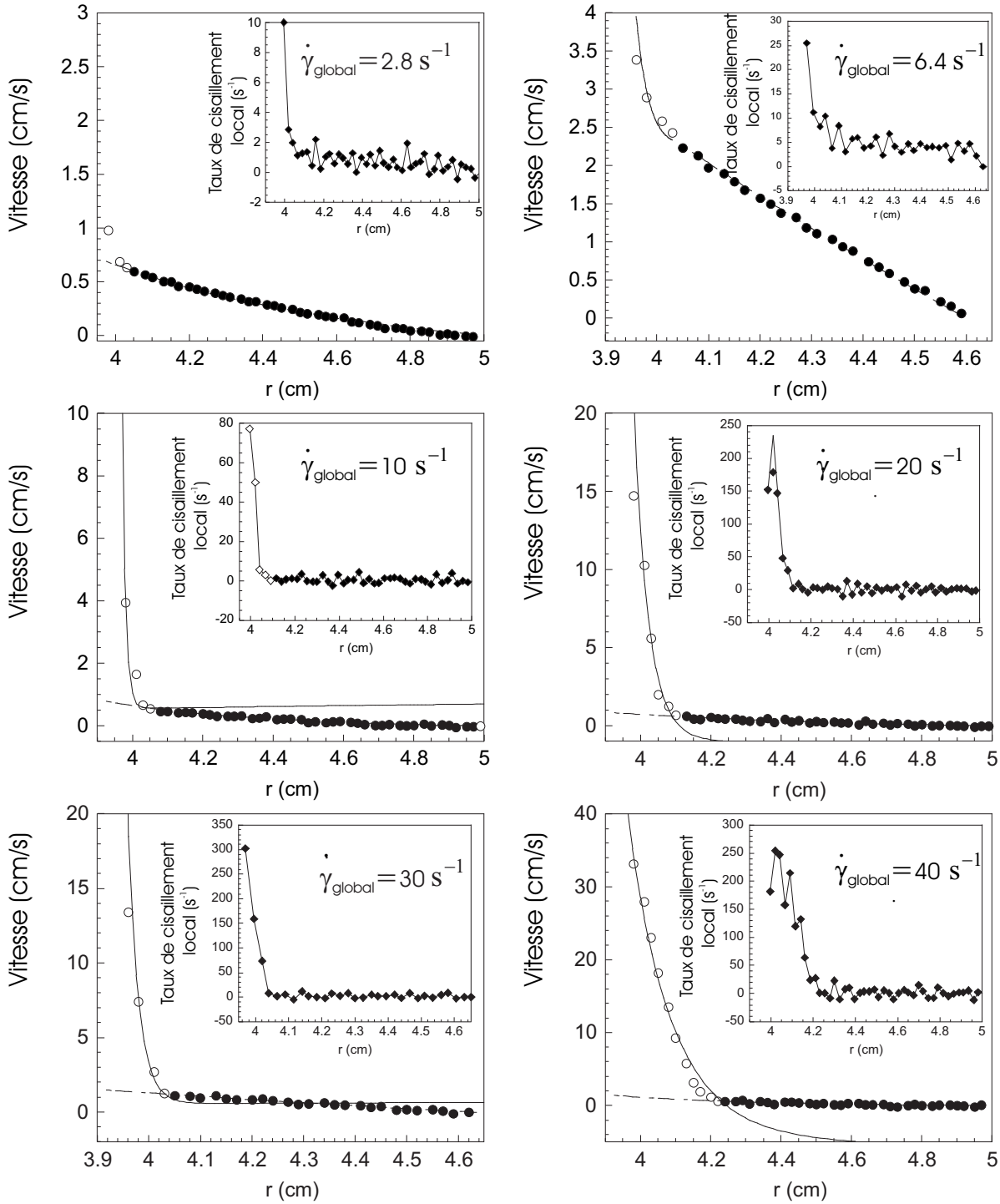

Fig. 4.20: Profils de vitesse pour différents taux de cisaillement. Les points blancs représentent la phase 2, et les points noirs la phase 1. La coupure est faite à l'abscisse de la rupture de pente du taux de cisaillement local représenté en insert pour chaque profil.

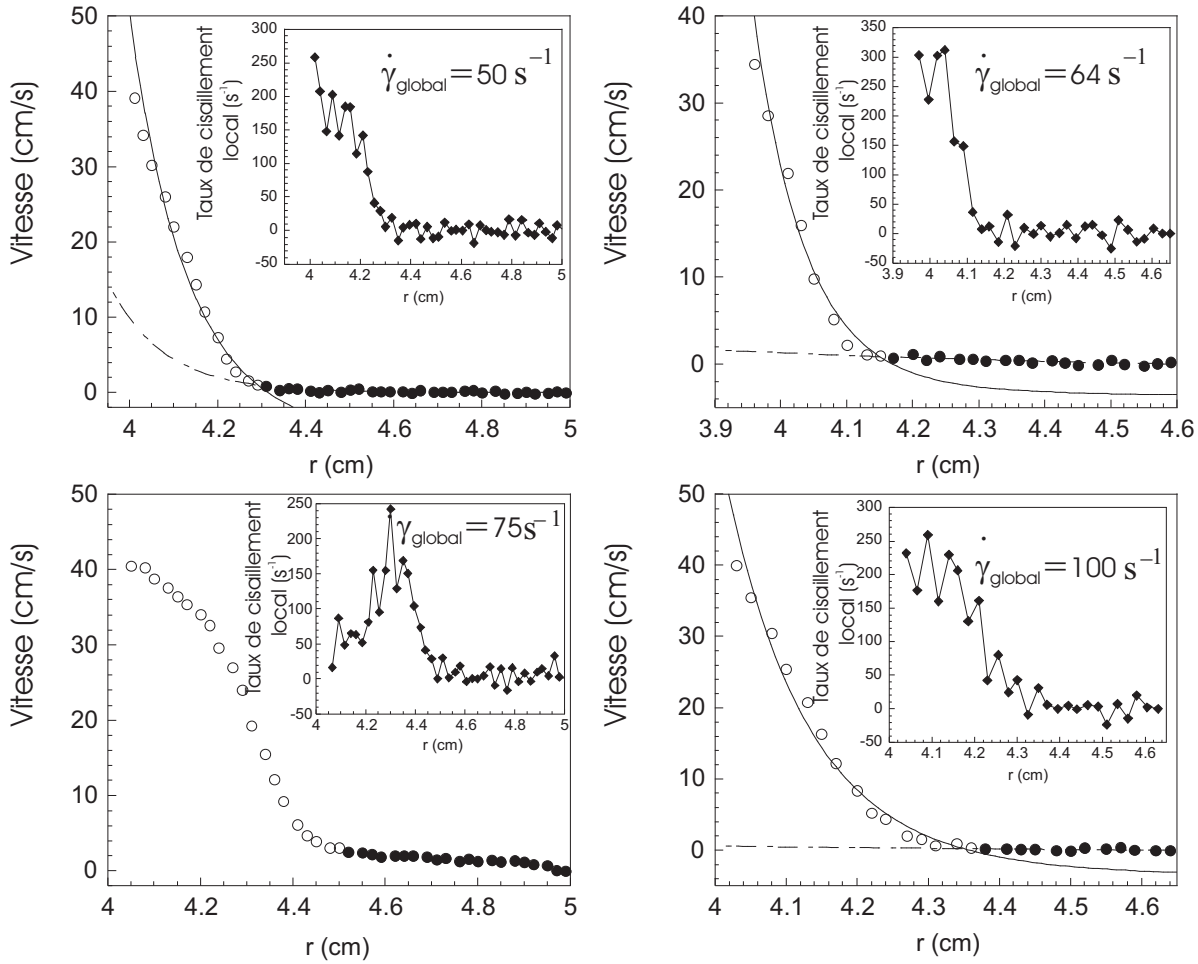

Fig. 4.21: Suite de la figure 4.20

que la proportion calculée à partir de la loi du levier pour un plateau s'étalant de $\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} = 120\text{s}^{-1}$[5] :

$$\alpha_2 = \frac{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1} \tag{4.9}$$

L'ajustement de la proportion de phase très cisaillée, (phase2) par une droite d'équation

$$\alpha_2 = \frac{\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1} \tag{4.10}$$

donne $\dot{\gamma}_{c1} = 3\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{c2} = 132\text{s}^{-1}$. Au vu des précisions en rhéologie et en IRM, on

[5]Précisons encore une fois que le taux de cisaillement le plus élevé que l'on puisse atteindre avec les conditions expérimentales de l'IRM est de 115s^{-1}. Il est donc légèrement inférieur à $\dot{\gamma}_{c2} = 120\text{s}^{-1}$ (de 5%), et ne correspond pas strictement au profil de la phase 2 seule. Toutefois les expériences de biréfringence semblent indiquer que le système est totalement biréfringent dès 100s^{-1}. On peut donc raisonnablement considérer que le profil mesuré à 115s^{-1} correspond à celui de la phase biréfringente seule.

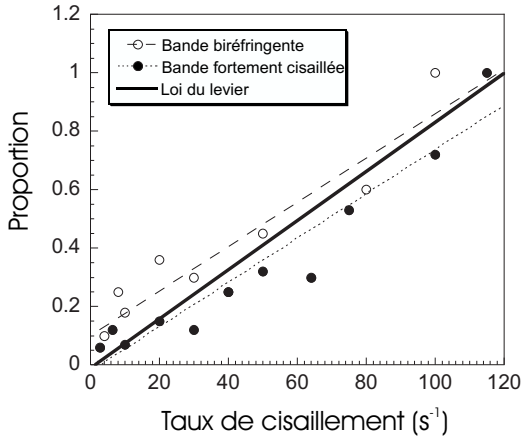

Fig. 4.22: Proportion de la phase fortement cisaillée issue des profils ci-dessus (points noirs) comparée à la proportion de la phase biréfringente issue des expériences du paragraphe 4.3 ainsi qu'à la proportion calculée à partir de la loi du levier.

peut raisonnablement conclure que la bande fortement cisaillée suit la loi du levier, et correspond à la bande biréfringente située près de la paroi, observée en rhéo-optique.

En revanche, les profils de vitesse ne mettent en évidence aucune autre bande fortement cisaillée , qui correspondrait à la bande bréfringente observée près de la paroi fixe lors du paragraphe précédent.

La différence des comportement observés en rhéo-optique et en IRM peut s'expliquer comme suit. Le rapport d'aspect de la cellule de Couette utilisée pour les expériences de biréfringence ($R_1 = 24$mm et $R_2 = 25$mm), est de $1/25 = 0.04$. La cellule utilisée pour les profils de vitesse ($R_1 = 4$cm $R_2 = 4,65$cm) possède elle, un rapport d'aspect de $0.65/4.65 = 0.1$. La cellule utilisée pour la biréfringence est donc "moins courbée". En d'autres termes, la contrainte (qui varie en $1/r^2$) est "plus homogène" dans cette cellule, que dans celle utilisée en IRM. Or, l'interface entre la bande isotrope et la bande biréfringente est stable à une unique contrainte σ_c, la contrainte du plateau [87, 112]. Dans une géométrie de Couette plan, où la contrainte est strictement homogène, plusieurs bandes peuvent se développer, à n'importe quelle position dans l'entrefer, si $\sigma = \sigma_c$.

Dans la cellule de Couette utilisée pour la biréfringence, la contrainte varie, entre la paroi mobile et la paroi fixe de 7.8%. Nous avons évalué la contrainte du plateau à $\sigma_c = 3.3 \pm 0.3Pa$. Si la contrainte à la paroi mobile est de $3.3Pa$, à la paroi fixe, elle est de 3.05, ce qui peut encore être considéré comme la contrainte du plateau, et peut donc permettre le développement d'une bande orientée.

Il est également possible qu'en observant le système pendant un temps plus long (supérieur à quelques minutes pour chaque taux de cisaillement), cette bande biréfringente finisse par migrer de la paroi fixe vers la paroi mobile, et que sa position ne soit pas stationnaire. Cela a été observé pour d'autres systèmes plus concentrés [75].

Certains auteurs observent du glissement à la paroi fixe [45] pour des solutions plus

concentrées que celle que nous étudions ici. La présence de la bande brillante près de la paroi fixe aurait pu s'expliquer ainsi, mais les profils de vitesse ne montrent aucun glissement à la paroi fixe.

4.4.2.c Comportement rhéologique de chaque fluide

Sur les figures 4.20 et 4.21, les profils de vitesse des phases 1 et 2 sont ajustés par un profil issu d'une loi de puissance pour la viscosité : $\eta = k\dot{\gamma}^n$. Pour la phase 2, nous avons utilisé le profil suivant :

$$v_\theta(r) = r[\omega_2 + \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(R_1/R_2)^{(2/n)} - 1}((R_2/r)^{2/n} - 1)] \tag{4.11}$$

qui a été calculé au chapitre 2 pour deux cylindres de rayons R_1 et R_2 tournant aux vitesses ω_1 et ω_2. Nous prendrons pour R_2 l'abscisse de coupure entre les deux phases, et pour ω_2, la vitesse en ce point divisé par R_2 . Nous considérons ici que la phase isotrope impose une vitesse non-nulle à l'interface entre les deux bandes, jouant le rôle d'une paroi mobile. Et pour la phase 1, nous avons utilisé le profil calculé pour un cylindre intérieur mobile à la vitesse de rotation ω_2 calculée ci-dessus, et le cylindre extérieur fixe.

L'ajustement des courbes est assez bon ; le tableau ci-dessous récapitule les valeurs de n_1 et n_2 issues de ces ajustements. Ces valeurs varient peu et sont proches des valeurs issues de la courbe d'écoulement.

Taux de cisaillement imposé (s^{-1})	2.8	6.4	10	20	30	40	50	64	100
n_1	0.3	0.31	0.2	0.3	0.3	0.2	0.18	0.32	0.48
n_2		0.04	0.05	0.02	0.01	0.05	0.06	0.04	0.05

Le fluide fortement cisaillé près de la paroi est donc toujours bien représenté par une loi de puissance avec $n = 0.04$. Cela justifie *a posteriori* l'hypothèse que nous avons faite selon laquelle à 5% de la fin du plateau, seul le fluide 2 était présent. En effet cette supposition permettait d'ajuster le profil mesuré pour $\dot{\gamma} = 115s^{-1}$ par un seul fluide qui donnait $n = 0.04$.

4.4.2.d Modèle simple de deux fluides rhéofluidifiants coexistant à la même contrainte

Nous avons donc dans l'entrefer la coexistence de deux fluides rhéofluidifiants, dont les viscosités varient respectivement comme :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= k_1\dot{\gamma}^{n_1-1} \\ \eta_2 &= k_2\dot{\gamma}^{n_2-1} \end{aligned} \tag{4.12}$$

où $n_1 = 0.3$ et $n_2 = 0.04$.

Considérons un modèle où les deux fluides 1 et 2 coexistent dans une géométrie de Couette plane à la même contrainte σ_c, et calculons leur taux de cisaillement respectif $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$.

$$\begin{cases} \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_c \\ \sigma_1 = \eta_1 \dot{\gamma}_1 \\ \sigma_2 = \eta_2 \dot{\gamma}_2 \end{cases} \tag{4.13}$$

ce qui implique :

$$k_1 \dot{\gamma}_1^{n_1} = k_2 \dot{\gamma}_2^{n_2} \tag{4.14}$$

Les valeurs de k_1 et k_2 données par les ajustements des profils des fluides 1 et 2 sont $k_1 \simeq 3.2$ et $k_2 \simeq 3.5$. En prennant $\dot{\gamma}_1 \simeq 1.035\text{s}^{-1}$ on trouve un $\dot{\gamma}_2$ correspondant de l'ordre de $\dot{\gamma}_2 \simeq 115\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs critiques de début et de fin du plateau déterminées par la rhéologie :$\dot{\gamma}_{c1} = 1\text{s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_2 = 120\text{s}^{-1}$.

Remarquons que le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_2$ n'est pas défini pour un exposant n_2 strictement égal à zéro. D'autre part, dans la géométrie de Couette, la courbure de la cellule rend impossible un plateau strictement horizontal. En effet la variation de la contrainte en $1/r^2$ impose sur le plateau de $\delta\sigma/\sigma = 2(R_2 - R_1)/R_2$ qui vaut environ 8% pour la cellule utilisée en rhéologie, et environ 12% pour la cellule IRM.

4.4.3 Conclusion sur les profils de vitesse

Nous avons mis en évidence la présence et le développement d'une bande fortement cisaillée, sur le plateau. Cette bande est un fluide très fortement rhéofluidifiant dont la viscosité obéit à une loi de puissance $\eta_2 = k_2 \dot{\gamma}^{n_2 - 1}$ avec $n_2 = 0.04$. On pourrait également ajuster le profil de ce fluide 2 avec un modèle de Bingham : $\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$ comme cela a été fait par Salmon *et al.* dans les références [105, 106]. Ce modèle permet en effet de reproduire la courbure du profil de vitesse, et un comportement newtonien de la branche à fort taux de cisaillement dans la courbe d'écoulement. Toutefois, sur la courbe d'écoulement présentée sur la figure 4.18 la branche située directement après le plateau n'est pas ajustable par un modèle de Bingham. D'autre part, la dernière partie de la courbe qui, elle, est bien reproduite par un modèle de Bingham, ne correspond vraisemblablement pas à la contrainte réelle au sein du fluide. En effet, on observe parfois des instabilités de type Taylor-Couette à la fin du plateau et d'autre part, nous se sommes pas sûrs que le fluide soit homogène dans cette gamme de taux de cisaillement [46]. De plus, le profil de vitesse issue du modèle de Bingham ajuste beaucoup moins bien le profil mesuré à 115s^{-1} que le modèle en loi de puissance.

Retenons donc que ce fluide est très fortement non-newtonien.

Le fluide présent avant le plateau, et qui disparaît prgressivement à mesure que le taux de cisaillement imposé augmente, est lui aussi un fluide rhéofluidifiant en loi de puissance avec $n_1 = 0.3$.

La proportion de fluide fortement cisaillé reproduit bien la loi du levier. D'autre part, cette proportion est, dans la précision expérimentale des mesures, très proche de la proportion de fluide biréfringent. Nous pouvons donc conclure que la bande biréfringente est une bande de cisaillement.

En revanche, les profils de vitesse ne montrent pas de bande de cisaillement près de la paroi fixe, qui correspondrait à la bande biréfringente observée en rhéo-optique.

Il serait intéressant, grâce aux mesure du taux de cisaillement local, d'essayer de reproduire la courbe d'écoulement mesurée en rhéologie globale. Pour cela, il faudrait avoir accès à la valeur du couple exercé sur l'axe afin de calculer la contrainte dans l'entrefer $\sigma(r) = C/r^2$. Sans cette valeur, nous pouvons seulement reconstruire la courbe d'écoulement pour chaque profil, à une constante près.

4.5 Conclusion sur le système I

Nous avons étudié une solution de CTAB(2.8%)/NaSal(0.4%) qui constitue un système de micelles géantes, dans le régime semi-dilué.

Nous avons montré que ce système présente un plateau horizontal de la contrainte corrélé à des bandes de cisaillement coexistant dans la direction du gradient de vitesse (gradient-banding). La direction des bandes de cisaillement est compatible avec la vision mécanique de deux fluides coexistant à la même contrainte et à des gradients de vitesse différents [87].

L'étude rhéologique de la solution a montré que dans son état stationnaire, le plateau se trouve à une valeur unique de la contrainte. La comparaison des expériences de rhéo-optique et de mesure de profils de vitesse a montré que la plateau s'explique par l'apparition d'une bande fortement biréfringente *et* fortement cisaillée, qui grossit linéairement avec le taux de cisaillement. La confirmation que la bande biréfringente correspond effectivement à une bande de cisaillement constitue un résultat important sur ce système. En effet, d'autres mesures de profil de vitesse sur des solutions plus concentrées avaient montré, au contraire, que la bande biréfringente possédait les caractéristiques d'un "gel nématique", très peu cisaillé [44, 45]. L'image d'une phase très peu visqueuse se développant linéairement avec le taux de cisaillement sur le plateau a, dans ce cas, été mise en défaut. Les résultats que nous avons obtenus sont cohérents, en revanche, avec une étude récente de Salmon *et al.* [106] sur un système proche du nôtre, de part sa concentration.

La concentration du système étudié est éloignée de celle de la transition isotrope/nématique et rien ne permet d'affirmer que la bande biréfringente et peu visqueuse est une phase nématique identique à celle observée à l'équilibre. Nous avons montré toutefois qu'il s'agissait d'un fluide très fortement rhéofluidifiant.

On ne peut distinguer ici une transition de phase hors équilibre induite par le cisaillement, pour laquelle ce sont les fluctuations du paramètre d'ordre qui permettent l'apparition de la phase orientée [88], d'une simple orientation mécanique et progressive

des micelles avec la contrainte appliquée [112]. Les deux modèles semblent valides et permettent une apréhension phénoménologique du problème.

Chapitre 5

Système II : phase "oignon" (AOT(7%)/NaCl(0.5%))

Dans ce chapitre, nous étudions une solution d'AOT(7%)/NaCl(0.5%). Ce système, présente un plateau horizontal de la contrainte, corrélé à l'apparition de bandes alignées dans la direction de la vorticité (bandes de vorticité ou "vorticity-banding")[19]. Ce phénomène est intrigant, puisque si le plateau est horizontal, les bandes de cisaillement coexistent à une même contrainte ce qui, mécaniquement doit se traduire par un alignement dans la direction du gradient de vitesse [87]. Cette solution d'AOT se trouve, pour cette concentration en sel de 0.5%, dans une "phase oignon", c'est-à-dire, une phase lamellaire contenant un grand nombre de sphérulites (enroulement concentrique de bicouches appelé oignon). On sait que le cisaillement d'une phase lamellaire, à l'équilibre pour une concentration en NaCl plus élevée, entraîne une transition vers une phase oignon [73]. Un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement de la phase oignon indique un comportement rhéofluidifiant et la phase lamellaire est moins visqueuse que la phase oignon. On se pose donc la question de savoir ce qu'il se passe lorsqu'on cisaille une phase oignon : le plateau est-il la marque d'une transition vers une phase lamellaire ?

Nous commençons par une brève revue bibliographique sur le cisaillement des phases lamellaire et oignon. Puis, nous présentons les propriétés rhéologiques de notre système. Dans une troisième section, nous nous penchons sur l'observation des bandes qui apparaissent lors du cisaillement, et enfin nous mesurons le profil de vitesse de la solution par IRM pour différents taux de cisaillement. L'appendice de ce chapitre met en évidence les problèmes de reproductibilité rencontrés lors de l'étude de ce système.

5.1 Introduction bibliographique

Nous étudions dans cette partie une solution contenant 7% d'AOT et 0.5% de NaCl[1], c'est-à-dire une phase lamellaire contenant un grand nombre d'oignons, ou "phase oignon". (Une coupe du diagramme de phase de l'AOT (7%) en fonction de la fraction massique en NaCl, établie par Gosh et Miller [48] a été présentée au chapitre 3 (Fig.3.2)) En fait nous ne savons pas si ces oignons sont à l'équilibre. Dans la référence [117], van der Linden *et al.* étudient une solution d'AOT dans l'eau et montrent la formation spontanée d'une "phase oignon", qui transite vers une phase lamellaire lorsque l'on ajoute du sel. Mais pour la plupart des études, les "phases oignon" sont formées par cisaillement de la phase lamellaire [37, 38, 91, 102] et restent stables plusieurs jours, voire plusieurs mois, mais il n'est pas prouvé que ces systèmes sont à l'équilibre. Le terme "phase oignon" est donc peut-être un abus de language ; nous l'utiliserons malgré tout dans ce mémoire.

Les premières études sur des systèmes SDS/pentanol ont montré que le cisaillement d'une phase lamellaire contenant des défauts entraîne sa transition vers une "phase oignon" qui à son tour, pour des taux de cisaillement plus élevés transite vers une phase lamellaire sans défaut dans la direction de l'écoulement (des défauts persistent le long de la vorticité) [102, 37, 38]. Cette deuxième transition d'une phase oignon vers une phase lamellaire exempte de tout défaut se fait de façon discontinue, un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement est observé, ainsi qu'une hystérésis. Pour des taux de cisaillement intermédiaires, une coexistence entre la phase lamellaire et la phase oignon est observée. Des expériences de diffusion de la lumière suggèrent que la taille des oignons varie comme l'inverse de la racine carrée du taux de cisaillement. Les auteurs ont tracé un diagramme d'orientation, en fonction du taux de cisaillement et du pas smectique fixé par la concentration [102, 37, 38].

Puis des expériences de diffusion de la lumière ont montré que pour certains systèmes, le cisaillement de la phase oignon (provenant du cisaillement d'une phase lamellaire) pouvait entraîner l'apparition d'une phase compacte d'oignons ayant un ordre hexagonal à longue portée [39, 83].

Par ailleurs, dans les références [19, 73], le cisaillement d'un phase lamellaire d'AOT (7%)/NaCl(0.9-1.5%) entraîne sa transition vers une phase oignon similaire à celle étudiée dans ce travail. Un processus d'activation est mis en avant pour expliquer la formation des oignons. Dans la référence [19], Bonn *et al.* montrent que la phase oignon est bistable. Sa courbe d'écoulement à contrainte imposée comporte un plateau horizontal, ainsi qu'un phénomène d'hystérésis si l'état d'équilibre n'est pas atteint pour chaque point. La courbe d'écoulement à taux de cisaillement imposé possède deux extrema et une pente négative. De plus, des bandes de cisaillement coexistant dans la direction de la vorticité de la cellule de Couette sont observées, lors du régime plateau. Des bandes de cisaillement identiques avaient déjà été observées lors de la transition phase oignon/ phase lamellaire [38].

Dans les études reportées ci-dessus, il s'agit pour les auteurs de transitions induites par

[1] Les fractions sont massiques.

le cisaillement. Or la question de savoir si le plateau horizontal observé pour beaucoup de fluides complexes et pour les systèmes décrits ici, est la signature d'une instabilité purement mécanique ou d'une transition de phase hors équilibre, n'est pas encore résolue. D'autre part, les phases oignon étant fortement viscoélastiques [91], les bandes observées lors du cisaillement pourraient être la manifestation d'une instabilité viscoélastique.

5.2 Étude des propriétés rhéologiques du système II

5.2.1 Courbe d'écoulement

La figure 5.1 présente la contrainte en fonction du taux de cisaillement, à contrainte imposée (points blancs) croissante et décroissante, et à taux de cisaillement imposé décroissant (points noirs).

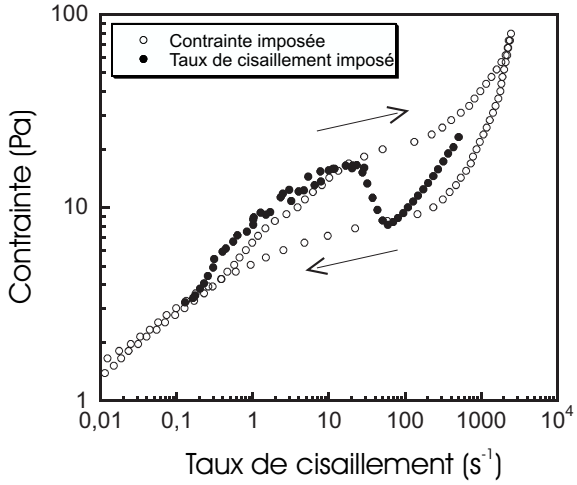

Fig. 5.1: Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le temps de balayage est de 4s par point. Les points blancs représentent les mesures faites en imposant la contrainte. Les flèches indiquent si celle-ci croît ou décroît. Les points noirs représentent les mesures effectuées en imposant un taux de cisaillement décroissant. Ces mesures ont été faites dans une cellule de Couette, après un précisaillement à $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$ pendant 1500s.

Cette courbe présente un plateau *quasi* horizontal de la contrainte en fonction du taux de cisaillement à contrainte imposée. Une forte hystérésis entre la courbe mesurée à contrainte croissante et à contrainte décroissante est observée, ainsi qu'une forme de "boucle de van der Waals", possédant un maximum, une partie décroissante et un minimum à taux de cisaillement imposé. Simultanément à cette mesure effectuée dans une

cellule de Couette transparente, des bandes de cisaillement coexistant dans la direction de la vorticité ont été observées durant l'apparition du plateau.

Dans la référence [19],où le même système est étudié, le plateau se situe à une contrainte plus élevée (environ 50Pa contre environ 10Pa ici) et le fluide n'est pas précisaillé avant la mesure. Lorsqu'au cours de cette thèse, nous avons voulu repréparer un échantillon d'AOT et retracer la courbe de la figure 5.1, nous nous sommes aperçus que nous ne pouvions y parvenir sans précisailler l'échantillon et que celui-ci possédait une viscosité plus faible et donc présentait un plateau de contrainte plus bas que l'échantillon présenté dans la référence [19].

Lors de cette étude, nous avons rencontré de gros problèmes de reproductibilité qui sont décrits dans l'appendice de ce chapitre. Néanmoins, plusieurs points se dégagent du comportement rhéologique du système II.

- Un plateau horizontal de la contrainte semble toujours présent dans la courbe d'écoulement, pour peu que l'on cisaille "un peu" l'échantillon (voir l'appendice de ce chapitre). Mais ce plateau ne se situe pas à une contrainte ou à un taux de cisaillement fixe. Sa position dépend fortement de l'histoire de l'échantillon.

- Un même taux de cisaillement, ou une même contrainte appliquée plusieurs fois à un échantillon frais n'amène pas le système à la même viscosité. Le système semble avoir "le choix" entre plusieurs chemins, qui mènent tous à l'apparition d'un plateau si un balayage est imposé immédiatement après le précisaillement. On peut voir dans ce comportement la marque d'une bistabilité.

-Les oscillations de viscosité observées à contrainte imposée et présentées dans l'appendice, rattachent ce système à toute une classe de fluides complexes qui présentent des comportements dynamiques oscillant au voisinage d'une transition de phase hors équilibre. Ces oscillations ont été étudiées par Salmon *et al.* en terme de "rhéochaos" [105, 107].

Nous retiendrons, comme courbe d'écoulement de référence la courbe de la figure 5.2, obtenue à taux de cisaillement imposée avec un temps de balayage de 300s par point. Cette courbe n'est pas à l'état stationnaire, toutefois c'est celle qui est la plus compatible avec les échelles de temps des autres expériences réalisées sur ce système dans les paragraphes qui suivent.

Sur cette courbe, le plateau se situe à $\sigma_c = 70$Pa, et s'étend de $\dot{\gamma}_{c1} = 75\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} \simeq 1000\text{s}^{-1}$.

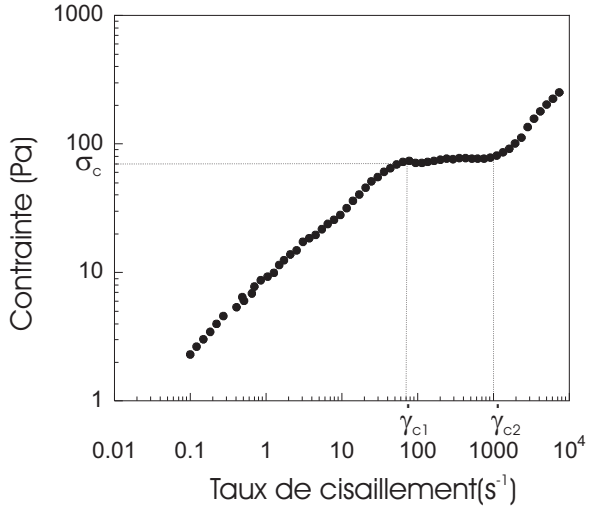

Fig. 5.2: Courbe d'écoulement de référence. Le taux de cisaillement est imposé, avec un temps de balayage de 300s.

5.2.2 Effet du temps de balayage

5.2.2.a Taux de cisaillement imposé

La figure 5.3 présente la contrainte en fonction du taux de cisaillement, à taux de cisaillement imposé pour différents temps de balayage.

Pour des temps de balayage compris entre 8s et 45s, les courbes se superposent exactement. La contrainte passe par un maximum de $\sigma = 25$Pa autour de $\dot{\gamma} = 40\text{s}^{-1}$, puis décroît avec le taux de cisaillement, et passe par un minimum de $\sigma = 22 \pm 1$Pa pour un taux de cisaillement variant entre 75s^{-1} et 100s^{-1}. Cette courbe a l'allure d'une boucle de van de Waals observée pour les transitions de phase à l'équilibre ; nous désignons cette courbe en forme de "s" par l'appellation "boucle".

Notons que le comportement du système n'est pas newtonien, ni avant ni après la boucle. Lorsque le temps de balayage devient supérieur à 45s, la contrainte n'a plus l'allure d'une boucle.

Pour des temps de balayage assez long (300s) la boucle se transforme en un plateau horizontal. Pour les temps de balayage intermédiaires, il est difficile d'indentifier une boucle ou un plateau. La pente négative de la contrainte ne pouvant être un état stable, il n'est pas surprenant d'observer un plateau à la place, lorsque le temps d'observation est plus long.

Ce qui est plus étrange, c'est que les courbes ne se superposent plus sur la figure 5.3.b. Plus le temps de balayage augmente, plus le plateau est situé à une contrainte élevée. Le taux de cisaillement et la largeur du plateau sont également variables. Un état stationnaire ne semble pas être atteint, et pourtant les courbes ont la même allure. Toutes les courbes

de la figure 5.3 ont été réalisées avec un nouvel échantillon provenant d'un même lot d'AOT, d'une même préparation, dans la même journée.

