



HAL
open science

Rhéoépaississement de systèmes auto-associatifs de la famille CnTAB

Jalal Dehmoune

► **To cite this version:**

Jalal Dehmoune. Rhéoépaississement de systèmes auto-associatifs de la famille CnTAB. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ034S . tel-01749010v2

HAL Id: tel-01749010

<https://theses.hal.science/tel-01749010v2>

Submitted on 21 Mar 2008

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.

THESE

Présentée par

Jalal DEHMOUNE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE - METZ

SPECIALITE : PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

RHEOEPASSISSEMENT DE SYSTEMES AUTO-ASSOCIATIFS DE LA FAMILLE C_N TAB

Soutenue le 19 décembre 2007

Devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs :

Annie COLIN

Professeur, Université Bordeaux I, Bordeaux

Jean-François BERRET

Directeur de Recherche, Université Denis Diderot, Paris

Examineurs :

Marie-José STEBE

Directeur de Recherche, Nancy Université, Nancy

Sébastien MANNEVILLE

Professeur, Ecole Normale Supérieure, Lyon

Directeurs de thèse :

Jean-Paul DECRUPPE

Professeur, Université Paul Verlaine, Metz

Hong XU

Professeur, Université Paul Verlaine, Metz

Co-encadrant :

Olivier GREFFIER

Maître de Conférence, Université Paul Verlaine, Metz

**Thèse préparée au sein du Laboratoire de Physique des Milieux Denses
Ecole Doctorale Lorraine de Physique et Chimie Moléculaires**

« Marche avec des sandales jusqu'à ce que la sagesse te procure des souliers. »
Ibn Sina, dit Avicenne

C'est avec émotion que je dédie ce travail

A ma mère, à mon père qui depuis mon jeune âge, m'ont inculqué la valeur des études, je leur serai reconnaissant toute ma vie.

A mes sœurs Amel et Naouel, mes frères Fouad et Farid, mon beau frère Sadek, mes petites nièces : Jihène, Nourhène, Lina, Alaa, Anissa et Rania.

A toute ma belle famille, Mathé, Sabine, Jean-Pierre et Claire.

Je garde le mot de la fin pour dédier cette thèse à ma femme Mélodie

« Les mots manquent aux émotions. »

Victor Hugo

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein de l'Équipe des Fluides Complexes du Laboratoire de Physique des Milieux Denses (EA-3469) de l'Université Paul Verlaine - Metz. Cette thèse a été financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

J'ai eu la chance d'avoir un encadrement exceptionnel, tant sur le plan scientifique que humain. Je souhaite que mes directeurs de thèse Jean-Paul Decruppe, Hong Xu et Olivier Greffier trouvent ici toute mon estime. Je vous remercie sincèrement pour vos conseils et votre application pour mener à bien ce travail.

Je remercie Annie Colin (*Professeur à Bordeaux I - Bordeaux*) et Jean-François Berret (*Directeur de Recherche au CNRS - Paris*) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci à Marie-José Stebe (*Directeur de Recherche au CNRS - Nancy*) et Sébastien Manneville (*Professeur à l'École Normale Supérieure - Lyon*) d'avoir examiné avec grand intérêt le présent manuscrit.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ces trois années de thèse. Je remercie chaleureusement Jean-Michel Piau (*Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble - Grenoble*) qui m'a initié à la rhéologie.

Je souhaite que Moussa Mayoufi (*Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba*) trouve ici la marque de mon estime.

Je suis reconnaissant envers Sébastien Manneville de nous avoir accueilli au CRPP de Bordeaux et d'avoir mis à notre disposition les expériences de vélocimétrie ultrasonore. Merci à Sandra Lerouge (*Maître de Conférence à l'Université Denis Diderot - Paris*)

pour les expériences de visualisations sous écoulement. Ma gratitude va à Wim Briels (*Professeur à l'Université de Twente - Pays Bas*) qui nous a permis de reproduire ses schémas concernant l'arrangement micellaire. Je remercie Peter Lindner (*Responsable de la ligne D11 à l'Institut Léon Langevin - Grenoble*) de nous avoir mis en place les expériences de diffusions de neutrons aux petits angles. Je suis reconnaissant envers Michel Milas (*Professeur à l'Université Joseph Fourier - Grenoble*) d'avoir mis à ma disposition le Low Shear 30.

Merci à mes collègues Abid Berghout, Chien-Cheng Huang (Maxens), Mohammed Mansour et Jean-Pierre Gobeau ; sans jamais oublier Frédéric Hugennell et François Bergerot (*Laboratoire de Rhéologie - Grenoble*) ainsi qu'aux enseignants du département d'hydraulique de l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf - Oran, en particulier Ladouani Abdelkrim, Belhadri Mansour et Mekkaoui Mohamed.

Je tiens à finir par remercier tout particulièrement mes amis de longue date Othmane Merkak et Taleb Chakib.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Synthèse bibliographique au sujet des tensioactifs et du rhéoépaississement	16
1.1 Introduction	16
1.2 L'élément de base : le tensioactif	17
1.3 Le comportement à l'équilibre des systèmes auto-associatifs	18
1.3.1 Morphologie des agrégats de tensioactifs	18
1.3.2 Agrégation des tensioactifs en phases de micelles géantes	23
1.4 Le comportement hors équilibre des systèmes auto-associatifs	25
1.4.1 Le comportement rhéoépaississant	25
1.4.2 Caractérisation du rhéoépaississement	28
1.5 La structure induite sous cisaillement (Shear Induced Structure : SIS)	29
1.5.1 Propriétés de la SIS	30
1.5.2 Interprétations sur la constitution de la SIS	33
1.5.3 Origines de la diversité des interprétations	34
1.6 Bilan	35
2 Matériaux et techniques expérimentales	37
2.1 Introduction	37
2.2 Les matériaux	38
2.2.1 Les tensioactifs C_n TAB	38
2.2.2 Le contre-ion NaSal	39
2.2.3 Préparation des échantillons	40
2.3 La rhéométrie	40

2.3.1	Fonctionnement des rhéomètres rotatifs	41
2.3.2	Modes d'écoulement et protocoles de mesures associés	43
2.3.3	Précautions expérimentales dans la caractérisation rhéométrique . .	45
2.4	Rhéo-optique : la biréfringence d'écoulement	46
2.4.1	Principe de mesure de la biréfringence	46
2.4.2	Description du dispositif expérimental	47
2.5	Mesure de la vitesse locale : vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence (USV)	51
2.5.1	Principe de mesure de la vélocimétrie	51
2.5.2	Détails du dispositif expérimental	53
2.6	Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)	53
2.6.1	Principes de la DNPA appliquée aux fluides	54
2.6.2	Diffusion par un échantillon fluide	56
2.7	Bilan	57
3	Écoulement permanent : effet de la longueur de la chaîne du tensioactif	
	sur le comportement rhéoépaississant	58
3.1	Introduction	58
3.2	Écoulement permanent : effet de la concentration	59
3.3	Comportement rhéologique des systèmes micellaires à 3mM	67
3.3.1	Écoulement permanent à cisaillement imposé	68
3.3.2	Écoulement permanent à contrainte imposée	70
3.3.3	Comparaison des deux modes d'écoulements	71
3.4	Investigation rhéo-optique à gradient de vitesse imposé	72
3.5	Interprétations sur l'évolution de l'arrangement micellaire sous écoulement	76
3.6	Bilan	77
4	Rheometric investigation on the temporal shear thickening of dilute	
	micellar solutions of C14-, C16- and C18TAB/NaSal.	79
4.1	Chapitre abrégé	79
4.2	Introduction	82
4.3	Sample and apparatus	84
4.4	Continuous mode flow	85
4.4.1	Continuous steady flow : initial shear rate effect	85

4.4.2	Continuous transient flow	87
4.4.3	Hysteresis effect	89
4.5	Discontinuous mode flow	91
4.5.1	Discontinuous transient mode flow	92
4.5.2	Overshoot in the discontinuous transient mode flow	95
4.5.3	Stress relaxation	98
4.6	Conclusion	100
5	Mesure de distribution de la vitesse locale dans l'entrefer des systèmes	
	C_nTAB/NaSal à 3mM/3mM	102
5.1	Introduction	102
5.2	Comportement rhéologique des solutions chargées de billes	103
5.3	Profils de vitesse en écoulement des systèmes micellaires	105
5.3.1	Profils de vitesse aux faibles taux de cisaillement (domaine I)	106
5.3.2	Profils de vitesse dans la transition rhéoépaississante (domaine II)	108
5.3.3	Profils de vitesse aux taux de cisaillement élevés (domaine III)	114
5.4	Glissement à l'interface fluide-cylindre au rotor	120
5.5	Visualisation de l'écoulement dans le plan vorticité-vitesse	122
5.6	Organisation tridimensionnelle de l'écoulement des systèmes micellaires	125
5.7	Bilan	126
6	Diffusion de neutrons aux petits angles : structure à l'équilibre et sous	
	cisaillement	128
6.1	Introduction	128
6.2	Comportement rhéologique : comparaison des solvants H_2O et D_2O	129
6.3	Résultats de DNPA à l'équilibre	130
6.4	Résultats de DNPA sous cisaillement	133
6.4.1	Résultats qualitatifs de diffusion sous cisaillement	134
6.4.2	Intensité diffusée dans le sens de la vitesse et de la vorticité	138
6.4.3	Comparaison des intensités diffusées $I_{Q_{//}}$ et $I_{Q_{\perp}}$	141
6.5	Corrélation des résultats de DNPA, vélocimétrie et rhéo-optique	145
6.6	Bilan	148

Conclusion générale	150
----------------------------	------------

Introduction générale

Les fluides complexes adoptent un comportement intermédiaire entre un corps solide et un liquide. Ces matériaux sont très répandus dans différentes industries et la compréhension de leur comportement est primordiale pour l'amélioration des procédés de mise en forme. Les tensioactifs (surfactants) sont à l'heure actuelle massivement utilisés dans diverses applications industrielles telles que l'industrie cosmétique, agro-alimentaire, pétrolière ... Ces matériaux présentent un intérêt pour leurs applications potentielles ainsi que pour la recherche fondamentale.

Les molécules de surfactants sont composées de deux parties aux propriétés physico-chimiques antagonistes : une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Ces affinités chimiques confèrent à ces systèmes la capacité de s'auto-assembler. Ce comportement est adopté afin de minimiser le contact des parties hydrophobes avec le solvant polaire (eau) et inversement dans le cas d'un solvant dipolaire (huile). L'auto-assemblage donne lieu à la formation de structures de différentes formes. Ce processus est effectif sous réserve de la satisfaction de certaines conditions liées à la concentration et à la température.

Les propriétés de ces solutions sous écoulement sont caractérisables par des mesures rhéologiques. Plusieurs comportements peuvent apparaître : rhéofluidification, fluide seuil, thixotropie, rhéoépaississement, ...

Le rhéoépaississement d'une solution est défini par l'augmentation de la viscosité de la solution sous l'effet d'un cisaillement simple. Ce comportement est rarement observé. A titre d'exemple ce comportement concerne la maïzena (poudre de maïs) dans du lait (ou de l'eau). Ce fluide devient "solide" au fur et à mesure que le cisaillement est augmenté. Nous pouvons citer aussi les dispersions très concentrées, les sables mouillés et les systèmes auto associatifs (solutions de tensioactifs).

Les solutions micellaires diluées montrent une augmentation de la viscosité (transition de rhéoépaississement) sous l'action d'un champ hydrodynamique. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

L'application d'un cisaillement simple à un système micellaire dilué peut provoquer une transition de phase, plus connue sous la dénomination de "structure induite sous cisaillement", appelée également SIS (Shear Induced Structure), résultant d'un couplage structure-cisaillement [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Il est cependant difficile de trouver une description satisfaisante de la SIS pour toutes les études expérimentales reportées dans les travaux précédents. Une controverse existe toujours quant à la constitution de la SIS. C'est une phase réversible contenant, selon les différentes théories, des supra molécules résultant d'un mécanisme de fusion [2, 3, 5, 6, 7, 11, 12, 13], de longues micelles orientées dans le sens de l'écoulement [3, 13], d'une phase pseudo-nématique [9], des agrégats microscopiques à texture éponge [5, 10] ou des colliers d'anneaux de micelles orientées [9, 14].

Le manque d'accord quantitatif des résultats dans les études antérieures est probablement attribuable, au moins en partie, aux différentes compositions chimiques des surfactants, concentrations et contre-ions utilisés. Une autre raison pourrait être due à l'utilisation de différentes géométries, entrefers et modes d'écoulements (contrainte ou cisaillement imposés).

Au cours de ce travail nous nous proposons d'étudier le rhéoépaississement de différentes solutions de tensioactifs appartenant à la même famille : les alkyltriméthylammonium de bromure. Ces systèmes ont la même tête polaire mais se différencient par la longueur de la chaîne aliphatique quantifiée par le nombre de molécules de carbone la constituant (C_{12-} , C_{14-} , C_{16-} et $C_{18}TAB$).

Parmi les systèmes choisis, $C_{16}TAB$ est un modèle largement répandu dans la littérature [4, 5, 15] tandis que l'écoulement des solutions C_{12-} , C_{14-} et $C_{18}TAB$ n'a pas encore été abordé dans le régime dilué.

Le comportement à l'équilibre et sous écoulement des solutions micellaires sera examiné par la combinaison de plusieurs techniques de mesure. Nous avons étudié sous cisaillement :

- La réponse mécanique (rhéométrie).
- Les propriétés optiques (biréfringence d'écoulement).
- Les profils de vitesses dans l'entrefer (vélocimétrie ultrasonore).
- La visualisation de l'écoulement dans le sens de la vorticité.
- La forme et la dimension des arrangements micellaires (diffusion des neutrons aux petits

angles).

La synthèse des différents résultats apportera quelques éclaircissements sur ce phénomène physique particulier qu'est le rhéoépaississement observé dans les solutions micellaires diluées.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre résume les travaux dans le domaine du rhéoépaississement des systèmes micellaires dilués. Les différentes théories concernant la constitution de la SIS sont présentées.
- Dans un deuxième chapitre nous présenterons les différentes techniques utilisées : rhéométrie, rhéo-optique, vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence et enfin les principes de la diffusion des neutrons aux petits angles.
- Le troisième chapitre portera sur des résultats de rhéométrie et de rhéo-optique. Nous étudierons l'effet de la longueur de la chaîne, de la concentration et du mode d'écoulement. Une corrélation entre les deux techniques sera donnée. Une explication sur l'origine du rhéoépaississement est avancée sur la base de nos résultats et de ceux d'une étude antérieure [14].
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'écoulement transitoire. Une vision temporelle permet de mieux cerner les propriétés du déclenchement et de l'évolution du rhéoépaississement.
- Dans la première partie du cinquième chapitre nous donnerons les profils de vitesses pour les différents systèmes. Ensuite, nous montrerons les résultats de visualisation de l'écoulement dans la direction de la vortacité.
- Le dernier chapitre sera consacré aux résultats de diffusion de neutrons aux petits angles à l'équilibre et sous écoulement de cisaillement.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique au sujet des tensioactifs et du rhéoépaississement

1.1 Introduction

Les systèmes micellaires suscitent un intérêt grandissant dans la recherche. Ces matériaux sont obtenus grâce à la dissolution de tensioactifs dans un solvant. La littérature contient une abondance de travaux concernant le comportement macroscopique de ces systèmes. Ce chapitre est une synthèse bibliographique des connaissances actuelles au sujet du comportement à l'équilibre et hors équilibre des mélanges solvant/tensioactif/contre-ion.