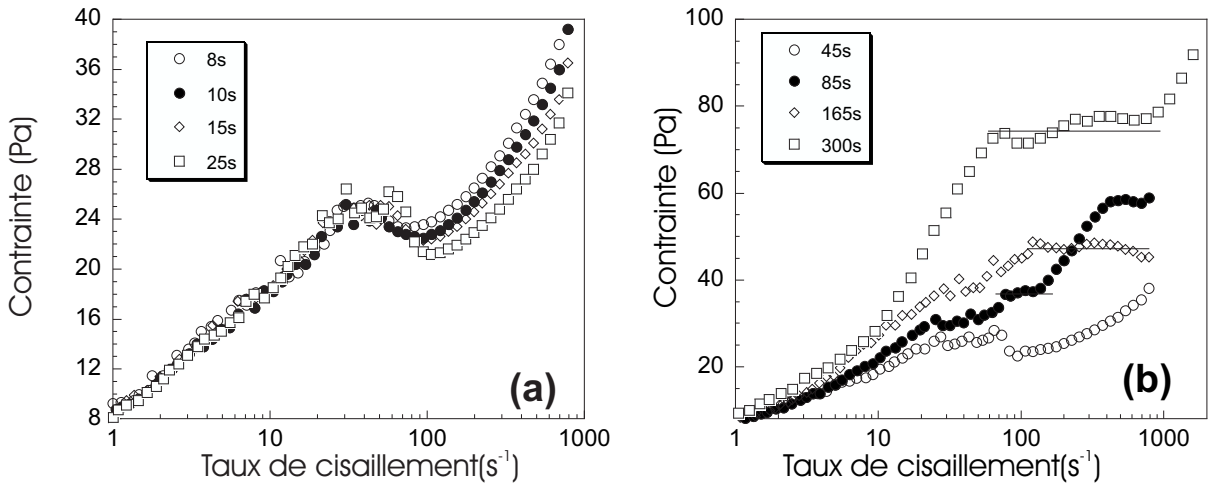

Fig. 5.3: Contrainte en fonction du cisaillement, pour différents temps de balayage, à taux de cisaillement imposé ; mesure réalisée dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

5.2.3 Dépendance avec la géométrie de mesure

D'après les résultats exposés sur la figure 5.4, on peut affirmer que le comportement rhéologique du système II ne dépend pas de la géométrie de mesure utilisée. Sur cette figure, on présente en a) des précisaillements immédiatement suivis par un balayage en contrainte, présenté en b).

Les courbes de précisaillement se superposent. Les courbes en balayage ne sont pas exactement identiques : le plateau ne se situe pas à la même contrainte. Mais cette différence de contrainte est due au temps de précisaillement qui n'est pas exactement identique pour les trois expériences, et on a vu au paragraphe précédent que ce temps avait un effet très important sur la position en contrainte du plateau. Il est important de remarquer que le taux de cisaillement du début du plateau varie très peu avec la géométrie utilisée, ce qui signifie qu'il n'y a pas de phénomène de glissement à la paroi. Nous revenons sur cette remarque au paragraphe 5.4 à propos de l'interprétation des profils de vitesse.

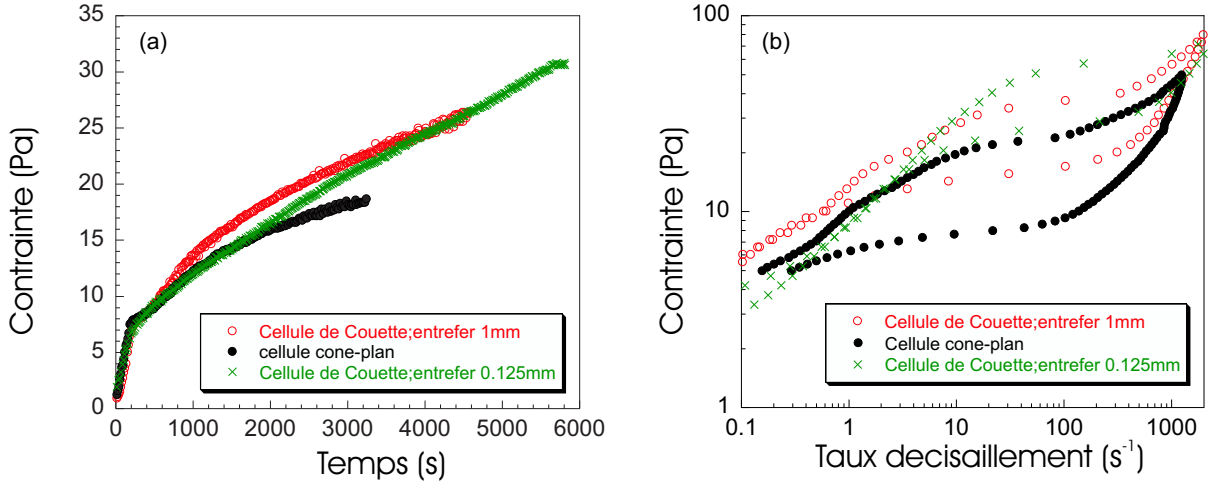

Fig. 5.4: Étude de l'effet du la géométrie.(a) Contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de $10s^{-1}$.(b) Contrainte en fonction du taux de cisaillement ;expérience réalisée immédiatement après le précisaillement exposé en (a).

5.3 Bandes de vorticité observées pour le système II

La particularité la plus surprenante de la phase oignon d'AOT est l'apparition, lorsque le fluide est cisaillé dans une cellule de Couette transparente, de bandes alignées *dans la direction de la vorticité*.

En effet, on a vu au paragraphe 1.3 que l'apparition d'un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement peut être associée à l'apparition de bandes de cisaillement ou de vorticité. Théoriquement, la direction du plateau, horizontale ou verticale, détermine le type de bandes observées. Lors d'un plateau horizontal, les bandes coexistent à la même contrainte, et doivent donc être alignées *dans la direction du gradient de vitesse* [87]. On observe pour le système I des bandes de vorticité, c'est-à-dire alignées dans la hauteur de la cellule de Couette, et un plateau horizontal.

Afin d'essayer de comprendre quelle est l'origine de ces bandes, nous présentons dans un premier paragraphe leur aspect ainsi que leur relation avec la rhéologie.

5.3.1 Observation du système II sous cisaillement

Tous les clichés présentés dans ce paragraphe ont été obtenus de la même façon. Le fluide est observé avec une caméra vidéo CCD, à travers une cellule de Couette dont le cylindre externe est transparent en altuglas. Les mesures rhéologiques sont donc faites simultanément aux observations. Afin de mieux visualiser l'écoulement il a été ajouté à la solution des particules de Kalliroscope réfléchissant la lumière différemment selon leur orientation. Ces particules n'ont aucun effet physicochimique sur le système étudié, et il a été vérifié que l'on observait également des bandes en leur absence.

La figure 5.5 montre l'apparition de bandes de cisaillement lors d'une expérience de balayage à taux de cisaillement imposé. Les bandes apparaissent au milieu du plateau. Elles sont blanches, épaisses (environ 4 bandes dans la hauteur de la cellule qui est de 37mm) et grossissent à mesure que le taux de cisaillement augmente. À la fin du plateau tout le fluide est blanchâtre ; il n'y a plus de bande.

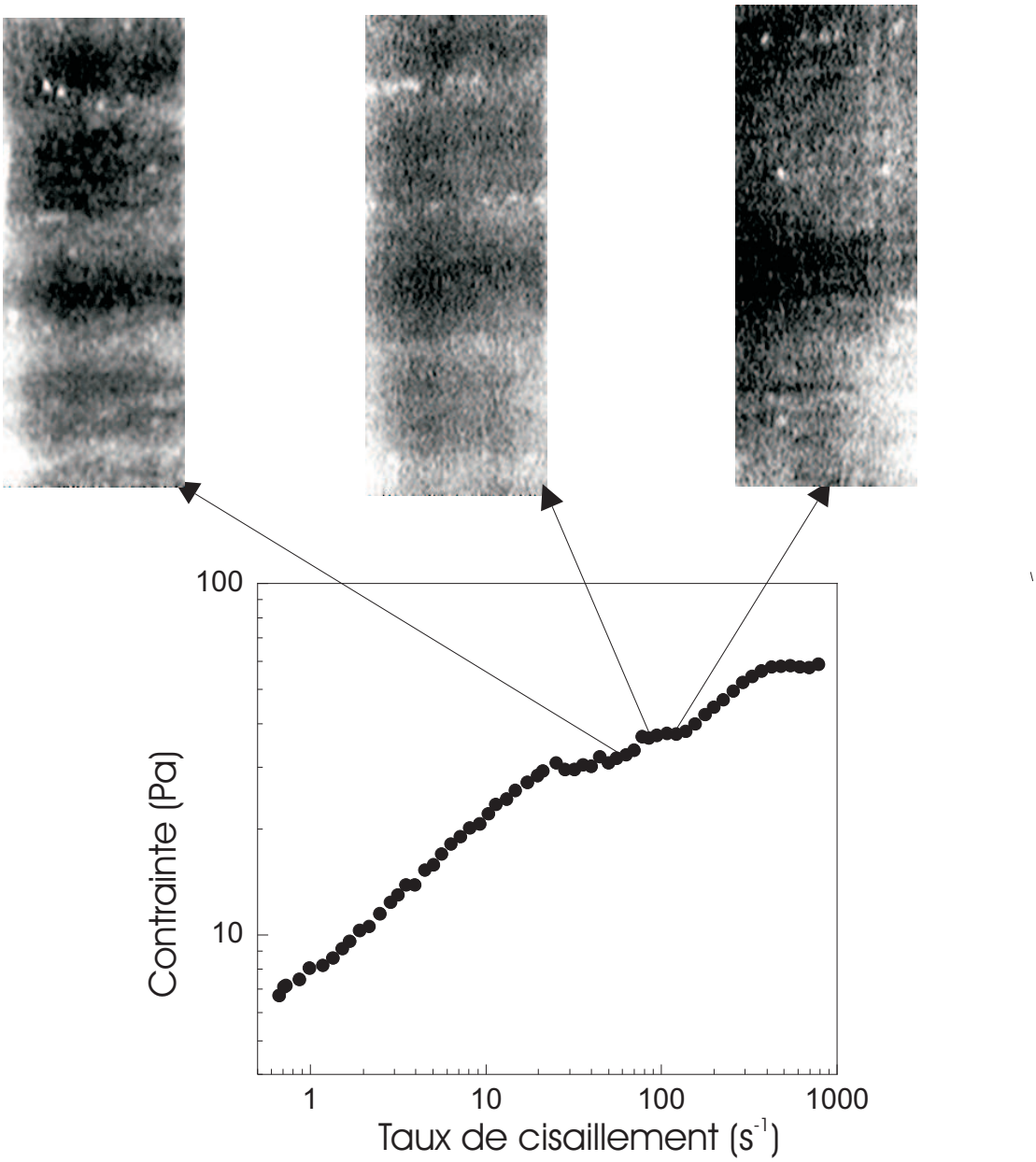

Fig. 5.5: Observation directe du fluide à travers la cellule de Couette transparente durant le cisaillement. Le taux de cisaillement est imposé en balayage avec un temps de 85s par point.

Sur la figure 5.6 on voit l'apparition de bandes de cisaillement durant une expérience où le taux cisaillement est imposé constant à $150s^{-1}$.

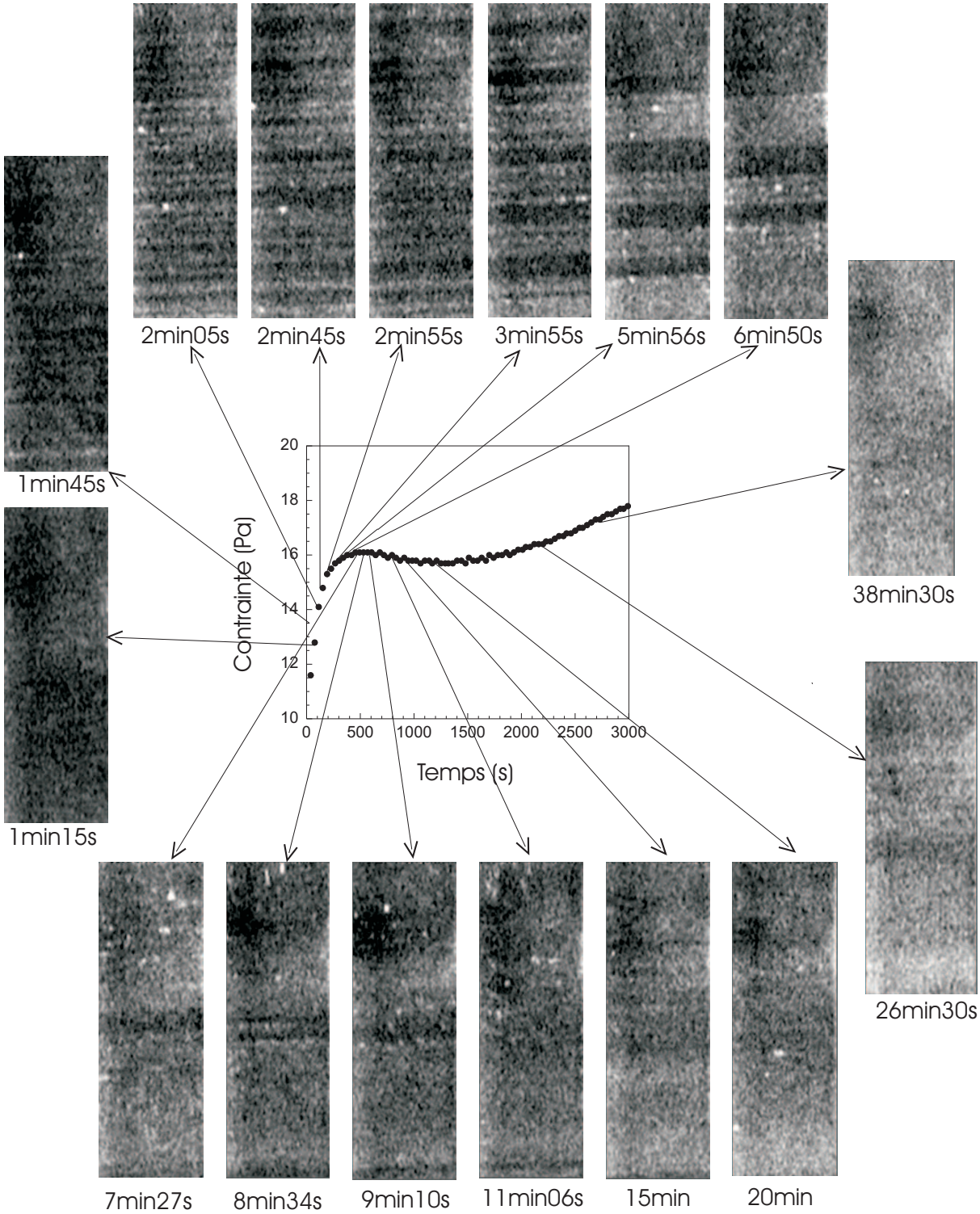

Fig. 5.6: Observation directe du fluide à travers la cellule de Couette transparente durant le cisaillement. Le taux de cisaillement est imposé et vaut $150s^{-1}$.

Les bandes apparaissent au bout de 2min environ. Elles sont d'abord fines (de l'ordre

de grandeur de la taille de l'entrefer) et nombreuses. Avec le temps, elles grossissent et au bout de 20min tout le fluide est blanchâtre.

Les deux figures suivantes (Fig. 5.7 et 5.8) ont été réalisées sur deux échantillons différents. Ce sont des expériences à contrainte imposée (16.5Pa et 19Pa) durant lesquelles la viscosité oscille. Notons que ces oscillations ne sont pas reproductibles pour un même échantillon (voir appendice). Simultanément aux oscillations de viscosité, on voit des bandes qui apparaissent au minimum de la viscosité et qui disparaissent lorsque la viscosité est maximale. Lorsque les oscillations s'arrêtent, les bandes disparaissent. Ces bandes sont fines et nombreuses.

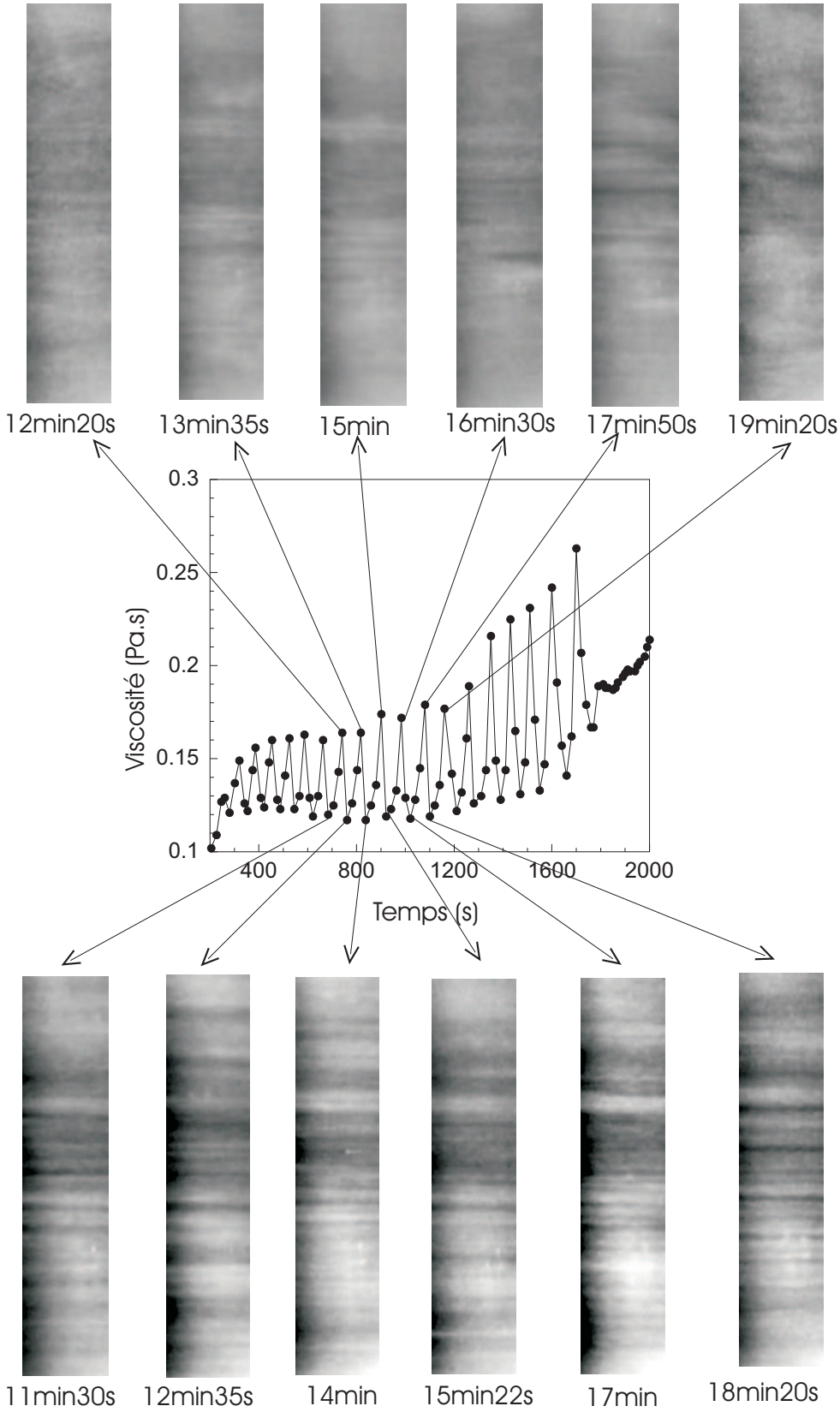

Fig. 5.7: Observation directe du fluide à travers la cellule de Couette transparente durant le cisaillement. La contrainte est imposée à 16Pa. Les bandes de vorticité apparaissent aux minima de la viscosité et disparaissent aux maxima. Nous n'avons exposé que quelques photos, mais le phénomène a lieu durant toute la durée des oscillations.

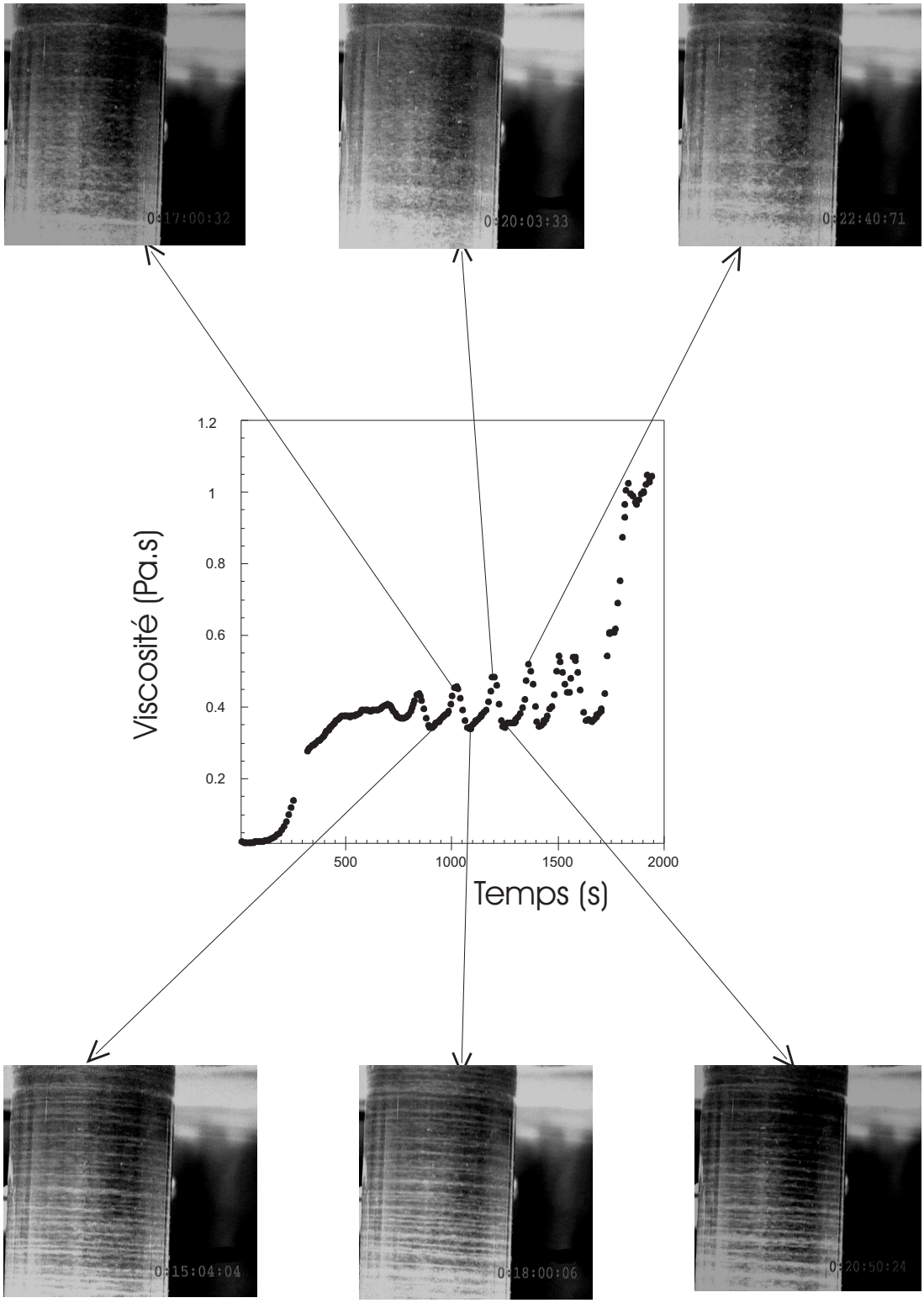

Fig. 5.8: Observation directe du fluide à travers la cellule de Couette transparente durant le cisaillement. La contrainte est imposée à 19Pa. Les bandes de vorticité apparaissent aux minima de la viscosité et disparaissent aux maxima. Ces mesures ont été effectuées sur un autre échantillon que celui utilisé pour la figure 5.7.

L'aspect des bandes n'est pas toujours identique. On peut dire globalement qu'il existe deux sortes de bandes : des bandes fines dont la taille est de l'ordre de grandeur de l'entrefer de la cellule de Couette, et dont la taille n'évolue ni avec le temps ni avec le cisaillement, et des bandes plus grosses, qui à fort taux de cisaillement grossissent avec le temps et avec le taux cisaillement de façon à envahir toute la hauteur de la cellule. À plus faible taux de cisaillement, ces bandes peuvent rester stables sur une échelle de temps de l'ordre de 10min.

5.3.2 Interprétation

Dans ce paragraphe, nous essayons de comprendre la nature des bandes alignées dans la direction de la vorticité, observées ci-dessus. Le premier point qu'il convient d'étudier est l'occurrence ou non d'instabilités d'écoulement de type Taylor-Couette, inertielles ou viscoélastiques (ces instabilités sont décrites au paragraphe 2.4). En effet, elles se manifestent par l'apparition de rouleaux le long de la vorticité, qui ressemblent à des bandes de vorticité.

5.3.2.a Instabilité de Taylor-Couette

Calculons le nombre de Taylor, qui donne le taux de cisaillement critique pour l'apparition de rouleaux de Taylor. Ces rouleaux sont la marque d'une instabilité inertielle de l'écoulement.

Rappelons que le nombre de Taylor vaut :

$$Ta = \frac{\rho a^{5/2} R_2^{-1/2}}{\eta} \dot{\gamma} \tag{5.1}$$

$\rho = 10^3 \mathrm{kg/m^3}$; $a = R_2 - R_1 = 1\mathrm{mm}$; $R_2 = 13.5\mathrm{mm}$. L'écoulement devient instable pour des nombres de Taylor supérieurs à $Ta_c = 41,4$

Sur la figure 5.9, nous avons représenté le nombre de Taylor en fonction du taux de cisaillement. La viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ utilisée pour calculer ce nombre de Taylor est issue de la courbe en insert, sur laquelle le taux de cisaillement est imposé avec un temps de balayage de 300s. Nous avons en effet montré[2] sur une solution de polymères, que le caractère rhéofluidifiant de la solution ne changeait pas le seuil des instabilités, à condition de calculer le nombre de Taylor avec la viscosité apparente $\eta(\dot{\gamma})$.

On voit que Ta devient supérieur à Ta_c pour un taux de cisaillement de $6000\mathrm{s}^{-1}$. Pour des taux de cisaillement inférieurs, le nombre de Taylor est très inférieur à Ta_c. Lors des expériences en balayage, on voit effectivement apparaître pour de très grands taux de cisaillement, à la fin du plateau, des rouleaux de Taylor. Les bandes observées dans le paragraphe précédent ne peuvent être des rouleaux de Taylor, le taux de cisaillement étant toujours inférieur au seuil d'instabilité.

[2] lors de l'encadrement d'un stage au laboratoire

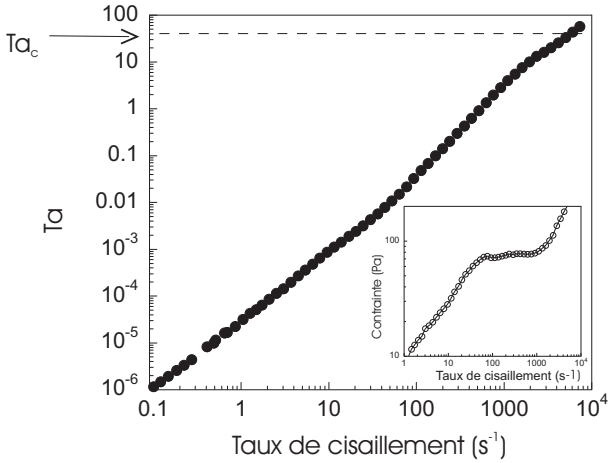

Fig. 5.9: Nombre de Taylor en fonction du taux decisaillement. En insert, la courbe dont est issue la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$; il s'agit d'une mesure à taux de cisaillement imposé avec un temps de balayage de 300s.

5.3.2.b Instabilités visco-élastiques

Les instabilités visco-élastiques sont dues à la présence de contraintes normales $N_1 = \psi_1\dot{\gamma}^2$ au sein du fluide (voir paragraphe 2.4). Elles ont lieu lorsque le nombre de Deborah $De = \dfrac{\psi_1}{\eta}\dot{\gamma}$ est supérieur à $De_c = 21$. Pour calculer le nombre de Deborah, il faut donc mesurer les contraintes normales N_1 au sein du fluide afin de determiner ψ_1. Les contraintes normales se mesurent dans une géométrie cône-plan.

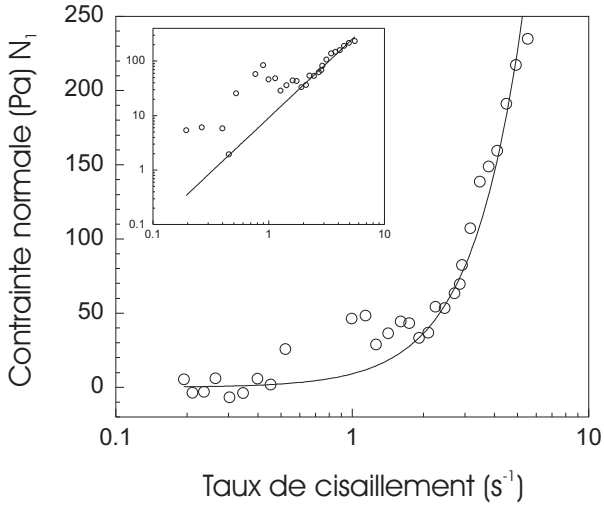

Fig. 5.10: Contrainte normale en fonction du taux de cisaillement. L'ajustement $N_1 = \psi_1\dot{\gamma}^2$ donne $\psi_1 = 9\text{Pa.s}^2$. En insert, la courbe est en échelle log-log.

Sur la figure 5.10 l'ajustement $N_1 = \psi_1\dot{\gamma}^2$ donne $\psi_1 = 9\text{Pa.s}^2$. La résolution du rhéo-

mètre est de l'ordre de 10Pa, l'ajustement est donc assez bon. Remarquons toutefois qu'il n'est valable que pour des taux de cisaillement assez faibles ($\dot{\gamma} < 10\text{s}^{-1}$). Pour des taux de cisaillement plus élevés, ψ_1 n'est plus constant mais diminue avec le taux de cisaillement (non présenté ici). Cette situation a été étudiée dans la référence [54], où les auteurs montrent que la dépendance au taux de cisaillement de la viscosité et du premier coefficient de contrainte normale n'influence pas le nombre de Deborah critique, que l'on peut calculer avec $\psi_1(0)$. Nous calculerons donc le nombre de Deborah en prenant $\psi_1 = 9\text{Pa.s}^2$.

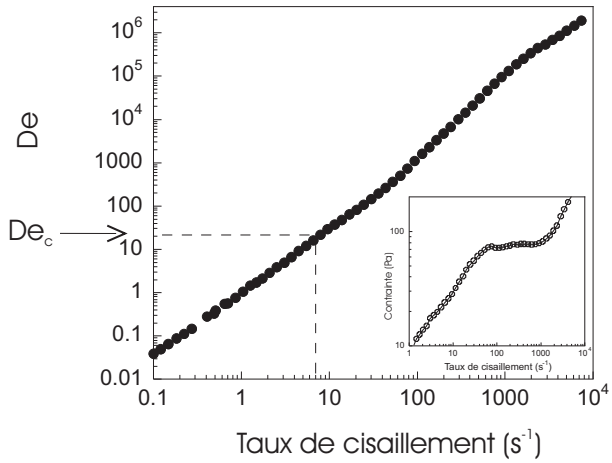

Fig. 5.11: Nombre de Deborah en fonction du taux de cisaillement.

On a représenté sur la figure 5.11 le nombre de Deborah, calculé avec la relation $\eta(\dot{\gamma})$ de la courbe en insert , et en prenant $\psi_1 = 9\text{Pa.s}^2$. On voit que ce nombre est supérieur au nombre de Deborah critique pour des taux de cisaillement supérieurs à 8s^{-1}. Autrement dit, à chaque fois que des bandes ont été observées, le seuil d'instabilité était atteint. Il est pourtant étonnant que nous n'observions pas de bande dès que le taux de cisaillement atteint 8s^{-1}.

Par ailleurs, les rouleaux qui se développent lors de l'instabilité visco-élastique ont à peu près la taille de l'entrefer. Donc les bandes qui ont été qualifiées de "grosses" au paragraphe précédent et qui s'épaississent au cours du cisaillement **ne peuvent être interprétées en terme d'instabilité visco-élastique**. De plus, cette instabilité doit augmenter la viscosité apparente, et n'explique donc pas le plateau horizontal, qui traduit une diminution de la viscosité apparente.

En revanche, les bandes plus fines observées lors des oscillations de viscosité sont vraisemblablement la marque d'une telle instabilité, puisque la taille des rouleaux est de l'ordre de la taille de l'entrefer (1mm).

Il reste à comprendre ce que sont les bandes qui grossissent pour envahir l'entrefer.

5.3.2.c Une transition phase oignon-phase lamellaire ?

Pour cette investigation, nous cherchons à comparer la viscosité de la phase oignon atteinte à la fin du plateau, à la viscosité de la phase lamellaire.

On a représenté sur la figure 5.12 la viscosité de phases lamellaires de différentes concentrations en NaCl, en fonction du taux de cisaillement. Ces données expérimentales sont issues de la référence [72].

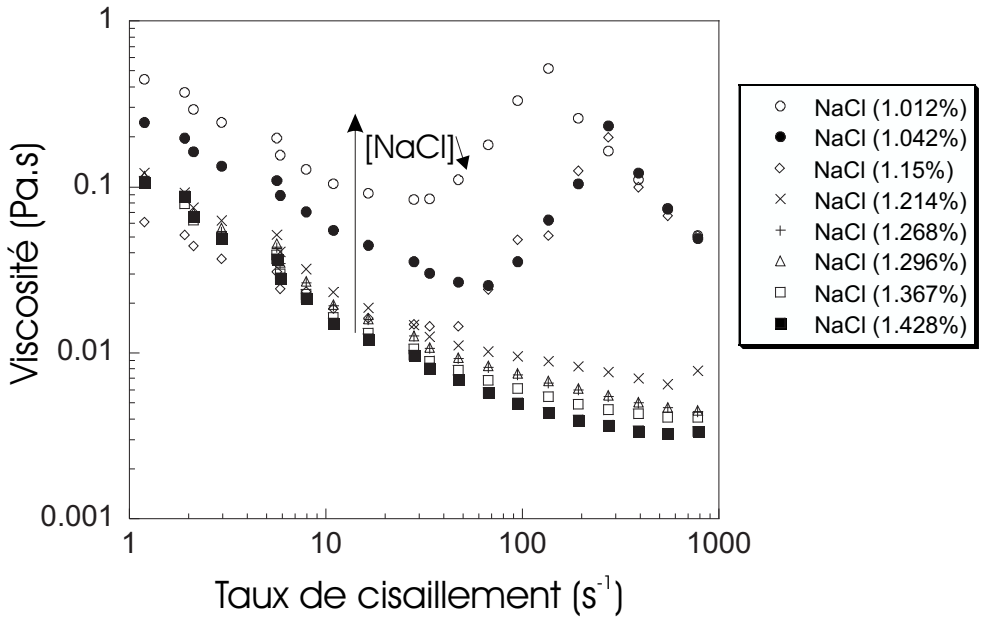

Fig. 5.12: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes phases lamellaires de différentes concentrations en NaCl (fraction massique).

Rappelons-nous que pour une fraction massique en NaCl supérieure à 0.9%, nous sommes dans la phase lamellaire, et pour une fraction massique inférieure à 0.9%, nous sommes dans la phase oignon. Toutes les phases lamellaires sont rhéofluidifiantes : la viscosité diminue avec le taux de cisaillement. On remarque également que la viscosité de la phase lamellaire augmente quand la concentration en NaCl diminue. Plus on se rapproche de la concentration de la phase oignon, plus la viscosité augmente.

Nous cherchons à montrer que la phase oignon à 0.5% de NaCl présente au début du plateau, se transforme en une phase lamellaire à la fin du plateau. Pour cela, nous extrapolons, pour chaque taux de cisaillement, la viscosité de la phase lamellaire vers les faibles concentrations, afin de déterminer la viscosité qu'aurait une phase lamellaire, si elle existait à une concentration en NaCl de 0.5%. On compare ainsi, sur la figure 5.13, la viscosité d'une phase oignon à 0.5% de NaCl et d'une phase lamellaire à 0.5% de NaCl, en fonction du taux de cisaillement.

On voit qu'à la fin du plateau, la viscosité de la phase oignon est identique à la viscosité

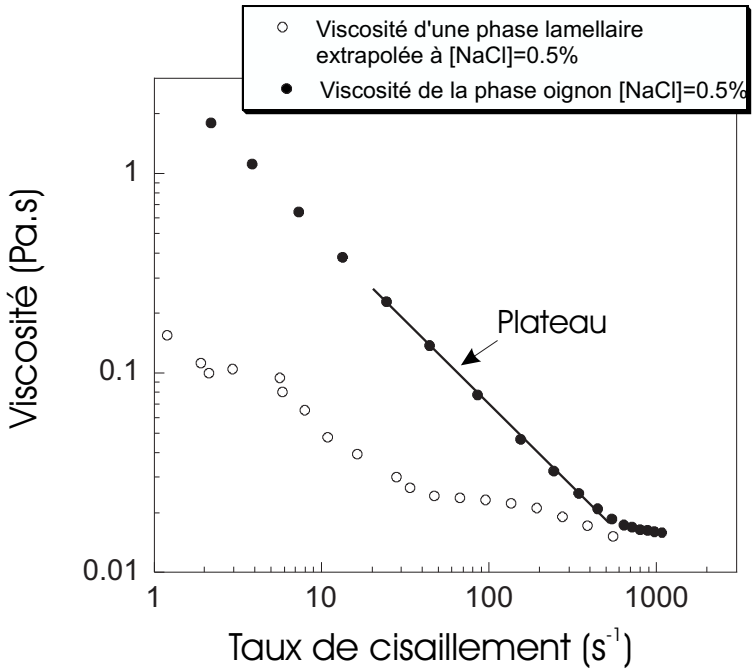

Fig. 5.13: Viscosité en fonction du taux de cisaillement de la phase oignon [NaCl]=0.5% et viscosité de la phase lamellaire extrapolée à [NaCl]=0.5% à partir de la courbe 5.12.

qu'aurait une phase lamellaire concentrée à 0.5% en NaCl à un taux de cisaillement de l'ordre de $700s^{-1}$.

On peut donc supposer que le cisaillement induit une transition de la phase oignon vers une phase lamellaire. Les bandes blanches qui se développent sur le plateau, et qui grossissent correspondent vraisemblablement à l'apparition de la phase lamellaire.

Dans les références [37, 38, 102], les auteurs montrent la transition d'une phase oignon de SDS/pentanol vers une phase lamellaire, pour des taux de cisaillement élevés. Notons que la phase oignon de ce système est obtenue par cisaillement d'une phase lamellaire. On a donc pour des faibles taux de cisaillement une transition lamellaire-oignon, puis pour des taux de cisaillement plus élevés une transition oignon-lamellaire.

5.3.3 Conclusion

Il semble que l'on puisse séparer les bandes observées en deux catégories :

- des bandes fines, dont la taille ne varie pas. Il s'agit de rouleaux provoqués par une instabilité visco-élastique ;

- des bandes qui grossissent avec le temps, et avec le taux de cisaillement, qui apparaissent lorsque l'on pénètre dans le régime du plateau. Bien qu'observées au dessus du seuil d'instabilité visco-élastique, ces bandes ne peuvent en être la manifestation : elles apparaissent simultanément à une diminution de la viscosité apparente. L'apparition de rouleaux dus à une instabilité visco-élastique augmente la viscosité apparente ; on observe

d'ailleurs une telle augmentation autour de $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$, taux de cisaillement qui correspond au seuil de l'instabilité.

D'autre part, la viscosité atteinte à la fin du plateau correspond à la viscosité qu'aurait une phase lamellaire concentrée à 0.5% en NaCl.

Il est tentant de conclure que l'apparition des bandes qui grossissent correspond à une coexistence des phases lamellaire et oignon, et d'interpréter le plateau comme une transition de phase induite par le cisaillement. La direction suivant laquelle les phases coexistent, la vorticité, reste cependant inexpliquée. En effet, pour coexister à la même contrainte, comme c'est le cas sur un plateau horizontal, deux fluides doivent coexister dans la direction du gradient de vitesse [87].

Notons enfin que les "grosses" bandes sont observées aussi bien à contrainte imposée qu'à taux de cisaillement imposé.

5.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système II

Afin de déterminer s'il n'y a pas, en plus des bandes dans la direction de la vorticité, des bandes dans la direction du gradient de vitesse sur le système II, nous avons mesuré les profils de vitesse par IRM. Le dispositif expérimental est le même qu'au paragraphe 4.4. Nous avons utilisé un cylindre extérieur de rayon $R_2 = 4.65$cm, l'entrefer est donc de 0.65cm de façon à atteindre les plus grands taux de cisaillement possible. La hauteur de liquide prise en compte pour la mesure est de 4cm.

5.4.1 Courbe d'écoulement dans la cellule IRM

De la même façon que pour le système précédent, la cellule de Couette utilisée en IRM possède des dimensions très différentes de celle utilisée en rhéologie. Nous tentons toutefois de comparer les résultats obtenus avec ces deux techniques. Nous avons mesuré la courbe d'écoulement de la phase oignon dans une cellule de Couette de même dimension que celle utilisée pour l'IRM. Le résultat est présenté sur la figure 5.14.

Avant d'effectuer cette mesure, l'échantillon a été précisaillé à 10s^{-1} pendant 900s. Le plateau est moins étendu, et il se situe à un contrainte inférieure. On peut toutefois considérer que la courbe d'écoulement obtenue a la même allure que les courbes obtenues avec une cellule d'entrefer 1mm.

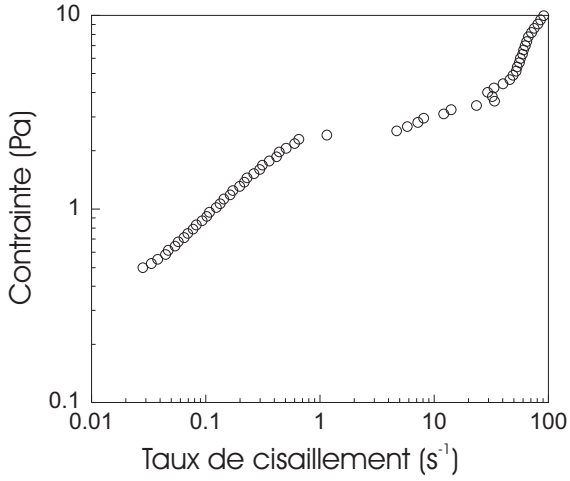

Fig. 5.14: Courbe d'écoulement obtenue avec un temps de balayage de 5s par point, à contrainte imposée, dans une cellule de même dimension que celle utilisée en IRM.

5.4.2 Évolution des profils dans le temps

On effectue une mesure de profil toutes les 30s, et le profil final est la moyenne de 10 profils. Chaque taux de cisaillement est donc imposé pendant 5 min. Or sur la courbe d'écoulement de l'AOT rappelée sur la figure 5.15, chaque taux de cisaillement est également imposé pendant 5 min.

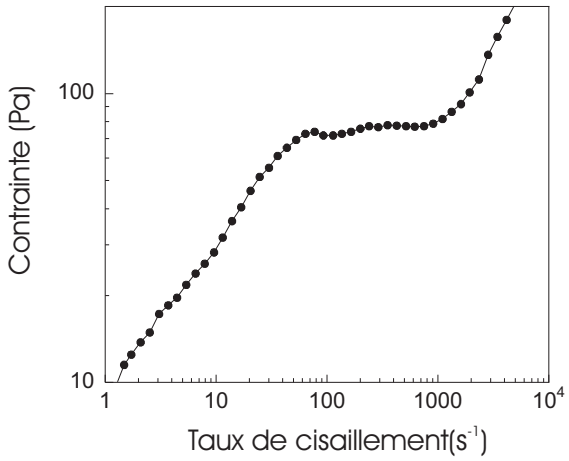

Fig. 5.15: Courbe d'écoulement obtenue avec un temps de balayage de 300s par point, à taux de cisaillement imposé.

Les deux expériences sont donc comparables, même si l'étude du régime transitoire en rhéologie nous montre que l'état stationnaire n'est pas atteint au bout de 5min (voir appendice). Par ailleurs, la figure 5.16 montre les différents profils mesurés à des temps différents. On ne voit aucune évolution notable, cela pour un taux de cisaillement de

$10s^{-1}$ aussi bien que pour $85s^{-1}$, c'est-à-dire aussi bien avant le régime plateau que dans le régime plateau. (on rappelle que sur la figure 5.15, le plateau s'étend de $\dot{\gamma}_1 = 75s^{-1}$ à $\dot{\gamma}_2 = 1000s^{-1}$).

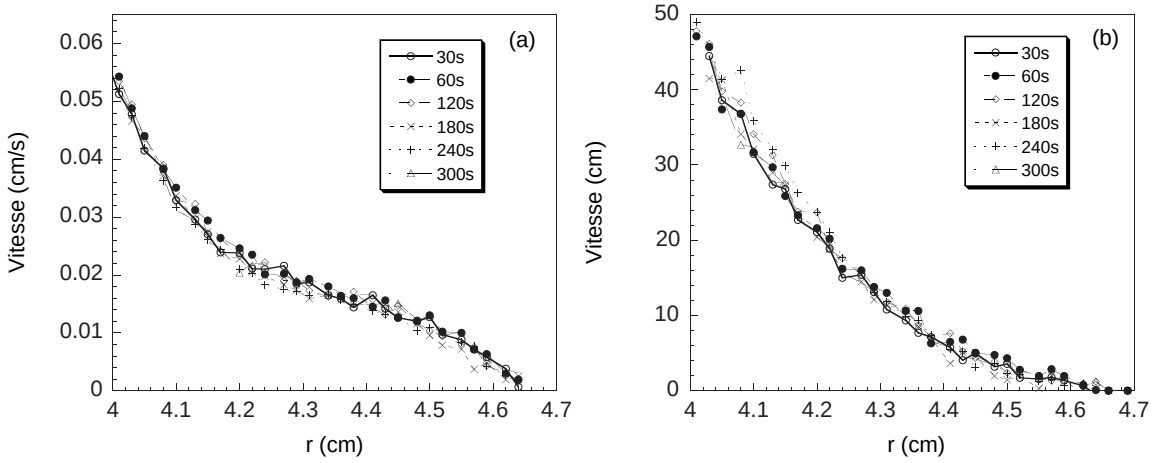

Fig. 5.16: Évolution des profils de vitesse en fonction du temps. (a) le taux de cisaillement moyen imposé est de $10s^{-1}$, on est avant le régime plateau. (b) le taux de cisaillement moyen imposé est de $84s^{-1}$, on est dans le régime plateau.

5.4.3 Analyse des résultats

La figure 5.17 présente les profils de vitesse pour quatre taux de cisaillement moyens imposés. $\dot{\gamma} = 64s^{-1}$ correspond à un taux de cisaillement avant le plateau sur la courbe 5.15 et les taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 85s^{-1}$, $96s^{-1}$, $115s^{-1}$ correspondent à des taux de cisaillement sur le plateau. Rappelons que $115s^{-1}$ est le taux de cisaillement maximum que l'on peut imposer. En insert sont représentés les taux de cisaillement locaux en fonction de r, calculés par l'équation :

$$\dot{\gamma}(r) = -r\frac{\partial}{\partial r}(\frac{v_\theta}{r}) \tag{5.2}$$

L'allure du taux de cisaillement local en fonction de r est celle d'une droite, il n'y a aucune discontinuité comme on a pu en observer pour le système I au paragraphe 4.4. La moyenne de ces courbes est très proche du cisaillement moyen imposé par la vitesse de rotation du cylindre intérieur calculée par :

$$\dot{\gamma} = \omega\frac{R_1}{R_2 - R_1} \tag{5.3}$$

Les profils de vitesse sont ajustés par un profil en loi de puissance :

$$v_\theta(r) = \omega r\frac{(R_2/r)^{2/n} - 1}{(R_2/R_1)^{2/n} - 1} \tag{5.4}$$

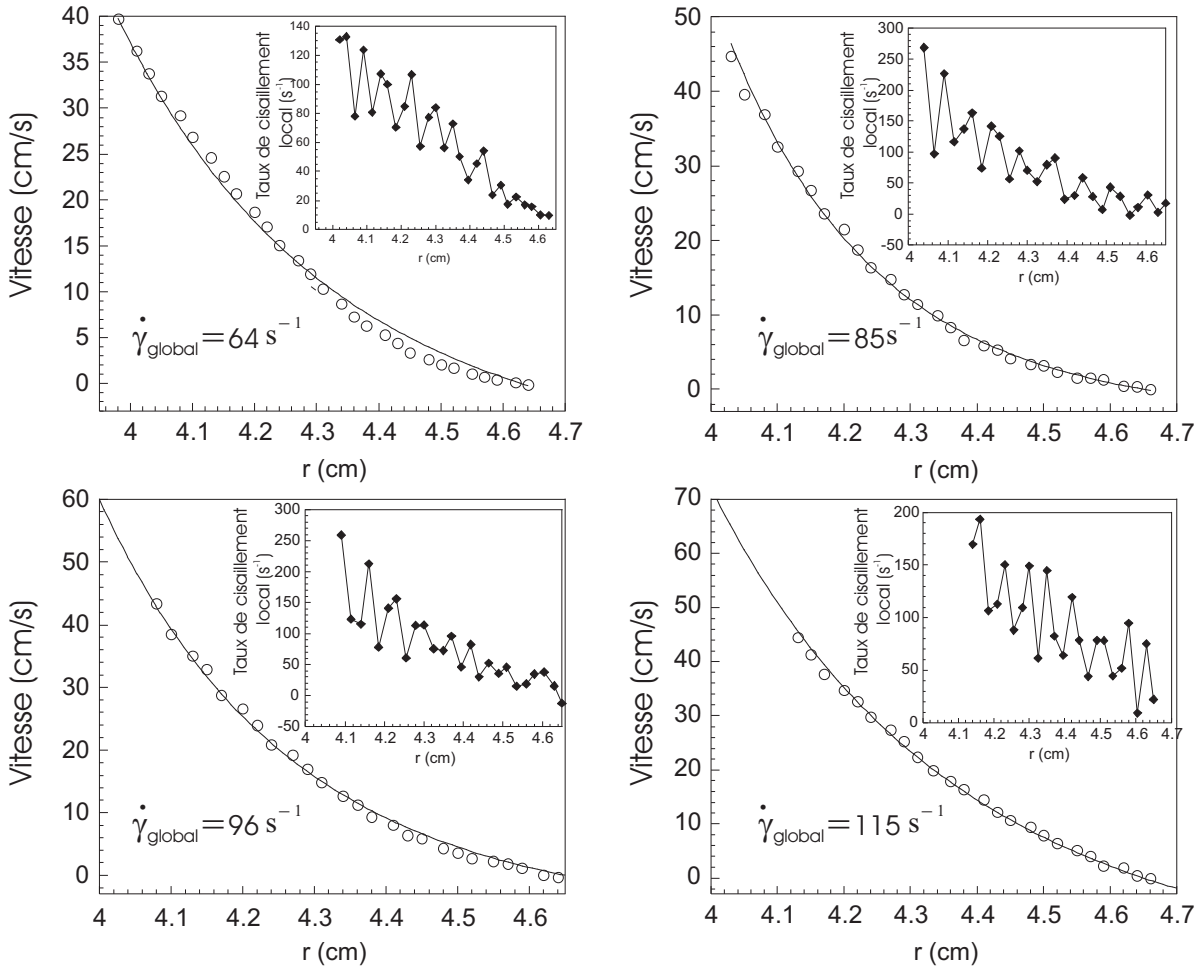

Fig. 5.17: Profils de vitesse pour différents taux de cisaillement moyens imposés. En insert le taux de cisaillement local dans l'entrefer en fonction de r.

qui provient du modèle pour la viscosité $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$.

Les valeurs de n issues de cet ajustement sont répertoriées dans le tableau suivant :

Taux de cisaillement (s^{-1})	64	85	96	115
n	0.15	0.10	0.12	0.16

Elles sont toutes très proches de $n = 0.1$. Cette valeur est incompatible avec l'observation d'un plateau horizontal. En effet, si l'on considère qu'il n'y a qu'un seul fluide présent sur le plateau, son exposant doit être $n = 0$, afin que la contrainte soit indépendante du taux de cisaillement. Il n'y a peut-être pas un seul fluide homogène sur le plateau et cette valeur $n = 0.1$ peut être une moyenne sur deux fluides. Or comme on n'observe aucune discontinuité sur les profils de vitesse dans la direction du gradient de vitesse, cette valeur ne peut être qu'une moyenne sur deux fluides dans la direction de la vorticité. La fenêtre de mesure de l'IRM est de 4cm dans la hauteur de la cellule, on peut donc supposer que dans cette hauteur, au moins deux bandes horizontales sont présentes.

On présente sur la figure 5.18 les profils de vitesse normalisés par la vitesse de la paroi intérieure. On voit que ces profils sont tous identiques, il n'y a aucune bande de cisaillement dans la direction du gradient de vitesse corrélé avec le plateau de la courbe d'écoulement, pour la gamme de taux de cisaillement explorée.

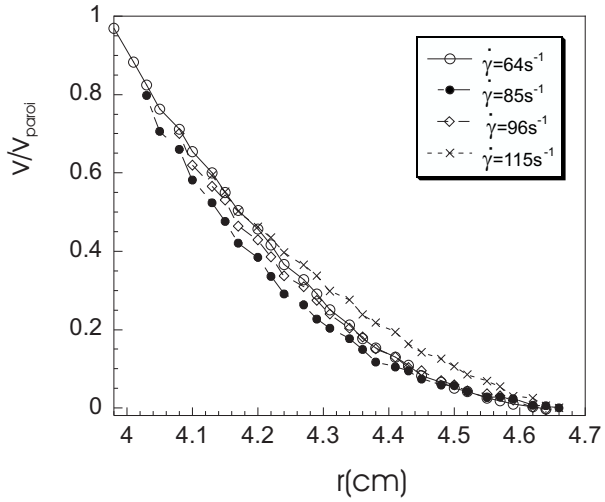

Fig. 5.18: Profils de vitesse normalisés par la vitesse de la paroi mobile.

Remarque 1 : La valeur maximum de l'axe des ordonnées sur chaque graphe est la valeur de la vitesse de la paroi mobile : on n'observe aucun glissement à la paroi.

Remarque 2 : Les profils de vitesses obtenus pour des taux de cisaillement de 10s^{-1} et 30s^{-1} ont l'allure présentée sur la figure 5.19.

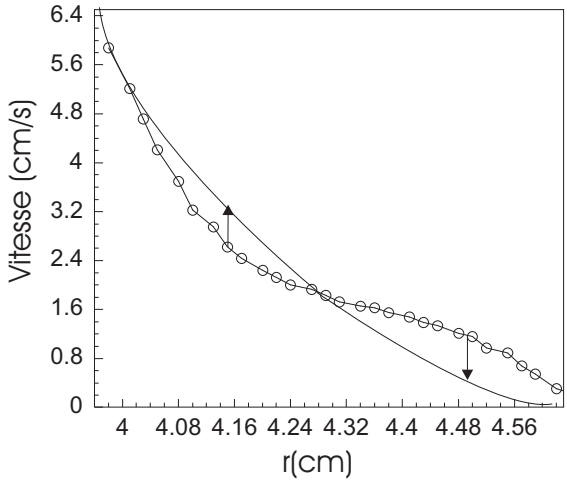

Fig. 5.19: Profil de vitesse obtenu pour un cisaillement global imposé de 10s^{-1}.

On a vu que le taux de cisaillement critique est 10s^{-1} pour l'instabilité visco-élastique. L'allure de ce profil peut être expliquée par la présence de rouleaux. En effet, lorsqu'une

vitesse radiale apparaît, elle augmente ou diminue la projection de la vitesse tangentielle. On l'observe ici : sans rouleau, le profil aurait l'allure du trait plein. La présence d'un rouleau augmente la vitesse près de la paroi mobile et la diminue près de la paroi fixe [82]. Les rouleaux de l'instabilité visco-élastique disparaissent pour les taux de cisaillement plus élevés [54].

5.4.4 Conclusion sur les profils de vitesse

Le profil de vitesse du système II ne varie pas avec le taux de cisaillement global imposé et ne montre aucune bande de cisaillement dans la direction du gradient de vitesse. Toutefois, nous n'avons exploré qu'une partie du plateau, à cause des limites expérimentales qui imposent un taux de cisaillement maximum de 115s^{-1}. Nous n'avons exploré que 4.5% du plateau, qui rappelons-le, s'étend de $\dot{\gamma}_{c1} = 75\text{s}^{-1}$ à $\dot{\gamma}_{c2} = 1000\text{s}^{-1}$. Ainsi, si une bande de cisaillement se développait dans la direction du gradient de vitesse, elle n'occuperait que 4.5% de l'entrefer à 115s^{-1}, soit 0.03mm et il est possible que nous ne puissions l'observer. On peut pourtant supposer que cela impliquerait un glissement apparent à la paroi, comme on l'observe pour le système I pour les taux de cisaillement du début du plateau.

D'autre part, l'ajustement des profils par un modèle à un seul fluide en loi de puissance fournit un exposant $n = 0.1$ incompatible avec l'observation d'un plateau horizontal. Nous sommes donc forcés de conclure que ces profils sont la moyenne des profils sur deux ou plusieurs bandes dans la direction de la vorticité.

Nous avons tenté de mesurer le profil de vitesse à différentes hauteurs dans l'entrefer, afin de se déplacer d'une bande à une autre, et d'observer un profil différent dans chaque bande. Mais la résolution du dispositif impose une fenêtre de hauteur minimum 4cm, pour obtenir un rapport mesure-bruit satisfaisant. Nous n'avons observé aucune différence pour les différentes altitudes testées.

5.5 Conclusion sur le système II

Ce chapitre présentait l'étude d'une phase oignon, composée de 7% d'AOT et de 0.5% de NaCl.

Nous avons montré que ce système présente un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement, qui indique que tout le fluide se trouve à une unique contrainte, corrélé à des bandes alignées dans la direction de la vorticité.

Les expériences de rhéologie menées sur ce système ont montré que la position du plateau dépend de l'histoire de l'échantillon. Les bandes de vorticité observées ont été classées en deux catégories. L'une correspond en fait à des rouleaux développés lors de l'instabilité visco-élastique. Puisque la viscosité augmente forcément lors d'une telle instabilité, ces bandes ne peuvent être corrélées avec un plateau horizontal.

L'autre catégorie, en revanche, semble reliée à la présence du plateau. En effet, la viscosité atteinte à la fin du plateau est celle d'une phase lamellaire, ce qui laisse supposer une transition de phase induite par le cisaillement.

Et d'autre part, les profils de vitesse indiquent que deux fluides, de viscosités différentes, devaient être présents dans l'entrefer, et alignés dans la vorticité, pour obtenir une contrainte indépendante du taux de cisaillement *i.e.* un plateau horizontal. La confrontation de ces résultats nous incite à conclure que le plateau horizontal est dû à l'apparition d'une phase lamellaire envahissant progressivement l'entrefer de la cellule dans la direction de la vorticité.

Pour pousser plus avant cette étude, il serait bon d'observer le système au microscope entre polariseurs croisés, sous cisaillement, afin d'observer la disparition ou la transformation des oignons. Ces travaux ont été ébauchés, mais aucune conclusion n'a été mise à jour.

Par ailleurs, l'observation d'un plateau horizontal indique que tout le fluide subit la même contrainte. Il est incompréhensible, d'un point de vue mécanique, que deux fluides coexistent dans une cellule de Couette à la même contrainte, et à des taux de cisaillement différents, dans la direction de la vorticité. Comment expliquer, donc, la présence de bandes de vorticité sur le plateau horizontal ?

On peut penser que le plateau n'est pas véritablement horizontal. En effet, on pourrait avoir une courbe d'écoulement comme celle présentée sur la figure 5.20.b [87, 49], où le plateau est en fait vertical, mais pour laquelle le système *peut* sauter horizontalement sur le plateau du haut en pointillé, si on impose la contrainte. Il suit le plateau vertical à taux de cisaillement imposé.

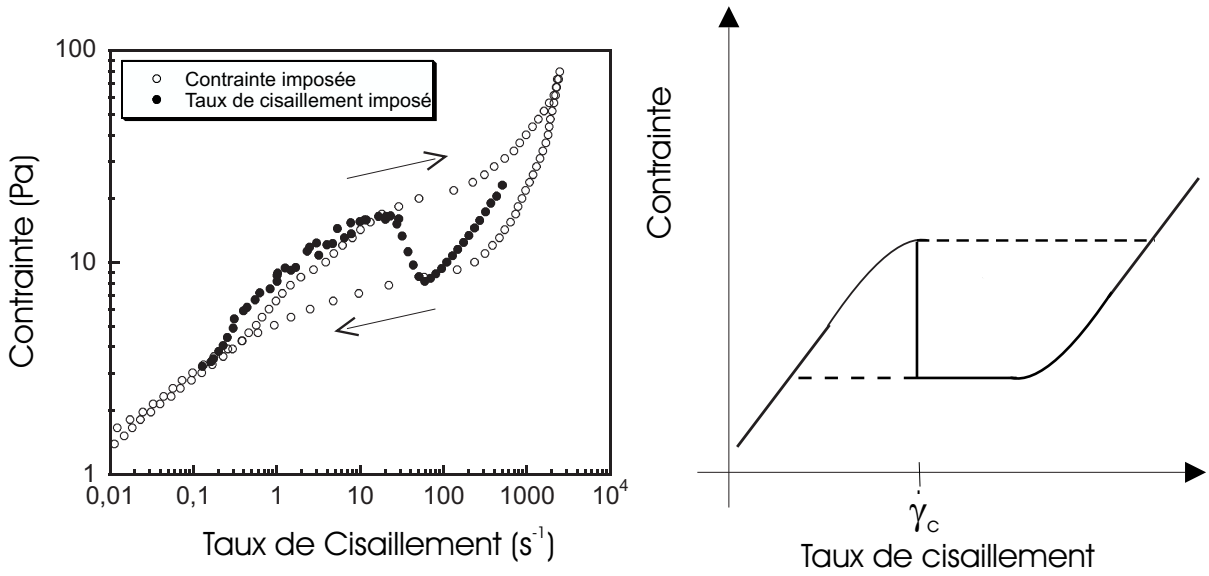

Fig. 5.20: a) Courbe d'écoulement en balayage rapide. b) Exemple théorique de plateau vertical pour un fluide rhéofluidifiant.

Il ne serait alors pas surprenant d'observer des bandes de vorticité, coexistant au même taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ et à des contraintes différentes [87]. Ces bandes appraîtraient à un unique taux de cisaillement [49].

La courbe de la figure 5.20.a permettrait une telle explication. Toutefois, elle est mesurée pour un temps de balayage très court. Toutes les courbes mesurées pour des temps plus longs montrent bien un plateau horizontal, à contrainte imposée *et* à taux de cisaillement imposé. Peut-être toutes ces courbes utilisent-elles le chemin du plateau horizontal supérieur, mais alors, on observerait une hystérésis quelque soit le temps de balayage.

On est en droit alors de se poser la question : "qu'est-ce que *la* courbe d'écoulement du système ?". Est-ce une courbe théorique à laquelle on n'a pas accès expérimentalement (ici un plateau vertical), ou bien est-ce tout simplement la relation $\sigma(\dot{\gamma})$ que l'on mesure avec un rhéomètre, ici un plateau horizontal ? Cette question reste ouverte. Dans notre cas, les expériences de rhéologie montrent un plateau horizontal, et la direction de bandes est incompatible avec une telle courbe d'écoulement.

5.6 Appendice au chapitre 5 : étude de la reproductibilité

5.6.1 Balayage à contrainte imposée

Sur la figure 5.21, on a imposé la contrainte avec un temps de balayage de 10s par point, deux fois de suite sur le même échantillon. La première courbe obtenue (points blancs) montre une augmentation de la contrainte autour de $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$. L'aller et le retour ne se superposent pas pour de faibles taux de cisaillement. Comme si le système subissait une transformation irréversible (en l'occurrence ici une augmentation de viscosité) avec le cisaillement. La deuxième mesure ne se superpose pas avec la première, ce qui est la preuve que le fluide n'est pas revenu à son état initial après la première mesure.

D'autre part, les deux courbes présentent une rupture de pente autour de $\dot{\gamma} = 75\text{s}^{-1}$, mais on n'observe pas réellement de plateau horizontal. Et ce qui tient lieu de plateau se situe à une contrainte inférieure à celle obtenue sur les mesures à taux de cisaillement imposé. Le fluide est moins visqueux.

Il semble que le système ait besoin d'être précisaillé pour retrouver la courbe de la figure 5.1, c'est-à-dire pour retrouver un plateau horizontal à contrainte imposée. Il apparaît également autour de $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$ une augmentation brusque de la viscosité, donnant lieu à un plateau presque vertical de la contrainte. Cette augmentation de la viscosité apparente est sûrement liée au developpement de l'instabilité visco-élastique, dont le seuil se situe justement à $\dot{\gamma} = 10s^{-1}$ (voir paragraphe 5.3.2).

Nous avons imposé un précisaillement de 10s^{-1} au système, avant de mesurer sa courbe d'écoulement. Le protocole est le suivant : nous imposons un taux de cisaillement de 10s^{-1} pendant un temps variable, et, immédiatement après, nous imposons un balayage

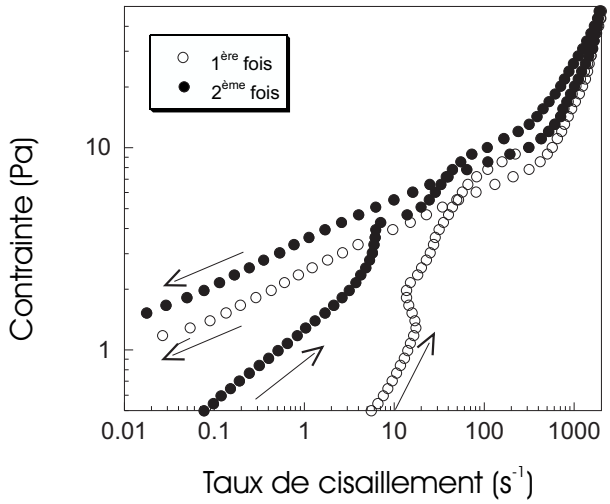

Fig. 5.21: Contrainte en fonction du cisaillement à contrainte imposée. La même expérience est réalisée deux fois de suite sur le même échantillon. Mesure réalisée dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

en contrainte. Nous étudions le résultat de ce balayage en fonction du temps de précisaillement.

5.6.2 Effet du précisaillement

Un résultat surprenant, exposé sur la figure 5.22, est que, si l'on impose deux fois $10s^{-1}$ sur deux échantillons non-précisaillés et provenant de la même bouteille dans la même journée, on ne mesure pas deux fois la même contrainte en fonction du temps. Ce n'est pas reproductible !

Nous avons néanmoins suivi le protocole décrit précédemment dont les résultats sont regroupés sur la figure 5.23.

On voit que les balayages (Fig.5.23.b) ont tous la même allure. On observe une rupture de pente qui donne lieu à un plateau plus ou moins horizontal, ainsi qu'une hystérésis. Seule la courbe 2 ne présente presque pas d'hystérésis. Le plateau se situe à différentes hauteurs en contrainte, qui dépendent de la viscosité atteinte à l'arrêt du cisaillement sur la figure a).

On a tracé sur la figure 5.24 la viscosité mesurée au début du plateau sur la courbe (b) de la figure 5.23 en fonction de la viscosité atteinte à la fin du précisaillement sur la courbe (a).

Le comportement de la vicosité du début du plateau en fonction de la viscosité atteinte à la fin du précisaillement est affine, avec un ceofficient directeur proche de 1.