Dans un premier temps nous décrirons, de manière brève, la molécule de tensioactif. Dans la deuxième partie, nous présenterons le comportement à l'équilibre qui résulte du processus d'auto-association des tensioactifs et du mécanisme de coupure/recombinaison. La troisième partie concerne le comportement hors équilibre (sous écoulement de cisaillement), et plus spécifiquement sur le rhéoépaississement. Nous consacrerons la quatrième partie de ce chapitre aux propriétés de la structure induite sous cisaillement et aux différentes théories avancées pour expliquer l'origine du rhéoépaississement des systèmes micellaires.

1.2 L'élément de base : le tensioactif

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles appelées aussi surfactants, ou encore détergents. L'élément de base est composé de deux parties aux propriétés physico-chimiques antagonistes (figure 1.2.1) :

- Tête : c'est un groupement hydrophile pouvant être ionique, anionique, cationique ou neutre.
- Chaîne : c'est un ensemble linéaire d'hydrocarbures unique ou double, dont la longueur est reliée au nombre de molécules de carbone la constituant.

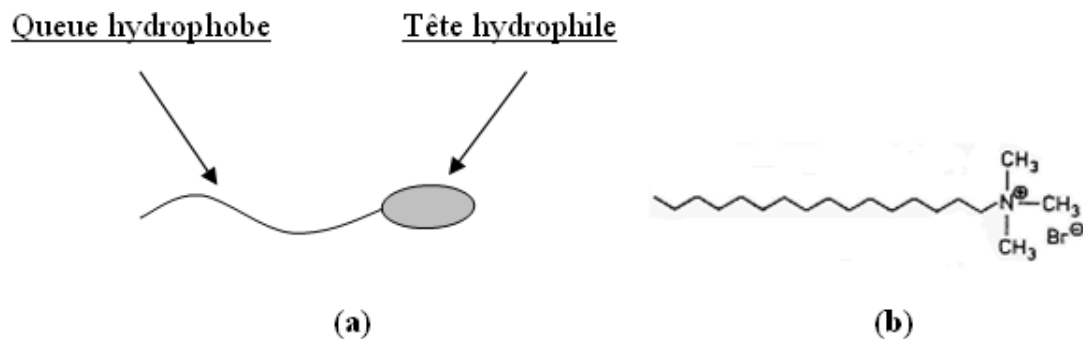


FIG. 1.2.1 – (a) Représentation schématique de la molécule de tensioactif. (b) Exemple de composition chimique des surfactants de la famille de C_n TAB.

Considérons un surfactant dissout dans un solvant aqueux et composé d'une chaîne aliphatique unique. Tanford en 1972 [16] a donné deux formules qui permettent d'estimer le volume V et la longueur maximale l_{max} d'une chaîne d'hydrocarbonés saturée.

L'estimation du volume V prend en considération le nombre de carbones (n_c) incorporés dans le noyau de la chaîne d'hydrocarbures (formule 1.2.1).

$$V(A^{\circ 3}) \approx 27,4 + 26,9n_c \quad (1.2.1)$$

D'autre part, la longueur l_{max} (formule 1.2.2) correspond à l'extension maximale de la chaîne aliphatique. Le calcul de l_{max} prend en compte la distance entre les atomes de carbone de la chaîne entièrement étirée, et le diamètre de Van der Waals de la tête. La longueur maximale dépend aussi du nombre de molécules de carbone n_c .

$$l_{max}(A^{\circ}) \approx 1,5 + 1,265n_c \quad (1.2.2)$$

1.3 Le comportement à l'équilibre des systèmes auto-associatifs

1.3.1 Morphologie des agrégats de tensioactifs

Processus d'agrégation des tensioactifs : du fait de la différence d'affinité au sein des molécules de tensioactif, leur dissolution dans une même phase liquide peut déclencher un processus d'auto-association. En effet, les surfactants vont spontanément former diverses structures [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], d'où leur appellation : "systèmes auto-associatifs". Ces systèmes sont aussi désignés comme "polymères vivants", car les agrégats formés sont réversibles et animés par un mécanisme de coupure/recombinaison [26], contrairement aux polymères dont les caractéristiques sont fixées à la synthèse.

L'origine de l'auto-arrangement des surfactants en micelles a deux raisons :

- la surface de contact des parties hydrophobes avec le solvant est réduite,
- les parties hydrophiles se mettent au contact de l'eau.

Il faut noter que cet assemblage est inversé dans le cas où le solvant est une huile.

Dans un milieu à pression atmosphérique, l'auto-association des tensioactifs est effective sous réserve de satisfaire aux conditions suivantes :

- La fraction de surfactant dissoute dans le solvant doit dépasser la concentration micellaire critique (CMC). Ce seuil de concentration correspond à la présence d'un nombre suffisant de molécules de surfactant dans la solution pour les voir s'agréger dans un premier temps en micelles sphériques. La valeur de la CMC est propre à chaque type de surfactant.
- La température du système doit être égale ou supérieure à la température de Krafft (T_K) afin d'assurer une solubilité totale des surfactants dans le solvant.

Évolution de la forme des agrégats auto-associatifs : une fois les conditions d'auto-assemblage réunies, la morphologie des structures issues de l'auto-association dépend à son tour d'autres paramètres, citons par exemple : la composition chimique du surfactant, la nature de la tête du tensioactif (chargée ou neutre), le solvant, la concentration, la température, la présence et la concentration d'un contre-ion, les co-tensioactifs (alcools ou chaînes courtes) ...

Afin de décrire l'empilement des molécules dans le volume de la micelle, Israelachvili et

collaborateurs [22, 23, 24] ont élaboré un modèle qui décrit l'évolution de la morphologie des agrégats. Leur approche est basée sur la définition du paramètre d'empilement p . Ce paramètre définit le rapport entre le volume effectif occupé par les têtes polaires et le volume des queues aliphatiques (figure 1.3.1).

Il est défini par la formule suivante :

$$p = \frac{V}{a_0 l} \quad (1.3.1)$$

où V le volume de la partie hydrophobe ; a_0 la surface d'une tête polaire exposée à la phase aqueuse et l la longueur du cône englobant la chaîne aliphatique.

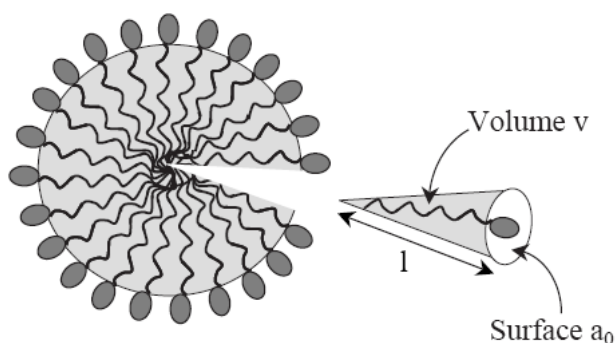


FIG. 1.3.1 – Micelle sphérique et définition du paramètre d'empilement p [22, 23, 24]. Schéma extrait de la référence [28].

Le paramètre p permet de cataloguer les différents agrégats observés (figure 1.3.2) [22, 23, 24]. Il est possible d'observer successivement : micelles sphériques ($p < \frac{1}{3}$), micelles cylindriques ($\frac{1}{3} < p < \frac{1}{2}$), vésicules ($\frac{1}{2} < p < 1$) et bicouches ($p \approx 1$).

La confirmation expérimentale de la forme des micelles a été apportée quelques années plus tard par des travaux pionniers. Les premiers résultats de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et la diffusion des rayons X aux petits angles ont montré qu'à l'équilibre, les micelles adoptent différentes formes : sphériques [29], cylindriques [30], ou en disque [31].

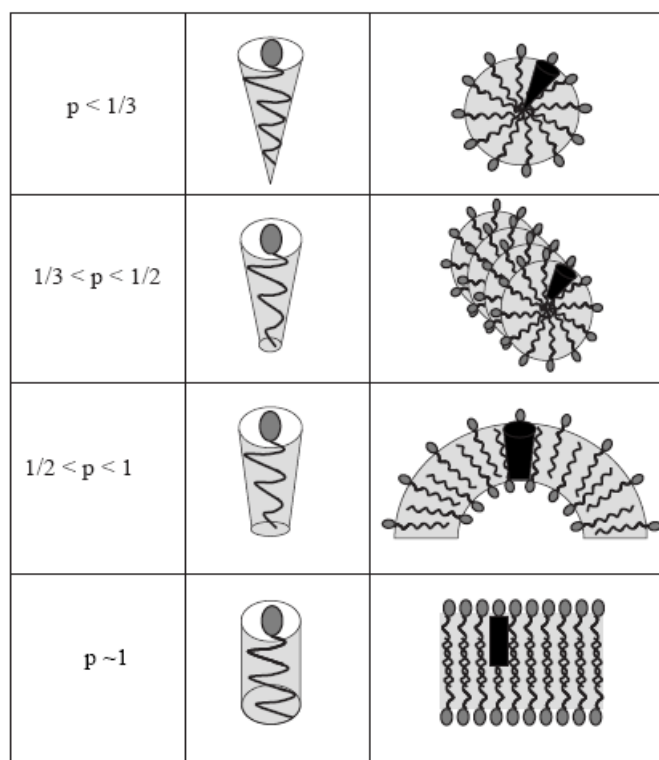


FIG. 1.3.2 – Différentes configurations structurales d'auto-assemblage en fonction du paramètre p [22, 23, 24]. Schéma extrait de la référence [28].

L'utilisation de la cryofracture a rendu possible les premières visualisations directes de micelles cylindriques (figure 1.3.3) et sphériques [25, 32, 33, 34].

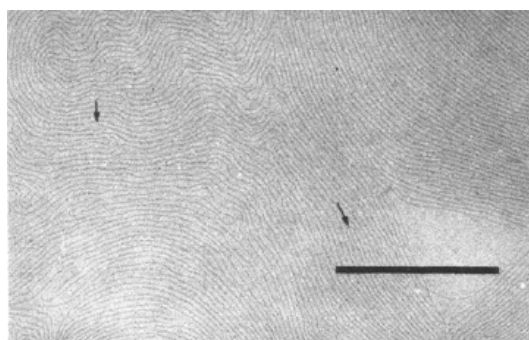


FIG. 1.3.3 – Visualisation directe de micelles cylindriques dans une solution aqueuse de CTA-2,6ClBz à 100 mM, échelle = 500 nm. Schéma extrait de la référence [25].

La variation de la forme des micelles par l'ajout d'un contre-ion (sel) dans une solution de surfactant a été couramment étudiée [17, 18, 35, 36, 37, 38, 39]. Pour les micelles chargées d'ions, et à condition que le rapport entre la concentration du tensioactif (détergent) (C_D) et celle du sel (contre-ion) (C_S) soit inférieur ou égal à l'unité ($\frac{C_D}{C_S} \leq 1$). Le contre-ion

aura les effets suivants sur le comportement à l'équilibre :

- De diminuer la CMC ; le contre-ion se place entre les têtes polaires et neutralise les répulsions électrostatiques entre elles.
- De diminuer la courbure des micelles cylindriques et favoriser la croissance de la taille des micelles cylindriques.
- D'augmenter le nombre d'agrégation ; ceci a été observé dans une solution de $C_{16}TAB/NaBr/H_2O$ [40].

Remarque : l'effet du contre-ion est vérifié tant que le rapport des concentrations entre le tensioactif C_D et le sel C_S reste $\frac{C_D}{C_S} \leq 1$ [4, 35, 41, 42, 43].

La figure 1.3.4 établie par Lequeux et Candau [44] montre l'effet de la variation de la concentration du tensioactif et du rapport concentration surfactant/contre-ion (sel) sur les formes des agrégats.

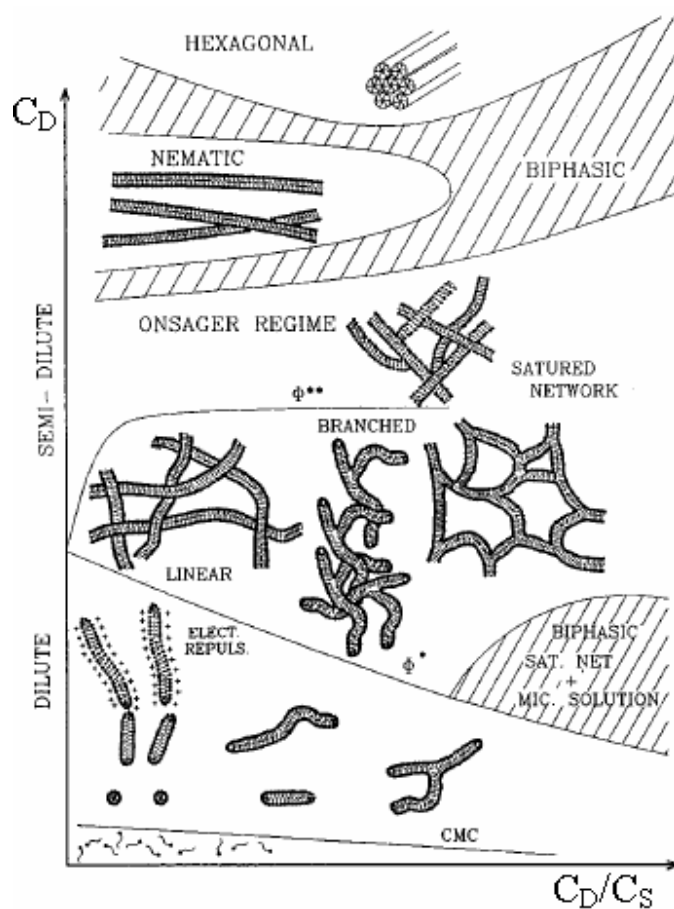


FIG. 1.3.4 – Évolution de la morphologie des agrégats micellaires : concentration en tensioactif C_D en fonction du rapport $\frac{C_D}{C_S}$ dans un milieu aqueux et isotherme. Schéma extrait de la référence [44].

Les différentes transitions de phases pour $\frac{C_D}{C_S} = 1$: dans la figure 1.3.5, nous détaillons l'effet de la variation de la concentration du tensioactif sur la forme des agrégats micellaires. Nous considérons un rapport unitaire de concentration surfactant/contre-ion ($\frac{C_D}{C_S} = 1$). Le diagramme de phase présenté dans la figure 1.3.5 correspond à la famille des systèmes C_n TAB qui feront l'objet d'investigations ultérieures dans ce manuscrit.

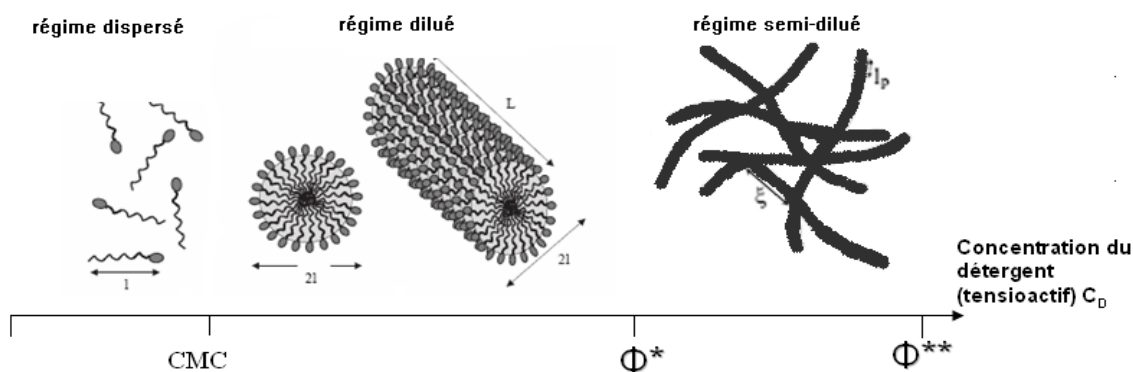


FIG. 1.3.5 – Évolution des formations micellaires en fonction de la concentration en tensioactif, en considérant que $\frac{C_D}{C_S} = 1$, où CMC concentration micellaire critique, Φ^* concentration d'enchevêtrement et Φ^{**} correspond au début du régime concentré.