Le comportement rhéologique de ce système est étrange. Il semble que l'on puisse le précisailler autant que l'on veut, sa courbe d'écoulement présentera toujours un plateau

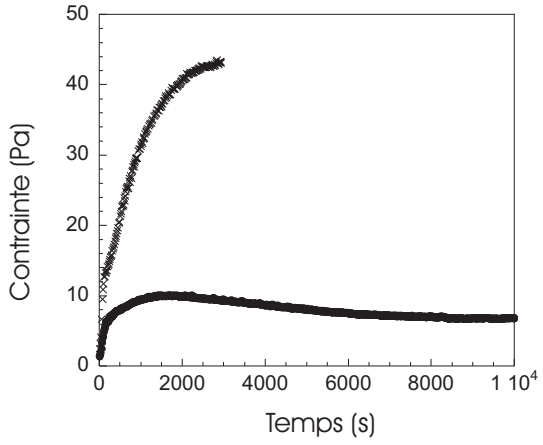

Fig. 5.22: Contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé constant de $10s^{-1}$ sur un nouvel échantillon pour chacune des deux courbes. Mesures réalisées dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

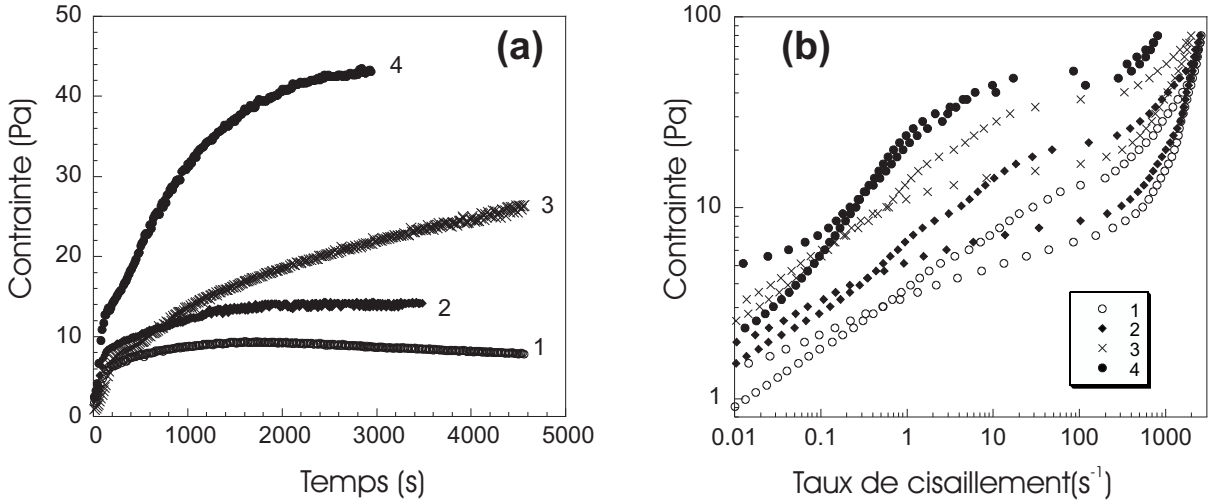

Fig. 5.23: a) Précisaillement imposé de $10s^{-1}$. Chaque courbe de la figure a) est immédiatement suivie de la courbe en balayage à contrainte imposée portant le même numéro sur la figure b). Toutes ces courbes ont été réalisées dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

de la contrainte. Seule la position de ce plateau, en contrainte et en taux de cisaillement, est modifiée suivant la viscosité atteinte par le système à la fin du précisaillement.

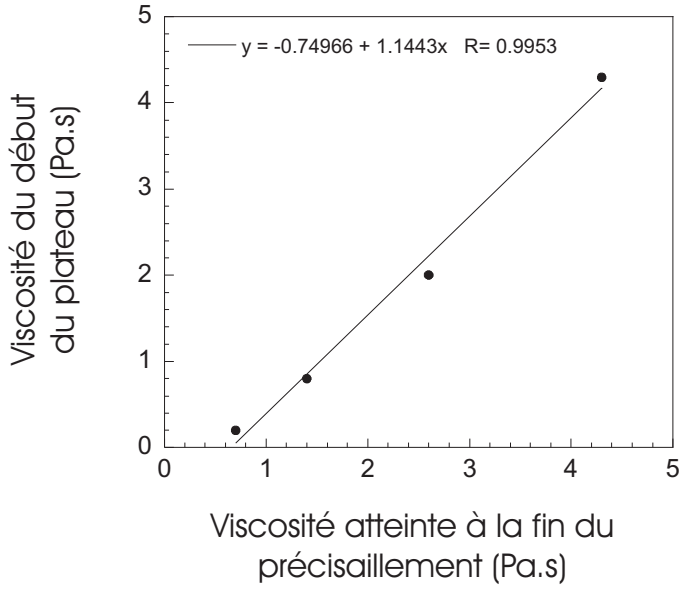

Fig. 5.24: Viscosité relevée au début du plateau sur la figure 5.23(b) en fonction de la viscosité relevée à la fin de la courbe correspondante sur la figure 5.23(a).

Nous avons cherché à savoir si la *déformation* $\gamma = \dot{\gamma}t$ était un paramètre pertinent pour l'étude de ce système. Nous avons donc précisailler le système à différents taux de cisaillement et pendant une heure, puis imposé un balayage de contrainte.

La figure 5.25 montre quelques balayages obtenus après différents précisaillements, *i.e.*pour différentes valeurs de la déformation. Rappelons que sur l'hystérésis, le système passe toujours par la contrainte supérieure à l'aller, et inférieure au retour.

Nous avons représenté sur la figure 5.26 la viscosité du début du plateau en fonction de $\dot{\gamma}t$. Aucune dépendance remarquable avec $\dot{\gamma}t$ ne se dessine. La déformation ne semble pas être le paramètre pertinent pour étudier la position du plateau en balayage.

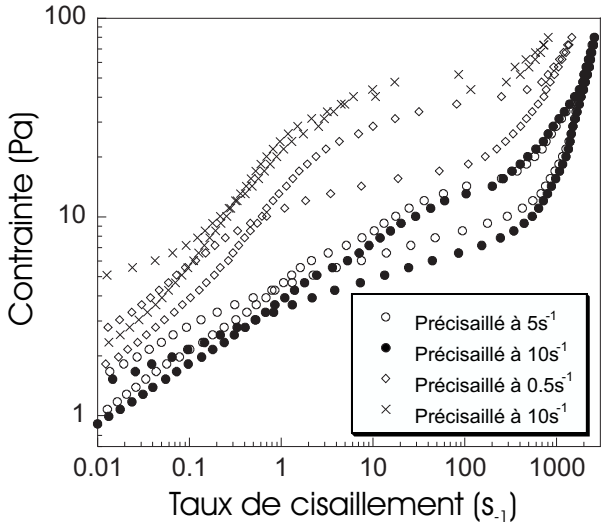

Fig. 5.25: Contrainte en fonction du taux de cisaillement après précisaillement à différents taux de cisaillement pendant une heure. Mesures réalisées dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

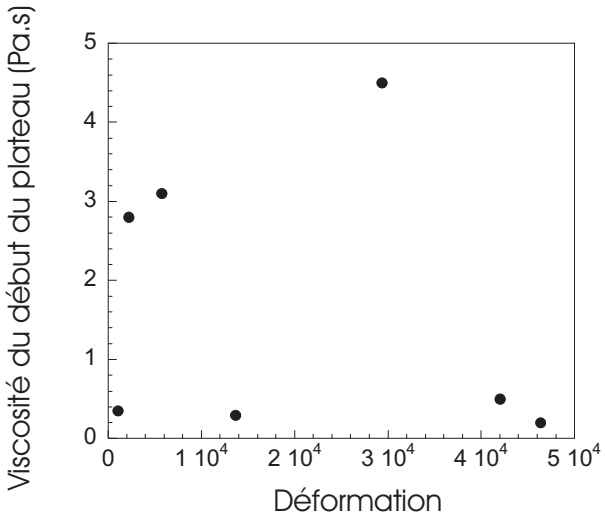

Fig. 5.26: Viscosité du début du plateau en fonction de $\dot{\gamma}t$.

5.6.3 Étude des transitoires

5.6.3.a Taux de cisaillement imposé

Afin de mieux comprendre le comportement du système II, nous étudions dans ce paragraphes l'évolution de la contrainte au cours du temps pour différents taux de cisaillement imposés constants.

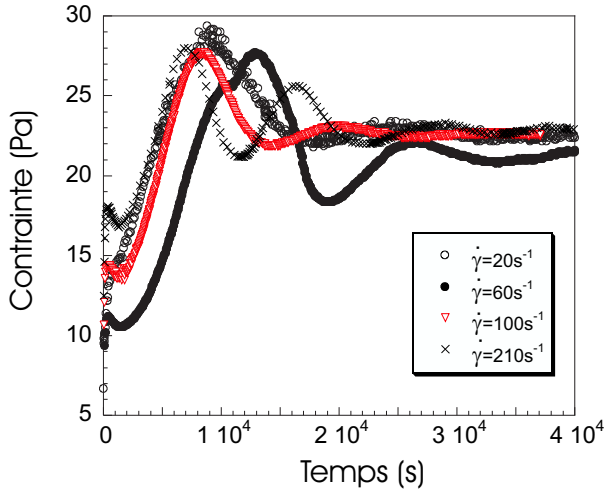

Fig. 5.27: Contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement imposés. Toutes ces mesures ont été réalisées sur le même échantillon, dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm.

Nous avons représenté sur la figure 5.27 quelques exemples de transitoires. Tous les transitoires entre $\dot{\gamma} = 20s^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 210s^{-1}$ que nous avons mesurés ont la même allure ; nous ne les avons pas tous représentés.

Sur la figure 5.27, on voit que la contrainte présente un fort overshoot au bout d'environ 10000s, dont la valeur ne dépend pas du taux de cisaillement imposé. Puis on observe quelques oscillations amorties avant l'établissement d'un régime stationnaire au bout d'un temps de l'ordre de 40000s. La première remarque sur ces transitoires est le temps gigantesque mis pour atteindre un régime stationnaire : de l'ordre 40000s, c'est-à-dire de l'ordre d'une dizaine d'heures.

Les expériences de balayage menées au paragraphe 5.2 se situent sur une échelle de temps beaucoup plus petite (au maximum 20min par point environ). Aucune des courbes de balayage présentant un plateau ou une boucle n'est donc à l'état stationnaire.

On peut ainsi séparer le comportement du système II en un comportement aux temps longs : la viscosité du fluide augmente lorsque celui-ci est cisaillé ; et un comportement aux temps courts : l'apparition d'un plateau de la contrainte en fonction du cisaillement. C'est ce deuxième comportement qui nous intéresse ; nous allons donc nous pencher sur le début des courbes de la figure 5.27 (Fig. 5.28).

Sur les courbes de la figure 5.28, nous relevons pour chaque taux de cisaillement la valeur de la contrainte atteinte à $t = 300s$ et nous la comparons avec la courbe d'écoulement obtenue en balayage, à taux de cisaillement imposé, avec un temps de balayage de 300s (Fig.5.29).

On voit sur la figure 5.29 que les deux courbes ne sont pas superposées. Notons qu'il n'est pas possible d'imposer un taux de cisaillement supérieur à 1000s^{-1} dans la cellule de Couette d'entrefer 1mm utilisée ici. La courbe obtenue à partir des transitoires présente

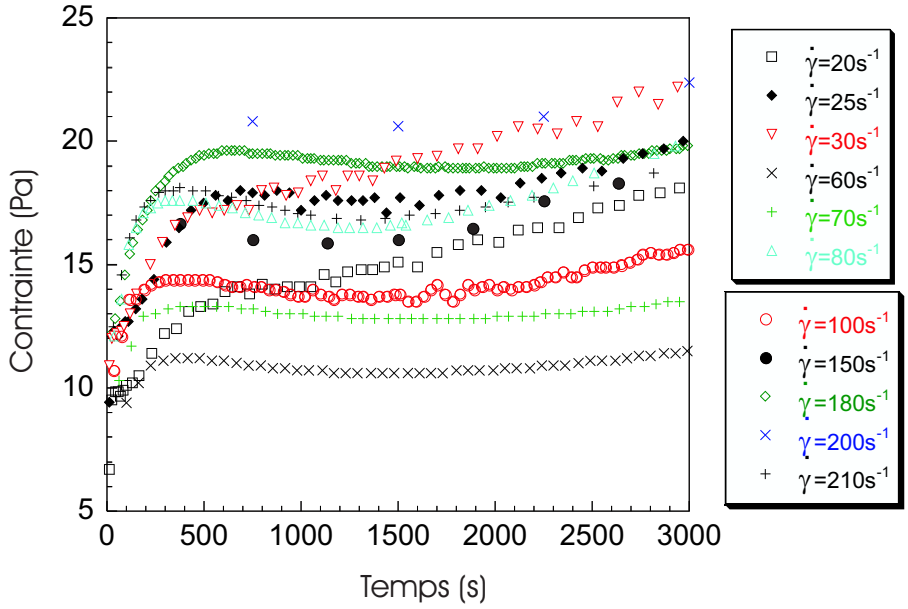

Fig. 5.28: Zoom de la figure 5.27 : contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement imposés pour des temps courts.

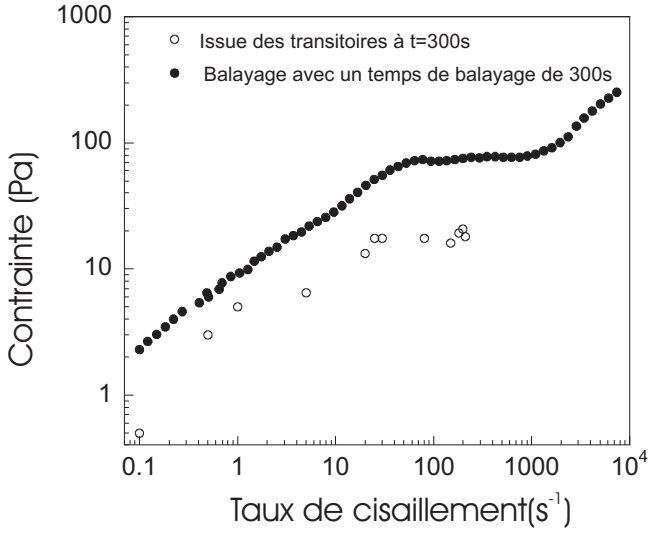

Fig. 5.29: Courbe d'écoulement obtenue en balayage (300s par point) comparée avec la courbe d'écoulement tracé à partir des transitoires, à t=300s.

bien un plateau horizontal, mais il se situe à une valeur de la contrainte inférieure à celui de la courbe obtenue en balayage. Ce décalage confirme que l'histoire de l'échantillon intervient dans la valeur de la contrainte du plateau. Il confirme également que quelle que soit l'histoire de l'échantillon, il y a un plateau.

5.6.3.b Contrainte imposée : oscillations de viscosité

Nous avons également étudié les transitoires à contrainte imposée. L'évolution de la viscosité est surprenante : pour des contraintes imposées très proches de 16.5Pa on observe *parfois* des oscillations de la viscosité. Les courbes exposées sur la figure 5.30 ont été effectuées avec le même échantillon, la même journée dans des conditions identiques. Or, pour la même contrainte imposée, on observe des comportements différents. Soit la viscosité augmente brutalement au bout d'un temps de l'ordre de 200s, soit elle oscille jusqu'à environ 2000s avant d'augmenter brutalement. Ces oscillations ne sont pas toutes exactement identiques. La période est de l'ordre de 100s. On observe également des cas où la viscosité n'augmente qu'au bout de 2000s, mais sans osciller. Notons également que ces mesures ont été effectuées jusqu'à des temps de l'ordre de 50000s, et qu'aucun état stationnaire n'a été observé : la viscosité ne cesse d'augmenter au cours du temps. Des oscillations de viscosité ont été observées également pour une contrainte imposée de 15Pa, 17Pa et 17.5Pa. Des oscillations de viscosité sur un système similaire de SDS/octanol/NaCl ont été observées par Wunenburger *et al.* [120] au voisinage de la transition de feuilletage d'une phase oignon[3].

Nous avons vu au paragraphe 5.3, que ces oscillations de viscosité sont corrélées avec l'apparition et la disparition de bandes alignées dans la vorticité.

[3]Transition d'une phase oignon désordonnée vers une phase oignon possédant un ordre hexagonal à longue portée

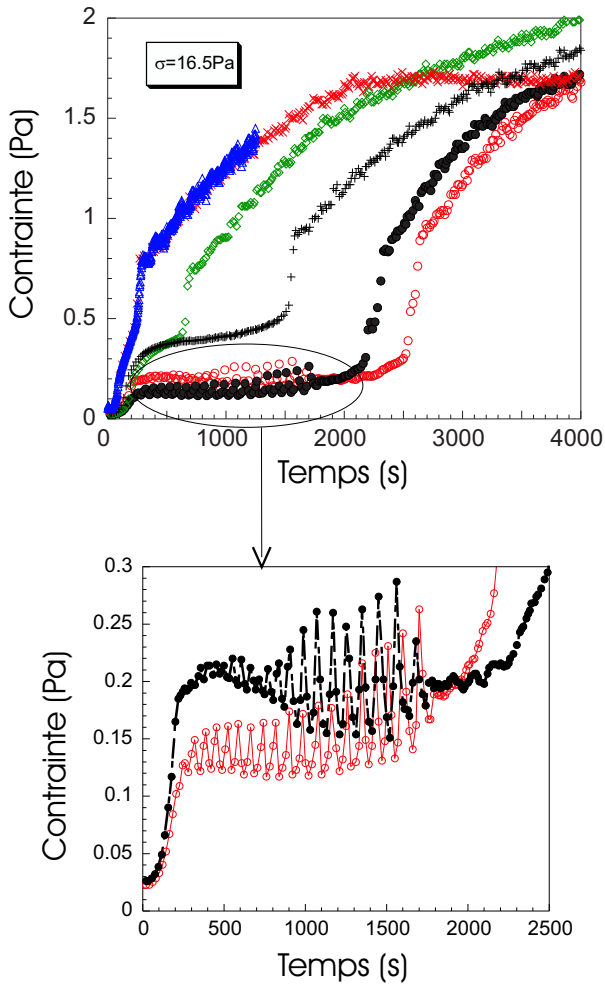

Fig. 5.30: Viscosité en fonction du temps pour une contrainte imposée de 17Pa. Toutes ces mesures ont été réalisées avec le même échantillon, dans des conditions identiques.

Chapitre 6

Système III : micelles géantes en régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%))

Nous étudions dans ce chapitre une solution de micelles géantes dans le régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)). Ce système, comme les deux autres solutions étudiées lors de cette thèse, présente un plateau horizontal dans sa courbe d'écoulement. Mais ce plateau est précédé d'une forte augmentation de la viscosité (rhéoépaississement). Il est donc doublement intéressant : le plateau horizontal fournit un troisième exemple à comparer aux deux premiers systèmes de ce mémoire. Nous montrons que son origine est purement mécanique : la solution glisse à la paroi. Le plateau vertical permet une étude expérimentale du cas théorique présenté sur la figure 1.17.b du paragraphe 1.3.2 et nous essayons de savoir si ce plateau est corrélé à l'apparition de bandes de cisaillement ou de vorticité.

Nous présentons le comportement rhéologique de ce dernier système dans une première section. Dans un deuxième paragraphe, nous étudions la biréfringence de la solution sous écoulement. Aucune bande de cisaillement n'est mise en évidence. Une dernière section est consacrée à l'étude des profils de vitesse.

6.1 Introduction bibliographique

Les systèmes de micelles géantes sont connues depuis longtemps pour avoir un comportement rhéoépaississant (la viscosité augmente avec le taux de cisaillement) autour de la concentration $c^\star$ pour laquelle les micelles s'enchevêtrent. Rehage et Hofmann ont reporté ce comportement pour la première fois en 1982 [101, 99]. Il a été proposé que les micelles forment des arrangements intermicellaires pour former des domaines alignés [58].

Par la suite de nombreuses études ont été menées sur des systèmes rhéoépaississants, et certains caractères du phénomène semblent récidivants.

L'augmentation de la viscosité avec le cisaillement est observée sur des systèmes de micelles chargées, ou non, aux environs de la concentration qui séparent le régime dilué du régime semi-dilué.

Il a été mis en évidence par des expériences de visualisation, de diffusion de la lumière, de biréfringence et de diffusion de neutrons aux petits angles, que l'augmentation de la viscosité est liée à la formation d'une phase de micelles fortement biréfringente [10, 12, 61, 86], orientée formée de paquets de micelles ayant les caractéristiques d'un gel [60, 64, 78, 86]. La coexistence d'une "phase" fortement concentrée et viscoélastique et d'une "phase" moins concentrée a également été mise en évidence [11, 18, 60, 86]. L'observation de cette coexistence semble dépendre de la variable imposée : le taux de cisaillement ou la contrainte [18, 60], et peut mener à la création de bandes de cisaillement coexistant dans la direction du gradient de vitesse [12, 50].

De manière générale, les systèmes étudiés ont des comportements différents selon la géométrie utilisée et selon la variable imposée : le taux de cisaillement ou la contrainte [59, 78, 86]. Cela laisse penser que l'inhomogénéité de la contrainte dans certaines géométries pourrait jouer un rôle important [10, 60].

Un autre caractère qui semble être commun à tous ces systèmes est l'observation dans les transitoires d'une très longue période d'induction avant l'augmentation de la viscosité, ainsi que de fortes fluctuations de la contrainte autour de son état stationnaire [12, 18, 56, 78, 86]. Par ailleurs, la taille des micelles semble jouer un rôle majeur [12, 32, 57, 60], ainsi que l'histoire du cisaillement de l'échantillon [10]. La phase fortement alignée créée lors de l'augmentation de la viscosité présente un écoulement solide [50, 59], avec des phénomènes de glissements aux parois et de fractures qui expliqueraient la dépendance avec la taille de l'entrefer [59].

La question de savoir si l'apparition de la structure induite et orientée correspond à une transition de phase induite par le cisaillement [18, 60] ou à un instabilité viscoélastique [59, 78] n'est pas encore résolue.

6.2 Comportement rhéologique du système III

6.2.1 Expériences en balayage

Dans ce paragraphe, nous imposons la contrainte ou le taux de cisaillement en balayage, sans nous assurer qu'un état stationnaire est atteint.

6.2.1.a Taux de cisaillement imposé

Sur la figure 6.1a), on a imposé le taux de cisaillement avec un temps de balayage de 10s. Lorsque le taux de cisaillement croît, le système a un comportement newtonien, jusqu'à $\dot{\gamma} = 60\text{s}^{-1}$. À ce taux de cisaillement, la contrainte augmente brusquement de plus d'une décade, exhibant un plateau presque vertical. Immédiatement après cette augmentation, la contrainte ne varie plus avec le taux de cisaillement, et on observe un plateau horizontal à $\sigma \simeq 1.5Pa$. Une forte hystérésis est observée entre la montée et la descente, le système ne redevient newtonien que pour $\dot{\gamma} = 17s^{-1}$ lorsque le taux de cisaillement diminue. En revanche, on n'observe pas d'hystérésis pour le plateau horizontal.

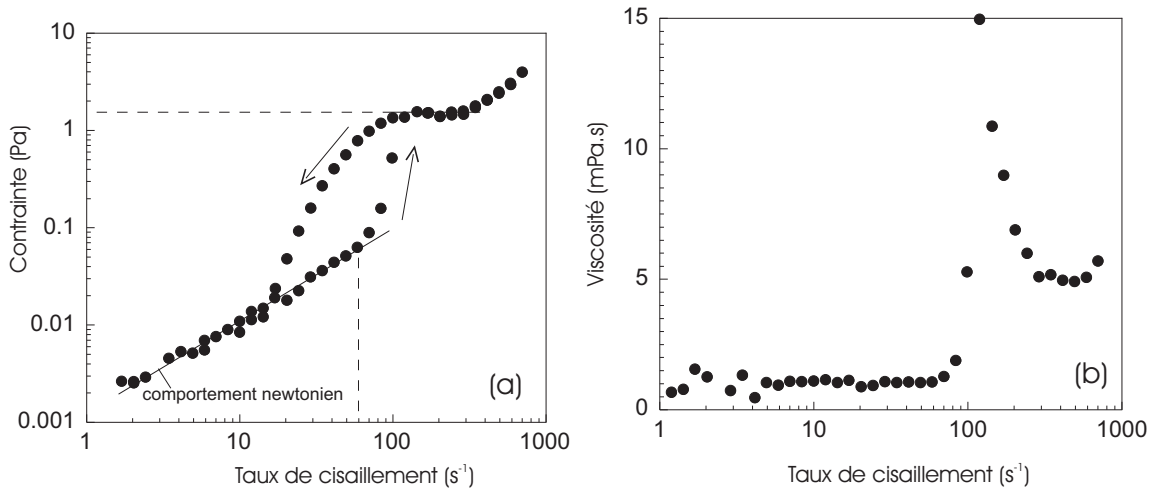

Fig. 6.1: (a)Contrainte en fonction du taux de cisaillement. (b) Viscosité en fonction du taux de cisaillement. Seule la courbe issue de l'augmentation du taux de cisaillement est présentée. Le taux de cisaillement est imposé avec un temps de balayage de 10s. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

Si on représente la viscosité en fonction du taux de cisaillement (Fig.6.1.b) au lieu de la contrainte, on voit que la brusque augmentation de la contrainte correspond à une augmentation de la viscosité. Sur cette gamme de cisaillement, le système est rhéoépaississant. Le plateau horizontal correspond, lui, à une forte diminution de la viscosité ; le système est alors rhéofluidifiant.

6.2.1.b Contrainte imposée

Imposons maintenant la contrainte en balayage, toujours avec un temps de 10s par point.

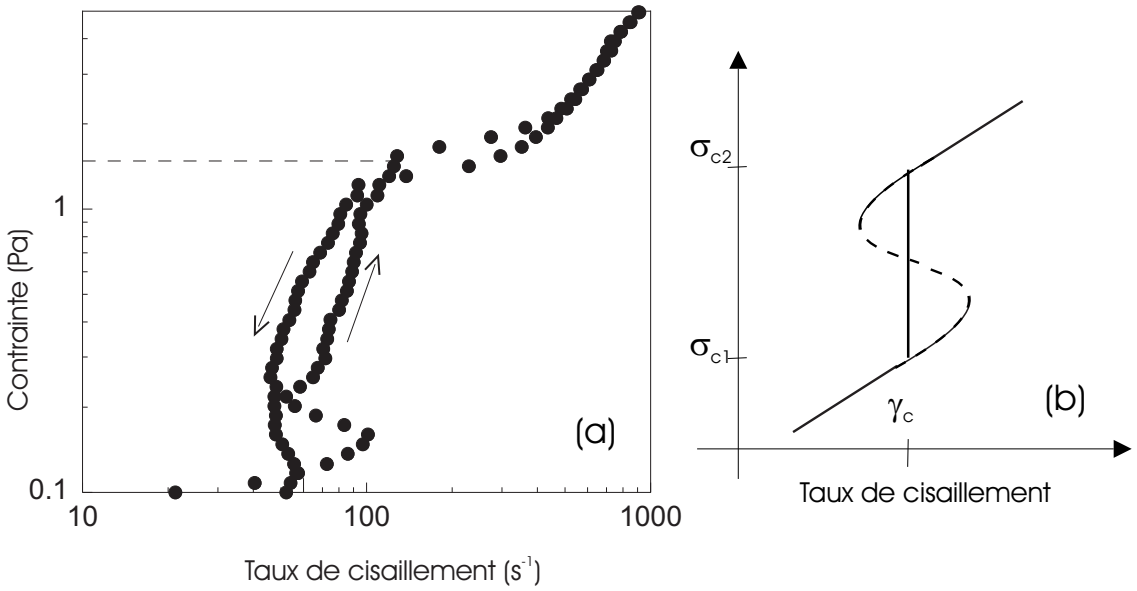

Fig. 6.2: a)Contrainte en fonction du taux de cisaillement. La contrainte est imposée avec un temps de balayage de 10s. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm. Sur la figure b), on a rappelé la courbe théorique d'un plateau vertical et d'une boucle verticale.

On voit apparaître un comportement ré-entrant de la contrainte, c'est-à-dire une gamme de contrainte pour laquelle le taux de cisaillement diminue avec la contrainte. On peut comparer ce phénomène à celui qui se produit lors d'un plateau horizontal : à contrainte imposée, le taux de cisaillement augmente brusquement et on observe un plateau horizontal. À taux de cisaillement imposé, on observe une "boucle". Il s'agit ici du même phénomène : un plateau vertical à taux de cisaillement imposé, et une "boucle" à contrainte imposée (voir figure 6.2.b).

Notons que ce comportement a déjà été observé sur des systèmes rhéoépaississants de micelles en régime dilué [18, 60].

Par ailleurs, on observe toujours un plateau horizontal après l'augmentation de la viscosité à contrainte imposé. Une hystérésis est maintenant présente, alors qu'elle n'est pas obervée à taux de cisaillement imposé.

Ce système semble particulièrement intéressant : il présente deux plateaux dans sa courbe d'écoulement, un plateau vertical suivi d'un plateau horizontal. Ce plateau horizontal a-t-il la même origine que pour les systèmes I et II de ce mémoire ? L'un des deux plateaux horizontal ou vertical correspond-il à une une séparation en bandes de cisaillement ? Nous allons tenter de répondre à ces questions en comparant les caractéristiques

du plateau horizontal du système III à celles des systèmes I et II, ainsi qu'en recherchant l'apparition ou non de bandes de cisaillement aux moments des plateaux, dans la direction de la vorticité ou dans la direction du gradient de vitesse.

Une différence apparaît d'ores et déjà avec les systèmes I et II : on n'observe pas de "boucle" à la place du plateau horizontal lorsque l'on impose le taux de cisaillement.

6.2.1.c Effet du temps de balayage

Étudions tout d'abord l'effet du temps de balayage sur les courbes des figures 6.1 et 6.2.

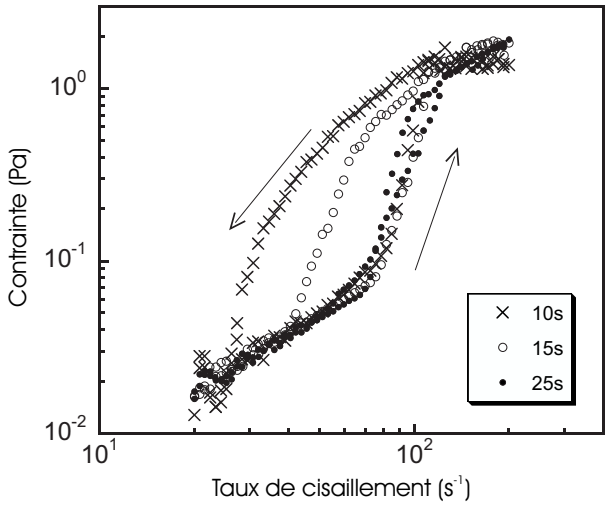

Fig. 6.3: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents temps de balayage à taux de cisaillement imposé. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

Les courbes de la figure 6.3 montrent que l'augmentation du temps de balayage diminue l'hystérésis observée lors de l'augmentation de la contrainte à taux de cisaillement imposé. Pour un temps de balayage de 25s, l'hystérésis disparaît.

La figure 6.4 présente la courbe d'écoulement du système III, à taux de cisaillement imposé, pour un temps de balayage de 300s par point. Sur cette courbe, le plateau est vertical et le retour à taux de cisaillement décroissant se superpose à l'aller, effectué à taux de cisaillement croissant (retour non présenté ici).

Le plateau vertical se situe à $\dot{\gamma}_{c1} = 72\text{s}^{-1}$, et s'étend de $\sigma_{c1} = 0.1$ Pa à $\sigma_{c2} = 1$Pa.

Le plateau horizontal se situe à $\sigma_p = 2$Pa

Cette courbe (Fig.6.4) est en états stationnaires, puisqu'elle est inchangée si on double le temps de balayage.

L'hystérésis observée lors du plateau horizontal à contrainte imposée diminue lorsque le temps de balayage augmente (Fig. 6.5).

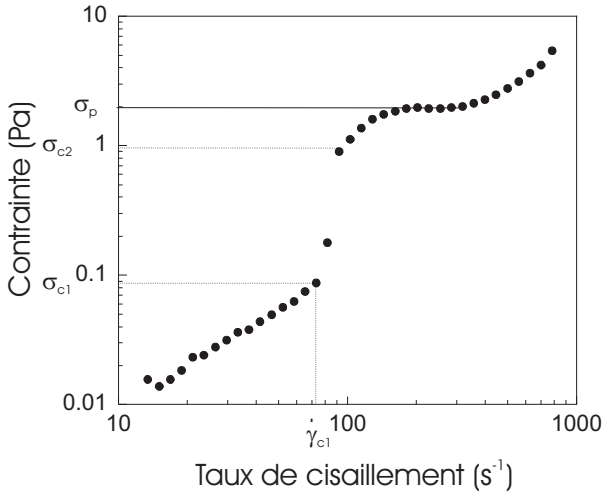

Fig. 6.4: Contrainte en fonction du taux de cisaillement à taux de cisaillement imposé pour un temps de balayage de 300s. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

Par ailleurs, la figure 6.5 montre également que l'amplitude de la "boucle" verticale diminue avec l'augmentation du temps de balayage. Ce résultat tend à montrer que cette boucle n'est plus présente à l'état stationnaire. Pourtant, nous verrons dans un paragraphe suivant consacré à l'étude des transitoires que le comportement ré-entrant de la conrainte est toujours présent lorsque l'on retrace la courbe d'écoulement points à points avec les états stationnaires des transitoires.

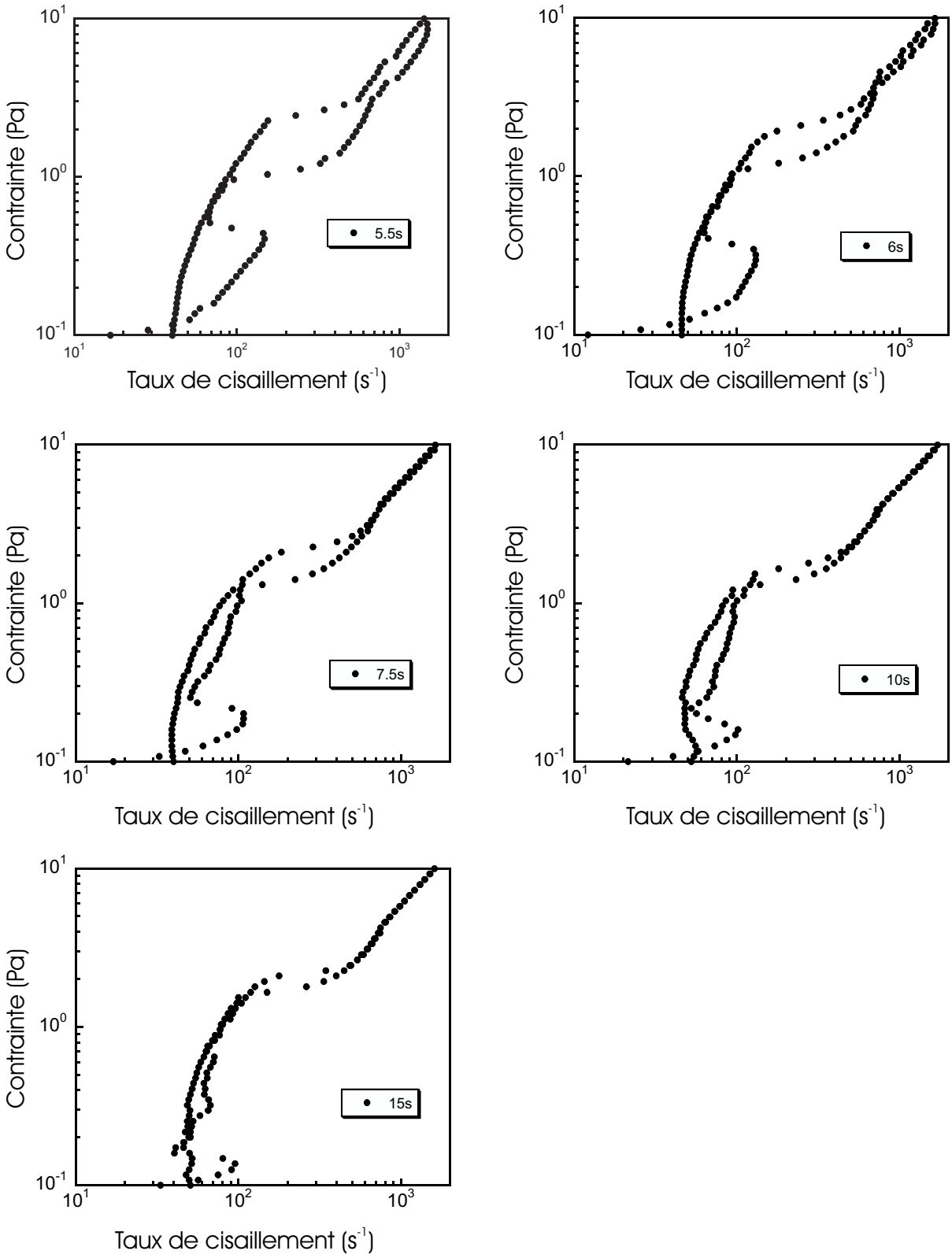

Fig. 6.5: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents temps de balayage à contrainte imposée. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

6.2.2 Effet du précisaillement et de l'histoire de l'échantillon

Une des caractéristiques de ce système est l'influence sur la courbe d'écoulement de l'histoire de l'échantillon. Nous nous sommes aperçus que si l'on commence à cisailler à un taux de cisaillement trop élevé, on n'observe plus la brusque augmentation de contrainte.

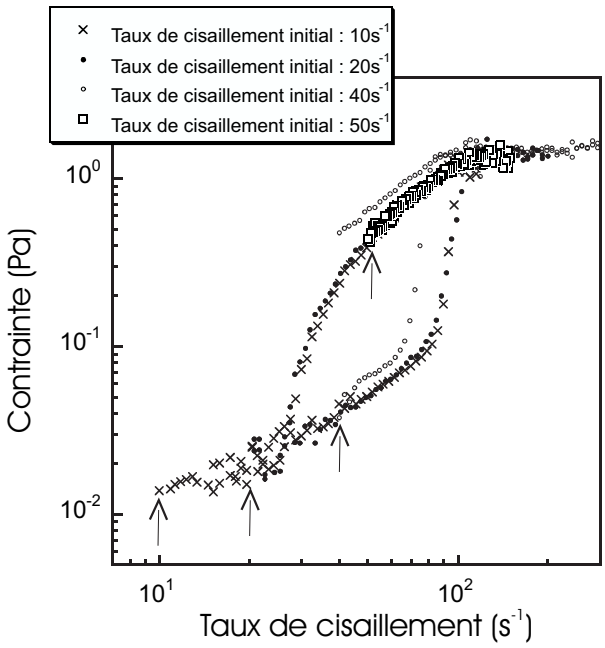

Fig. 6.6: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de cisaillement initiaux.La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm. Le temps de balayage est de 10s par point.

Sur la figure 6.6 sont représentées les courbes obtenues en faisant varier la valeur du premier taux de cisaillement imposé. Le protocole est identique pour chaque courbe : on impose un taux de cisaillement initial, on augmente ce taux de cisaillement jusqu'à 200s^{-1}, puis on diminue le taux de cisaillement imposé jusqu'au taux initial. Pour toutes les courbes, chaque taux de cisaillement est imposé pendant 10s. Que l'on commence à cisailler à 10s^{-1} ou à 20s^{-1} ne change rien à la courbe d'écoulement obtenue. En revanche, si on commence à cisailler à 40s^{-1}, on observe quelques changements : la brusque augmentation de contrainte se produit pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_{c1}$ plus faible et l'hystérsis ne se ferme pas. Cela signifie que le système ne revient pas dans son état initial. Si on commence à cisailler l'échantillon à 50s^{-1}, on n'observe plus l'augmentation de la contrainte, le système est directement sur la branche "retour" de l'hystérésis.

Si on précisaille l'échantillon pendant 1min à $\dot{\gamma} = 50\text{s}^{-1}$, et que l'on commence à cisailler à $50s^{-1}$, on obtient la courbe représentée par les points noirs sur la figure 6.7.

Précisailler l'échantillon a donc pour effet de diminuer le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1}$.

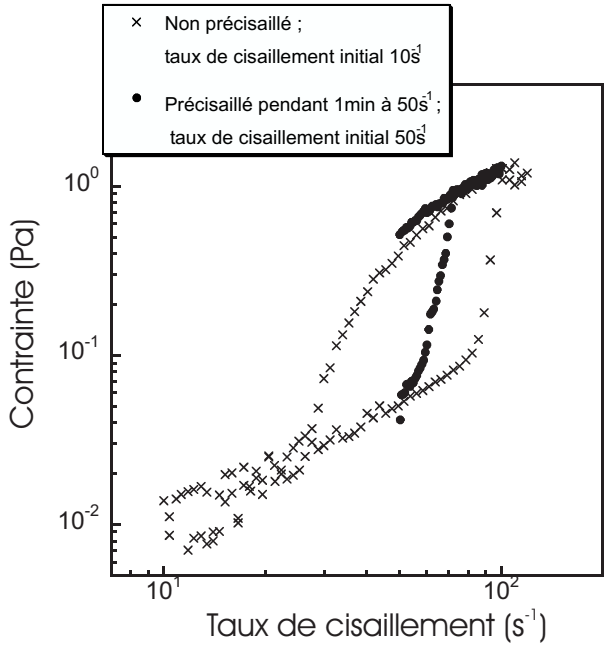

Fig. 6.7: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents taux de cisaillement initiaux. Les croix correspondent à un échantillon non précisaillé ; les points noirs à un échantillon précisaillé pendant 1min à $50s^{-1}$. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

6.2.3 Effet de la géométrie

Il a déjà été remarqué pour de nombreux systèmes rhéoépaississants de micelles géantes en régime dilué, que la géométrie de mesure utilisée a une forte influence sur le comportement du système [10, 60]. Nous allons dans un premier temps étudier l'effet de la taille de l'entrefer de la cellule de Couette utilisée, puis dans un deuxième temps comparer les résultats obtenus dans une cellule de Couette et dans une cellule cône-plan.

6.2.3.a Glissement à la paroi

Comparons sur la figure 6.8 la courbe obtenue pour un entrefer de 1mm et pour un entrefer de 3mm.

On voit que la courbe obtenue avec un entrefer de 3mm est "décalée" vers des taux de cisaillement plus faibles par rapport aux courbes obtenues avec un entrefer de 1mm. La dépendance de la courbe d'écoulement avec la taille de l'entrefer est une preuve de glissement à la paroi (voir paragraphe 1.2.2.d).

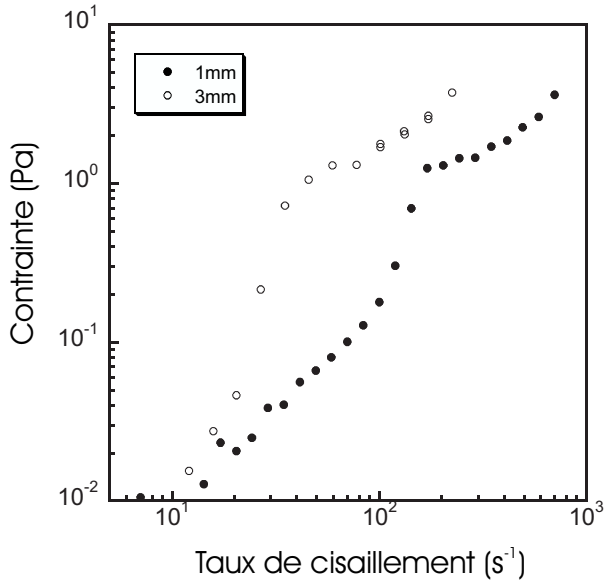

Fig. 6.8: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un entrefer de 1mm (points noirs) et pour un entrefer de 3mm (points blancs). Le taux de cisaillement est imposé.

Lorsqu'il y a glissement à la paroi, le taux de cisaillement mesuré (dit "apparent") n'est pas le taux de cisaillement réel dans le fluide. On a la relation :

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma} + \frac{2v_s}{h} \tag{6.1}$$

où v_s est la vitesse de glissement, c'est-à-dire la différence entre la vitesse de la paroi et la vitesse réelle du fluide près de la paroi.

Ainsi, la différence de deux taux de cisaillement apparents $\dot{\gamma_{app_1}}$ et $\dot{\gamma_{app_2}}$ mesurés respectivement dans deux entrefers h_1 et h_2, pour une même contrainte, nous donne une mesure de la vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{app_1} - \dot{\gamma}_{app_2} = 2v_s(\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_2}) \tag{6.2}$$

À partir des courbes de la figure 6.8(a), on peut tracer

$$v_s = \frac{1}{2}\frac{\dot{\gamma}_{1mm} - \dot{\gamma}_{3mm}}{1 - \frac{1}{3}} \tag{6.3}$$

en fonction de la contrainte (Fig.6.9). On voit sur figure 6.9, que la vitesse de glissement augmente brusquement entre $\sigma = 1$Pa et $\sigma = 2$Pa . Elle augmente donc juste après la fin du plateau vertical, située à $\sigma_{c2} = 1$Pa. Sur le plateau horizontal, pour $\sigma = 2$Pa la vitesse de glissement est donc très importante. La viscosité mesurée apparente est donc plus faible que la viscosité réelle du système. Nous revenons sur ce résultat au paragraphe 6.4 où l'on mesure le profil de vitesse du système III.

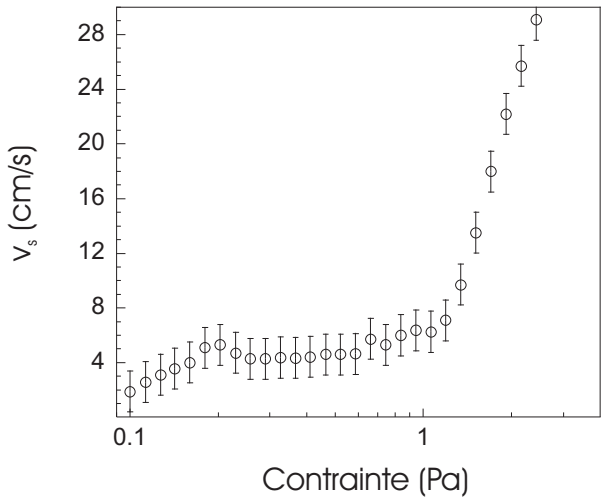

Fig. 6.9: Vitesse de glissement en fonction de la contrainte imposée issue des courbes de la figure 6.8.

6.2.3.b Petits entrefers

Observons à présent les courbes d'écoulement obtenues dans des entrefers inférieurs à 1mm. On voit sur la figure 6.10 que, déjà pour un entrefer de 0.5mm, l'augmentation de la contrainte est à peine observable ; elle disparaît presque pour 0.25mm et pour 0.125mm. Le plateau horizontal disparaît également.

Le caractère rhéoépaississant s'estompe lorsque la taille de l'entrefer diminue. Les droites en trait plein sur la figure 6.10 représente la courbe d'éoulement d'un fluide newtonien. Lorsque l'entrefer diminue, l'écart à ce comportement diminue également. Pour les entrefers de 0.25mm et 0.125mm, la précision expérimentale du rhéomètre ne permet pas de distinguer la courbe de la contrainte en fonction du cisaillement d'un comportement newtonien. Il semble que 0.25mm corresponde à une taille critique dans le système III ; dans un entrefer de cette taille ou inférieur, on n'observe plus de discontinuité de la contrainte.

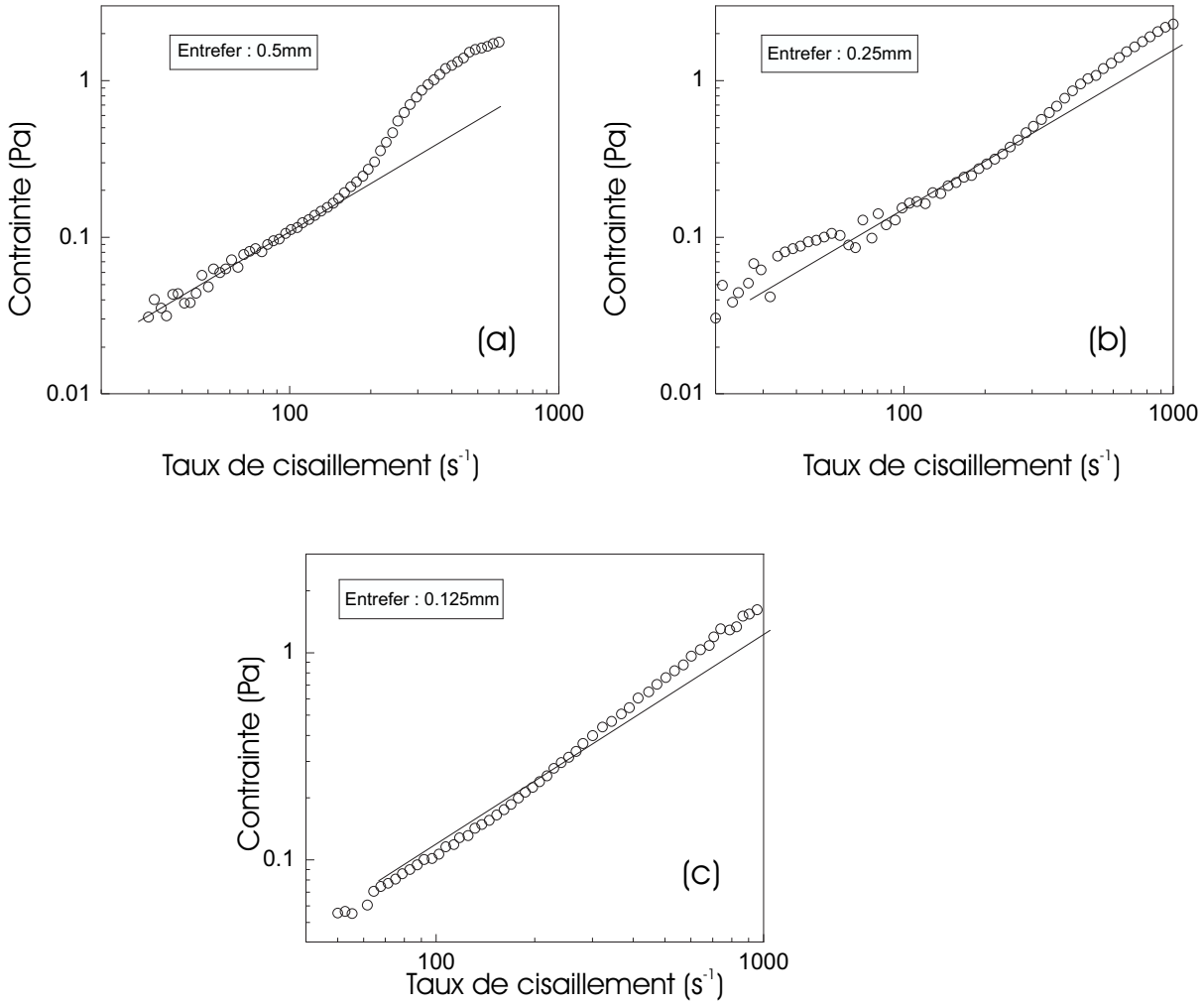

Fig. 6.10: Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents entrefers. Le trait plein représente le comportement newtonien.

6.2.3.c Cône-plan

Le comportement non linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement est également très peu marqué en géométrie cône-plan, comme le montre la figure 6.11. Sur cette figure, la ligne noire représente le comportement newtonien. On observe pour $\dot{\gamma} = 60s^{-1}$ une augmentation de la contrainte mais de très faible amplitude. Remarquons que le cisaillement critique est le même que celui obtenu dans une cellule de Couette d'entrefer 1mm, ce qui n'est pas surprenant : les dimensions de la cellule cône-plan utilisée ($r = 40mm; \varphi = 4°$) sont telles que l'entrefer moyen est proche de 1mm.

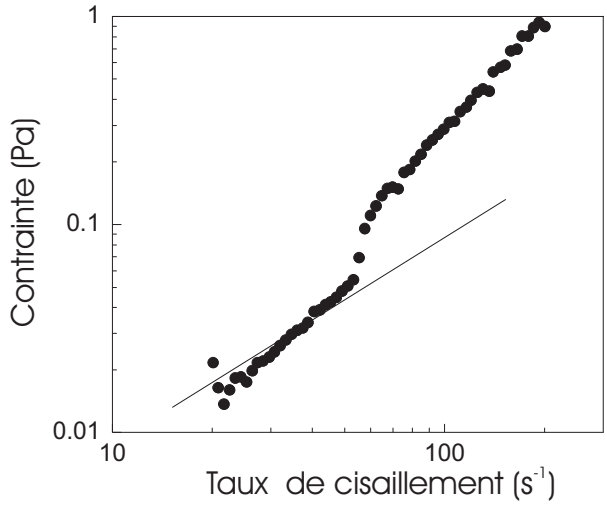

Fig. 6.11: Contrainte en fonction du taux de cisaillement mesurée dans une cellule cône-plan de dimensions $r = 40mm, \varphi = 4°$.

6.2.4 Étude des transitoires

6.2.4.a Contrainte imposée

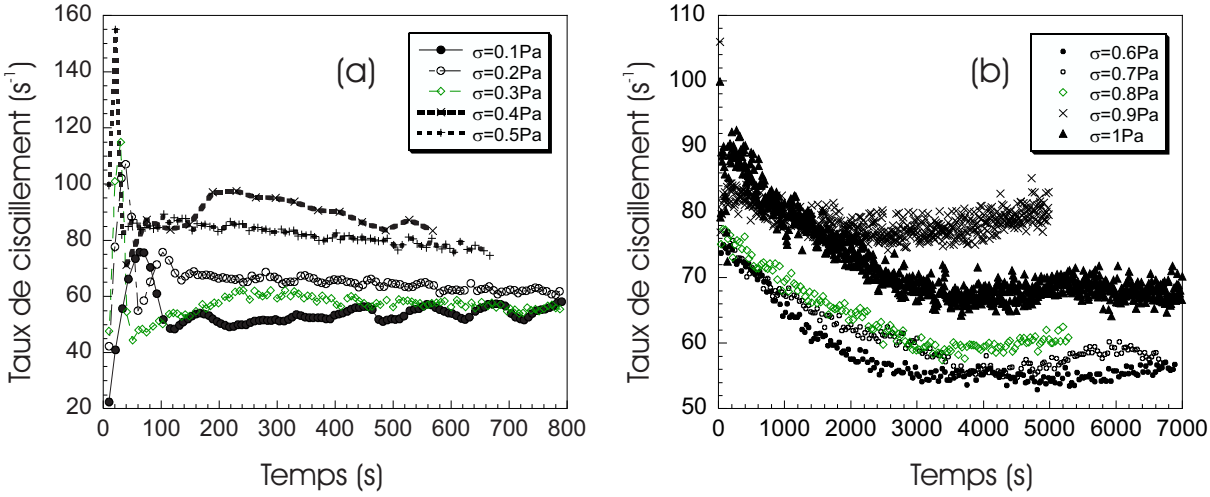

Fig. 6.12: Taux de cisaillement en fonction du temps pour différentes contraintes imposées.

Les courbes représentant l'évolution de la viscosité au cours du temps à contrainte imposée, pour des petites contraintes (inférieures à 1Pa) sont présentées sur la figure 6.12. Le taux de cisaillement présente un overshoot ; le temps mis par le système pour atteindre un état stationnaire augmente avec la contrainte imposée. À partir de 0.8Pa, le taux de cisaillement devient très fluctuant.

On a retracé sur la figure 6.13 la courbe d'écoulement avec les transitoires à contrainte imposée, pris à l'état stationnaire. Le comportement ré-entrant de la contrainte est bien un état stationnaire.

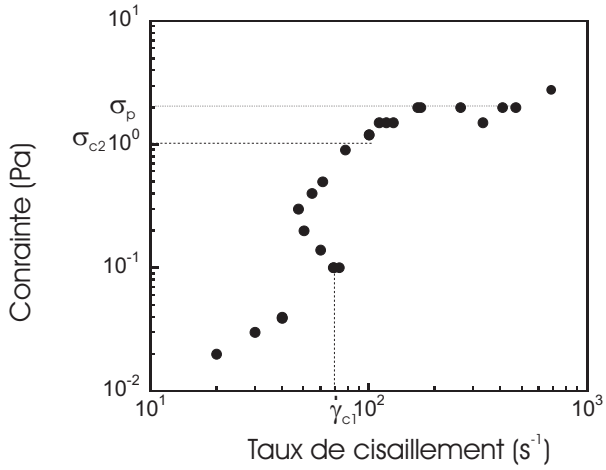

Fig. 6.13: Contrainte en fonction du taux de cisaillement retracée point par point avec la fin des transitoires à contrainte imposée.

La valeur du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{c1} = 70\text{s}^{-1}$ est identique à celle obtenue à taux de cisaillement imposé, en état stationnaire, ainsi que les contraintes $\sigma_{c2} = 1\text{Pa}$ et $\sigma_p = 2\text{Pa}$.

Il convient de noter un changement de comportement pour la viscosité au cours du temps à contrainte imposée autour de $\sigma_{c2} = 1\text{Pa}$. En effet, on voit sur la figure 6.14 que pour $\sigma = 1\text{Pa}$, le temps mis pour atteindre un état stationnaire devient très long. Et pour une contrainte imposée supérieure à 1Pa, la viscosité augmente très brutalement, après un très long temps d'induction (5000s pour 2Pa). Ce comportement de la viscosité en fonction du temps a été observé dans la littérature mais lors d'expériences à taux de cisaillement imposé [61, 60]. Cette caractéristique semble propre aux systèmes de micelles géantes rhéoépaississants. Ces systèmes sont donc également anti-thixotropes.

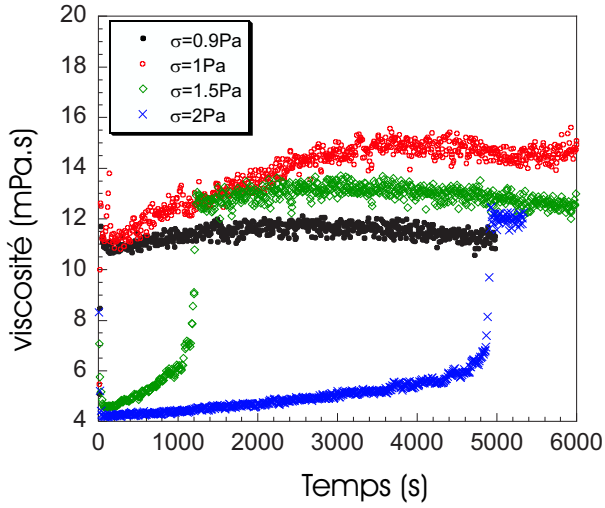

Fig. 6.14: Viscosité en fonction du temps à contrainte imposée.

6.2.4.b Taux de cisaillement imposé

Nous observons également ce comportement en imposant un taux de cisaillement de $60s^{-1}$, correspondant au taux de cisaillement pour lequel la viscosité augmente, sur les courbes d'écoulement où l'état stationnaire n'est pas atteint (Fig. 6.15). Nous avons sur cette figure tracé la viscosité, pour bien comprendre le lien avec le caractère rhéoépaississant du système. Nous travaillerons par la suite plutôt avec la contrainte.

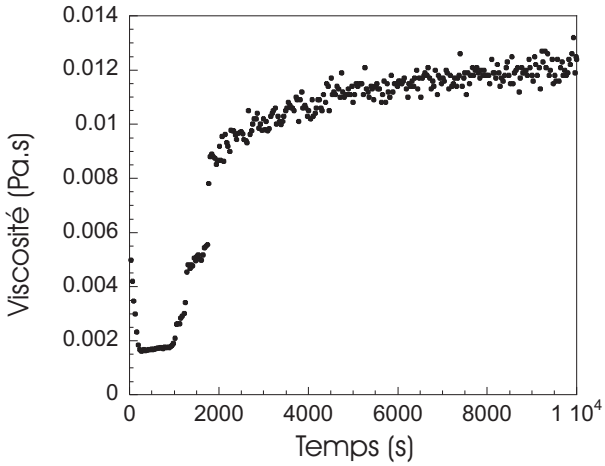

Fig. 6.15: Viscosité en fonction du temps. Le taux de cisaillement imposé est de $60s^{-1}$.

Mais, comme on le voit sur la figure 6.16, ce comportement n'est pas un comportement générique de la contrainte (ou de la viscosité) en fonction du temps. La brusque augmentation de la contrainte *i.e.* de la viscosité après une période d'induction ne se produit que

pour un taux de cisaillement imposé de $60s^{-1}$. Pour les autres taux de cisaillement, la viscosité augmente sans période d'induction.

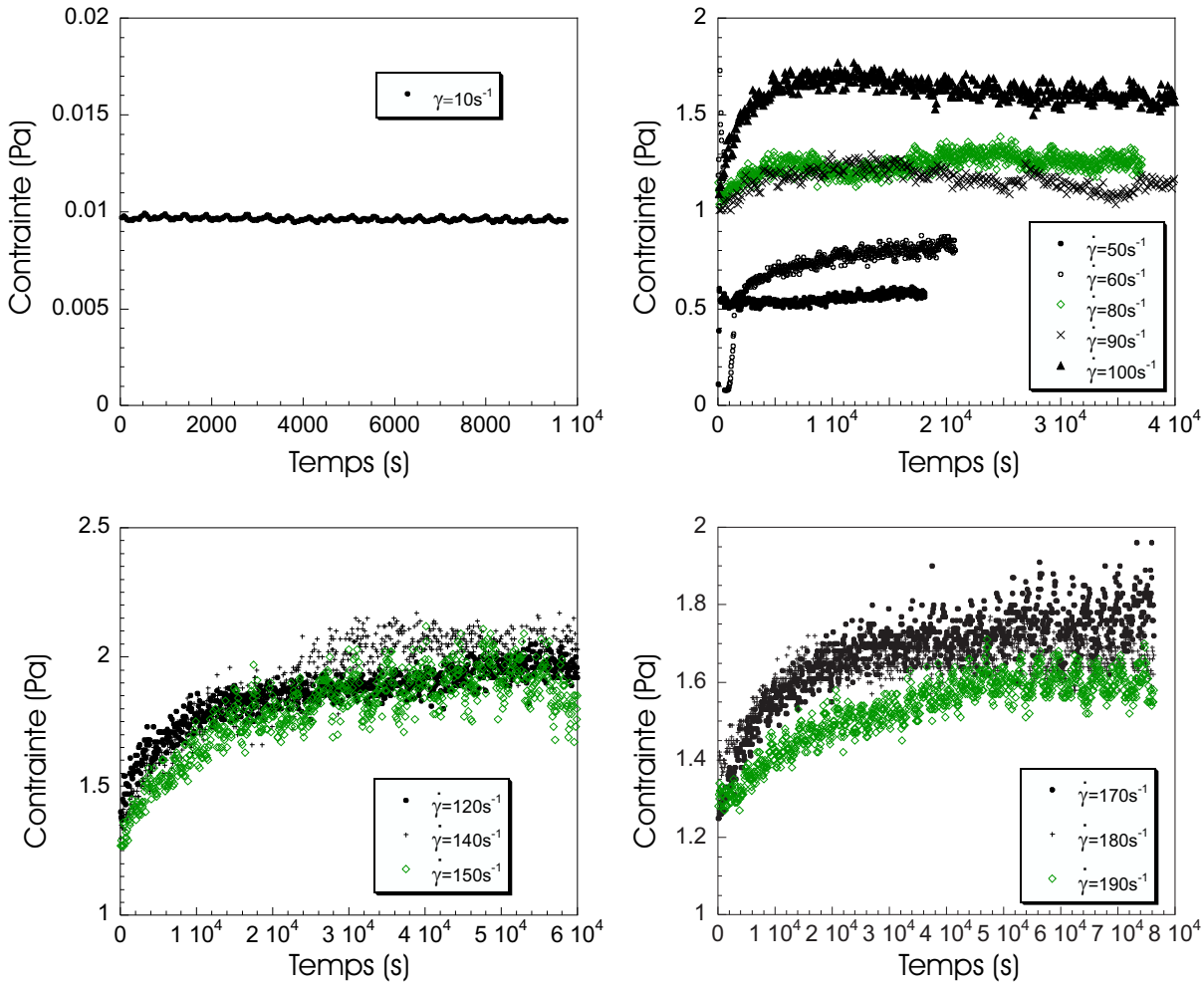

Fig. 6.16: Contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement imposés.

6.2.5 Propriétés élastiques

6.2.5.a Régime newtonien

Nous avons mesuré les modules élastique G' et visqueux G", pour une contrainte imposée de 0.5Pa, en fonction de la fréquence ω (Fig.6.17.a). À basse fréquence (*i.e.* aux temps longs) le comportement visqueux domine, tandis qu'à hautes fréquences (*i.e.* aux temps courts), le caractère élastique domine. Le comportement de ce système n'est pas purement maxwellien [109]. On le voit sur la figure 6.17.b, où G" est représenté en fonction de G'. Si le système était purement maxwellien, la courbe serait un demi-cercle (représenté en trait plein sur la figure). Toutefois, on peut évaluer un temps caractéristique dominant dans le

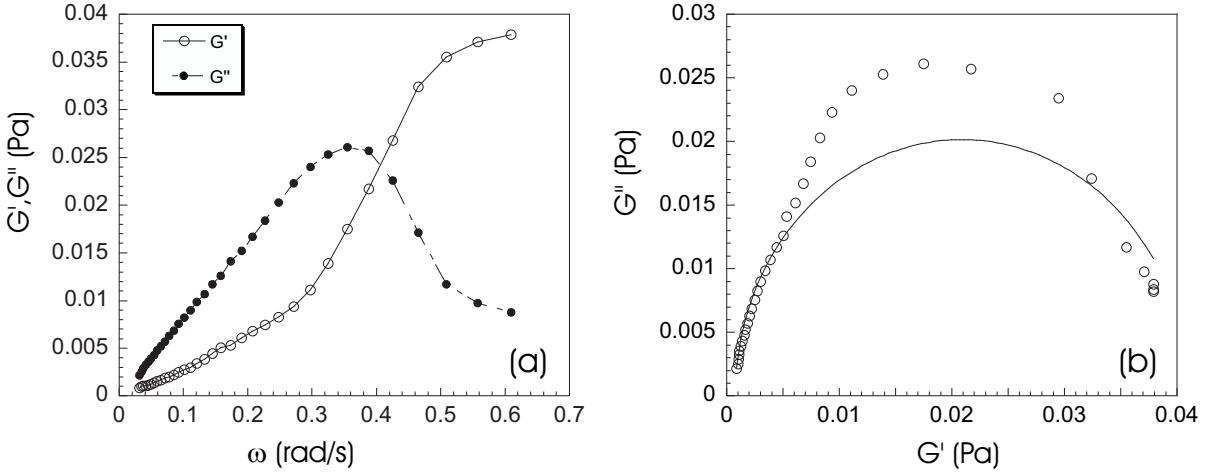

Fig. 6.17: a)Module élastique et visqueux en fonction de la fréquence ω. La contrainte imposée est $\sigma = 0.5$Pa, on est donc dans le régime newtonien. b) G" en fonction de G'. L'ajustement est un demi-cercle, qui correspond à un comportement purement maxwelien.

système, en déterminant l'inverse de la fréquence angulaire pour laquelle $G' = G''$ sur la figure 6.17.a. On obtient $\tau_{newtonien} = 1/0.4 = 2.5$s.