La forme des micelles évolue en fonction de la concentration, suivant un schéma standard. Ceci a été étudié pour la première fois par Angel et al. (1984) [45]. Ils ont supposé que les surfactants s'agrègent directement en micelles cylindriques. En revanche, l'approche théorique effectuée auparavant par Israelachvili et collaborateurs [22, 23, 24] et les observations directes [32, 33, 34] ont confirmé l'existence d'agrégats sphériques.

Il est visible dans la figure 1.3.5 que chaque forme d'agrégat correspond à un intervalle de concentration en tensioactif (C_D). Les différents régimes de concentration sont détaillés comme suit :

Régime dispersé : aux faibles concentrations ($C_D < \text{CMC}$), les molécules de tensioactifs sont dispersées. Cette phase possède les mêmes propriétés que le solvant et a présenté peu d'intérêt dans les études antérieures.

Régime dilué : à partir de la concentration micellaire critique ($\text{CMC} < C_D < \Phi^*$) les molécules de tensioactifs s'auto-associent pour former des micelles sphériques [22, 23, 24, 32, 33, 34, 44]. Le nombre de molécules de tensioactif entrant dans la constitution d'une micelle est défini par le nombre d'agrégation N . Ce paramètre varie de quelques dizaines à quelques centaines d'unités [40].

En augmentant la concentration dans le régime dilué, sans toutefois atteindre la concentration d'enchevêtrement ($CMC < C_D < \Phi^*$), les micelles sphériques précédemment formées vont croître de manière unidimensionnelle vers une structure localement cylindrique [17, 18, 21, 25, 26, 46].

Dans le domaine dilué, nous considérons que la distance de séparation entre les micelles est plus grande que la dimension des agrégats. La grandeur caractéristique du système est la longueur d'une molécule de tensioactif; cette dernière est le rayon de la micelle sphérique ou cylindrique [16, 27]. A titre indicatif, le rayon des micelles a été estimé expérimentalement à $1,94 \pm 0,07$ nm pour une solution de TTMA-Sal à 5mM [47].

La croissance unidimensionnelle n'est cependant pas une règle absolue; en effet Malliaris et al. [48] ont observé que le système chlorure de cetyltriméthylammonium reste sphérique, même à des concentrations élevées en surfactant ou en contre-ion. Il existe aussi une autre possibilité de croissance sphère disque, induite par la variation du sel dans le système C₁₈TAB [49].

Régime semi dilué : au-delà d'une concentration de recouvrement ($\Phi^* < C_D < \phi^{**}$) où les micelles cylindriques s'allongent et le nombre des micelles enchevêtrées augmente avec la concentration, des réseaux de micelles géantes polydisperses et cylindriques sont créés. Leur dimension caractéristique est la longueur de persistance ξ d'une micelle. L'enchevêtrement se manifeste par une forte élasticité du système et une viscosité plus importante [50, 51].

Régime concentré : il s'agit de concentrations encore plus élevées ($C_D > \Phi^{**}$). Une récente étude de Mongondry et al. (2006) [52] s'est intéressée aux systèmes de surfactants de concentrations variant de 70 à 90 %. Les résultats montrent que les micelles s'agrègent pour former des structures à longue distance. Ce domaine s'apparente à une phase cristalline liquide [52].

1.3.2 Agrégation des tensioactifs en phases de micelles géantes

Il a été observé que l'ampleur du rhéoépaississement est plus élevée quand les micelles sont cylindriques (libres ou peu enchevêtrées) [4, 53, 6, 7, 8, 54]. Notre étude se focalisant sur le rhéoépaississement, nous nous intéresserons plus particulièrement aux faibles concentrations.

La phase de micelles cylindriques a été observée et confirmée par différentes études

[17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 41]. L'appellation "micelles géantes" désigne les agrégats unidimensionnels localement cylindriques. Leurs propriétés physiques dépendent de leur flexibilité et de la réversibilité des structures [21, 25, 26, 42].

Il existe certaines analogies entre les propriétés de ces solutions et les solutions de polymères dans les régimes de concentrations précédemment explorés [26, 42, 55].

En revanche, dans les solutions micellaires, et contrairement aux polymères, ni la distribution de taille, ni la longueur moyenne des micelles cylindriques ne peuvent être contrôlées. En effet, la distribution des longueurs des micelles est dictée par la compétition entre l'entropie qui tend à multiplier le nombre d'agrégats, et l'énergie des bouts ΔE_{bouts} associée à l'excès de courbure locale des extrémités de micelles qui favorise la croissance des agrégats.

Sur la base d'un calcul thermodynamique statistique, la formulation de Cates et Candau [26] propose que la taille moyenne \bar{L} des micelles à l'équilibre thermodynamique augmente avec la concentration en tensioactif (C_D) et l'énergie des bouts (ΔE_{bouts}) (formule 1.3.2).

$$\bar{L} \cong C_D^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Delta E_{bouts}}{2K_B T}\right) \quad (1.3.2)$$

où K_B la constante de Boltzman et T la température absolue.

La densité des chaînes aliphatiques $c(L)$ de longueur L est donnée dans l'équation suivante :

$$c(L) \propto \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right) \quad (1.3.3)$$

L'énergie ΔE_{bouts} des bouts sphériques d'une micelle a été estimée de l'ordre de $10K_B T$. Le processus aléatoire de coupure/recombinaison des micelles est une autre particularité des systèmes auto-associatifs. La probabilité de scission dans le temps par unité de longueur de micelle est constante et désignée par K_s .

La durée de vie τ_B d'une micelle avant qu'elle ne se dissocie en deux autres micelles a été estimée par Huang et al. (2006) [56] à partir d'un modèle mésoscopique :

$$\tau_B = (K_s L)^{-1} \quad (1.3.4)$$

Pour des micelles de même longueur, la probabilité de scission d'une classe par unité de temps est la même.

Les molécules de tensioactifs de la micelle s'échangent entre elles et avec celles libres dans le solvant, en un temps de l'ordre de 10^{-6} s, et le temps de vie d'une micelle est estimé à environ 10^{-3} s [43].

1.4 Le comportement hors équilibre des systèmes auto-associatifs

Les systèmes auto-associatifs sont des matériaux extrêmement sensibles à l'écoulement de cisaillement. En effet, les systèmes dilués, dont la concentration est estimée à quelques milliers de ppm présentent un comportement rhéoépaississant. Cette réponse rhéologique illustre la richesse et la complexité du comportement de ces solutions : rhéofluidification, seuil d'écoulement, thixotropie ...

1.4.1 Le comportement rhéoépaississant

Dans un écoulement stationnaire, un fluide est dit "rhéoépaississant ou dilatant" quand sa réponse rhéologique présente une augmentation de la viscosité sur un intervalle de taux de cisaillement. Par conséquent, ces matériaux ont la particularité de résister davantage à l'écoulement dans la plage de transition rhéoépaississante. Ce comportement rhéoépaississant est assez rare ; il se manifeste par exemple sur les amidons (maïzena) dans l'eau, les solutions concentrées granulaires, certaines formulations de plastisols et les solutions tensioactives qui nous concernent dans cette étude.

L'augmentation de la viscosité des solutions tensioactives sous cisaillement a été intensément étudiée depuis trois décennies. Les pionniers sont Gravshlot en 1976 [1] et le groupe de Hoffmann, Rehage et leurs collaborateurs [42, 51, 2, 3, 13, 57, 58, 59, 10, 9]. Par la suite, de nombreux travaux sont apparus. [28, 4, 6, 7, 8, 60, 5, 11, 12, 61, 62].

On peut y relever bon nombre d'éléments communs quant aux propriétés de la phase à l'équilibre des systèmes micellaires associatifs [2, 3, 4, 5, 9, 10] :

- La concentration de la solution est faible (régime dilué) : à la fois supérieure à la CMC et inférieure ou égale à la concentration d'enchevêtrement Φ^* .

- Les systèmes micellaires sont composés de micelles localement cylindriques.
- Les micelles cylindriques sont libres ou peu enchevêtrées.

Nous présentons l'approche établie par Gamez-Corrales [8] pour répertorier les différentes allures de la transition de rhéoépaississement des systèmes de surfactants (figure 1.4.1).

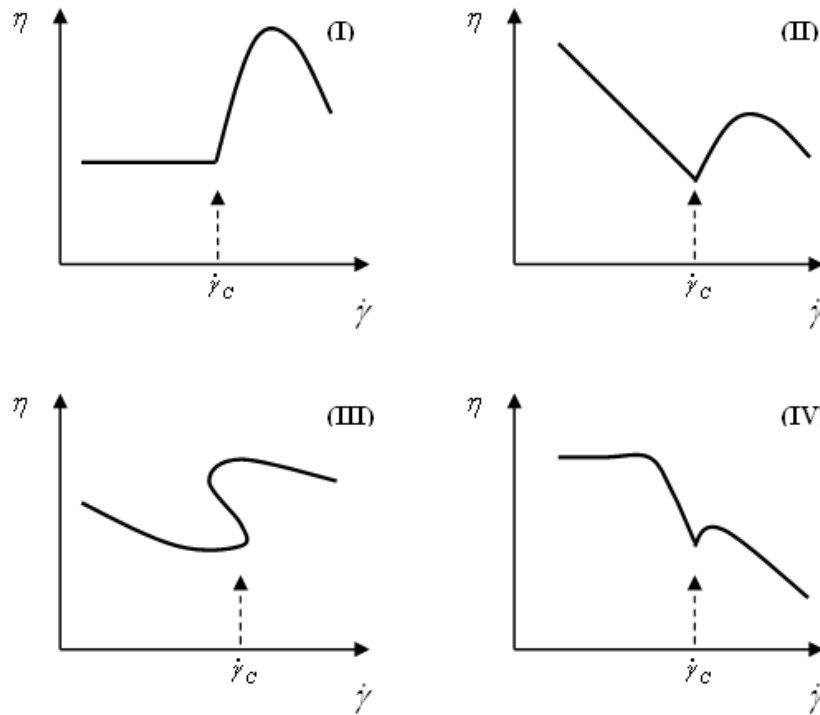


FIG. 1.4.1 – Présentation qualitative des différentes transitions de rhéoépaississement rapportées dans la littérature et synthétisées par Gamez-Corrales [8].

Le comportement des systèmes micellaires a été classé en quatre groupes, selon leur réponse rhéologique :

1. Dans le premier comportement (figure 1.4.1.I), le fluide adopte un plateau de viscosité (comportement newtonien) jusqu'à atteindre un taux de cisaillement critique où la viscosité croît. Ce type d'écoulement caractérise les solutions micellaires à très faibles concentrations (quelques milliers de ppm). La dimension des agrégats est petite et aucun enchevêtrement n'existe au sein de ces solutions [2, 5, 51, 53, 63, 64, 65].
2. La deuxième réponse rhéologique (figure 1.4.1.II) montre que la transition de rhéoépaississement est précédée par une décroissance de la viscosité apparente (rhéofluidification). Ce comportement peut caractériser des solutions micellaires dont la concentration appartient toujours au régime dilué, mais est légèrement plus élevée

que celles précédemment citées dans la figure 1.4.1.I. [4, 5, 57, 59, 66, 67].

3. Le troisième genre est le plus rarement rencontré (figure 1.4.1.III). La solution est rhéofluidifiante aux faibles gradients de vitesses mais la partie rhéoépaississante de la viscosité augmente en évoluant suivant un schéma ré-entrant sous forme de “S”. Ce comportement a été observé dans l’écoulement du CTAT sous contrainte imposée par Boltenhagen et collaborateurs [6, 11]. Cette réponse rhéologique a aussi été enregistrée dans les mêmes conditions d’écoulement mais sur d’autres systèmes de surfactants [64, 68].
4. Le quatrième rhéogramme est représenté sur la figure 1.4.1.IV. Aux faibles gradients de vitesse, le système adopte un plateau newtonien, suivi par une branche rhéofluidifiante, à l’image des fluides du modèle de Carreau [69]. A un taux de cisaillement critique, la solution subit une petite augmentation de la viscosité dans un étroit domaine de taux de cisaillement. Cette transition est appelée “rhéoépaississement apparent”. Ce type de comportement est observé dans des solutions de micelles géantes semi diluées [3, 15, 62, 70].

Il est nécessaire de compléter les courbes qualitatives de la figure 1.4.1 par quelques commentaires. Il faut noter qu’au sein d’un même groupe, le déclenchement, l’ampleur et l’étendue du rhéoépaississement dépendent fortement de divers paramètres, tels que la nature du tensioactif, le mode d’écoulement (contrainte imposée ou cisaillement imposé), la température ...

L’analyse des courbes de rhéométrie conduit à des informations complémentaires sur les caractéristiques du rhéoépaississement. Nous pouvons définir l’ampleur du rhéoépaississement par le rapport entre : la viscosité initiale, qui est celle mesurée avant le déclenchement du rhéoépaississement, et la viscosité maximale, qui est atteinte dans le rhéoépaississement. Il a été observé que le rhéoépaississement peut atteindre une ampleur maximale sous réserve de respecter les conditions suivantes :

- Les concentrations doivent être faibles, de l’ordre de quelques millimoles par litre (régime dilué) [2, 3, 4, 5, 10, 9, 42].
- Le contre-ion doit être choisi judicieusement. A titre d’exemple le NaSal semble le mieux adapté pour obtenir un effet maximum avec le système C₁₆TAB [43].
- Le contre-ion doit être présent en concentration équimolaire [4, 35, 41, 42, 43].

Il faut noter que le gradient de vitesse critique augmente proportionnellement avec la température [13, 15, 43, 57, 71, 72]. La valeur du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_c$ peut être quantifiée à partir de la loi d'Arrhenius (formule 1.4.1) :

$$\dot{\gamma}_c \propto \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (1.4.1)$$

où E_a l'énergie d'activation [8, 51, 73].

1.4.2 Caractérisation du rhéoépaississement

Différents travaux ont été axés sur la compréhension du processus qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité des solutions micellaires.

Ohlendorf et al. (1986) [74] ont étudié la réduction du coefficient de frottement dans les écoulements en charge par l'ajout de systèmes micellaires. Ces auteurs ont évoqué pour la première fois la formation d'une structure induite sous cisaillement [74]. Quelques mois plus tard, le même groupe de chercheurs a confirmé que le cisaillement induit une transition de phase [3]. Cette nouvelle phase est communément désignée par SIS (Shear Induced Structure) dans la littérature.

De nombreuses études ont établi que les systèmes micellaires subissent un changement de phase sous l'effet du cisaillement. Les résultats montrent que l'apparition de cette nouvelle structure est à l'origine de l'augmentation de la viscosité [10, 13, 58].

Des résultats de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) ont montré que la SIS se forme dans des solutions micellaires de faible concentration. Ces matériaux sont composés de micelles cylindriques et rigides possédant un degré de liberté de rotation. Ils présentent des faibles viscosités à gradient nul, de l'ordre de quelques fois la viscosité du solvant [9, 10].

L'analyse en parallèle des données rhéologiques et d'imagerie visuelle a permis de conclure que l'augmentation de la viscosité coïncide avec l'apparition d'une nouvelle phase qui se manifeste au même gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_c$, correspondant à l'augmentation de la viscosité [5, 6, 7, 11, 12].

En rhéométrie, différents modes d'écoulement ont été utilisés pour étudier le comportement de la SIS et les propriétés du rhéoépaississement.