6.2.5.b Après cisaillement

Nous étudions à présent les propriétés élastiques du système dans le régime non-newtonien. On impose à l'échantillon un taux de cisaillement constant de 100s^{-1} pendant 1200s, dans une celule de Couette. Lorsque l'on stoppe le cisaillement, le cylindre intérieur revient sur lui-même, et commence à osciller autour d'une position que nous prendrons comme position de référence. Nous mesurons l'angle θ que fait le cylindre intérieur par rapport à cette position, en fonction du temps. Le résultat est présenté sur la figure 6.18. On a ajusté l'angle θ par une sinusoïde amortie par une exponentielle :

$$\theta = A + B\exp(-t/\tau)\sin(\omega t + \varphi) \tag{6.4}$$

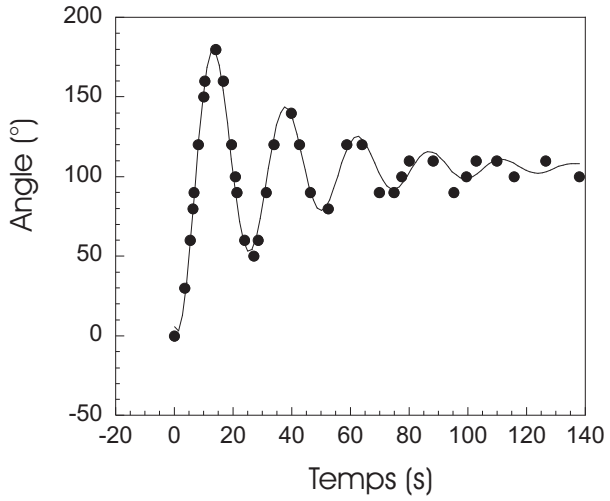

Fig. 6.18: Oscillations du cylindre intérieur du rhéomètre après l'arrêt du cisaillement.

Cet ajustement donne deux temps caractéristiques : $\tau = 37$s qui correspond à la décroissance exponentielle ; et $T = 2.5$s qui correspond à la période des oscillations amorties. Ce dernier temps est identique à celui déterminé en rhéologie dans le régime des réponses linéaires. Les transformations de structure liées à l'augmentation de la viscosité introduisent vraissemblablement un temps de relaxation supplémentaire dans le système, $\tau = 37$s bien supérieur à $T = 2.5$s.

6.2.6 Conclusion

Dans cette première section consacrée à la rhéologie du système III, composé de micelles géantes en régime dilué, nous avons pu mettre en évidence plusieurs choses :

- Le système présente un plateau vertical (rhéoépaississement) suivi d'un plateau horizontal (rhéofluidification). Nous retiendrons la figure 6.4 comme courbe d'écoulement de référence sur ce sytème, en état stationnaire. Sur cette courbe, $\dot{\gamma}_{c1} = 70\text{s}^{-1}$, $\sigma_{c1} \simeq 0.1$Pa et $\sigma_{c2} = 1$Pa et $\sigma_p = 2$Pa. Le plateau vertical est observé en imposant le taux de cisaillement.

Si la contrainte est imposée , un comportement ré-entrant est observé : le taux de cisaillement diminue avec la contrainte. Cette allure de courbe semble être un état stationnaire. Le plateau horizontal observé à contrainte imposée, en revanche, n'est pas remplacé par une boucle à taux de cisaillement imposé.

- La courbe d'écoulement dépend de l'histoire de l'échantillon. Il semble qu'il faille un certain temps au système pour que, sous cisaillement, une structure se forme et augmente la viscosité. Cette idée est renforcée par le temps d'induction nécessaire à taux de cisaillement et à contrainte imposée constants avant d'observer le caractère anti-thixotrope.

- Enfin, nous avons montré que la solution glisse fortement à la paroi lorsque la contrainte imposée devient de l'ordre de 1Pa. Par ailleurs, si l'entrefer de la cellule de Couette est inférieure à 0.25mm, aucun effet rhéoépaississant n'est observé. Le plateau horizontal n'est plus observé non plus.

6.3 Expériences de biréfringence sous écoulement sur le système III

Afin de déterminer la présence d'éventuelles bandes ou inhomogénéités, corrélées aux deux plateaux observés en rhéologie, nous avons effectué des expériences de biréfringence sous écoulement, à l'université de Metz, en collaboration avec S. Lerouge et J. P. Decruppe. Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour le système I. L'entrefer est de 1mm. Les résultats sont présentés sur la figure 6.19.

Au repos, et jusqu'à un taux de cisaillement de $60s^{-1}$, l'échantillon est noir. À partir d'un taux de cisaillement imposé de $67s^{-1}$, tout l'échantillon devient fortement biréfringent. Cette valeur est proche de la valeur critique du plateau vertical ($70s^{-1}$), mesurée dans un entrefer de 1mm. Le système reste fortement biréfringent pour des taux de cisaillement supérieurs. En particulier, sur le plateau horizontal il est encore biréfringent (à $200s^{-1}$).

Aucune bande de cisaillement n'est observée dans la direction du gradient de vitesse. Le système reste homogène. À moins que pour des taux de cisaillement intermédiaires entre $60s^{-1}$ et $67s^{-1}$, une bande biréfringente coexiste avec une bande homogène.

Notons que le taux de cisaillement n'est pas la variable idéale pour étudier un plateau vertical. En effet, lorsque le système atteint le taux de cisaillement critique, il saute directement d'un état de contrainte à un autre. Il n'est donc pas étonant que la structure induite envahisse l'entrefer très rapidement.

L'augmentation de la viscosité correspond à un alignement des micelles. Celles-ci restent fortement alignées sur le plateau horizontal.

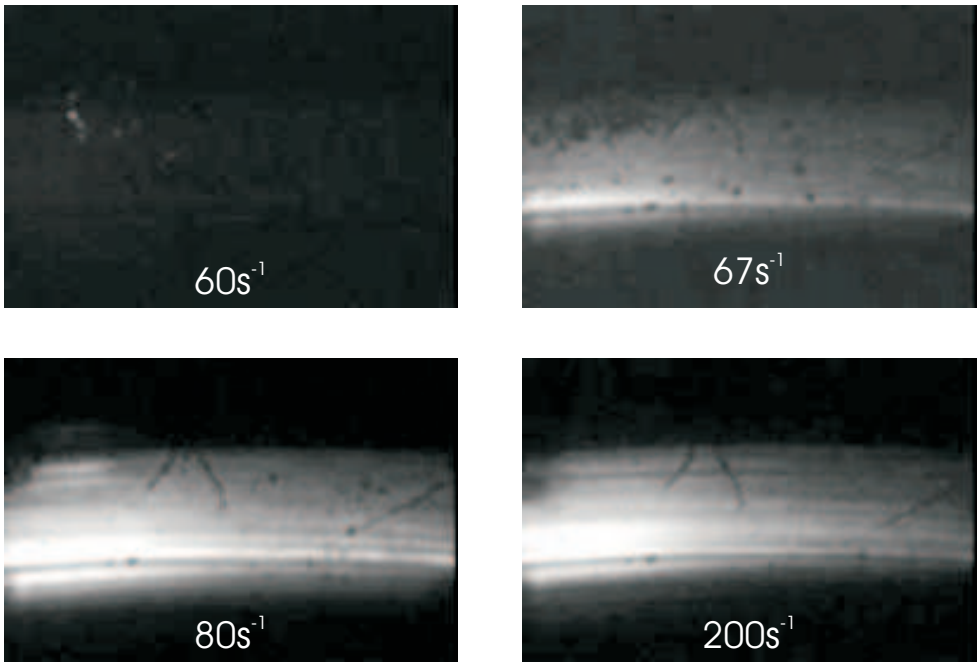

Fig. 6.19: Cliché de l'entrefer entre polariseur et analyseur croisés pour différents taux de cisaillement.

6.4 Mesure de profils de vitesse par IRM pour le système III

6.4.1 Présentation des résultats

Souvenons-nous de la courbe d'écoulement du système III dans un entrefer de 1mm (Fig.6.4) : la viscosité et la contrainte augmentent brutalement à $\dot{\gamma}_{c1} = 70\text{s}^{-1}$ et la contrainte devient indépendante du taux de cisaillement (*i.e.* on observe un plateau horizontal) pour $\dot{\gamma}_{c2} \sim 100\text{s}^{-1}$.

Les profils de vitesse mesurés par IRM avec le même dispositif expérimental que pour les systèmes I et II sont présentés sur la figure 6.21. Ils sont normalisés par la vitesse calculée sur la paroi mobile intérieure, ceci afin de pouvoir être comparés aisément.

On a sur la figure 6.21 des profils mesurés à des taux de cisaillement imposés de 16s^{-1}, 32s^{-1}, 64s^{-1} et 115s^{-1}. Si on compare ces taux de cisaillement à la courbe d'écoulement mesurée dans un entrefer de 1mm, les deux premiers se situent dans la partie newtonienne de la courbe, le troisième presque sur le plateau vertical, et le quatrième sur le plateau horizontal. Toutefois la courbe d'écoulement de ce système III dépend de la taille de l'entrefer, nous ne pouvons donc pas déterminer précisément dans quelle partie de la courbe d'écoulement se situent les taux de cisailement que nous imposons. L'entrefer ici (0.65cm) étant plus grand que lors des expériences de rhéologie, le taux de cisaillement

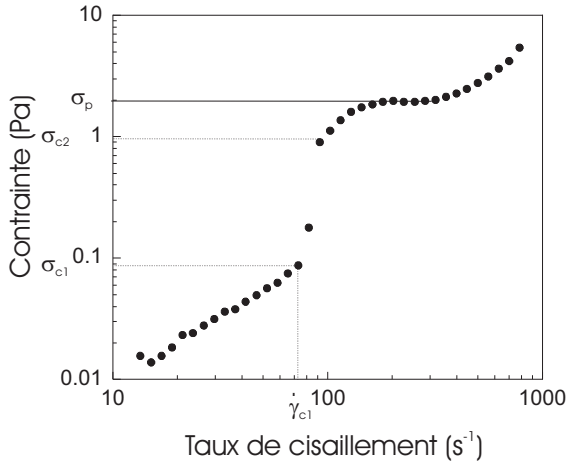

Fig. 6.20: Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Le taux de cisaillement est imposé avec un temps de balayage de 300s. La géométrie utilisée est une cellule de Couette d'un entrefer de 1mm.

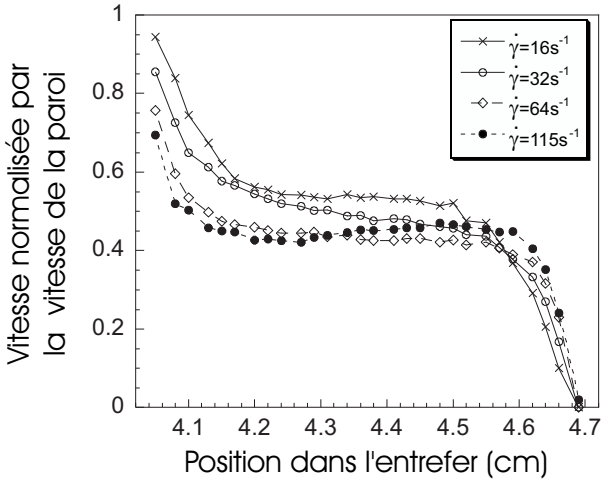

Fig. 6.21: Profils de vitesse pour différents taux de cisaillement moyen imposés. Pour chaque profil, la vitesse est normalisée par la vitesse calculée de la paroi intérieure.

critique pour lequel la viscosité augmente doit être inférieur à celui mesuré dans un entrefer de 1mm.

Les quatre profils de la figure 6.21 ont la même allure : la majeure partie du fluide s'écoule "comme un bouchon", avec un taux de cisaillement presque nul. Tout le cisaillement est regroupé dans une très mince épaisseur près de la paroi fixe, ainsi que près de la paroi mobile. La partie du fluide très cisaillée près de la paroi mobile ne grossit pas avec le taux de cisaillement, ce qui exclut, *a priori*, toute interprétation en terme de transition de phase induite par le cisaillement.

6.4.2 Glissement à la paroi

Nous allons considérer que le fluide s'écoule en bloc (écoulement solide) dans la majeure partie de l'entrefer, et glisse aux parois. On suppose alors que c'est dans les zones intérmédiaires près des parois que se produit le "glissement" ou la "fracture", le profil résultant étant moyenné dans la hauteur.

Nous mesurons v_s la vitesse de glissement au rotor (*resp.* au stator) comme l'écart entre la vitesse de l'écoulement solide et la vitesse du rotor (*resp*la vitesse nulle) (Fig.6.22. Souvenons-nous que lors des expériences de rhéologie, on avait prédit un glissement à la

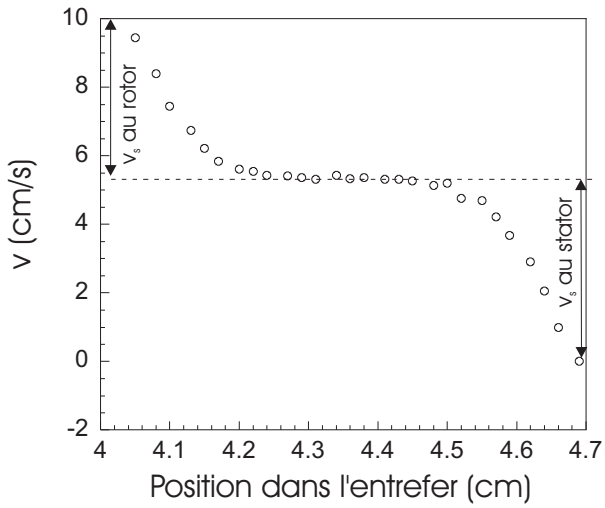

Fig. 6.22: Définition des vitesses de glissement au rotor et au stator.

paroi en observant un décalage en taux de cisaillement entre deux courbes d'écoulement mesurées dans un entrefer de 3mm et de 1mm. On avait également donné la courbe de v_s en fonction de la contrainte, calculée à partir de la différence des taux de cisaillement apparents :

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma} + \frac{2v_s}{h} \tag{6.5}$$

En rhéologie, nous avons mesuré la vitesse de glissement en fonction de la contrainte. En effet, à une vitesse de glissement correspondent deux taux de cisaillement apparents.

Les profils de vitesse donnent une mesure de la vitesse de glissement en fonction du taux de cisaillement apparent. Nous n'avons pas accès à la contrainte lors des expériences d'IRM.

Pour comparer les vitesses de glissement mesureés sur les profils de vitesse et en rhéologie nous avons tracé ces derniers en fonction de la moyenne des taux de cisaillement apparents obtenus pour un entrefer de 3mm et un entrefer de 1mm.

Les résultats sont présentés sur la figure 6.23.

Les valeurs de la vitesse de glissement obtenues en rhéologie et avec les profils de vitesse sont cohérentes. Les valeurs des vitesses de glissement au rotor et au stator issues

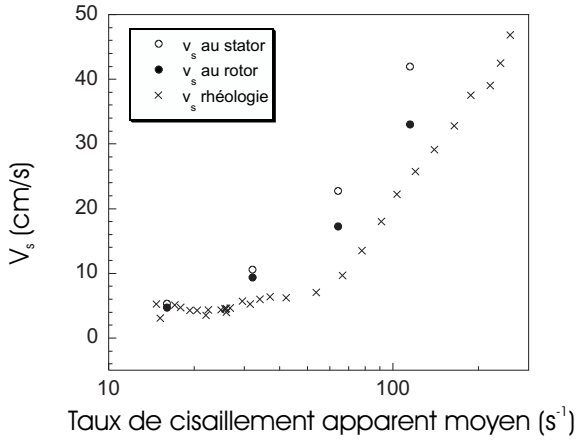

Fig. 6.23: Comparaison des vitesses de glissement mesurée sur les profils de vitesse, et de la vitesse de glissement déduite de la rhéologie.

des profils de vitesse sont du même ordre, ce qui justifie *a posteriori* l'utilisation de la formule 6.5 pour le calcul de v_s en rhéologie.

Il semble intéressant à présent de calculer le taux de cisaillement réel à partir des mesures de la vitesse de glissement :

$$\dot{\gamma}_{reel} = \dot{\gamma}_{app} - \frac{2v_s}{h} \tag{6.6}$$

où h est la taille de l'entrefer.

Pour ce faire, nous traçons pour chaque entrefer, $2v_s$ (ou la somme de v_s au rotor et v_s au stator pour l'entrefer de 0.65cm de l'IRM) en fonction du taux de cisaillement apparent. La pente de la droite obtenue doit être h et l'abscisse à l'origine correspond au taux de cisaillement réel.

Les résultats sont présentés sur la figure 6.24.

On a ajusté les courbes par une droite passant pas zéro. Pour les trois entrefers, le coefficient directeur est très proche de la valeur de h. Puisque les aujustements sont des droites passant par 0, cela signifie que le taux de cisaillement réel est nul ou presque nul.

Ainsi pour ce système, lorsqu'on mesure le taux de cisaillement apparent avec un rhéomètre, on n'obtient qu'une mesure de la vitesse de glissement, et l'on n'a pas accès au taux de cisaillement réel. La contribution du taux de cisaillement réel est négligeable.

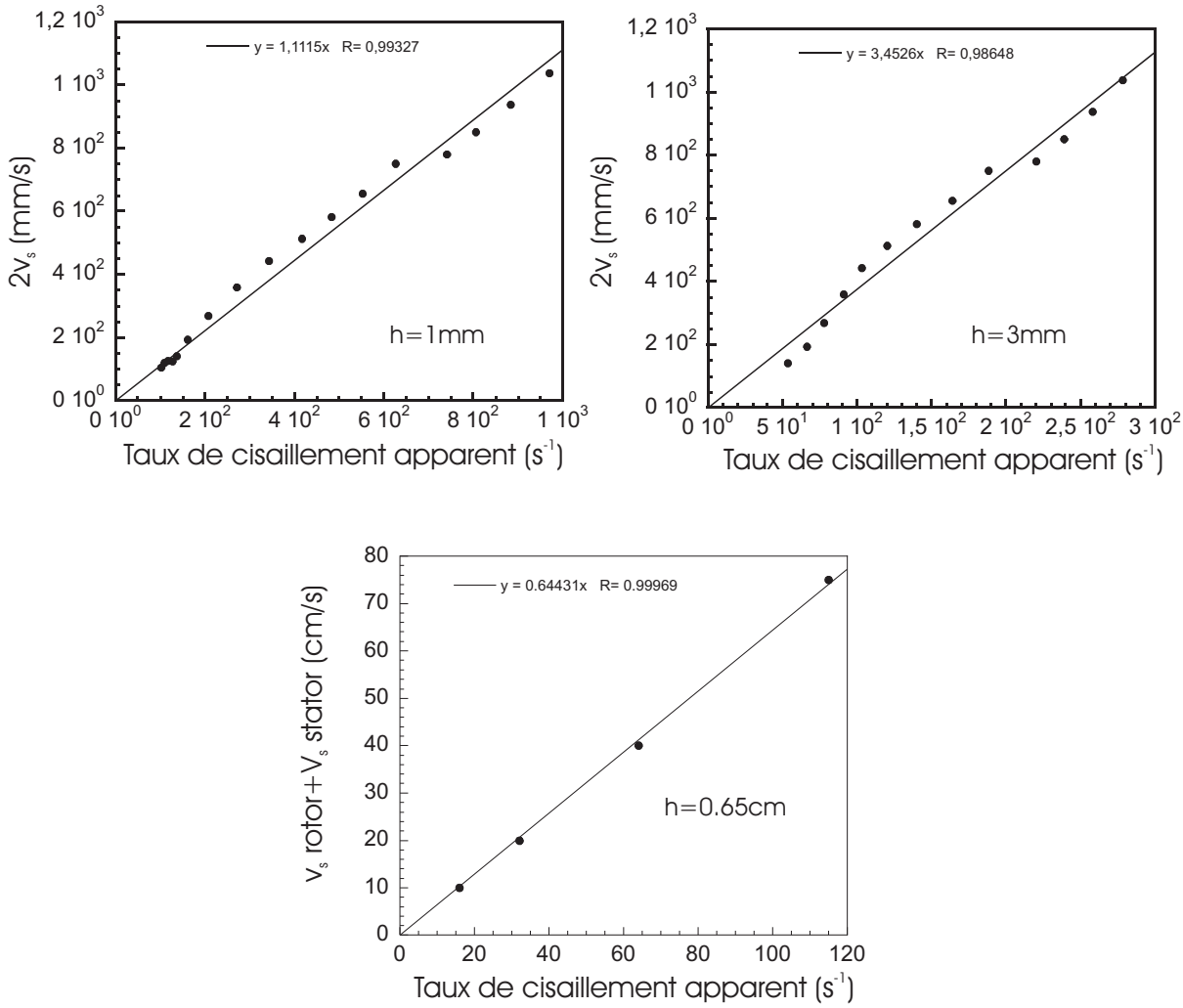

Fig. 6.24: Pour chaque entrefer, $2v_s$ en fonction du taux de cisaillement apparent, ajusté par une droite passant par 0.

6.4.3 Conclusion sur les profils de vitesse

Nous avons mesuré le profil de vitesse du système III pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma} \leq 60s^{-1}$, $\dot{\gamma} \sim 60s^{-1}$ et $\dot{\gamma} > 60s^{-1}$. Tous les profils mesurés ont la même allure. Une grande partie du fluide est très peu cisaillée : tout le cisaillement est concentré près des parois fixe et mobile. Nous pouvons supposer que tous ces profils ont été mesurés dans la partie de la courbe d'écoulement où la viscosité a déjà augmenté, le taux de cisaillement critique pour lequel la viscosité augmente étant d'autant plus faible que l'entrefer est grand.

Nous interprétons ces allures de profils par un glissement aux parois, et nous avons étudié plus précisément le glissement à la paroi mobile. La valeur de la vitesse de glissement déterminée à partir des profils est cohérente avec celle issue de la rhéologie. Cette vitesse de glissement, négligeable dans le régime newtonien, devient importante lorsque le système

pénètre dans le régime non newtonien, sur le plateau vertical. Le glissement à la paroi semble être la cause de l'observation du plateau horizontal.

Nous avons montré de plus, que dans la valeur du taux de cisaillement apparent, la contribution du taux de cisaillement réel est presque nulle. Tout le taux de cisaillement apparent provient de $2v_s/h$, c'est-à-dire du glissement. Le fluide n'est donc réellement pas cisaillé dans la majorité de l'entrefer.

6.5 Conclusion sur le système III

Nous avons étudié dans ce chapitre une solution de micelles géantes dans le régime dilué CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%).

Ce système présente deux plateaux dans sa courbe d'écoulement. Un premier plateau horizontal est la marque d'un comportement rhéoépaississant. Un deuxième plateau vertical montre que la viscosité (apparente) diminue.

Aucune bande de vorticité n'a été observée lors du plateau vertical[1]. Les expériences de rhéo-optique ont montré que lors de ce plateau, le système devenait fortement biréfringent. Toutefois, ces expériences ont été menées en imposant le taux de cisaillement, ce qui ne permet pas de se placer *sur* le plateau vertical : le système passe très rapidement d'une contrainte à une autre. On observerait peut-être des bandes de cisaillement en imposant la contrainte.

Nous avons montré, en rhéologie et par des mesures de profils de vitesse, que l'apparition du plateau horizontal est due à un fort glissement à la paroi. Le taux de cisaillement réel au sein du fluide est presque nul. Le taux de cisaillement apparent est dû presque uniquement à la contribution du glissement.

Le scénario envisagé est le suivant : sur le plateau vertical, des structures se forment au sein du fluide. Celui-ci devient alors très visqueux, élastique, et biréfringent. Ces structures sont fragiles et se cassent près des parois lorsque la contrainte est trop élevée, provoquant une brusque décroissance de la viscosité apparente (*i.e.* du glissement), qui mène à un plateau horizontal. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'en l'absence du plateau vertical pour les petits entrefers, le plateau horizontal est également absent. En revanche, nous n'avons aucune explication quant à l'absence de plateau vertical pour les petits entrefers. Cela suggère que les structures formées sont de la taille de l'entrefer. Une étude détaillée du plateau vertical devrait permettre de mieux comprendre ces observations.

[1] Les observations ont été faites dans une cellule de Couette transparente, à l'œil nu, et entre polariseurs croisés

Chapitre 7

Étude du mécanisme de diminution de la traînée turbulente du système III (micelles géantes en régime dilué)

Dans ce dernier chapitre, nous étudions le mécanisme de diminution de traînée turbulente du système III, composé de micelles géantes en régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)). Observé pour la première fois par Toms [114] dans les années 50, le phénomène de réduction de traînée turbulente décrit la forte diminution de la dissipation d'énergie (jusqu'à 80%) dans un écoulement turbulent provoquée par l'ajout d'une très faible quantité de polymères. On observe, par exemple, une augmentation significative de la quantité de liquide transportée dans un tuyau, pour une différence de pression donnée. L'écoulement reste turbulent, mais sa structure turbulente est modifiée.

En dépit d'un intense effort expérimental et théorique [22, 51, 68, 79], le mécanisme physique responsable de ce phénomène est toujours mal compris. On attribue généralement son origine à la viscosité élongationnelle des systèmes polymériques, sans toutefois être capable de mettre clairement en évidence le lien entre les deux phénomènes. Cette incapacité tient surtout à la difficulté expérimentale de mesure de la viscosité élongationnelle. Très récemment Wagner *et al.* [118] ont pu mesurer simultanément la diminution de traînée turbulente et la viscosité élongationnelle de deux solutions de polyélectrolytes et montrer sans ambiguïté que les deux grandeurs évoluent de façon corrélée. D'autre part, Cadot *et al.* ont montré expérimentalement la localisation du phénomène dans la couche limite [22].

Les systèmes de tensioactifs, dont les micelles géantes en régime dilué, sont également connus pour diminuer la traînée turbulente [122]. Plusieurs mécanismes sont évoqués pour l'origine du phénomène, et en particulier la question de la similitude avec les polymères est récurrente. La diminution de traînée turbulente des tensioactifs est d'un grand intérêt industriel, car contrairement aux polymères qui sont dégradés de manière irréversible par l'écoulement, les tensioactifs recouvrent rapidement leur capacité de réduction de traînée

turbulente, au repos. Cela permet leur utilisation, par exemple, dans des systèmes de refroidissement à recirculation.

Après avoir brièvement énoncé, dans une première section, les hypothèses de mécanisme de la diminution de traînée turbulente émises pour les tensioactifs et comparé les *scenarii* invoqués pour les polymères et les tensioactifs, nous mettons en évidence dans une deuxième section que le système III diminue la traînée turbulente de plus de 60%. Disposant des mêmes dispositifs expérimentaux que ceux qui ont pu montrer le lien entre la réduction de traînée turbulente et la viscosité élongationnelle pour les polymères [118], nous les utilisons pour notre solution de micelles géantes. Nous tentons ainsi de mesurer la viscosité élongationnelle du système III dans une troisième section. Une partie de ces mesures, réalisée par Thibaut Divoux, mettent en évidence une forte viscosité élongationnelle, à condition de précisailler la solution dans une gamme de contraintes, ou d'élongation, très restreinte. Elle montre aussi que les micelles se cassent au cours du cisaillement. Dans une quatrième section, nous mesurons le profil de vitesse du système III dans le régime turbulent, ainsi que les profils d'une solution de polymères et de l'eau, également dans le régime turbulent. Nous mettons en évidence un fort glissement à la paroi (déjà observé dans le régime non-turbulent) des micelles géantes, qui n'est pas observé pour les polymères et pour l'eau. Nous en concluons que la viscosité élongationnelle, contrairement aux polymères, n'est pas seule à l'origine de la diminution de traînée turbulente pour les micelles géantes ; le glissement à la paroi semble jouer un rôle majeur dans l'observation du phénomène.

7.1 Mécanismes invoqués pour les tensioactifs

Les recherches sur la réduction de traînée turbulente des tensioactifs s'est intensifiée ces dernières années, principalement pour leur propriétés de réparabilité après dégradation par le cisaillement [85, 119, 121]. Par ailleurs, repérer les similitudes et les dissemblances entre les mécanismes des tensioactifs et des polymères pour la réduction de la traînée turbulente apparaît fondamental pour comprendre le phénomène et l'exploiter au mieux. Notons que seules les assemblées de tensioactifs qui forment des micelles sont connues pour diminuer la traînée turbulente.

Des différences substantielles ont en effet été mises à jour entre le comportement des polymères et celui des tensioactifs, qui suggèrent que le mécanisme de diminution de traînée turbulente est différent pour les deux types d'additifs.

Les différences les plus notoires sont les suivantes :

- les tensioactifs sont souvent plus efficaces que les polymères pour réduire la traînée turbulente [122], à un nombre de Reynolds donné ;

- la pente du profil de la vitesse moyenne dans une conduite est plus raide pour les tensioactifs que pour les polymères [116, 119] ;

- les polymères montrent une diminution de traînée turbulente lorsque le nombre de

Reynolds dépasse une valeur critique, alors que le phénomène apparaît progressivement pour les micelles géantes [85].

D'autre part, les systèmes de polymères connus pour diminuer la traînée turbulente sont newtoniens ou rhéofluidifiants. Les systèmes de micelles géantes qui reduisent la traînée turbulente sont au contraire rhéoépaississants. Il semble que les changements de microstructure à l'origine de l'augmentation de viscosité jouent un rôle dans la diminution de la traînée turbulente pour les tensioactifs [121].

Une des questions posées est le rôle de la viscosité élongationnelle des tensioactifs pour la diminution de traînée turbulente. Est-elle, comme pour les polymères le moteur du phénomène [121, 122] ?

7.2 Mesure de la diminution de trainée turbulente sur le système III, micelles géantes en régime dilué

Dans ce paragraphe, nous présentons les mesures de réduction de traînée turbulente du système III. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec J. H. C. Titon et O. Cadot au Laboratoire de Mécanique de l'Université du Havre.

7.2.1 Dispositif expérimental

La turbulence est générée dans un cylindre de rayon R, par deux disques en contrarotation, espacés de la distance R (Fig.7.1). Le dispositif expérimental est décrit en détail dans le référence [23].

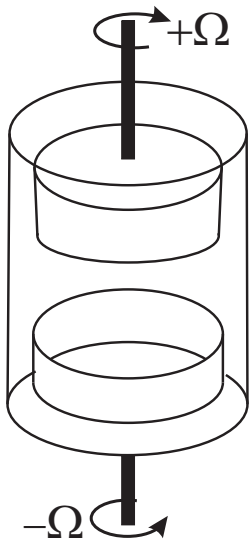

Fig. 7.1: Cellule utilisée pour générer un écoulement turbulent ; tirée de [22].

Les disques contrarotatifs sont entrainés par des moteurs configurés pour maintenir une vitesse de rotation $\pm\Omega$ constante, indépendamment du couple exercé par le fluide sur les disques. Le nombre de Reynolds est défini [67] par $Re = \Omega R^2/\nu$ où $\nu = \eta/\rho$ est la viscosité cinématique du fluide. ρ est la masse volumique, que nous prendrons égale à 10^3kg/m^3.

Pour déterminer la dissipation d'énergie dans l'écoulement turbulent, dont nous déduisons la réduction de traînée turbulente, on peut mesurer la puissance mécanique fournie par les moteurs en mesurant le couple exercé, donné par le courant passant à travers les moteurs, et par leurs vitesses angulaires. On peut également tirer avantage du fait que l'on est dans un système fermé. Ainsi, toute l'énergie cinétique est perdue par dissipation visqueuse, ce qui provoque une augmentation de la température du fluide. S'il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, la température augmente linéairement avec le temps comme : $\Delta T = P_D/mc\Delta t$, où P_D est la puissance dissipée, m la masse totale du fluide, et c la chaleur spécifique de l'eau.

En mesurant l'évolution de la température dans le temps, on peut ainsi estimer la puissance dissipée par l'écoulement turbulent. La température est mesurée avec une précision de 0.01°C grâce à une sonde placée au milieu de la cellule, dans la région la plus turbulente. Nous prenons soin de nous assurer que les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables.

7.2.2 Résultats

Pour différentes fréquences imposées entre 10Hz et 28HZ, l'évolution de la température est mesurée durant 300s. Deux exemples sont présentés sur la figure 7.2, pour 12HZ et 25HZ.

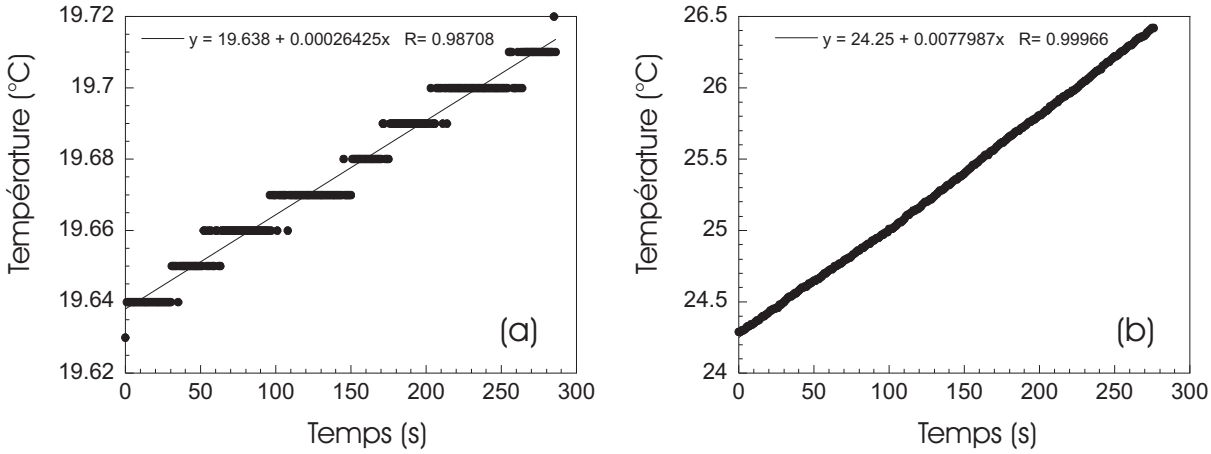

Fig. 7.2: Évolution de la température dans le temps pour des fréquences imposées de 12HZ (Re= 2.7×10^5)(a) et 25Hz (Re= 5.6×10^5) (b) pour le système III.