L'effet de l'entrefer a été étudié dans un écoulement permanent [51, 60, 75]. Ces études

ont révélé que l'amplitude du rhéoépaississement augmente avec la taille de l'entrefer de la cellule de mesure. Wunderlich et Brunn [57] ont démontré que la viscosité croît linéairement avec la largeur de l'entrefer d'une cellule de Couette. Ce phénomène a été expliqué par le fait que la taille des structures micellaires composant la SIS augmente proportionnellement avec l'entrefer. Une autre hypothèse avance l'idée que l'effet de l'entrefer est la conséquence d'un glissement de la SIS le long des parois de la cellule d'écoulement [6, 7]. Pour toutes les cellules de Couette utilisées dans les différentes techniques, nous retiendrons une seule valeur de l'entrefer, à savoir 1 mm.

Le comportement transitoire a apporté des informations complémentaires. Cette approche a été utilisée par différents auteurs sur plusieurs systèmes dans le régime dilué [6, 7, 9, 10, 12, 61]. Dans le comportement temporel, le temps d'induction (T_{ind}) peut varier de quelques unités à quelques milliers de secondes. Ce temps est relié à la formation de la SIS [2, 76, 77, 78, 79].

D'autres caractéristiques ont été observées, telles que les fluctuations de la contrainte qui apparaissent dans la plage de cisaillement correspondant à l'apparition de la SIS [6, 7, 12, 80]. Ceci peut être la signature d'un écoulement tridimensionnel. Une autre propriété concerne la relaxation qui nous renseigne sur la désintégration de la phase induite sous cisaillement [4, 6, 7, 42].

Remarque : la formation de la SIS est un processus réversible si un temps suffisant est accordé aux systèmes pour qu'elle se forme et se désintègre entièrement [9, 10, 13].

1.5 La structure induite sous cisaillement (Shear Induced Structure : SIS)

Nous venons de voir à travers la littérature que le rhéoépaississement est lié à l'apparition d'une nouvelle structure induite sous cisaillement (SIS). Malgré tout, l'origine du rhéoépaississement des solutions micellaires diluées et semi diluées n'est toujours pas élucidée. Il existe une controverse concernant les questions suivantes :

- Quel est le processus de formation de la SIS ?
- Comment est constituer la SIS ?

Nous examinerons par la suite les différentes interprétations avancées par divers auteurs pour expliquer les mécanismes de formation de la SIS.

1.5.1 Propriétés de la SIS

La SIS est une phase fortement alignée : en rhéo-optique, le rhéoépaississement est associé à une forte augmentation de l'intensité de la biréfringence (Δn) au taux de cisaillement critique. Au même moment, l'angle d'extinction (χ) décroît brusquement et se rapproche de la valeur nulle, indiquant un fort alignement local des micelles dans le sens de l'écoulement [3, 10, 13, 58, 71].

Berret et al. [81] ont effectué des mesures de biréfringence sur le système CTAT/D₂O à T = 25 °C, en régime stationnaire et transitoire, ainsi que des observations qualitatives. Leurs résultats ont montré que l'augmentation de la viscosité (la partie rhéoépaississante) est liée à l'émergence d'une phase alignée dans le sens de l'écoulement.

Les résultats de la DNPA ont confirmé les mêmes observations que celles obtenues en rhéo-optique. L'anisotropie du spectre de diffusion augmente avec le taux de cisaillement dans l'intervalle du gradient de vitesse du rhéoépaississement. Cette augmentation de l'anisotropie indique un alignement de la structure dans le sens de l'écoulement [8, 54].

Hoffmann et al. [9] avancent la possibilité qu'il y ait une formation de colliers de micelles orientées, dans le sens de l'écoulement.

La phase nématique : le système CPyCl (dont la concentration varie de 20 mM à 60 mM), présente le comportement d'un fluide de Maxwell simple. Sous écoulement de cisaillement, les micelles s'organisent en paquets de microcristaux, créant localement des phases nématiques [82].

La DNPA a démontré qu'au sein de la solution de C₁₆TAB à 50 mM, les micelles s'auto-organisent de manière ordonnée (phase cristal-liquide) aux taux de cisaillement élevés [83].

Pour expliquer le processus de rhéoépaississement, Hoffmann et al. (1991) [9] proposent une théorie selon laquelle la solution subit une transition vers un état pseudo-nématique.

La SIS a les propriétés d'un gel : la formation de la SIS dans l'écoulement de cisaillement est induite par une transition de phase de type sol-gel. Cette transition est observée dans les solutions de faible concentration [3, 10, 13, 42, 58]. La gélification apparaît lorsque la vitesse de cisaillement est suffisamment élevée pour surmonter la rotation

brownienne des micelles.

Ohlendorf et al. (1986) [74] ont quantifié la valeur du gradient de vitesse critique qui correspond à la gélation et proposent la formule suivante :

$$\dot{\gamma}_c \propto \frac{K_B T}{\pi \mu L^3} \quad (1.5.1)$$

où L la longueur des bâtonnets (micelles cylindriques) et μ la viscosité de la solution.

Des observations expérimentales effectuées sur un système micellaire montrent qu'au gradient de vitesse critique, un phénomène cyclique de formation et de destruction d'une phase gel apparaît [5].

Le glissement mesuré dans l'écoulement du TTAA/NaSal s'avère être une conséquence du développement d'un gel. Ce phénomène s'opère entre les couches d'un gel (SIS) et la paroi du cylindre tournant [7].

La coexistence de phases : Kalus et al. (1989) [58] ont trouvé que deux types de micelles coexistent. Un premier type désigné *micelle I* est formé de petits agrégats cylindriques faiblement orientés. Le second type, *micelle II*, correspond aussi à des micelles cylindriques, mais de plus grande taille et orientées dans le sens de l'écoulement même aux faibles taux de cisaillement.

Quelques années plus tard, grâce à la même technique, d'autres études ont confirmé l'existence de deux phases. Cette interprétation est basée sur la présence de deux pics symétriques dans les figures de diffusion [47, 83]. Sous l'effet du cisaillement, le nombre de *micelles I* diminue en s'agrégeant, pour former des micelles plus grandes : les *micelle II* [47, 83].

Dans une autre étude, Berret et al. (1998) [81] ont confirmé les hypothèses de Kalus et al. [58]. Ils ont montré l'existence d'une *phase I* purement visqueuse et d'une *phase II* enchevêtrée, d'où le caractère viscoélastique de cette phase. Aux taux de cisaillement élevés la *phase I* disparaît pour ne voir que la *phase II* prédominer [81].

Les premières visualisations de la SIS sur un système micellaire ont été rapportées par Liu et Pine en 1996 [5], et sont reproduites dans la figure 1.5.1. La solution étudiée est le C₁₆TAB/NaSal à une concentration de 150 ppm. La technique utilisée permet de visualiser la solution dans la direction de le plan vorticité-gradient de vitesse. Les images montrent que la SIS se présente sous la forme d'une zone plus brillante au voisinage du cylindre tournant. Cette dernière coexiste avec une phase sombre, qui est la Phase Fluide (PF).

Il s'agit d'une phase similaire à la solution de départ (au repos), mais moins visqueuse que la SIS. Toujours selon Liu et Pine (1996) [5], l'apparition de la SIS suit un processus continu de croissance et de rétractation. La période dure plusieurs minutes et correspond à la période des fluctuations de la contrainte.

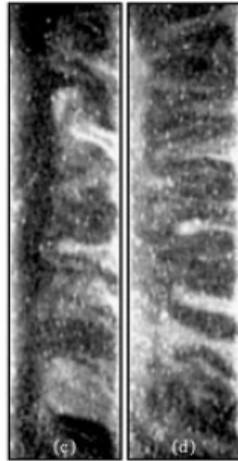


FIG. 1.5.1 – Première visualisation de la structure induite sous cisaillement (SIS) sur un système $C_{16}TAB/NaSal$ a une concentration de 150 ppm. Schéma extrait de la référence [5].

Boltenhagen et collaborateurs [6, 7, 11, 12, 84] ont réalisé une analyse afin de faire le parallèle entre les données rhéologiques et les données de visualisation. Cette méthode a permis de conclure que l'augmentation de la viscosité est due à l'apparition d'une nouvelle structure induite sous cisaillement (SIS) au voisinage du cylindre tournant. L'épaisseur de la SIS croît avec la vitesse de cisaillement, jusqu'au remplissage maximal de l'entrefer. On peut aussi observer un écoulement inhomogène où les deux phases coexistent [6, 7, 11, 12, 84].

La mesure de l'hystérésis permet de caractériser la réversibilité du comportement rhéologique. Ce type d'écoulement a été rapporté sur deux solutions rhéoépaississantes [76, 78]. Une différence importante pour les temps courts a été observée entre les courbes de charge/décharge. C'est la marque d'une coexistence de phase [76].

En rhéométrie transitoire, l'augmentation de la viscosité en fonction du temps est la signature de la formation progressive d'une phase induite (SIS). Pendant la formation de la SIS, cette dernière coexiste avec une phase moins visqueuse appelée Phase Fluide (PF) [5, 6, 7, 12].

1.5.2 Interprétations sur la constitution de la SIS

La croissance micellaire (supramolécule) : les expériences de Hoffmann et collaborateurs (1982) ont montré que l'énergie apportée par le cisaillement augmente les collisions entre micelles, favorisant un processus d'agrégation. Ceci donne lieu à une phase réversible de supramolécules [41].

Il est possible que les micelles acquièrent suffisamment d'énergie pour surmonter les effets répulsifs entre elles. Les micelles se touchent et fusionnent en agrégats flexibles et enchevêtrés [85], qui s'orientent aisément dans l'écoulement, conduisant ainsi à une direction d'orientation moyenne voisine de celle de l'écoulement.

Par la suite, nous trouvons dans la littérature que la formation de la supramolécule est expliquée par une cinétique simple, dont le résultat est une fusion des micelles cylindriques sous cisaillement [86]. Kalus et al. en 1989 [13, 58] ont avancé l'hypothèse d'un processus d'agrégation des micelles sous cisaillement.

Hu et al. (1994) [4] ont étudié une solution diluée de $C_{16}TAB/NaSal$ (1mM/1mM) à 22.4 °C. Les mesures de biréfringence révèlent que le phénomène du rhéoépaississement résulte d'un auto-assemblage de longues micelles, induit par le cisaillement.

En mesurant la conductivité électrique sous cisaillement, les travaux de Oda et al. [53, 87] montrent qu'au-dessus du taux de cisaillement critique, une anisotropie apparaît avec une augmentation de la conductivité dans la direction de l'écoulement, et une diminution de la conductivité dans les deux directions perpendiculaires, confirmant ainsi la croissance micellaire et l'alignement.

En diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), une augmentation de l'anisotropie a été observée selon le taux de cisaillement dans la phase rhéoépaississante. Ce résultat s'explique par un processus d'agrégation des micelles qui forment de plus grandes structures [8, 54].

Turner et Cates (1992) [88] ont construit un schéma simple de réaction entre deux micelles qui fusionnent si elles sont colinéaires. Cette explication prend en compte à la fois l'alignement et la formation de la supramolécule.

Dans la transition de gélification vers une phase extrêmement alignée dans le sens de l'écoulement, la dimension des agrégats est plus importante que celle des micelles, appuyant ainsi la théorie d'agrégation [88].

Micro-paquets à texture éponge : Wunderlich et al. [13] ont introduit un autre concept pour expliquer la constitution de la SIS. Ils ont considéré que les micelles s'agrègent sous forme de paquets. Cette interprétation a été reprise ultérieurement par Hoffmann et al. (1991) [9].

Une visualisation grâce à la cryofracture a été rapportée sur la phase rhéoépaississante du système TTAA/NaSal (10mM/10mM) [84]. Les images montrent une phase contenant un ensemble de micro-paquets qui ont une texture d'éponge. La dimension des paquets est estimée à quelques centaines de microns, et les paquets contiennent un plus grand nombre de micelles que le reste de la solution.

Plus récemment, Barentin et Liu (2001) [89] ont suggéré un autre mécanisme pour comprendre le phénomène de rhéoépaississement dans les solutions micellaires diluées. Ils expliquent qu'au-delà d'un taux de cisaillement critique, les micelles tendent à s'agréger pour former des réseaux de paquets.

Dans le modèle proposé par Briels et al. (2004) [14], les micelles sont étirées sous l'effet du cisaillement. Deux micelles forment une H-structure, qui par la suite se transforme en deux Y-jonctions. Ensuite, une branche d'une Y-jonction peut glisser le long de l'autre branche, jusqu'à ce que la jonction de Y disparaisse, et le résultat final sera une micelle qui aura comme longueur la somme de la longueur des deux micelles. Ce mécanisme peut expliquer la croissance micellaire dans la phase induite, constatée dans des travaux antérieurs [54, 61].

1.5.3 Origines de la diversité des interprétations

Même si les différents systèmes de surfactants utilisés ont parfois des comportements similaires, il n'en reste pas moins que le comportement d'un même système dépend fortement, et de manière significative, de nombreux facteurs.

Nous avons tenté de trouver les causes de l'origine de la diversité des résultats et des interprétations concernant le rhéoépaississement. Elles résultent de :

1. L'utilisation de plusieurs matériaux modèles, et différentes concentrations. Parmi les tensioactifs les plus étudiés on peut citer :
 - C₁₆TAB/NaSal [4, 5, 15, 43, 90, 91, 92, 93].
 - CTAT [54, 61, 68, 94, 95, 96, 97, 98] et CTAC/NaSal [99].
 - CPyCL/NaSal. [42, 70, 100, 101, 102, 103, 104, 105]

- TTAA/NaSal [6, 7, 12, 67, 84].
- 2. La nature du contre-ion pour un même type de surfactant.
- 3. La dépendance du comportement de ces matériaux à la géométrie de mesure.
- 4. Le mode d'écoulement (cisaillement imposé ou contrainte imposée).
- 5. La différence de comportement selon la nature du solvant. Les solvants H₂O et D₂O conduisent à des résultats quantitatifs sensiblement différents mais le comportement qualitatif est inchangé.

1.6 Bilan

Ce premier chapitre a été consacré à la présentation des connaissances actuelles concernant le phénomène du rhéoépaississement dans les mélanges surfactant/contre-ion/solvant polaire. Il n'a pas la prétention d'être exhaustif mais rend compte de la manière la plus complète possible des principaux résultats expérimentaux concernant le comportement au repos et sous écoulement de ces solutions. Il rassemble également toutes les hypothèses et les interprétations théoriques concernant la structure microscopique de la SIS. Nous avons souligné les points suivants :

- Les solutions micellaires affichent un comportement rhéologique riche, car ils sont sensibles aux effets de cisaillement.
- Malgré l'abondance des résultats issus de divers travaux, une controverse subsiste encore sur l'origine du rhéoépaississement des systèmes micellaires.
- Les solutions micellaires de faibles concentrations présentent une amplitude importante de rhéoépaississement. Ces régimes dilués ont été moins souvent abordés, vu la difficulté expérimentale à les étudier : de par leur faible concentration, leurs propriétés rhéophysiques sont bien souvent à la limite de la sensibilité des techniques expérimentales de mesure.
- Il est clairement établi que la formation d'une nouvelle structure désignée SIS est à l'origine de l'augmentation de la viscosité.
- Les résultats convergent pour conclure qu'une structure alignée dans le sens de l'écoulement apparaît en même temps que le rhéoépaississement. Il est toutefois étonnant que cette structure alignée résiste d'avantage à l'écoulement. Nous pouvons avancer l'idée que l'alignement des micelles est une condition à la formation de la SIS.

L'orientation des micelles facilite leur agrégation en une structure plus grande (supramolécule ou paquet) qui gêne l'écoulement.