La pente de l'augmentation de la température avec le temps est directement propor-

tionnelle à la puissance dissipée : $\Delta T/\Delta t = P_D/mc$. Sur la figure 7.3 nous avons tracé la puissance dissipée en fonction de la fréquence pour le système III de micelles géantes et pour l'eau.

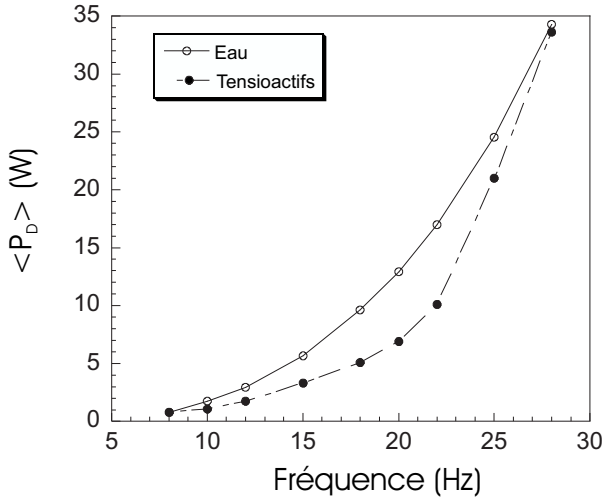

Fig. 7.3: Puissance dissipée en fonction de la fréquence pour le système III (CTAB/NaSal) et l'eau. La différence des puissances dissipées donne la réduction de traînée turbulente.

La différence avec la puissance dissipée par l'eau donne la diminution de la traînée turbulente, en pourcentage :

$$DR = \frac{P_{eau} - P_{tensioactifs}}{P_{eau}} \times 100 \tag{7.1}$$

Nous l'avons représentée sur la figure 7.4 en fonction du nombre de Reynolds (calculé avec la viscosité de l'eau).

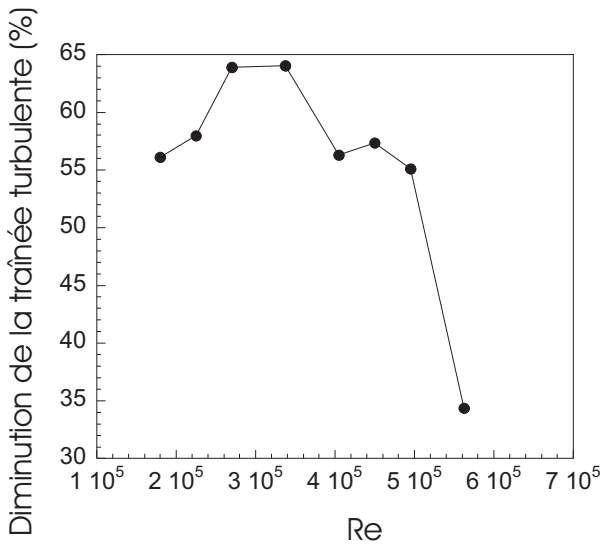

Fig. 7.4: Diminution de la traînée turbulente pour le système III, en fonction du nombre de Reynolds.

7.2.3 Conclusion

Le système III de micelles géantes en régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)) diminue la traînée turbulente jusqu'à plus de 60%, pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 3.10^5.

Pour un nombre de Reynolds plus élevé, de l'ordre de 6.10^5 correspondant à une fréquence de 28Hz, la diminution de la traînée turbulente chute, probablement à cause de la température élevée ($\sim 30°C$) atteinte à cette fréquence, qui peut changer les propriétés visqueuses du système.

7.3 Mesure de la viscosité élongationnelle du système III

Dans la référence [118], les auteurs ont montré que, pour les polymères, l'évolution de la diminution de traînée turbulente était fortement corrélée à l'évolution de la viscosité élongationnelle. Dans les mêmes conditions expérimentales, nous allons tenter de mesurer la viscosité élongationnelle du système III, afin de voir si son lien avec la diminution de traînée turbulente est identique à celui des polymères.

7.3.1 Principe des mesures

Nous présentons dans ce paragraphe une technique de mesure de la viscosité élongationnelle. L'expérience consiste à créer un écoulement purement élongationnel en suivant

le détachement d'une goutte au bout d'un capillaire. Cette méthode a été proposée par Bazilevski *et al.* [8] et développée par Amarouchène *et al.* [4]. Le montage expérimental consiste en un capillaire placé verticalement au bout d'une seringue, elle-même reliée à un pousse seringue qui permet de contrôler le débit. Le détachement de la goutte est filmé avec une caméra (CCD) rapide synchronisée avec un stroboscope pour éviter les effets de flou. La fréquence d'acquisition est typiquement de 1000 images par seconde.

Pour les fluides très peu visqueux considérés ici, et en l'absence d'effets non-newtoniens, le processus de détachement de la goutte est déterminé par une compétition entre forces inertielles et capillaires.

Il a été observé que ce détachement est très différent dans le cas d'une goutte d'eau, et dans le cas d'une solution de polymères, possédant une forte viscosité élongationnelle. Une goutte d'eau se détache de façon discontinue, tandis que pour les polymères, on voit se former un filament reliant la goutte à la sortie du capillaire (Fig.7.5).

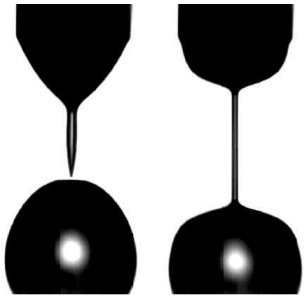

Fig. 7.5: Détachement d'une goutte d'un capillaire. À gauche dans le cas d'une goutte d'eau, la rupture est abrupte. À droite, pour une solution de polymères (100ppm de PEO) on note la création d'un filament. Cette figure est tirée de la référence [3].

Lorsque ce filament s'allonge, le liquide est soumis à une élongation pure. On s'intéresse à l'évolution dans le temps du diamètre minimum du cou entre la goutte et la sortie du capillaire, appelé h_{min} .

L'évolution de h_{min} dans le cas de l'eau suit la loi d'amincissement suivante, qui découle de la compétition entre forces capillaires et inertielles : $h_{min} = (\gamma/\rho)^{1/3}(t_c - t)^{2/3}$ (Fig.7.6.b) où γ est la tension de surface, ρ la masse volumique, et t_c l'instant où la goutte se détache [43]. Cette loi de puissance est une limite asymptotique pour les grands nombres de Reynolds, et est vérifiée expérimentalement.

Dans le cas des polymères, la dynamique avant la formation du filament est similaire à celle de l'eau (Fig.7.6.b). Lorsque le filament se forme, il a été mis en évidence [8], que le diamètre du cou suit une décroissance exponentielle $h_{min} \propto e^{(-\dot{\varepsilon}t)}$; on le voit sur la figure 7.6. Le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}$ est ici constant. Cette loi s'explique en écrivant le bilan des contraintes sur le filament.

- Les contraintes capillaires $2\gamma/h_{min}$ tendent à diminuer le rayon du filament ;

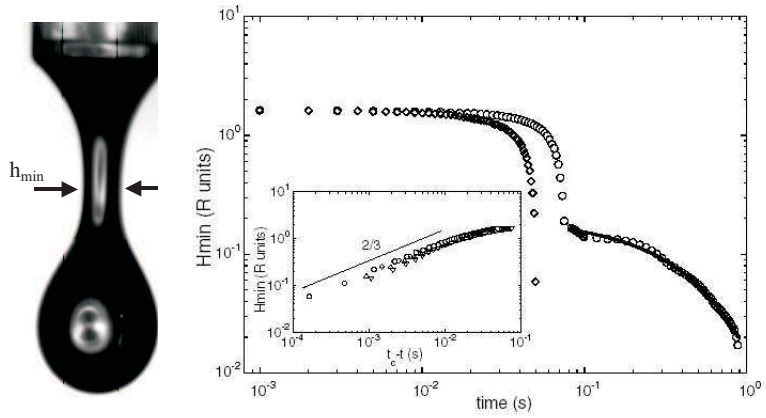

Fig. 7.6: Figure de gauche : définition de h_{min} ; figure de droite (tirée de la référence [4]) : évolution de h_{min} pour une solution d'eau pure (losanges) et de polymères (cercles) (250ppm PEO). L'ajustement montre un régime exponentiel pour les polymères. En insert : représentation log-log de la loi $(t_c - t)^{2/3}$ suivi pour l'eau et avant le régime exponentiel pour les polymères.

- Les contraintes inertielles ρv^2 sont ici négligeables devant les forces capillaires, car la vitesse de la goute est petite.

- La contrainte qui s'oppose à l'étirement du filamenent s'écrit par définition de la viscosité élongationnelle η_e : $\sigma = \eta_e \dot{\varepsilon}$ où $\dot{\varepsilon}$ est le taux d'élongation. Celui-ci se calcule en écrivant la conservation du volume :

$$\dot{\varepsilon} = -2\frac{1}{h_{min}}\frac{dh_{min}}{dt} \tag{7.2}$$

À chaque instant, le bilan des contraintes s'ecrit donc :

$$\eta_e \dot{\varepsilon} = \frac{2\gamma}{h_{min}} \tag{7.3}$$

ce qui implique

$$\eta_e = \frac{2\gamma}{h_{min}\dot{\varepsilon}} \tag{7.4}$$

Cette relation permet de déduire une viscosité élongationnelle des mesures de $h_{min}(t)$.

Dans la référence [4], les auteurs montrent que la viscosité élongationnelle des polymères augmente exponentiellement avec le temps, ce qui explique que le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}$ soit constant, et elle peut atteindre plus de 100Pa.s [4].

Notons que les liquides newtoniens possèdent également une viscosité élongationnelle, égale à trois fois la viscosité de cisaillement (voir paragraphe 1.2.1.b), mais elle est trop faible pour créer des filaments, et donc pour être mesurée. Dans le cas de l'eau par exemple, le bilan des forces ne se fait qu'entre forces inertielles et capillaires, la contrainte due à la viscosité élongationnelle n'est pas assez élevée pour s'opposer à l'étirement. Dans le cas du miel qui est un liquide newtonien très visqueux, on observe des filaments et on mesure une viscosité élongationnelle de l'ordre de 10^5Pa.s.

7.3.2 Premiers résultats sur les micelles géantes

Dans un premier temps, nous avons tenté de mesurer la viscosité élongationnelle du système III de micelles géantes dans le régime dilué, et nous n'avons observé aucun filament. La dynamique de h_{min} est très similaire à celle de l'eau, comme le montre la figure 7.7.

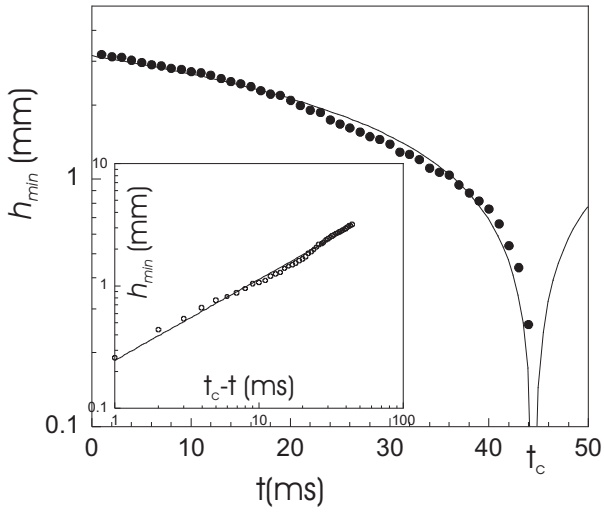

Fig. 7.7: Dynamique d'amincissement de h_{min} avec le temps pour le système III. L'ajustement $h_{min} = a(t_c - t)^b$ donne $b = 2/3$ comme pour l'eau. En insert : h_{min} en fonction de $t_c - t$ en échelle log-log, t_c étant l'instant où la goutte se détache.

L'ajustement de la courbe de la figure 7.7 : $h_{min} = a(t_c - t)^b$ donne $b = 0.66$ et $a = 0.25$. Nous en avons (hâtivement) conclu que notre système de micelles géantes se comportait comme l'eau, et que sa viscosité élongationnelle est trop faible pour être mesurée.

Puis Thibaut Divoux est arrivé au laboratoire pour effectuer son stage de deuxième année du MIP. Il a refait les expériences ci-dessus avec acharnement, et il lui est arrivé d'observer des filaments...

7.3.3 Apparition de filaments après cisaillement

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par Thibaut Divoux [116], lors d'un stage que nous avons encadré au laboratoire, avec la collaboration de Yacine Amarouchène.

Nous avons fait varier des paramètres pertinents pour le détachement des gouttes, comme le diamètre du capillaire. Le temps de détachement de la goutte, défini par l'instant où la goutte se détache, étant proportionnel à $R^{3/2}$ [43], augmenter le rayon du capillaire c'est ralentir le détachement de la goutte, et donc augmenter la résolution du phénomène. Pour des diamètres s'échelonnant de 1mm à 4mm, aucun filament n'a été observé.

Puis nous avons fait varier le débit du pousse seringue. En faisant varier le débit, on peut faire subir au fluide différents précisaillements moyens dans le capillaire. Le taux de cisaillement dans le capillaire est proportionel au rapport de la vitesse (donnée par le débit) au rayon du capillaire : $\dot{\gamma} = 3v/r$. Le rayon du capillaire utilisé est $r = 0.5$mm. La vitesse du fluide est le rapport du débit sur la section de la seringue.

Pour un débit de 0.5mL.min^{-1}, c'est-à-dire pour un taux de cisaillement moyen de 63s^{-1}, nous avons été surpris d'observer un filament (Fig.7.8). L'évolution de h_{min} correspondante est présentée sur la courbe de la figure.7.9.

Fig. 7.8: Détachement d'une goutte de CTAB(0.5%)/NaSal(O.1%). On observe la formation d'un filament. Le temps total du montage photo est de 12ms.

Sur la figure 7.9 sont représentées les évolutions de h_{min} pour une solution d'eau et de triton, et pour le système III de micelles géantes, précisaillé et non précisaillé.

Le triton est un tensioactif, qui ne forme pas de micelles géantes en solution. Sa tension de surface est très proche de celle de notre système III de CTAB. Nous vérifions ainsi que la formation du filament n'est pas due à une tension de surface faible.

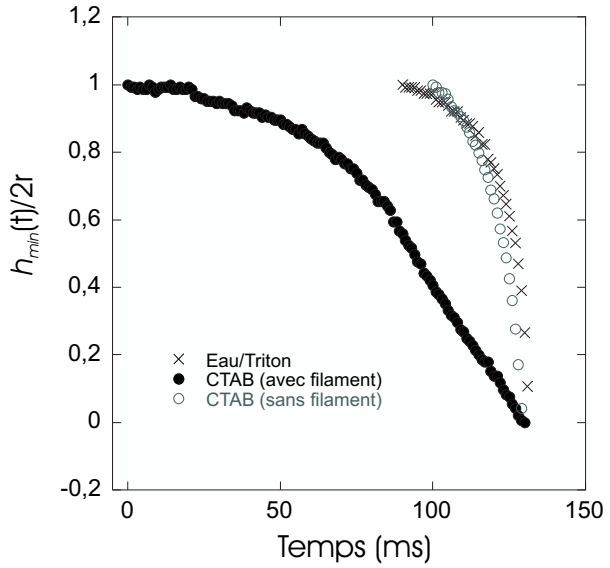

Fig. 7.9: Évolution de h_{min} pour une goutte d'eau, une goutte de CTAB (système III) non précisaillée et une goutte de CTAB (système III) précisaillée à $21s^{-1}$ (débit de $0.5mL.min^{-1}$). Pour la goutte de CTAB non précisaillée, aucun filament n'est observé et l'évolution de h_{min} est semblable à celle de l'eau. Pour la goutte de CTAB précisaillée on observe un filament.

On observe deux comportements bien distincts pour h_{min}. Si la solution de CTAB n'est pas précisailée, elle ne forme pas de filament, et h_{min} suit un régime inertiel proche de celui de l'eau/triton. La viscosité élongationnelle est alors trop faible pour être mesurée (comme dans le cas de l'eau). En revanche, si la solution est précisaillée, elle peut former des filaments, et alors h_{min} suit un régime exponentiel, et la viscosité élongationnelle du système III est élevée.

Il y a donc, vraisemblablement, une transition entre une état où la viscosité élongationnelle est faible et un état où elle est élevée.

Afin d'étudier cet effet plus quantitativement, nous avons cisaillé le fluide dans la cellule de Couette du rhéomètre, en lui imposant une contrainte constante. Souvenons-nous de l'évolution de la viscosité du système III avec le temps à contrainte imposée constante : la viscosité augmente brusquement après un temps d'induction (Fig.7.10), pour une contrainte imposée supérieure à 1Pa. Le fluide se "gélifie" en quelque sorte, et on observe qu'il monte le long de l'axe du cylindre intérieur du rhéomètre. Ce phénomène est l'effet Weissenberg, caractéristique d'une viscoélasticité importante.

Nous avons précisaillé le système pour des contraintes comprises entre 1Pa et 9Pa. Une fois que la viscosité a augmenté, nous prélevons du fluide "gélifié" à l'aide d'une seringue. On place ensuite cette seringue au bout du pousse-seringue afin de filmer le détachement des gouttes, suivant la méthode décrite précédemment. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 7.11

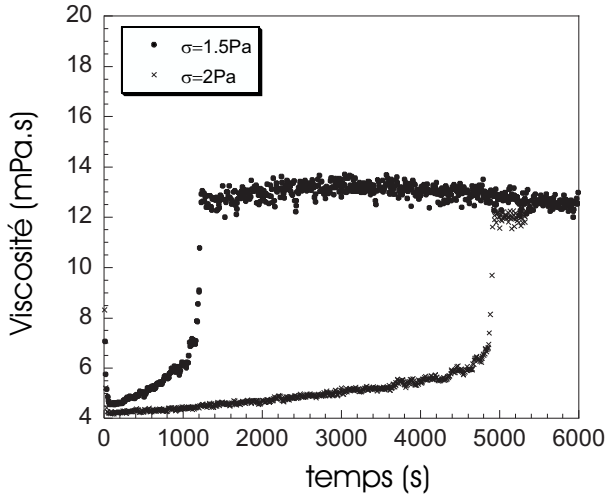

Fig. 7.10: Évolution de la viscosité de cisaillement avec le temps pour le système III lorsque la contrainte imposée est supérieure à 1Pa.

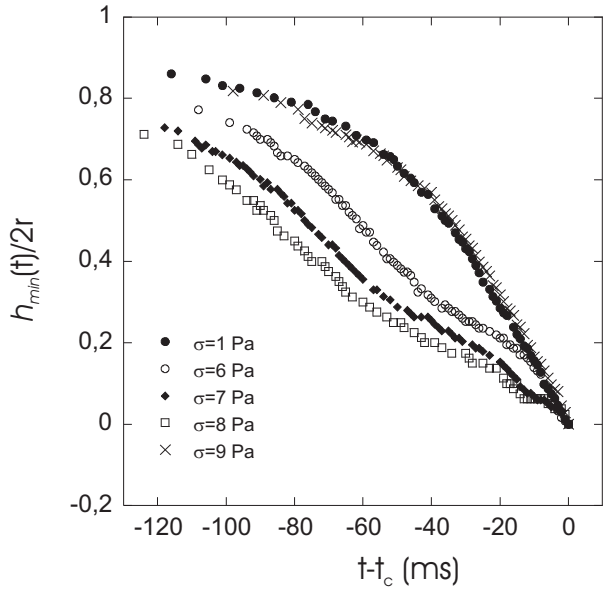

Fig. 7.11: Évolution de h_{min} pour le système III ayant subi différents précisaillements à contrainte imposée.

Les observations montrent que, pour des contraintes imposées entre 6Pa et 8Pa, on observe des filaments. On en déduit que lorsque le fluide est précisaillé entre 6Pa et 8Pa, il a une viscosité élongationnelle élevée.

Nous allons essayer de calculer cette viscosité élongationnelle à partir de l'évolution de h_{min}. Nous prenons le cas typique d'un précisaillement de 6Pa (figure 7.12).

La figure 7.12.a est une représentation log-lin de h_{min} en fonction du temps. Sur cette figure, on remarque une gamme de temps où h_{min} décroît exponentiellement. Entre t=0.027s

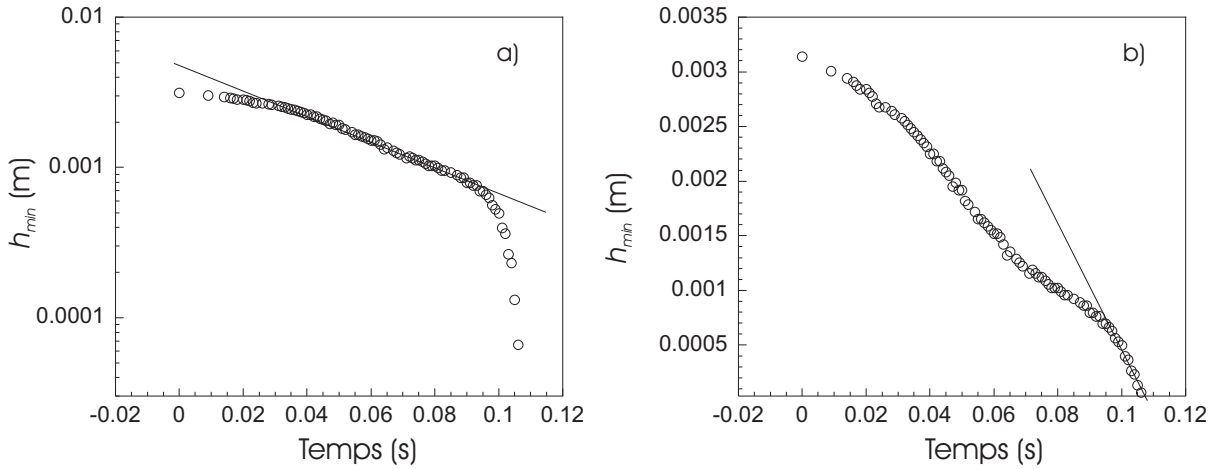

Fig. 7.12: Évolution de h_{min} pour le système III ayant subi un précisaillement à une contrainte imposée de 6Pa.

et t=0.096s, l'ajustement donne $h_{min} = 0.005e^{-20.5t}$. Dans cette gamme de temps, le taux d'élongation $\dot{\varepsilon} = 51\text{s}^{-1}$ est constant ($\dot{\varepsilon} = (-2/h_{min})(dh_{min}/dt)$ et la viscosité augmente donc exponentiellement avec le temps, car[1]

$$\eta_e = \frac{2\gamma}{h_{min}\dot{\varepsilon}} \tag{7.5}$$

La viscosité élongationnelle issue de la décroissance exponentielle est présentée sur la figure 7.13 en fonction du temps. Elle est très élevée, au moins trois ordres de grandeur plus grande que la viscosité du solvant.

À partir de t=0.096s, on peut ajuster $h_{min}(t)$ par un comportement linéaire. Ceci est mis en évidence sur la figure 7.12.b, où $h_{min}(t)$ est représenté en échelle lin-lin. L'ajustement donne $h_{min} = 0.0067 - 0.062t$. Nous sommes alors dans un cas similaire à celui du miel, c'est-à-dire le cas d'un fluide newtonien, pour les faibles nombres de Reynolds [43, 92]. Pour les fluides newtoniens, la viscosité élongationnelle est égale à trois fois la viscosité de cisaillement.

On calcule alors une valeur constante de la viscosité élongationnelle :

$$\eta_e = \frac{2\gamma}{\dot{\epsilon}h_{min}} = \frac{\gamma}{0.062} \tag{7.6}$$

On obtient $\eta_e = 0.5$Pa.s.

Nous déduisons de la courbe $h_{min}(t)$, que la viscosité élongationnelle augmente d'abord exponentiellement avec le temps, puis, lorsque $h_{min}(t)$ est linéaire, chute vers une valeur très basse.

[1]La tension de surface γ de notre système III a été mesurée par la méthode du poids de la goutte, qui consiste à mesurer le poids d'une goutte qui se détache au moment où les forces capillaires sont égales aux forces innertielles. On obtient alors (à un facteur correctif près) $\gamma = mg/2\pi r$, r étant le rayon du capillaire. Nous avons mesuré, sur notre système $\gamma = 34$mN/m.

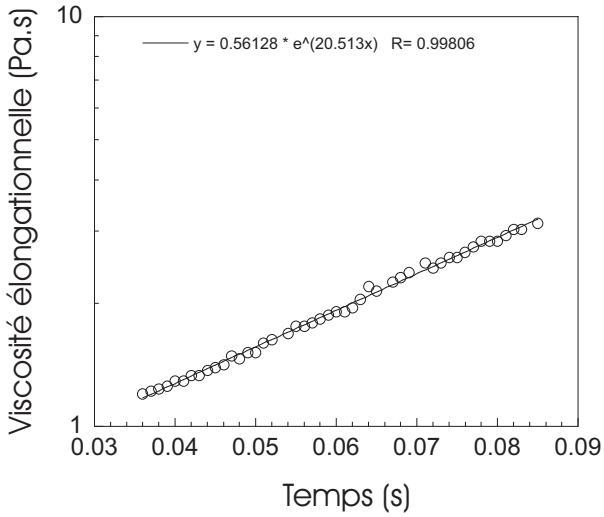

Fig. 7.13: Viscosité élongationnelle du système III en fonction du temps.

Cependant, le raisonnement ci-dessus est basé sur une interprétation de la courbe $h_{min}(t)$, ajustée "arbitrairement" par une décroissance exponentielle et une décroissance linéaire. Il n'est donc pas pleinement satisfaisant. Nous devrions pouvoir, à travers la courbe de $h_{min}(t)$, sans ajustement, calculer l'évolution de η_e avec le temps en utilisant simplement

$$\eta_e = \frac{2\gamma}{h_{min}(t)\dot{\varepsilon}} \tag{7.7}$$

et

$$\dot{\varepsilon} = \frac{-2}{h_{min}(t)} \frac{dh_{min}}{dt}(t) \tag{7.8}$$

Malheureusement, les mesures de $h_{min}(t)$ sont bruitées, et l'extraction de $\frac{dh_{min}}{dt}(t)$ est donc très bruitée. Toutefois, nous présentons les résultats obtenus sur la figure 7.14, comparés à la courbe $\eta_e(t)$ obtenue grâce à l'ajustement exponentiel de $h_{min}(t)$, pour les temps inférieurs à 0.096s.

On retrouve bien l'évolution exponentielle dans un premier temps. Un ajustement redonne un taux d'élongation proche de $\dot{\varepsilon} = 20\text{s}^{-1}$. Autrement dit, on retrouve le comportement que l'on avait obtenu en ajustant $h_{min}(t)$ par une exponentielle pour des temps inférieurs à 0.096s.

Puis, on observe bien une chute de la viscosité élongationnelle pour des temps plus grands. La viscosité élongationnelle tend vers 0.5Pa.s, ce qui est bien la valeur que l'on avait calculée à partir de l'ajustement linéaire de $h_{min}(t)$.

Cela laisse penser, que lorsque $h_{min}(t)$ rentre dans le régime linéaire, le système se comporte comme un fluide newtonien : toutes les structures se sont cassées.

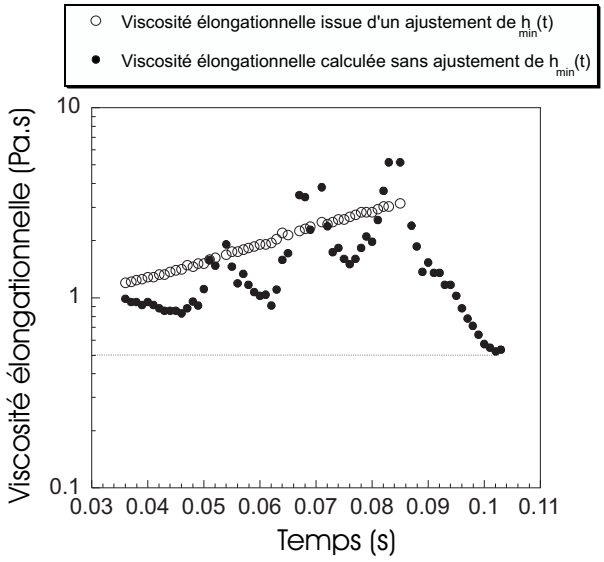

Fig. 7.14: Viscosité élongationnelle du système III en fonction de t.

Revenons sur l'ajustement linéaire de $h_{min}(t)$ pour des temps supérieurs à 0.096s. Un modèle pour ce comportement dû à Papageorgiou [92] s'obtient en cherchant des solutions autosimilaires à l'équation d'Euler, pour les fluides newtoniens à petits nombres de Reynolds. On considère que h_{min} est petit devant le diamètre du capillaire (grandeur caractéristique du système) et que tout ce passe comme si, dans le filament, le fluide oublie la taille du capillaire dont il est issu avant de se casser. L'expression qui en résulte : $h_{min}(t) = 0.0708(2\gamma/\eta)(t_c - t)$ fait intervenir la viscosité de cisaillement η.

On a vu au chapitre 6 que la viscosité que l'on mesure pour le système III est une viscosité apparente, sous-estimée à cause du fort glissement à la paroi. Nous n'avons pas accès à la viscosité réelle en rhéologie, pour une contrainte supérieure à 1Pa, pour laquelle le glissement devient important.

Le modèle de Papageorgiou fournit ici un moyen d'estimer la viscosité de cisaillement réelle à partir de la viscosité élongationnelle. Cette estimation n'est strictement valable que dans le cas d'un fluide newtonien, ce qui n'est probablement pas le cas pour le système III. Nous l'utilisons malgré tout, et la viscosité de cisaillement réelle calculée[2] est de 0.17Pa.s.

Cette estimation de la viscosité de cisaillement réelle permet de remonter à une vitesse de glissement sur le plateau horizontal pour une contrainte supérieure à 1Pa. On trouve une valeur de l'ordre de 30cm/s, ce qui est tout à fait cohérent avec les valeurs mesurées en rhéologie, et sur les profils de vitesse.

[2]le modèle de Papageorgiou permet de retrouver pour les fluides newtoniens que $\eta_e = 3\eta$

7.3.4 Conclusion

Nous avons montré que le système III possède une viscosité élongationnelle très faible, s'il n'est pas précisaillé.

S'il est précisaillé à une contrainte comprise entre 6Pa et 8Pa, il possède une viscosité élongationnelle qui augmente d'abord exponentiellement avec le temps avant de diminuer fortement vers 0.5Pa.s. Lorsque la vicosité élongationnelle diminue, le système se comporte comme un fluide newtonien.

On peut supposer qu'alors toutes les structures mésoscopiques du système sont rompues. Ce qui explique le glissement aux parois observé pour des contraintes supérieures à 2Pa. Ce glissement est vraisemblablement dû à des fractures dans le fluide près des parois.

Le fait qu'une viscosité élongationnelle importante apparaisse lorsque le fluide est cisaillé ou contraint, confirme la formation de structures élastiques et enchevêtrées, qui augmentent également la viscosité de cisaillement, et amène à la formation du plateau vertical.

Retenons par ailleurs, que la viscosité élongationnelle mesurée pour le système III de micelles géantes en régime dilué possède un comportement différent de celle des polymères. En effet, pour les polymères, elle augmente avec le temps et avec le taux de déformation, puis sature à une valeur élevée : on n'observe aucune diminution.

On prévoit donc que le rôle de la viscosité élongationnelle dans le mécanisme de diminution de la traînée turbulente va être différent de celui de la viscosité élongationnelle des polymères, puisqu'il n'existe qu'une gamme très restreinte de contrainte pour lesquelles la viscosité élongationnelle est élevée.

7.4 Profil de vitesse dans le régime turbulent

Nous avons mesuré le profil de vitesse du système III, dans une cellule de Couette cylindrique, dans le régime turbulent. Nous avons également mesuré celui de l'eau et d'une solution de polymères. L'idée est de comparer ces profils, afin de déceler une éventuelle localisation du phénomène de diminution de traînée turbulente pour les tensioactifs, comparativement aux polymères. En effet, il a été démontré pour les polymères, que la réduction de la dissipation d'énergie a lieu uniquement dans la couche limite [22]. Le paragraphe précédent semble indiquer que la viscosité élongationnelle n'est pas l'unique responsable de la réduction de traînée turbulente pour les tensioactifs. De plus, il a déjà été montré, dans le cas d'un écoulement dans une conduite, que le profil de vitesse des tensioactifs est différent de celui des polymères, dans le régime turbulent [121]. Les mesures de profils de vitesse sont faites par IRM, dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe 2.3 et utilisées pour toutes les mesures de profils de vitesse de ce travail. Nous avons utilisé pour la cellule de Couette le plus grand entrefer possible (2cm), afin de générer un écoulement turbulent.

7.4.1 Rappel des profils non-turbulents

Souvenons-nous du profil de vitesse mesuré pour le système III dans le régime non-turbulent (Fig.7.15).

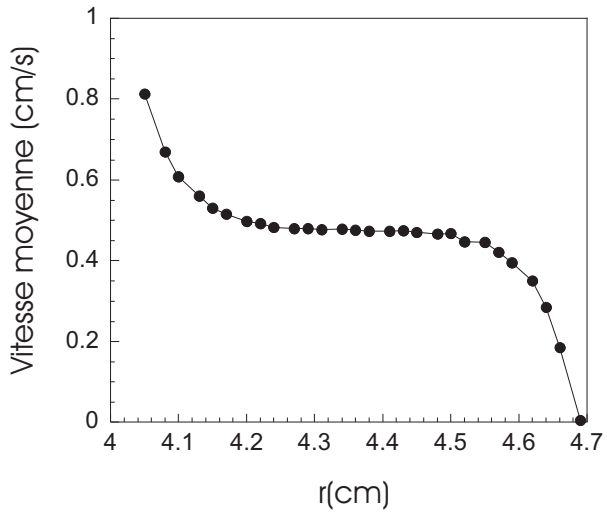

Fig. 7.15: Profil de vitesse pour un taux de cisaillement imposé de $64s^{-1}$. L'écoulement n'est pas turbulent.