- Il n'y a pas d'études systématiques des effets reliés à la molécule de base (le tensioactif) sur le comportement macroscopique. L'objectif de ce travail est d'étudier le rhéoépaississement de quatre solutions de la famille C_n TAB. Ils se différencient par la longueur de la chaîne aliphatique du tensioactif. Ces travaux portent sur l'émergence, l'amplitude et l'étendue du rhéoépaississement, ainsi que sur les propriétés de la SIS. Le chapitre qui suit détail les techniques expérimentales qui ont été utilisé pour atteindre l'objectif désigné.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales utilisés pour étudier les propriétés sous écoulement des systèmes micellaires rhéoépaississants.

Nous décrivons dans la première partie de ce chapitre les surfactants et le contre-ion étudiés. La deuxième partie est consacrée à une description de la rhéométrie qui permet de mesurer la réponse mécanique d'une substance sous l'effet du cisaillement. Ensuite nous rapportons les principes de base de la rhéo-optique (biréfringence d'écoulement). Les résultats de cette technique décrivent l'évolution de l'orientation des micelles et l'intensité de biréfringence de la solution. Dans les deux dernières parties, les principes de la vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence et de la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sont décrits. Ces techniques permettront de quantifier la distribution de la vitesse locale dans l'entrefer, ainsi que la dimension et la disposition des agrégats micellaires sous écoulement.

2.2 Les matériaux

2.2.1 Les tensioactifs C_n TAB

Quatre surfactants appartenant à la même famille C_n TAB ont été retenus. Les molécules possèdent la même tête polaire mais ont différentes longueurs de chaîne. La longueur de la queue du surfactant est quantifiée par le nombre de molécules de carbone la constituant. Plusieurs considérations nous ont incité à choisir la famille de surfactant C_n TAB comme modèle :

- Les longueurs de chaîne proposées par les fabricants varient de 10 à 18 molécules de carbone.
- Le système C_{16} TAB est bien connu et pourra servir de référence. Il est rhéoépaississant aux faibles concentrations [4, 5, 90, 91].
- L'écoulement des systèmes C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB en régime dilué n'a pas encore été étudié.

Remarque : un premier test a montré que le système C_{10} TAB en régime dilué a le même comportement que le solvant (eau). Par conséquent, l'étude de ce système n'a pas été poursuivie.

Les surfactants retenus dans ce travail sont le bromure de octadecyltriméthylammonium (C_{18} TAB), le bromure de cetyltriméthylammonium (C_{16} TAB), ainsi que le contre-ion salicylate de sodium (NaSal), qui sont fabriqués par *Aldrich Company*. Le bromure de decyltriméthylammonium (C_{12} TAB) et le bromure de myristyltriméthylammonium (C_{14} TAB) ont été obtenus chez *Acros organics*.

Nous présentons dans le tableau 2.1 les informations relatives aux surfactants utilisés.

TAB. 2.1 – Données sur les surfactants étudiés.

Abréviation	Structure chimique	Molarité (g/l)
C_{18} TAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	392.52
C_{16} TAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	364.46
C_{14} TAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	336.40
C_{12} TAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	308.52

Dans le tableau 2.2 nous donnons les résultats obtenus dans les études antérieures quant à la valeur de la CMC des systèmes retenus. La CMC donnée concerne des solutions pures (sans contre-ion). Le contre-ion a comme effet la réduction de la CMC, par exemple la CMC du système CPyCl est réduite de 0.9 mM à 0.12mM par l'ajout de NaCl [106].

TAB. 2.2 – Concentration micellaire critique (CMC) des surfactants retenus. ^a30°C [107], ^b25°C [108], ^c25°C [109], ^d27°C [110], ^e40°C [49], ^f30°C [111].

Surfactant	CMC (mM/l)
C ₁₈ TAB	0.34 ^e , 0.31 ^f
C ₁₆ TAB	0.92 ^a , 0.81 ^d
C ₁₄ TAB	3.94 ^a , 3.78 ^c
C ₁₂ TAB	15.7 ^a , 15.19 ^b

2.2.2 Le contre-ion NaSal

Plusieurs études ont montré que le sel organique salicylate de sodium (NaSal) est le contre-ion le plus intéressant pour le C₁₆TAB [5, 43, 71]. L'amplitude du rhéoépaississement est la plus prononcée si le rapport tensioactif-sel vaut 1 ($\frac{C_D}{C_S} = 1$). Ce même sel est utilisé comme contre-ion pour les autres surfactants C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₂TAB. Il est parfois assimilé à un co-tensioactif vu sa grande taille. Ce sel a été obtenu chez *Aldrich compagny*, sa masse molaire est M=160.11 g/mol (figure 2.2.1). Il est dissout en concentration équimolaire dans les systèmes C_nTAB/H₂O.

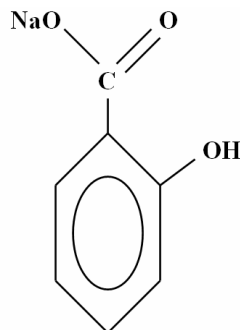


FIG. 2.2.1 – Représentation schématique de la molécule de salicylate de sodium (NaSal).

Le contre-ion joue un rôle important car il s'engage fortement au sein de la micelle. Les anions sont libérés par ionisation du sel pendant la dissolution dans l'eau. Les groupes

(COO⁻) se placent vers l'extérieur de la micelle, tandis que les cycles aromatiques pénètrent dans le corps de celle-ci, stabilisant ainsi l'interface. Un écrantage des charges électrostatiques est provoqué entre les têtes polaires. La formation des micelles est ainsi favorisée, de même que leur allongement en micelles cylindriques géantes.

2.2.3 Préparation des échantillons

L'augmentation de la viscosité est un phénomène que l'on observe dans des solutions faiblement concentrées. Il a été observé que l'augmentation de la viscosité sous cisaillement prend une ampleur importante aux faibles concentrations. Une grande précision est donc nécessaire ($\pm 10^{-4}$ g) dans la pesée des fractions de surfactant et de contre-ion mises dans le solvant. Dans le but de minimiser les erreurs de pesées, nous préparons une solution mère d'un volume d'un litre.

Les tensioactifs et le contre-ion sont dissous dans de l'eau distillée, sans purification ou traitement supplémentaire. Dans un premier temps, le mélange est soumis à une agitation magnétique à 30°C pendant 24 heures, jusqu'à la dissolution complète du surfactant et du contre-ion dans le solvant. Les échantillons sont ensuite placés dans un bain d'ultrason à 30°C pendant trois heures. Ils sont conservés dans une étuve chauffée à 32°C, à l'abri de la lumière, dans un récipient étanche. Les échantillons sont laissés au repos pendant une semaine avant toute mesure.

Les solutions utilisées pour l'ensemble de ce travail sont homogènes et transparentes. Les concentrations sont exprimées en millimole par litre (mM/l).

Remarque : la température des solutions étudiées est maintenue à $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ dans toutes les expériences.

2.3 La rhéométrie

Au début de l'industrialisation, de nouveaux matériaux sont apparus dont les propriétés physiques étaient intermédiaires entre celles du solide élastique et celles d'un fluide visqueux. Il s'agissait de la *matière molle*, caractérisée par une propriété physique particulière : la viscoélasticité. L'écoulement de ces nouveaux matériaux constituait un problème car leur comportement sous écoulement n'obéissait pas aux lois classiques de l'hydraulique ou de la mécanique des fluides. Une nouvelle science est apparue pour traiter l'écoulement

de la matière molle. Cette discipline fut nommée *Rhéologie* par Eugène Bingham en 1928. L'écoulement en rhéologie peut être réalisé suivant plusieurs méthodes. Nous pouvons citer : les écoulements en charge, à surface libre, autour d'obstacles, de contractions, les tests d'affaissements La technique que nous avons utilisée est la *rhéométrie rotative*. Le principe de cette dernière est de soumettre la solution à un écoulement de cisaillement dans une géométrie contrôlée.

2.3.1 Fonctionnement des rhéomètres rotatifs

La rhéométrie rotative des fluides fait intervenir deux surfaces entre lesquelles le fluide est cisailé, une surface est fixe et la seconde est en rotation. Le gradient de vitesse de l'échantillon est lié, d'une part à la géométrie de mesure, et d'autre part à la vitesse de rotation. Les trois principales géométries de mesure sont : la cellule de Couette (cylindres coaxiaux) (figure 2.3.1), le cône-plan et le plan-plan.

La cellule de Couette est parmi les cellules de mesures les plus fréquemment utilisées. Cette géométrie est la mieux adaptée pour la caractérisation des solutions de surfactants dilués, car l'échantillon est en contact avec une grande surface, et la sensibilité du dispositif de mesure est ainsi augmentée. Dans cette géométrie, le risque d'éjection des solutions aux grandes valeurs de taux de cisaillement est minimisé.

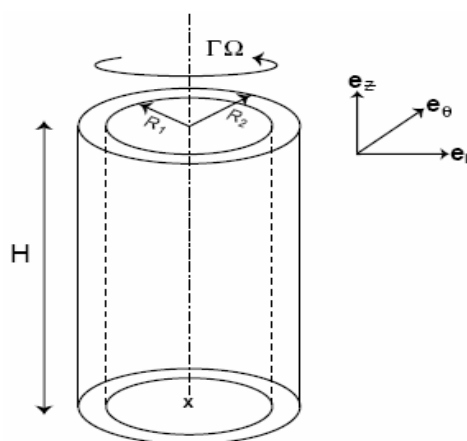


FIG. 2.3.1 – Représentation schématique de la cellule de Couette (cylindres coaxiaux).

En rhéométrie, les effets aux parois sont importants et les surfaces des éléments du dispositif peuvent être lisses ou rugueuses. Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux des études antérieures, nous avons retenu une cellule de Couette à surfaces lisses.

Il existe deux modes de fonctionnement d'un rhéomètre pour appliquer un écoulement à

une substance donnée :

- *La contrainte imposée* : le couple de rotation M (contrainte τ) est imposé, et la vitesse angulaire Ω (taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) correspondante est mesurée.
- *Le cisaillement imposé* : la vitesse angulaire de rotation Ω (taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) est imposée, et la valeur du couple de rotation M correspondante est mesurée.

Les deux modes d'écoulement précédemment cités ont pour but de déterminer la courbe ($\tau = f(\dot{\gamma})$) appelée rhéogramme. Cette courbe est une carte de l'écoulement de l'échantillon dans un domaine de sollicitation donné. Les variations enregistrées permettent d'identifier les différents comportements rhéologiques de l'échantillon : newtonien ou non-newtonien (rhéofluidifiant, rhéoépaississant, seuil d'écoulement ...).

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé les rhéomètres suivants :

- *RFS 3* (TA Instruments) : au sein de notre laboratoire nous disposons de ce rhéomètre à cisaillement imposé (figure 2.3.2). Il a servi à la détermination des courbes d'écoulement permanent, transitoire et oscillatoire à cisaillement imposé.
- *AR 2000* et *AR 1000* (TA Instruments) : ce sont des rhéomètres à contrainte imposée qui appartiennent au CRPP-Bordeaux, disposant de cellules de Couette. Le *AR 2000* a servi pour l'écoulement à contrainte imposée, tandis que le *AR 1000* est monté dans le dispositif de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence.
- *CSL 100* (Carrimed) : dans notre laboratoire nous avons pu également utilisé ce rhéomètre à contrainte imposée. Il a été utilisé pour compléter les résultats obtenus par les autres rhéomètres.
- *Low shear 30* (Contraves) : viscosimètre à cisaillement imposé du CERMAV-Grenoble. Il est adapté à la mesure des faibles $\dot{\gamma}$ et des solutions diluées. Grâce à ce dispositif nous avons pu mesurer la viscosité des solutions à 1mM en combinaison avec les résultats *RFS 3* car le *low shear 30* est limité à un taux de cisaillement de 128 s^{-1} .
- *Bohlin* (Malvern) : ce rhéomètre est l'un des éléments composant le dispositif expérimental de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) à l'ILL-Grenoble.

Remarques

- chaque courbe rhéologique est confirmée par au moins deux rhéomètres.
- dans tous les rhéomètres, le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'une circulation d'eau avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.
- l'entrefer vaut 1mm et est le même pour toutes les géométries.

FIG. 2.3.2 – Photographie du rhéomètre *RFS 3*.

2.3.2 Modes d'écoulement et protocoles de mesures associés

Nous allons détailler le domaine linéaire et le domaine non-linéaire. Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant à l'un des cylindres une vitesse de rotation constante Ω , et le second cylindre est fixe. Par conséquent, l'écoulement se décompose en couches dont les vitesses angulaires de rotation sont différentes d'une couche à une autre, variant continûment de 0 (pour la couche en contact avec le plateau fixe) à Ω (pour la couche en contact avec le cône solide).

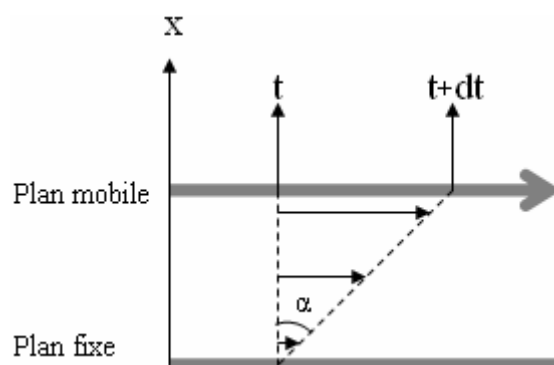


FIG. 2.3.3 – Schéma de la déformation de cisaillement.

En entrefer petit, le lien de l'extrémité du vecteur \vec{V} (vitesse tangentielle) est un segment de droite, dont la pente est l'inverse de la déformation γ , selon la figure 2.3.3 et la formule 2.3.1.

$$\gamma(x, t) = tg\alpha(x, t) \quad (2.3.1)$$

La dérivée de la déformation γ par rapport au temps donne un taux de cisaillement appelé aussi gradient de vitesse $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.3.2)$$

Lorsque l'espace entre les cylindres est suffisamment petit comparativement aux rayons des cylindres, le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est sensiblement constant dans tout l'entrefer et normal aux parois.

A la suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une contrainte d'écoulement τ . La définition de ce paramètre (τ) pour une cellule de Couette est donnée comme suit :

$$\tau = \frac{M}{4\pi H} \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 R_2^2} \quad (2.3.3)$$

où M le couple de rotation, H la hauteur de la cellule, R_1 le rayon du cylindre intérieur et R_2 le rayon du cylindre extérieur.

La viscosité apparente notée (η), est définie comme le rapport de la contrainte τ sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (formule 2.3.4).

$$\eta(t) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (2.3.4)$$

La viscosité s'exprime en Pascal seconde (Pa.s). A titre indicatif, la viscosité de l'eau à 20°C est de l'ordre du mPa.s.

Dans le domaine non linéaire, la déformation est importante et le fluide est amené à s'écouler. Différentes expériences peuvent être conduites dans ce domaine :

Écoulement permanent (à l'équilibre ou en balayage) : il est possible de déterminer une courbe d'écoulement ($\tau = f(\dot{\gamma})$), celle-ci représente le comportement rhéologique de la substance étudiée. Pour obtenir cette courbe il existe toutefois deux types de mesure : les mesures à l'équilibre et les mesures en balayage.

- En écoulement à l'équilibre, on impose à l'échantillon une vitesse de déformation (la contrainte). Lorsque la valeur enregistrée est constante et indépendante du temps, l'équilibre est considéré comme atteint, et alors la contrainte (cisaillement) résultante

est mesurée.

- La rhéométrie en balayage consiste à appliquer des taux de cisaillement progressifs ou dégressifs. Chaque taux de cisaillement est appliqué pour une durée de temps donné. Nous avons retenu ce type d'écoulement pour nos solutions micellaires. Pour les faibles valeurs de cisaillement l'équilibre n'est atteint qu'à des temps de mesures très élevés, jusqu'à quatre heures dans certains cas.

Écoulement transitoire : ce type de mesure consiste à imposer un taux de cisaillement constant (ou contrainte) à une solution initialement au repos (non pré-cisaillée). La réponse temporelle de la contrainte (ou cisaillement) est enregistrée. Ce type d'expérience permet de suivre la variation du comportement en fonction du temps. Il est possible d'étudier les premières secondes (overshoot), de suivre la formation de la phase induite sous cisaillement dans les écoulements hétérogènes, et enfin de déterminer la relaxation de la contrainte de la solution à l'arrêt du cisaillement.

2.3.3 Précautions expérimentales dans la caractérisation rhéométrique

Les mesures de caractérisation rhéométrique se heurtent à des phénomènes perturbateurs qui peuvent affecter les mesures expérimentales. Ceci est dû essentiellement au comportement en volume et aux interfaces du fluide [112].

- *Le glissement* : il se manifeste par une discontinuité du profil de vitesse au niveau d'une paroi lisse. Il est toutefois négligeable aux faibles vitesses. Dans le but de prévenir cet effet, il est préférable d'utiliser une surface rugueuse. Cette dernière solution nécessite de déterminer correctement la nouvelle valeur de l'entrefer.
- *La fracturation* : ce phénomène est semblable au glissement, à la différence qu'il se traduit par une ligne de fracture au sein de l'échantillon. Ce désagrément est dû probablement à une inhomogénéité dans l'échantillon, caractéristique d'une phase gel.
- *L'évaporation* : l'échantillon s'évapore au contact prolongé de l'air libre, d'où un changement de concentration et donc un changement du comportement rhéologique. L'évaporation est amplifiée dans un petit volume d'échantillon et aux faibles épaisseurs entre les éléments de la cellule de mesure. Pour éviter cela, il faut disposer d'un couvercle anti-évaporation rempli de solvant, qui protège la cellule et sature le milieu en vapeur

d'eau. Le laboratoire est climatisé et sa température est maintenue à $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

- *Les instabilités inertielles (Rouleaux de Taylor)* : dans une cellule de Couette dont le cylindre intérieur est tournant, un écoulement secondaire sous forme de rouleaux toroïdaux peut apparaître à une certaine vitesse angulaire critique. Cette instabilité n'apparaît pas dans le cas du cylindre extérieur tournant (*RFS 3*).

2.4 Rhéo-optique : la biréfringence d'écoulement

Une orientation préférentielle au sein d'une solution peut être obtenue par l'application d'effets externes tels que les champs électriques (effet Kerr), acoustiques (effet Lucas), magnétiques (effet Cotton-Mouton) ou encore hydrodynamiques (effet Maxwell). Ce dernier est connu comme étant *la biréfringence d'écoulement*.

Au repos, en régime dilué et semi-dilué, le milieu est isotrope car l'orientation des micelles est aléatoire, et l'agitation brownienne l'emporte sur les autres interactions.

Dans le cas de micelles orientées dans une direction moyenne, sous des effets externes (gradient de vitesse), la polarisabilité du milieu optique équivalent varie suivant la direction considérée, ce qui explique la double réfraction observée dans les solutions micellaires orientées (biréfringence intrinsèque).

2.4.1 Principe de mesure de la biréfringence

La solution en écoulement est équivalente à un milieu anisotrope biaxe, caractérisé par deux grandeurs : l'angle d'extinction χ et l'intensité de biréfringence Δn .

L'angle d'extinction caractérise l'orientation moyenne du milieu et Δn est la différence entre deux des trois indices principaux du milieu.

Au repos, la solution est isotrope entre polariseur et analyseur qui sont croisés, et le champ d'observation est sombre car la lumière est éteinte à la sortie de l'analyseur.

Lorsque l'un des cylindres est mis en rotation, la lumière réapparaît dans l'entrefer, hormis dans quatre régions obscures qui forment les branches de la croix isocline (figure 2.4.1). Dans les régions où les axes des particules sont parallèles à la direction de polarisation, le faisceau lumineux polarisé linéairement chemine, sans que son état de polarisation soit affecté et il se trouve éteint par l'analyseur. La forme des bras de la

croix isocline dépend du gradient de vitesse.

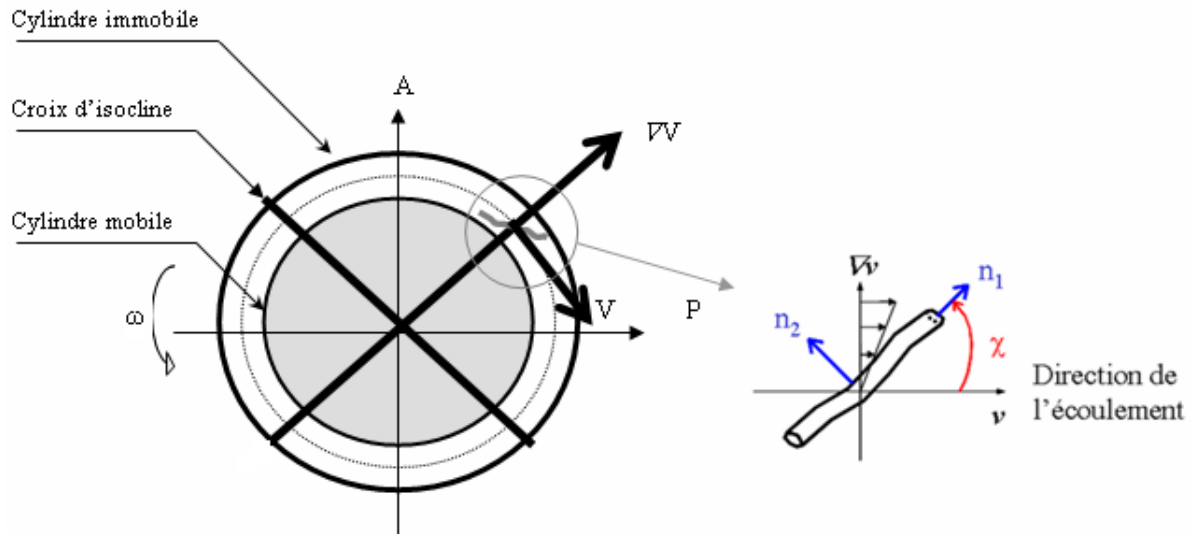


FIG. 2.4.1 – Schéma de la cellule de Couette et de la croix isocline entre polariseurs croisés.

L'une des branches de la croix d'isocline fait l'angle χ avec la direction de polarisation. La vibration incidente se décompose suivant les deux lignes neutres du milieu, et se propage avec des vitesses différentes en suivant ces deux directions. En général, l'onde émergente est polarisée elliptiquement quand on recompose les deux vibrations déphasées. Ainsi, un échantillon d'épaisseur e introduit un déphasage, ou un retard optique ϕ , entre les composantes de cette polarisation projetée sur les axes propres du milieu :

$$\phi = \frac{2\pi e}{\lambda}(n_1 - n_2) = \frac{2\pi e}{\lambda}(\Delta n) \quad (2.4.1)$$

où e hauteur de la cellule de Couette, λ longueur d'onde du rayonnement, n_1 et n_2 indices de réfraction associés aux axes principaux et Δn intensité de la biréfringence.

2.4.2 Description du dispositif expérimental

Le banc de biréfringence d'écoulement (polarimétrie) a été conçu au sein de notre laboratoire par Decruppe et collaborateurs [113]. Ce dispositif schématisé dans la figure 2.4.2 a été utilisé au cours de ce travail.

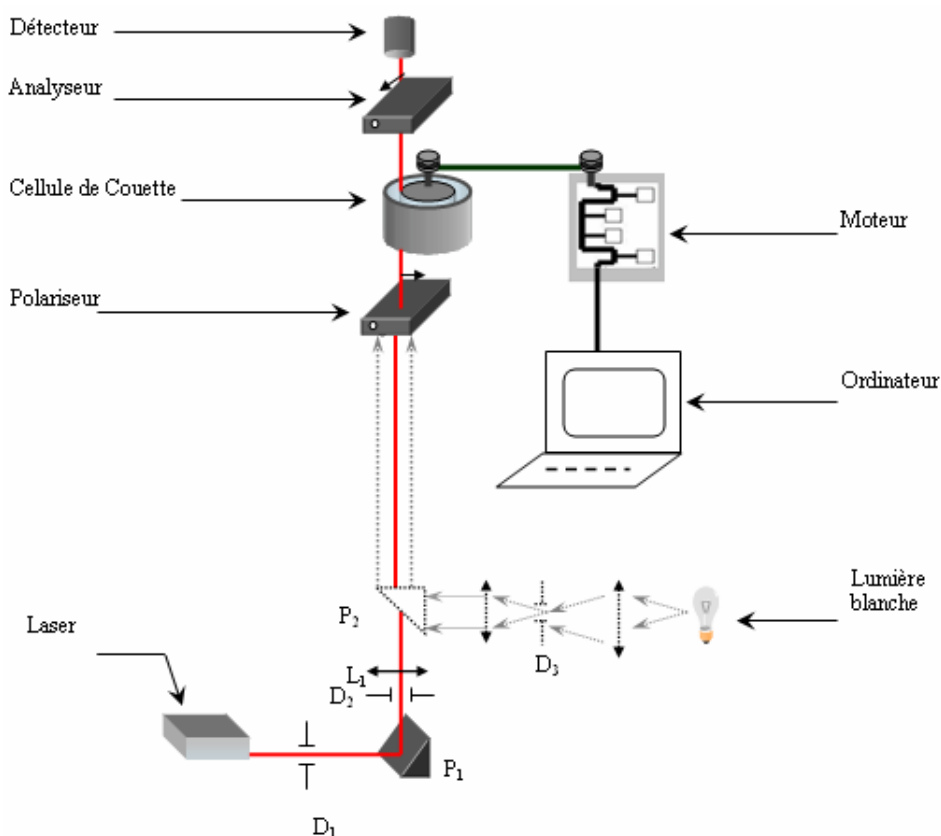


FIG. 2.4.2 – Schéma du banc de polarimétrie.

Ce banc optique est équipé de deux sources de lumière différentes et complémentaires, un laser He-Ne de faible puissance et une source étendue de lumière blanche.

- Le laser He-Ne : le faisceau lumineux issu du laser de longueur d'onde $\lambda=6328\text{\AA}$ traverse successivement un trou D_1 , un prisme à réflexion totale P_1 , un second diaphragme D_2 et une lentille L_1 . Il arrive ensuite sur un polariseur P qui définit l'état de polarisation de la lumière avant que cette dernière passe dans l'échantillon. A la sortie de la cellule de Couette, l'état de polarisation du faisceau émergent du milieu en écoulement est analysé à l'aide d'un second polariseur A . La propagation s'effectue parallèlement à l'axe des cylindres.
- La lumière blanche : cette approche est utilisée pour effectuer des observations qualitatives. Ce mode consiste à envoyer une lumière blanche incidente qui traverse un collimateur puis est réfléchiée par un prisme P_2 à réflexion totale vers l'étage de mesure. La variation de la position du couple polariseur-analyseur pourra modifier le contraste du phénomène observé.

Le signal de sortie est récupéré par le détecteur. Ce dernier est soit un microscope de visée, une photodiode, une caméra ou un oeil. L'élément approprié est choisi en fonction des informations que l'on souhaite prélever.

Remarque : toute expérience nécessite un positionnement optimum des différents éléments. La verticalité du faisceau ayant été établie au préalable, l'alignement et le centrage sont effectués à chaque étape par superposition des taches de retour et convergence des taches de sortie sur un point situé à l'infini (auto-collimation).

La solution placée dans une cellule de Couette est soumise à un gradient de vitesse. Une lumière polarisée traverse en premier lieu un polariseur, la solution, et enfin atteint un analyseur. La propagation du faisceau de lumière se fait parallèlement à l'axe des cylindres (Oz) et perpendiculairement aux lignes de courant ainsi qu'au gradient de vitesse. Dans les expériences de rhéo-optique, l'ensemble polariseur-analyseur est croisé.

Les expériences ont été effectuées dans la cellule de cisaillement simple de type Couette, qui est constituée de deux cylindres concentriques en acier inoxydable de rayons intérieur R_i et de rayon extérieur R_e . La cellule de Couette est équipée d'un système de contrôle de la température par circulation d'eau.

Différentes hauteurs (10, 30, 50, 73 mm) de cellule peuvent être utilisées afin de varier l'épaisseur du liquide traversé. Quand l'intensité de la biréfringence est élevée, il est préférable d'opter pour de faibles hauteurs, afin de minimiser les effets indésirables dus aux réflexions sur la paroi latérale.

Il est possible de modifier la dimension de l'entrefer (1, 1.5, 2 mm) en adaptant le cylindre intérieur. Ce dernier est mis en rotation au moyen d'un moteur à courant continu. Il est possible de changer la plage de la vitesse par le placement de réducteurs adéquats.

En considérant que la dimension de l'entrefer est négligeable devant les rayons des cylindres R_i et R_e , la relation définissant le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{R_i \omega}{d} \quad (2.4.2)$$

où ω vitesse angulaire du cylindre intérieur et d : largeur de l'entrefer.

En pratique, les mesures en rhéo-optique consistent à relever les deux grandeurs qui dépendent du gradient de vitesse que sont :

- L'angle d'extinction χ défini comme le plus petit angle entre la direction d'écoulement et la direction moyenne des particules de soluté.
- L'intensité de la biréfringence Δn égale à la différence entre les indices de réfraction associés à deux axes principaux du système. L'angle d'extinction ne dépend que de la forme et de la taille des particules tandis que Δn dépend également des propriétés optiques des micelles en solution.

Nous allons décrire la procédure expérimentale pour la détermination de l'angle d'extinction χ et de l'intensité de biréfringence Δn . Il faut souligner que pour chaque taux de cisaillement nous répétons la même procédure.

- *Détermination de l'angle d'extinction* : l'ensemble polariseur-analyseur (P-A) est tourné de manière à ramener l'une des branches de la croix isocline dans le champ de vision. L'une des lignes neutres est alors parallèle à la direction de polarisation de la lumière incidente. Son azimuth est repéré sur un indicateur numérique. Le taux de cisaillement est ensuite modifié et une nouvelle valeur d'angle est mesurée. L'origine de ces angles est arbitraire, on trace ainsi une courbe $\theta=f(\dot{\gamma})$, par contre les lignes neutres qui correspondent aux deux sens de rotation du cylindre mobile sont symétriques par rapport à la ligne de courant. On obtient deux courbes $\theta=f(\dot{\gamma})$ et $\theta'=f(\dot{\gamma})$, dont l'ordonnée de l'axe de symétrie permet le calcul de la valeur vraie de l'angle d'extinction χ par une simple translation.
- *Détermination de la biréfringence d'écoulement* : le principe de la mesure est simple ; il consiste à transformer une vibration elliptique en une lumière polarisée linéairement, par une lame $\lambda/4$ judicieusement orientée. La rotation du polariseur aval donne directement la demi-différence de phase ϕ recherchée [113].

Il est possible de procéder à une visualisation directe de l'écoulement dans un plan parallèle à la vorticité, grâce au même dispositif de rhéo-optique, en disposant une caméra ou un appareil photo pendant le cisaillement d'une substance, devant une cellule de Couette transparente.

Ce procédé est déterminant pour accéder au comportement en écoulement dans le sens de la vorticité. Les informations dans cette direction quant aux solutions rhéoépaississantes manquent dans la littérature, et peuvent indiquer des renseignements originaux tels que la présence et les dimensions des bandes de vorticité.