La figure 7.15 rappelle le profil mesuré pour un taux de cisaillement imposé de $64s^{-1}$. L'allure de ce profil indique que la majeure partie du fluide ne s'écoule pas, seules deux parties confinées près des parois sont très fortement cisaillées et ont une vitesse non nulle. Nous interprètons ce profil par du glissement aux parois.

7.4.2 Profil dans le régime turbulent

La figure 7.16 présente les profils de vitesse mesurés pour l'eau, une solution de polymères (Polyéthylene oxide, de concentration $c \simeq 100ppm$)et le système III de micelles géantes en régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)). La solution de polymères utilisée réduit la traînée turbulente de 30 à 40%.

Ces profils ont été mesurés dans une cellule de Couette dont l'entrefer mesure 2cm ($R_1 = 4cm$ et $R_2 = 6cm$) pour une vitesse de rotation imposée de 150t/min.

Vérifions tout d'abord que ces vitesses de rotation correspondent bien à des écoulements turbulents. Même si les applications industrielles de la réduction de traînée turbulente se font pour la plupart des cas pour un écoulement de Poiseuille dans une conduite, il est courant de l'étudier expérimentalement pour un écoulement de Couette [118, 63]. Le nombre de Reynolds, calculé avec la viscosité de l'eau (1mPa.s), la masse volumique de l'eau(1000kg/m^3), et le rayon extérieur de la cellule de Couette $R_2 = 6cm$ est égal à :

$$Re = \frac{\rho v R_2}{\eta} \simeq 5,4.10^4 \tag{7.9}$$

où v est la vitesse de la paroi intérieure.

La viscosité de la solution de polymères est très proche de celle de l'eau, et celle du système III varie entre 1.10^{-3} et $1.5\ 10^{-3}$Pa.s. Il est donc justifé d'utiliser la viscosité de l'eau pour calculer le nombre de Reynolds qui caractérise l'écoulement.

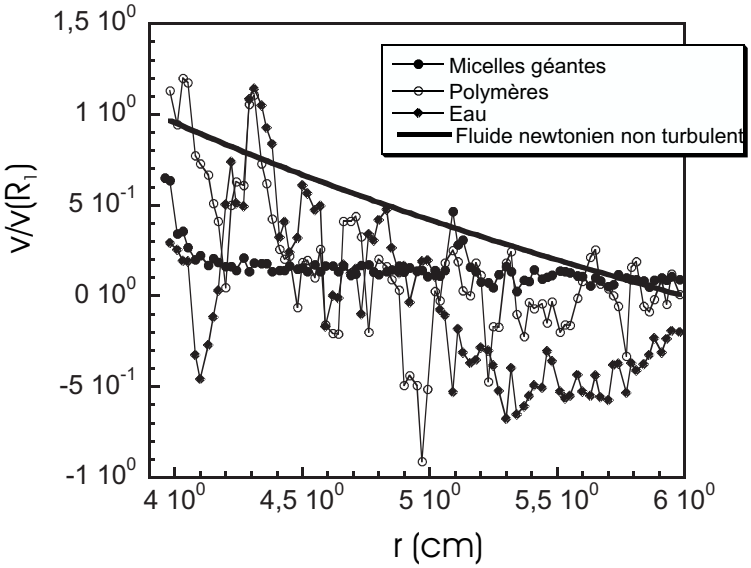

Fig. 7.16: Profil de vitesse normalisé par la vitesse de la paroi mobile en écoulement turbulent pour le système III, une solution de polymères et de l'eau.

Les profils de vitesse mesurés par IRM sont présentés sur la figure 7.16. Le profil de vitesse des micelles géantes est moins turbulent que celui de l'eau, et des polymères. En effet, une quantification de la turbulence est donnée par la moyenne sur r de l'écart de la vitesse à la vitesse moyenne : $\sqrt{< (v- < v >_r)^2 >_r}$. Cette valeur est de 0.4m.s^{-1} pour l'eau, de 0.38m.s^{-1} pour les polymères, et de seulement 0.08m.s^{-1} pour les micelles géantes.

D'autre part un très fort glissement à la paroi est observé pour la vitesse moyenne des micelles géantes. Le profil est plat sur presque toute la largeur de l'entrefer et ne rejoint ni la vitesse de la paroi mobile en R_1, ni une vitesse nulle en R_2.

7.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que le système III de micelles géantes en régime dilué (CTAB(0.5%)/NaSal(0.1%)) diminue la traînée turbulente de plus de 60%.

Nous avons mesuré la viscosité élongationnelle de ce système. Des premières mesures n'ont révélé aucune viscosité élongationnelle mesurable. Dans un second temps, nous avons observé l'apparition de filaments. Nous nous sommes aperçus que la viscosité élongationnelle du système III devient très importante, pour peu que l'on précisaille la solution dans

une gamme de contrainte correspondant à la contrainte critique pour laquelle la viscosité de cisaillement du système augmente fortement (voir chapitre 6).

Au bout d'un certain temps, la viscosité élongationnelle chute brutalement. Le système se comporte alors comme un fluide newtonien ; toutes les structures se sont cassées.

Par ailleurs la comparaison des profils de vitesse dans le régime turbulent du système III et d'une solution de polymères révèle que les micelles géantes glissent fortement à la paroi et que leur profil est plus lisse que celui des polymères.

Il semble donc que la viscosité élongationnelle ne soit pas le seul mécanisme en cause pour la diminution de traînée turbulente de notre système III. En effet, cette dernière n'est non négligeable que pour une gammme très étroite de contrainte appliquée, et elle redevient très faible lorsque l'élongation devient trop importante.

Cette chute de la viscosité élongationnelle semble indiquer que les micelles se cassent. Le régime linéaire de $h_{min}(t)$ semble, lui, indiquer que le fluide est newtonien. Pourtant la viscosité de cisaillement issue de la valeur de la viscosité élongationnelle en prenant un modèle newtonien : $\eta_e = 3\eta$ donne une valeur très élevée : 0.17Pa.s. Cette valeur est beaucoup plus élevée que la viscosité de la solution de micelles géantes au repos, qui est de l'ordre de 1mPa.s. Il semble donc que l'on soit en présence d'un "gel" qui se casse par endroit, ce qui est cohérent avec le glissement à la paroi observé et avec la chute de la viscosité élongationnelle.

On peut, par ailleurs supposer que dans un écoulement turbulent, les micelles sont cassées et donc que la viscosité élongationnelle du système est faible.

Au contraire des polymères, la viscosité élongationnelle ne semble donc pas jouer un rôle majeur pour la réduction de la traînée turbulente des micelles géantes. Le fort glissement à la paroi pourrait, en revanche, expliquer le phénomène.

Conclusion générale

Ce travail de thèse rapporte l'étude de trois solutions de tensioactifs présentant un plateau horizontal dans leur courbe d'écoulement. Ces trois systèmes complexes ont été choisis pour la dissemblance de leur structure interne et la similitude de leur comportement rhéologique, espérant ainsi faire apparaître des éléments de compréhension quant à l'origine microscopique du plateau horizontal.

Le premier système est une phase de micelles géantes enchevêtrées, dans le régime semi-dilué. Nous avons mis en évidence le lien entre le plateau horizontal et le développement d'une bande biréfringente et fortement cisaillée, qui envahit progressivement l'entrefer de la cellule de Couette. La taille de cette bande augmente linéairement avec le taux de cisaillement sur le plateau. La confirmation que la bande biréfringente correspond effectivement à une bande de cisaillement constitue un résultat important sur ce système. En effet, d'autres mesures de profil de vitesse sur des solutions plus concentrées avait montré, au contraire, que la bande biréfringente possédait les caractéristiques d'un "gel nématique", très peu cisaillé [44, 45]. L'image d'une phase très peu visqueuse se développant linéairement avec le taux de cisaillement sur le plateau a, dans ce cas, été mise en défaut. Les résultats que nous avons obtenus sont cohérents, en revanche, avec une étude récente de Salmon *et al.* [106] sur un système proche du nôtre, de part sa concentration.

Ces résultats confirment l'existence de deux classes de phases de micelles géantes enchevêtrées. Les systèmes proches de la transition isotrope-nématique, et les solutions moins concentrées présentent des plateaux horizontaux qui semblent avoir une explication phénoménologique différente en terme de bandes de cisaillement.

Le deuxième système étudié dans ce mémoire est une phase oignon qui présente un plateau horizontal identique à celui du premier système. Pourtant, sur ce plateau se développent des bandes de vorticité. Certaines de ces bandes sont la marque d'une instabilité viscoélastique, et ne peuvent expliquer la présence du plateau. D'autres semblent correspondre à l'apparition d'une phase lamellaire au sein de la phase oignon et sont, au contraire, reliées à l'existence du plateau. La géométrie de coexistence de ces bandes reste surprenante et mal comprise. Nous avons chercher l'existence d'un plateau vertical qui pourrait expliquer la présence des bandes de vorticité, sans succès. Il serait intéressant d'étudier un système similaire plus simple, c'est-à-dire qui ne présente pas d'instabilité visco-élastique et sans dépendance forte avec l'histoire de l'échantillon.

La similitude des courbes rhéologiques des deux premiers systèmes, et la différence

du type de bandes observées (de cisaillement ou de vorticité) lors du plateau horizontal constituent l'un des résultats importants de ce travail de thèse.

Le troisième système possède un comportement rhéologique particulièrement riche. Il s'agit d'une phase de micelles géantes dans le régime dilué, qui présente un plateau horizontal dans sa courbe d'écoulement, précédé d'un plateau vertical. Lors de ce dernier, la solution devient totalement biréfringente. Aucune coexistence d'une bande biréfringente et d'une bande isotrope n'a été observée. Cela tient vraisemblablement à la variable imposée lors des mesures de bieréfringence sous écoulement : le taux de cisaillement. Pour observer une coexistence sur le plateau vertical, il aurait fallu imposer la contrainte, ce qui n'était pas permis par le dispositif expérimental utilisé.

Le plateau horizontal s'explique, pour ce sytème, par un fort glissement à la paroi. Il semblerait que lors du premier plateau vertical, des structures de micelles alignées, très visqueuses et très élastiques se forment. Ces structures, fragiles, se cassent lorsqu'elles sont soumises à de fortes contraintes près des parois, et induisent du glissement. Le fluide n'est alors presque pas cisaillé dans la majeure partie de l'entrefer de la cellule de Couette, la *quasi* totalité du taux de cisaillement apparent provenant de ce glissement.

L'origine de ce plateau horizontal est donc très différente de celle mise en avant pour les deux premiers systèmes.

Le dernier chapitre, enfin, a montré que le système III diminue la traînée turbulente de façon très efficace. Le mécanisme à l'origine de ce phènomène semble différent de celui mis en avant pour les polymères. Nous avons montré que la viscosité élongationnelle de la solution ne peut être seule à l'origine de la diminution de la traînée turbulente. Le fort glissement à la paroi, observé dans le régime turbulent pourrait être une explication de la capacité des micelles géantes à réduire la traînée turbulente.

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire tend à montrer qu'il n'existe pas une explication microscopique générique à l'apparition d'un plateau horizontal dans la courbe d'écoulement d'un fluide complexe. Rien ne permet d'affirmer pour les deux premiers systèmes qu'il s'agit d'une transition de phase induite par le cisaillement, puisque la phase induite n'a pas été clairement identifiée. Pourtant, on peut affirmer que la présence du plateau est liée à la coexistence de deux textures différentes. Pour le troisième système, l'origine du plateau horizontal est purement mécanique : la viscosité apparente mesurée est largement sous-estimée. Le plateau est dû à un fort glissement à la paroi qui compense exactement la contribution à la contrainte provenant du cisaillement réel au sein du fluide. Le fait que ces deux grandeurs se compensent exactement pour donner lieu à un plateau horizontal reste inexpliqué.

Pour mener plus avant ces travaux, une étude des propriétés et des mécanismes microscopiques des systèmes sous écoulement paraît indispensable.

En effet, pour montrer que les bandes observées correspondent à une trasition de phase induite par le cisaillement, il faut identifier la phase induite comme une phase existant à l'équilibre, d'un point de vue microscopique. De même pour le glissement à la paroi, et le comportement rhéoépaississant, il serait intéressant d'avoir une idée des changements de

structure interne. Une étude de vésicules d'AOT également rhéoépaississante, et ressemblant de par leur forme à des micelles géantes a été entreprise durant ce travail de thèse. Les vésicules peuvent être observées sous écoulement au microscope, grâce à la technique du contraste de phase, ce qui est d'un intérêt majeur par rapport aux micelles ! N'ayant pas fourni de résultat probant quant au mécanisme du rhéoépaississement, cette étude n'est pas présentée dans ce mémoire.

Il reste à comprendre comment une simple différence de concentration entre le système I et le système III entraîne une telle dissemblance de comportement : l'un est rhéofluidifiant, l'autre rhéoépaississant. Pour le système II, il serait intéressant de savoir si l'instabilité visco-élastique joue un rôle ou pas dans la présence du plateau.

Bibliographie

[1] A. Abragam. - *Les principes du magnétisme nucléaire.* Traduction française de A. Landesman. - (Presses Universitaires de France, Paris. - 1961).

[2] U. A. Al-Mubaiyedh, R. Sureshkumar & B. Khomami. - « Linear stability of viscoelastic Taylor-Couette flow : Influence of fluid rheology and energetics. » - *J. Rheol.* **44**, 1121 (2000).

[3] Y. Amarouchène. - « Étude de l'interaction polymère-écoulement. » - *Thèse de doctorat de l'univeristé Bordeaux I* (2002).

[4] Y. Amarouchène, D. Bonn, J. Meunier & H. Kellay. - « Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid. » - *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3558 (2001).

[5] E. Armengaud. - « Instabilité de Taylor-Couette dans un fluide rhéofluidifiant. » - *Rapport de stage de MIP 1* (2002).

[6] H.A. Barnes, J.F. Hutton & K. Walters. - *An Introduction to Rheology.* - (Elsevier Science Publishers B.V. - 1989).

[7] J. C. Baudez & P. Coussot - « Abrupt transition from viscoelastic solid-like to liquid-like behavior in jammed materials. » -À paraître.

[8] A. V. Bazilevskii, S. I. Voronkov, V. M. Entov & A. N. Rozhkov - « On orientational effects at breakup of jets and threads of dilute polymer-solutions. » - *Phys. Dokl.* **26**, 333 (1981).

[9] J. F. Berret. - « Transient Rheology of Wormlike Micelles. » - *Langmuir.* **13**, 2227 (1997).

[10] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, S. Lerouge & J.P. Decruppe. - « Shear-thickening transition in surfactant solutions : New experimental features from rheology and flow birefringence. » - *Eur. Phys. J. E* **2**, 343 (2000).

[11] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, J. Oberdisse, L. M. Walker & P. Lindner. - « Flow-structure relationship of shear-thickening surfactant solutions. » - *Europhys. Lett.* **41**, 677 (1998).

[12] J. F. Berret, S. Lerouge & J.P. Decruppe. - « Kinetics of the Shear-Thickening Transition Observed in Dilute Surfactant Solutions and investigated by Flow Birefringence. » - *Langmuir* **18**, 7279 (2002).

[13] J. F. Berret & G. Porte. - « Metastable versus unstable transients at the onset of a Shear-induced Phase Transition. » - *Phys. Rev. E.* **60**, 4268 (1999).

[14] J. F. Berret, G. Porte & J. P. Decruppe. - « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles : A master dynamic phase diagram. » - *Phys. Rev. E* **55**, 1668 (1997).

[15] J. F. Berret, D. C. Roux & P.Lindner. - « Structure and rheology of concentrated wormlike micelles at the shear-induced isotropic-to-nematic transition. » - *Eur. Phys. J.B* **5**, 67 (1998).

[16] J. F. Berret, D. C. Roux & G.Porte. - « Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear. » - *J. Phys. II* **4**, 1261 (1994).

[17] J. F. Berret, D. C. Roux, G. Porte & P. Lindner. - « Shear-induced Isotropic-to-Nematic Phase Transition in Equilibrium Polymers. » - *Europhys. Lett.* **25**, 521 (1994).

[18] P. Boltenhagen, Y. Hu, E. F. Matthys & D. J. Pine. - « Observation of Bulk Phase Separation and Coexistence in a Sheared Micellar Solution. » - *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2359 (1997).

[19] D. Bonn & J. Meunier. - « Bistability in non-Newtonian flow : Rheology of lyotropic liquid crystals. » - *Phys. Rev. E.* **58**, 2115 (1998).

[20] M. Britton & P. T. Callaghan. - « Two-Phase Shear Band Structures at Uniform Stress. » - *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4930 (1997).

[21] M. Britton & P. T. Callaghan. - « Shear Banding Instability in Wormlike Micellar Solutions. » - *Eur. Phys. J. B* **7**, 237 (1999).

[22] O. Cadot, D. Bonn & S. Douady. - « Turbulent drag reduction in a closed flow system : Boundary layer versus bulk effects. » - *Phys. Fluids.* **10**, 426 (1998).

[23] O. Cadot, S. Douady & Y. Couder. - « Characterization of low-pressure filaments in a three-dimensional turbulent shear flow. » - *Phys. Fluids.* **7**, 630 (1995).

[24] P.T. Callaghan. - *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy* - (Oxford University Press - 1991).

[25] P. T. Callaghan. - « Rheo-NMR : nuclear magnetic resonance and the rheology of complex fluids. » - *Rep. Prog. Phys.* **62**, 599 (1999).

[26] P. T. Callaghan, M. E. Cates, C. J. Rofe & J. B. A. F. Smeulders. - « A Study of the "Spurt Effect" in Wormlike Micelles Using Nuclear Magnetic Resonnance Microscopy. » - *J. Phys. II* **6**, 1375 (1996).

[27] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely & P.Lindner. - « Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system : Evidence of a shear-induced phase transition. » - *Phys. Rev. E* **52**, 4009 (1995).

[28] M. E. Cates. - « Reptation of Living Polymers : Dynamics of Entangled Polymers in the presence of Reversible Chain-Scission Reaction. » - *Macromolecules.* **20**, 2289 (1987).

[29] M. E. Cates. - « Nonlinear Viscoelasticity of Wormlike Micelles (and Other Reversibly Breakeable Polymers. » - *J.Phys.Chem.* **94**, 371 (1990).

[30] M. E. Cates, T. C. B. McLeish & G. Marrucci. - « The rheology of Entangled Polymers at Very High Shear Rates. » - *Europhys. Lett.* **21**, 451 (1993).

[31] P. Coussot & C. Ancey. - *Rhéophysique des pâtes et des suspensions.* - (EDP Sciences - 1999).

[32] R. Cressely & V. Hartmann. - « Rheological behavior and shear-thickening exhibited by aqueous CTAB micellar solutions. » - *Eur. Phys. J. B* **6**, 57 (1998).

[33] M. Daoud, C.E. Williams. - *Soft Matter Physics* - (Springer - 1999).

[34] P. G. de Gennes. - « .Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles . » - *J. Chem. Phys* **55**, 572 (1971).

[35] J. P. Decruppe, S. Lerouge & J. F. Berret. - « Insight in shear banding under transcient flow. » - *Phys. Rev. E.* **63**, 022501 (2001).

[36] M. M. Denn. - « Extrusion instabilities and wall slip. » - *Annu. Rev. Fluid. Mech.* **33**, 265 (2001).

[37] O. Diat & D. Roux. - « Preparation of monodisperse multilayer vesicles of controlled size and high encapsulation ratio. » - *J. Phys. II* **3**, 9 (1993).

[38] O. Diat, D. Roux & F. Nallet. - « Effect of shear on a lyotropic lamellar phase. » - *J. Phys. II* **3**, 1427 (1993).

[39] O. Diat, D. Roux & F. Nallet. - « "Layering" effect in a sheared lyotropic lamellar phase. » - *Phys. Rev. E.* **51**, 3296 (1995).

[40] T. Divoux. - « Autour de la viscosité élongationnelle d'une solution de CTAB. » - *Rapport de stage de MIP 2* (2003).

[41] M. Doi & S.F. Edwards. - *The Theory of Polymer Dynamics* - (Oxford University Press - 1986).

[42] J. Drappier, T. Divoux, Y. Amarouchène, *et. al.* - « Turbulent drag reduction by surfactants. » - En préparation.

[43] J. Eggers. - « Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. » - *Rev. Mod. Phys.* **69**, 865 (1997).

[44] E. Fischer & P. T. Callaghan. - « Is a Birefringence Band a Shear Band ?. » - *Europhys. Lett.* **50**, 803 (2000).

[45] E. Fischer & P. T. Callaghan.- « Shear-banding and the Isotropic-to-Nematic Transition in Wormlike Micelles. » - *Phys. Rev. E.* **64**, 95 (1999).

[46] P. Fischer, E. K. Wheeler &G. G. Fuller.- « Shear-banding structure orientated in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution. » - *Rheol. Acta.* **41**, 35 (2002).

[47] E. Fukushima. - « Nuclear magnetic resonance as a tool to study flow. » - *Annu. Rev. Fluid. Mech.* **31**, 011501 (2001)

[48] O. Gosh & C. Miller. - « Liquid-crystalline and microemulsion phase-behavior in alcohol-free aerosol-aot/oil/brine systems. » - *J. Phys. Chem.* **91**, 4528 (1987).

[49] J. L. Goveas & P. D. Olmsted. - « A minimal model for vorticity and gradient banding in complex fluids. » - *Eur. Phys. J. E.* **6**, 79 (2001).

[50] J. L. Goveas & D. J. Pine. - « A phenomenological model for shear-thickening in wormlike micelle solutions. » - *Europhys. Lett.* **48**, 706 (1999).

[51] A. Gyr & H. W. Bewersdroff. - *Drag reduction of turbulence flow by additives.* - (Kluwer, Dordrecht. - 1995).

[52] E. Guyon, J. P. Hulin & L. Petit - *Hydrodynamique physique* - (EDP Sciences /CNRS Éditions - 2001).

[53] A. Groisman & V. Steinberg. - « Couette-Taylor Flow in a Dilute Polymer Solution. » - *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1480 (1996).

[54] A. Groisman & V. Steinberg. - « Mechanism of elastic instability in Couette flow of polymer solutions : Experiment. » - *Phys. Fluids.* **10**, 2451 (1998).

[55] A. D. Hanlon, S. J. Gibbs, L. D. Hall, D. E. Haycock, W. J.Frith & S. Ablett. - « Rapid MRI and velocimetry of cylindrical Couette flow. » - *Magn. Reson. Imaging* **16**, 953 (1998).

[56] V. Hartmann & R. Cressely. - « Shear Thickening of an Aqueous Micellar Solution of Cetyltrimethylamonium Bromide and Sodium Tosylate. » - *J. Phys. II* **7**, 1087 (1997).

[57] V. Hartmann & R. Cressely.- « Simple salts effects on the characteristics of the shear thickening exhibited by an aqueous micellar solution of CTAB/NaSal. » - *Europhys. Lett.* **40**, 691 (1997).

[58] S. Hofmann, A. Rauscher & H. Hofmann. - « Shear induced micellar structures. » - *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 153 (1991).

[59] Y. Hu, P. Boltenhagen, E. F. Maatthys & D. J. Pine. - « Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. II. Slip, fracture, and stability of the shear-induced phase. » - *J. Rheol.* **79**, 1209 (1998).

[60] Y. Hu, P. Boltenhagen & D. J. Pine. - « Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions. » - *J. Rheol.* **79**, 1185 (1998).

[61] Y. Hu, S. Q. Wang & A. Jamieson. - « Rheological and flow birefringence studies of a shear-thickening complex fluid-A surfactant model system. » - *J. Colloid Interf. Sci.* **156**, 31 (1993).

[62] J.N. Israelachvili. - *Intermolecular and surface forces* (Acad. Pr., S.-D. - 1992).

[63] V. N. Kalashnikov. - « Dynamical similarity and dimensionless relations for turbulent drag reduction by polymer additives. » - *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **75**, 209 (1998).

[64] S. L. Keller, P. Boltenhagen, D. J. Pine & J. A. Zasadzinski. - « Direct Observation of Shear-Induced Structure in Wormlike Micellar Solutions by Freeze-Fracture Electron Microscopy. » - *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2725 (1998).

[65] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern & S. J. Candau. - « Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content. » - *Langmuir.* **9**, 1456 (1993).

[66] J. G. Kirkwood & P. L. Auer. - « The visco-elastic properties of solutions of rod-like macromolecules. » - *J. Chem. Phys* **19**, 281 (1951).

[67] R. Labbe , J. F. Pinton & S. Fauve. - « Power fluctuations in turbulent swirling flows. » - *J. Phys. II* **6**, 1099 (1996).

[68] M. T. Landahl. - « Dynamics of boundary layer turbulence and the mechanism of drag reduction. » - *Phys. of Fluid.* **20**, 855 (1977).

[69] R.G. Larson. - *The Structure and Rheology of Complex Fluids* - (Ed. Oxford University Press - 1999).

[70] R. G. Larson, S. J. Muller & E. S. G. Shaqfeh. - « The effect of fluid rheology on the elastic Taylor-Couette instability. » - *J. Non-Newton. Fluid. Mech.* **51**, 195 (1994).

[71] R. G. Larson, E. S. G. Shaqfeh & S. J. Muller. - « A purely elastic instability in Taylor-Couette flow. » - *J. Fluid. Mech.* **218**, 573 (1989).

[72] A. Léon. - « Rhéologie des fluides complexes. Transition de texture et de phases induites par le cisaillement : phases lamellaires et éponges de surfactant. » - *Thèse de doctorat de l'univeristé Paris 6* (2001).

[73] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, O. Greffier & H. Kellay. - « Coupling between Flow and Structure for a Lamellar Surfactant Phase. » - *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1335 (2000).

[74] S. Lerouge. - « Transitions de phases induites par écoulement dans les systèmes de micelles géantes : étude optique et rhéologique. » - *Thèse de doctorat de l'université de Metz* (2000).

[75] S. Lerouge. - Discussion privée.

[76] S. Lerouge & J. P. Decruppe. - « Correlations between Rheological and Optical Properties of a Micellar Solution under Shear Banding Flow. » - *Langmuir.* **16**, 6464 (2000).

[77] S. Lerouge, J. P. Decruppe & C. Humbert. - « Shear Banding in a Micellar Solution under Transcient Flow. » - *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5457 (1998).

[78] C. H. Liu & D. J. Pine. - « Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions. » - *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2121 (1996).

[79] J. L. Lumley. - « Drag reduction by additives. » - *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **1**, 367 (1969).

[80] C.W. Macosko. - *Rheology Principles, Measurements, and Applications* - (VCH Publishers - 1994).

[81] R. W. Mair & P. T. Callaghan. - « Observation of Shear Banding in Worm-like Micelles by NMR Velocity Imaging. » - *Europhys. Lett.* **36**, 719 (1996).

[82] Sébastien Manneville. - Discussion privée.

[83] C. Meyer, S. Asnacios & M. Kleman. - « Universal properties of lamellar systems under weak shear. » - *Eur. Phys. J. E.* **6**, 245 (2001).

[84] S. J. Muller, E. S. G. Shaqfeh & R. G. Larson. - « Experimental studies of the onset of oscillatory instability in viscoelastic Taylor-Couette flow. » - *J. Non-Newton. Fluid. Mech.* **46**, 315 (1993).

[85] J. Myska &J. L. Zakin. - « Differences in the Flow Behavior of Polymeric and Cationic Surfactant drag-Reduction Additives. » - *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5483 (1997).

[86] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz & F. Lequeux. - « Direct Evidence of the Shear-Induced Structure of Wormlike Micelles : Gemini Surfactant 12-2-12. » - *Langmuir.* **13**, 6407 (1996).

[87] P. D. Olmsted. - « Two-state shear diagrams for complex fluids in shear flow. » - *Europhys. Lett.* **48**, 339 (1999).

[88] P. D. Olmsted & P. M. Golbart. - « Theory of the nonequilibrium phase transition for nematic liquid crystal under shear flow. » - *Phys. Rev. A* **41**, 4578 (1990).

[89] P. D. Olmsted & P. M. Golbart. - « Isotropic-nematic transition in shear flow : State selection, coexistence, phase transition, and critical behavior. » - *Phys. Rev. E* **46**, 4966 (1992).

[90] P. D. Olmsted & C.-Y. D. Lu. - « Phase separation of rigid-rod suspension in shear flow. » - *Phys. Rev. E.* **60**, 4397 (1999).

[91] P. Panizza, D. Roux, V. Vuillaume, C.-Y. D. Lu & M. E. Cates. - « Viscoelasticity of the Onion phase. » - *Langmuir* **12**, 248 (1996).

[92] D. T. Papageorgiou. - « On the breakup of viscous-liquid threads. » - *Phys. Fluids.* **7**, 1529 (1995).

[93] J.P. Pérez. - *Optique géométrique et ondulatoire* - (Masson - 1994).

[94] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, M. Skouri, I. Billiard & M. Delsanti. - « Lamellar versus isotropic structures in dilute phases of fluid membranes. » - *Physica A* **176**, 168 (1991).

[95] G. Porte, J. F. Berret & J. L. Harden. - « Inhomogeneous Flows of Complex Fluids : Mechanical Instability Versus Non-Equilibrium Phase Transition. » - *J. Phys. II* **7**, 459 (1997).

[96] C. Pujolle-Robic & L. Noirez. - « Observation of shear-induced nematic-transition in side-chain liquid crystal polymers. » - *Nature* **409**, 167 (2001).

[97] O. Radulescu, P. D. Olmsted & C. Y. D. Lu. - « Shear banding in reaction-diffusion models. » - *Rheol. Acta.* **38**, 606 (1999).

[98] J.S. Raynaud, P. Moucheront, J.C. Baudez, F. Bertrand, J.P. Guilbaud & P. Coussot. - « Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. » - *J. Rheol.* **46**, 709 (2002).

[99] H. Rehage & H. Hofmann. - « Shear induced phase transitions in highly dilute aqueous detergent solutions. » - *Rheol. Acta.* **21**, 561 (1982).

[100] H. Rehage, H. Hoffmann. - « Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. » - *J. Phys. Chem.* **92**, 4712 (1988), H. Rehage, H. Hoffmann. - « Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research. » - *Mol. Phys.* **74**, 933 (1991).

[101] H. Rehage, I. Wunderlich & H. Hofmann. - « Shear induced phase transitions in dilute aqueous surfactant solutions. » - *Prog. Colloid Polym. Sci.* **72**, 51 (1986).

[102] D. Roux, F. Nallet & O. Diat. - « Rheology of Lyotropic Lamellar Phases. » - *Europhys. Lett.* **24**, 53 (1993).

[103] S. Rodts.- Discussion privée.

[104] S. Rodts, F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain & P. Moucheront. - « Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. » - À paraître.

[105] J. B. Salmon. - « Écoulement d"un phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétrie locale. » - *Thèse de doctorat de l'univeristé Bordeaux I* (2003).

[106] J. B. Salmon, A. Colin, S. Manneville & F. Molino. - « Velocity Profils in Shear-Banding Wormlike Micelles. »- *Phys. Rev. Lett.* **90**, 228303 (2003).

[107] J. B. Salmon, A. Colin & D. Roux. - « Dynamical behavior of a complex fluid near an out-of-equilibrium transition : Approaching simple rheological chaos. » - *Phys. Rev. E.* **66**, 031505 (2002).

[108] J. B. Salmon, S. Manneville, A. Colin, & B. Pouligny. - « An optical fiber based interferometer to mesure velocity profils in sheared complex fluids. » - *Eur. Phys. J. AP* **22**, 142 (2003).

[109] V. Schmitt & F. Lequeux. - « Surfactant Self-Diffusion in Wormlike Micelles. » - *Langmuir.* **14**, 283 (1998).

[110] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse & D. Roux. - « Flow Behavior and Shear Induced Transition near an Isotropic/Nematic Transition in Equilibrium Polymers. » - *Langmuir.* **10**, 955 (1994).

[111] V. Schmitt, C. M. Marques & F. Lequeux. - « Shear-induced phase separation of complex fluids : The role of flow-concentration coupling. » - *Phys. Rev. E.* **52**, 4009 (1995).

[112] N. A. Spenley, M. E. Cates & T. C. B. McLeish. - « Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles. » - *Phys. Rev. Lett.* **71**, 939 (1993).

[113] N. A. Spenley, X. F. Yuan & M. E. Cates. - « Nonmonotnic Constitutive Laws and the Formation of Shear-Banded Flows. » - *J. Phys. II.* **6**, 551 (1996).

[114] B. A. Toms. - « Observation on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. » - *Proceeding of the 1st International Rheological Congress.* North-Holland, Amsterdam. (1996).

[115] P. Sierro & D. Roux. - « Structure of a Lyotropic Lamellar Phase under Shear. » - *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1496 (1997).

[116] T. Saeki, M. R. De Guzman, H. Morishima, H. Usui& T. Nishimura. - « A Flow Visualisation Study on the Mechanism of Turbulent Drag Reduction by Surfactants. » - *Nihon Reoroji Gakkaishi* **28**, 35 (2000).

[117] E. van der Linden & C. J. Buytenhek.- « Spontaneous formation of onion phases in a single surfactant system and their salt-induced transformation towards ordinary lamellar phases. » - *Physica A* **245**, 1 (1997).

[118] C. Wagner, Y. Amarouchène, P. Doyle, & D. Bonn.- « Turbulent Drag Reduction of polyelectrolyte solutions : relation with the elongational viscosity. » - *Phys.Rev.E* **823**, (2003).

[119] M. D. Warholic, G. M. Schmidt & T. J. Hanratty. - « The influence of a drag-reducing surfactant on a trubulent velocity field. » - *J. Fluid. Mech.* **388**, 1 (1999).

[120] A. S. Wunenburger, A. Collin, J. Leng, A. Arnéodo & D. Roux. - « Oscillating Viscosity in a lyotropic Lamellar Phase under Shear Flow. » - *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1374 (2001).

[121] J. L. Zakin, B. Lu & H. W. Bewersdorff. - « Surfactant Drag Reduction. » - *Rev. Chem. Eng.* **14**, 253 (1998).

[122] J. L. Zakin & Y. Qi. - « Some Important New Experimental Observations on Surfactant Drag Reduction. » - Preprint. (2003).