2.5 Mesure de la vitesse locale : vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence (USV)

Une nouvelle technique a été récemment développée pour déterminer la distribution locale de la vitesse dans un fluide sous cisaillement. Il s'agit de la *vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence*, désignée par ses auteurs par USV (ultrasonic speckle velocimetry) [114]. Cette méthode expérimentale non intrusive repose sur l'étude des corrélations entre deux speckles d'ondes ultrasonores rétrodiffusés par le milieu en écoulement. Lorsqu'un fluide diffuse des ultrasons, le signal rétrodiffusé forme un speckle ultrasonore qui traduit la répartition des diffuseurs le long du faisceau ultrasonore. Par interprétation des corrélations entre les speckles obtenus après plusieurs tirs consécutifs, il est possible de déterminer le profil de vitesse en 0.02 à 2 s, avec une résolution spatiale de 40 microns. Cette résolution spatio-temporelle permet de détecter les fluctuations rapides qui caractérisent les systèmes rhéoépaississants.

Remarque : si la substance étudiée est optiquement transparente, on l'ensemence avec des particules de polystyrène de 5 microns de diamètre moyen.

2.5.1 Principe de mesure de la vélocimétrie

Les expériences de mesure de la vitesse locale ont été effectuées au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux. Nous avons utilisé un rhéo-vélocimètre ultrasonore à haute fréquence conçu par Manneville et collaborateurs [115].

Ce dispositif se compose de deux entités principales :

1. La première partie est composée d'un rhéomètre commercial de type *AR 1000* (TA Instruments). Ce rhéomètre est équipé d'une cellule de Couette en plexiglas d'un entrefer de 0.95 mm et d'une hauteur de 30 mm avec un cylindre intérieur mobile de rayon 24 mm et un cylindre extérieur immobile de rayon 25.07 mm.

Le schéma 2.5.1 montre les détails de la cellule de Couette utilisée dans la technique USV, et un agrandissement du profil de vitesse dans le cas d'un fluide newtonien.

2. La seconde partie du dispositif est un système de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence. Le principal composant est un transducteur (capteur) commandé par un

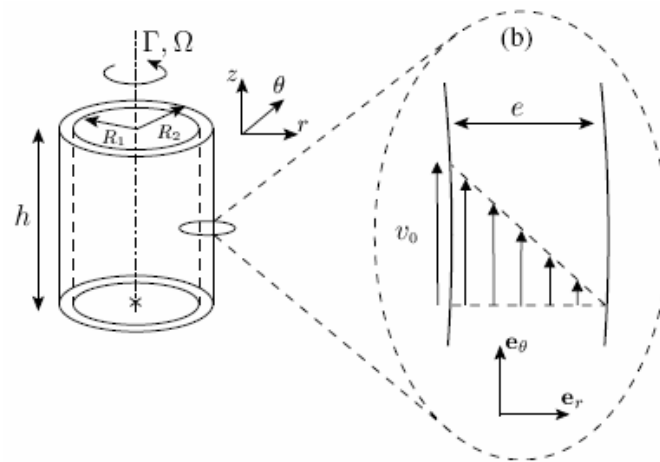


FIG. 2.5.1 – Schéma de la cellule de Couette et du profil de vitesse théorique dans une solution newtonienne. Schéma extrait de la référence [114].

pulseur-récepteur (Panametrics 5900 PR) qui envoie des impulsions ultrasonores de fréquence 36 MHz et de largeur 1 ns, avec une fréquence réglable variant de 0 à 20 kHz dans l'échantillon (figure 2.5.2).

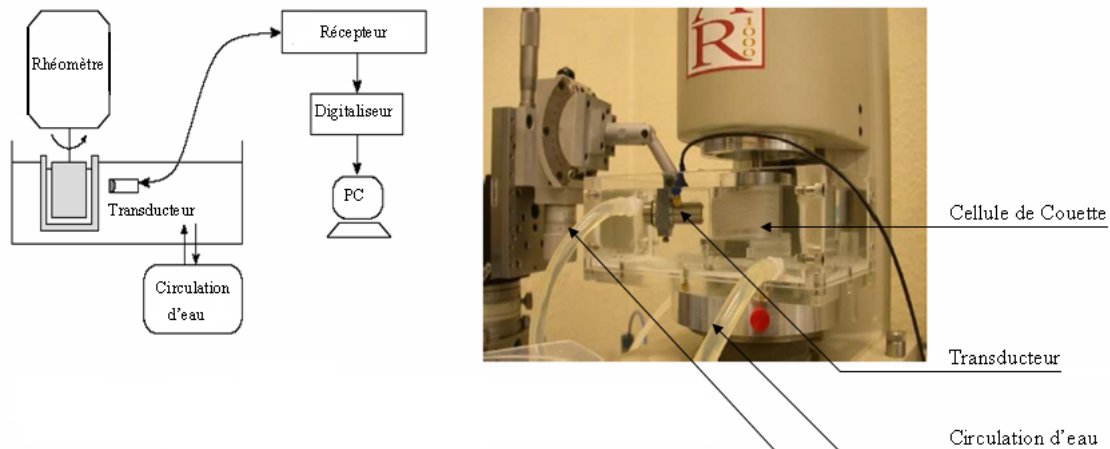


FIG. 2.5.2 – Schéma et photographie du dispositif expérimental de vélocimétrie ultrasonore à haute fréquence. Schéma extrait de la référence [114].

La cellule et le capteur sont plongés dans un bain d'eau dont la température est contrôlée avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Grâce au montage du rhéomètre et du dispositif de vélocimétrie laser, il est possible d'atteindre simultanément les données rhéométriques et les profils de vitesse.

2.5.2 Détails du dispositif expérimental

Les impulsions ultrasonores arrivent sur le stator avec un angle $\theta_0=15^\circ$ (figure 2.5.3). Une petite fenêtre d'épaisseur 0.5 mm a été usinée dans le stator pour prévenir l'atténuation des impulsions dues à la traversée du plexiglas. Après avoir traversé le plexiglas, les impulsions pénètrent dans le fluide avec un angle $\theta \neq \theta_0$, à cause des effets de réfraction aux interfaces. Une fois dans le fluide, les impulsions sont rétrodiffusées par les particules de polystyrène en suspension dans l'échantillon étudié. Le signal rétrodiffusé reçu par le transducteur est ensuite échantillonné avec une fréquence de 500 MHz par une carte d'acquisition haute fréquence (Acqiris DP235) et transféré vers un ordinateur. L'aller-retour du pulse est de l'ordre de 15 μ s.

Le temps t de retour de l'impulsion ultrasonore est converti en position y dans l'entrefer. La corrélation entre deux signaux rétrodiffusés successifs séparés de ΔT (figure 2.5.3) permet d'obtenir le temps $\delta\tau(t)$ lié au déplacement δ_y du centre diffusant par la relation 2.5.1 dans l'hypothèse de la diffusion simple :

$$\delta_y = \frac{C_0 \delta\tau}{2} \quad (2.5.1)$$

où C_0 vitesse du son dans le fluide.

La vitesse $V_y(r)$ est obtenue par la formule 2.5.2 projetée selon l'axe y .

$$V_y(r) = \frac{\delta_y}{\Delta T} \quad (2.5.2)$$

La résolution est liée à la précision du transducteur (Panametrics PI 50-2), dont la fenêtre active de diamètre 6.3 mm présente une résolution spatiale dans les directions axiale et latérale de 30 et 65 μ m respectivement.

2.6 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sont utilisées pour sonder la matière à des échelles de tailles comprises entre 10 et 1000 Å. La DNPA a donné lieu à des résultats concluants sur les systèmes micellaires à l'équilibre [29, 30, 31] et sous

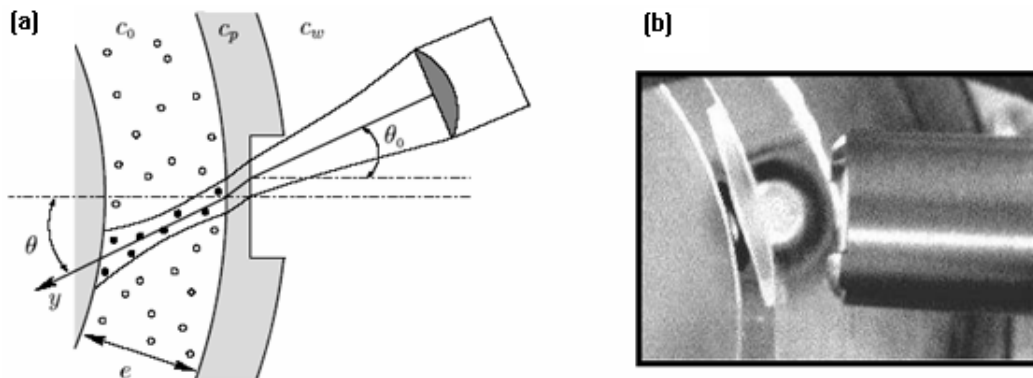


FIG. 2.5.3 – (a) : Disposition du transducteur ultrasonore par rapport à la cellule de Couette expérimentale. La vitesse du son dépend du milieu traversé : l’eau, le plexiglas et le fluide sont respectivement C_w , C_p et C_0 . Les particules qui contribuent au signal rétrodiffusé sont représentées par le symboles (\bullet). (b) : Vue de dessus du transducteur et de l’entrefer. Schéma extrait de la référence [114].

écoulement [8, 9, 10, 43, 47, 54, 58, 83].

2.6.1 Principes de la DNPA appliquée aux fluides

Le principe de base de la DNPA consiste à “éclairer” un échantillon par un faisceau monochromatique de neutrons de vecteur d’onde \mathbf{q}_i . L’interaction entre ce rayonnement et les diffuseurs élémentaires donne lieu à un faisceau diffusé qui se caractérise par son vecteur d’onde \mathbf{q}_f .

Le vecteur d’onde de diffusion \mathbf{q} est défini dans la formule suivante :

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_f - \mathbf{q}_i \quad (2.6.1)$$

Son module est décrit comme suit :

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.6.2)$$

Remarque : la diffusion de neutrons est considérée aux petits angles quand l’angle de diffusion 2θ formé par q_i et q_f vérifie la condition ($2\theta < 5^\circ$) .

L’intensité diffusée par l’échantillon est mesurée grâce à un détecteur placé à une distance D variable (figure 2.6.1). Les distances échantillon-détecteur permettent de modifier le domaine de vecteur d’onde qui correspond dans l’espace direct à un intervalle de longueurs.

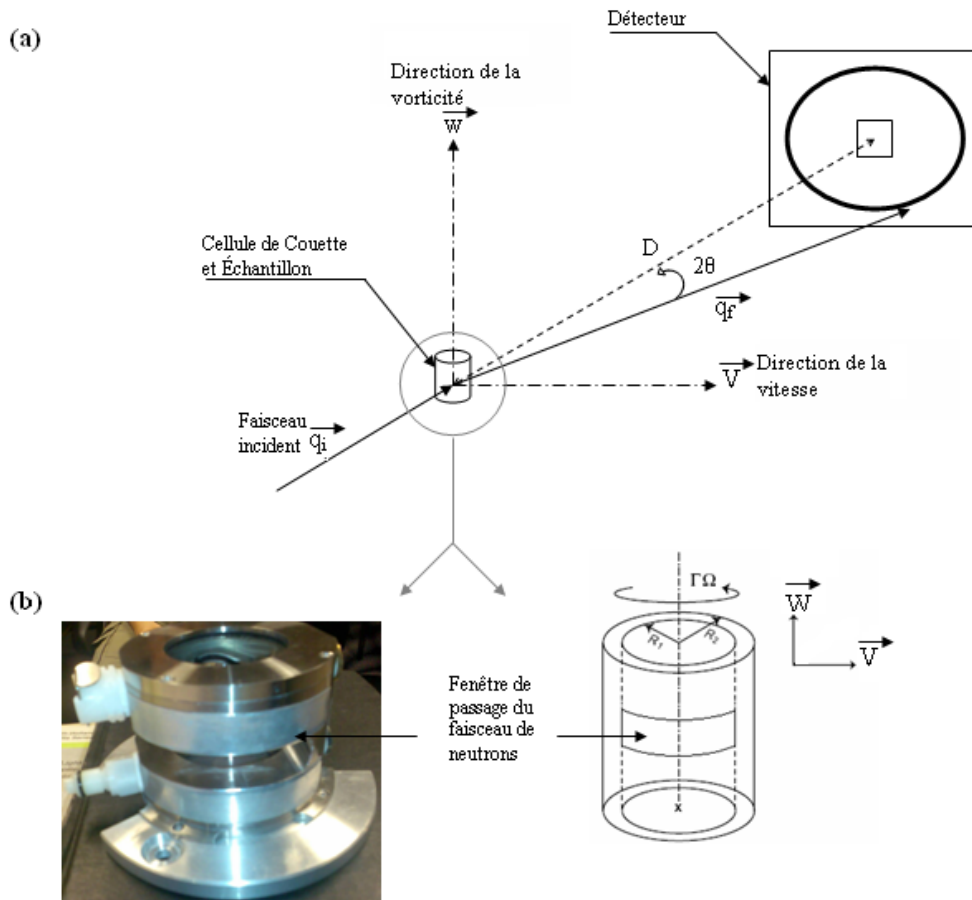


FIG. 2.6.1 – (a) Schéma du principe de l'expérience de DNPA. (b) Photographie et schéma de la cellule de Couette utilisée.

Nos expériences ont été effectuées à l'Institut Léon Langevin à Grenoble sur la ligne D11. Le montage expérimental est détaillé dans les références [116, 117]. Le dispositif est relativement identique au schéma présenté sur la figure 2.6.1. Le détecteur de la ligne D11 possède une aire de $64 \times 64 \text{ cm}^2$ avec une taille de pixel de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Trois configurations ont été choisies, correspondant à des distances échantillon-détecteur fixées à 2.5 m, 10 m et 35.7 m, avec des collimations respectives du faisceau de 2.5 m, 20.5 m et 40.5 m. Ces expériences nous ont permis de couvrir un domaine de vecteur d'onde compris entre 10^{-3} \AA et 10^{-1} \AA^{-1} . Quelle que soit la configuration, la longueur d'onde a été fixée à 10 \AA .

Les mesures en statique ont été obtenues à partir d'échantillons placés dans une cellule en quartz. L'épaisseur de l'échantillon est fixée à 1 mm. Pour les mesures sous écoulement, nous avons utilisé une cellule de Couette de 50mm de diamètre et un entrefer de 1mm.

2.6.2 Diffusion par un échantillon fluide

Dans notre cas, l'échantillon étudié est une solution de surfactant, par conséquent la diffusion est faite par un ensemble de particules. L'amplitude totale diffusée $A(\vec{q})$ par une solution est la transformée de Fourier de la fonction de contraste $\Delta\rho(\vec{r})$. Celle-ci est la différence entre la densité de longueur de diffusion de l'échantillon et celle du solvant à la position \vec{r} .

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{\text{solvant}} \quad (2.6.3)$$

Pour un volume d'échantillon V , l'amplitude totale diffusée $A(\mathbf{q})$ s'écrit comme suit :

$$A(\vec{q}) = \int_V \Delta\rho(\vec{r}) \exp(i\mathbf{q}\cdot\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6.4)$$

L'amplitude de l'onde n'étant pas une grandeur physique mesurable, on s'intéresse à l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ par unité de volume d'échantillon qui est :

$$I(\vec{q}) \propto \langle A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q}) \rangle \quad (2.6.5)$$

où (*) complexe conjugué et ($\langle \rangle$) moyenne temporelle de l'expérience.

L'intensité diffusée $I(\vec{q})$ est proportionnelle à la section efficace différentielle $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q})$, qui est la grandeur expérimentale que fournissent les expériences de DNPA. On montre que

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = NV_p\Delta\rho^2(F(\vec{q}))^2 \quad (2.6.6)$$

Lorsque $S(\vec{q})=1$ où : n densité en nombre des particules, V_p le volume d'une particule, $\Delta\rho$ la différence de densité de longueur de diffusion entre le solvant D_2O et le tensioactif, $F(\vec{q})$ facteur de forme d'une particule unique, ce dernier contient toute l'information de forme et taille des particules en solution. Dans le cas simple, où les particules sont sphériques et identiques dont le nombre total est N , l'intensité diffusée $I(\mathbf{q})$ s'écrit comme suit :

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (2.6.7)$$

où $P(\vec{q})$ est le facteur de forme des particules et $S(\vec{q})$ est le facteur de structure qui contient l'information sur les interactions inter-particulaires.

En général, l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ s'écrit comme suit :

$$I(\vec{q}) = CP(\vec{q})S(\vec{q}) \quad (2.6.8)$$

où : C constante qui dépend de la concentration d'objets diffusants, $F(\vec{q})$ facteur de forme de la particule, il est différent suivant la forme de la particule (sphérique, cylindrique ...) et $S(\vec{q})$ facteur de structure qui contient l'information sur l'organisation des objets. $S(\vec{q})$ tend vers un en régime dilué.

2.7 Bilan

- Ces systèmes sont étudiés dans le régime dilué car le rhéoépaississement est important, d'où une difficulté de mesure à chaque étape, de la préparation, aux différentes caractérisations sous écoulement. On se retrouve à la limite de la sensibilité des appareillages.
- Les mêmes conditions d'écoulement de cisaillement sont utilisées dans les quatre techniques : rhéométrie, biréfringence d'écoulement, vélocimétrie ultrasonore et diffusion de neutrons aux petits angles.
- Les résultats sont issus de différentes techniques complémentaires qui seront utilisées pour l'étude du rhéoépaississement des solutions de C_n TAB.
- La rhéométrie et la biréfringence d'écoulement permettent d'acquérir des informations sur le comportement macroscopique des systèmes.
- La vélocimétrie et la diffusion de neutrons aux petits angles sont des techniques qui informent sur le comportement local des substances étudiées.
- La combinaison de plusieurs approches expérimentales permettra d'établir un lien entre le rhéoépaississement et la constitution de la SIS.

Le rhéoépaississement des systèmes auto-associatifs présentés sera étudié en fonction d'un paramètre original, à savoir la longueur de la chaîne aliphatique.

Chapitre 3

Écoulement permanent : effet de la longueur de la chaîne du tensioactif sur le comportement rhéoépaississant

Ce chapitre est issu d'un article publié sous la référence : *Rheologica Acta* (2007) 46 : 1121-1129

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier la rhéologie en régime permanent de quatre tensioactifs de la famille C_n TAB. Cette étude sera focalisée sur le déclenchement et l'ampleur de la transition de rhéoépaississement.

En milieu aqueux, on s'attend à ce que la variation de la longueur de la queue du tensioactif ait des effets sur la structure et le comportement macroscopique. Ce chapitre est structuré comme suit :

- Dans une première partie, le comportement sous écoulement des quatre systèmes de surfactant C_{18} TAB, C_{16} TAB, C_{14} TAB et C_{12} TAB est étudié en fonction de la concentration.
- Par la suite, notre attention se porte sur la rhéologie des solutions à 3mM, afin d'étudier la dépendance du comportement rhéologique vis-à-vis de la longueur de la chaîne du tensioactif. Nous comparons la réponse rhéologique des systèmes à 3mM dans les écoulements à cisaillement imposé et à contrainte imposée.

- Nous présentons ensuite des résultats de rhéo-optique où il est possible de mesurer la variation de l'anisotropie et le degré d'orientation des micelles sous cisaillement des systèmes auto-associatifs.
- Enfin, une corrélation de nos résultats avec une étude théorique antérieure est établie, afin de donner une interprétation à la transition de rhéoépaississement.

3.2 Écoulement permanent : effet de la concentration

Dans une première approche, la caractérisation rhéométrique a été effectuée sous gradient de vitesse imposé, sur les systèmes équimolaires (C_n TAB/NaSal) en fonction d'une large gamme de gradients de vitesse, et pour différentes concentrations.

La variation de la contrainte et de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour les surfactants C_{18} TAB, C_{16} TAB, C_{14} TAB et C_{12} TAB est reportée respectivement dans les figures 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 et 3.2.5.

Les mesures sont enregistrées sur une durée de 600 secondes par vitesse de cisaillement et 6 points par décade. Le choix de ce temps de mesure permet de satisfaire un compromis, qui d'une part permet d'avoir un rhéoépaississement marqué et d'autre part qui limite les artefacts dûs à l'évaporation. On obtient ainsi une courbe d'écoulement caractéristique de l'état du système à un instant donné. Cette courbe ne correspond pas nécessairement à un état stationnaire. Pour certains taux de cisaillement, l'équilibre peut ne pas être atteint au bout de 600s et 6pts/décade.

Les résultats des figures 3.2.2, 3.2.3 et 3.2.4 montrent que l'évolution de la viscosité des trois surfactants C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB est qualitativement similaire.

Le comportement du système C_{12} TAB aux différentes concentrations étudiées est newtonien (figure 3.2.5). La légère augmentation de la viscosité ne s'apparente pas à un rhéoépaississement car son ampleur n'excède pas les erreurs de mesure de l'ordre de 5 %. Tous les autres systèmes (C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB) présentent un rhéoépaississement car leur viscosité augmente avec la concentration. Il est aussi intéressant de noter que le rhéoépaississement a aussi une forte amplitude aux faibles concentrations (inférieures ou égales à 5mM).

L'allure des courbes de viscosité des systèmes rhéoépaississants a été détaillée par Rogelio et al. (1999) [8]. Les courbes de viscosité se décomposent en trois domaines (figure 3.2.1) :

- *Domaine I* : (faibles taux de cisaillement) il s'agit de la partie précédant le rhéoépaississement, où l'écoulement peut être newtonien ou rhéofluidifiant.
- *Domaine II* : il s'étend sur les taux de cisaillement correspondants à la transition de rhéoépaississement.
- *Domaine III* : cette dernière partie commence après que le système aît atteint sa viscosité maximale. Ce domaine est rhéofluidifiant, et dans certains cas il débute par un plateau newtonien.

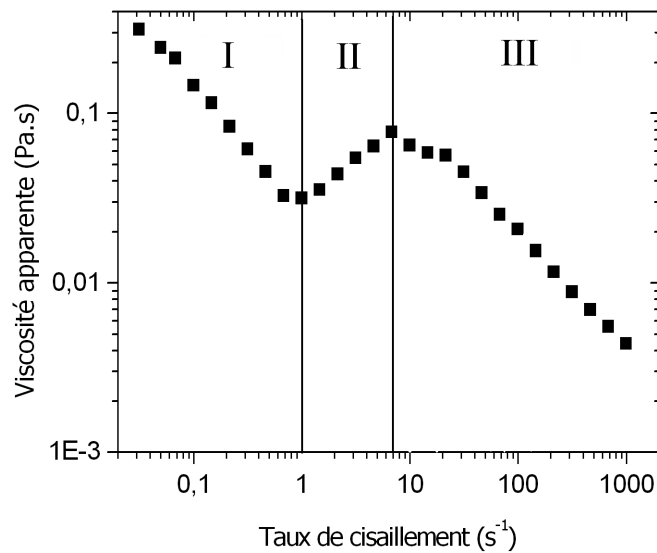


FIG. 3.2.1 – Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et délimitation des trois domaines d'écoulement.

Il est important d'introduire la notion de viscosité statique η_0 , qui informe sur le comportement des systèmes micellaires à très faibles sollicitations $\dot{\gamma} \approx 0$. En pratique, la viscosité statique η_0 vaut la viscosité apparente $\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ au plus faible taux de cisaillement mesurable, ce qui varie d'un système à un autre.

Par la suite, une analyse détaillée porte sur chacun des domaines en fonction de deux paramètres :

- La longueur de la chaîne.
- La concentration.

3.2 Écoulement permanent : effet de la concentration

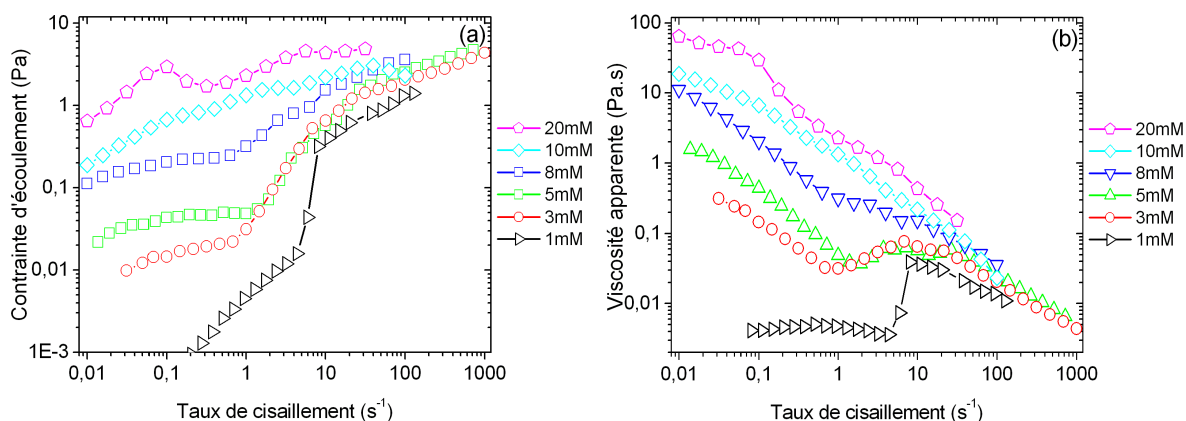


FIG. 3.2.2 – Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système C₁₈TAB/NaSal/H₂O à différentes concentrations.

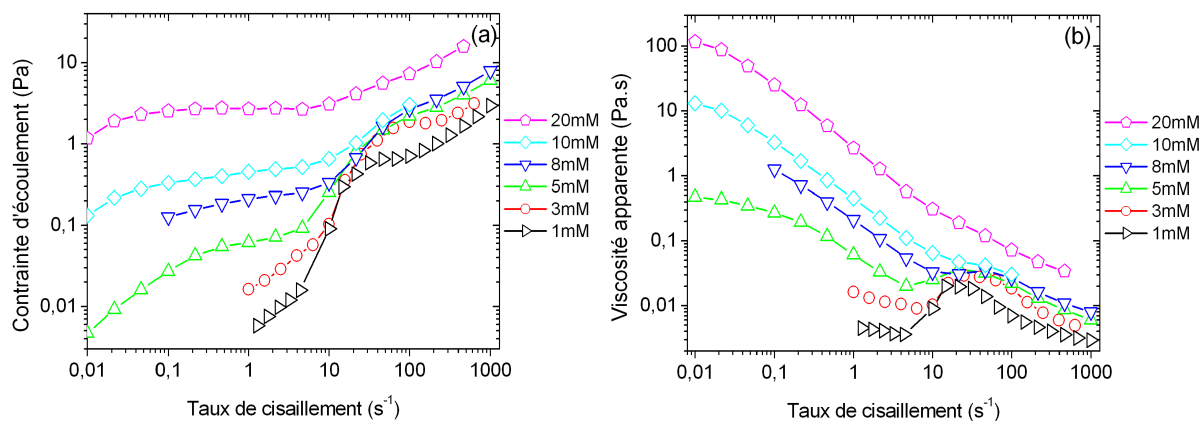


FIG. 3.2.3 – Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système C₁₆TAB/NaSal/H₂O à différentes concentrations.

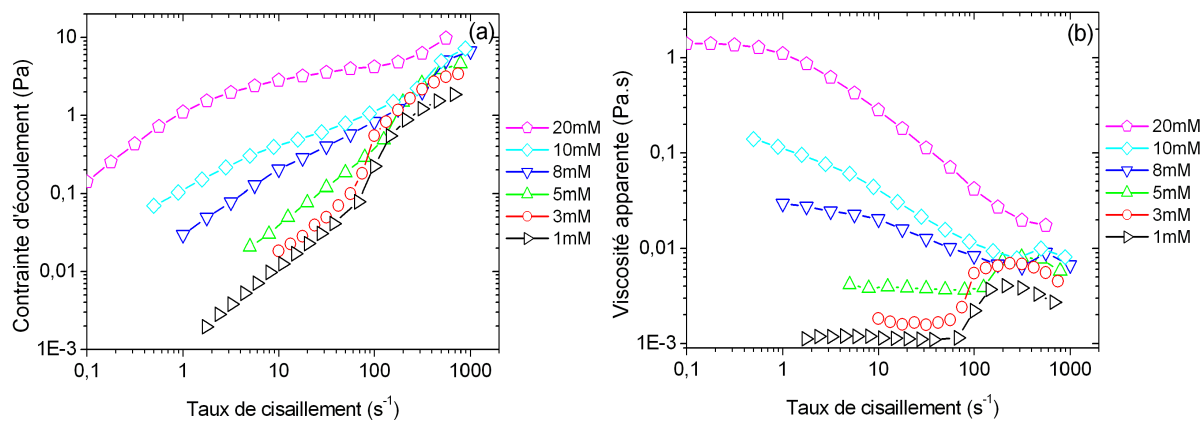


FIG. 3.2.4 – Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système C₁₄TAB/NaSal/H₂O à différentes concentrations.

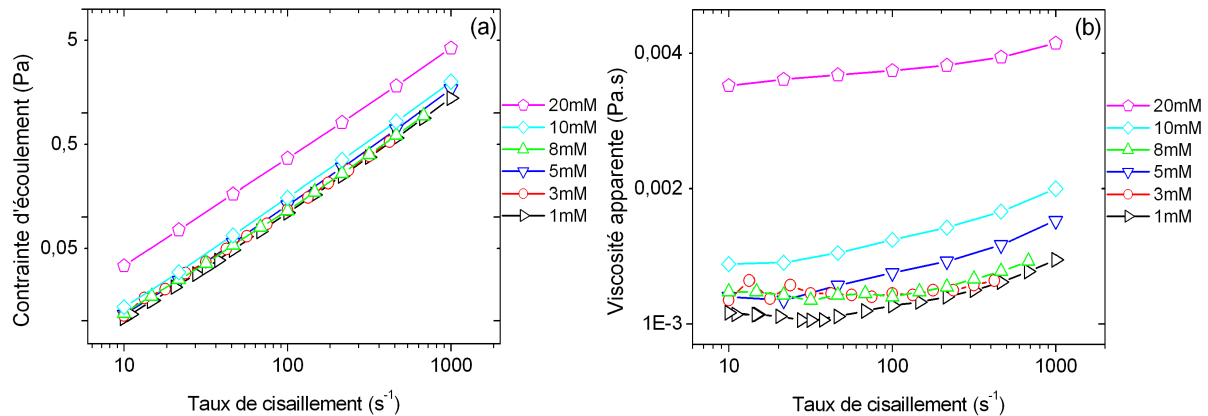


FIG. 3.2.5 – Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système C₁₂TAB/NaSal/H₂O à différentes concentrations.

La viscosité statique : la viscosité à gradient nul (viscosité statique) η_0 est liée au comportement des solutions micellaires près de l'équilibre.

Notre analyse s'est portée sur les courbes reportés dans les figures 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 et 3.2.5 à partir desquelles les valeurs de viscosité statique (η_0) ont été déduites. Dans la figure 3.2.6 nous avons reporté la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en tensioactif pour les quatre systèmes.

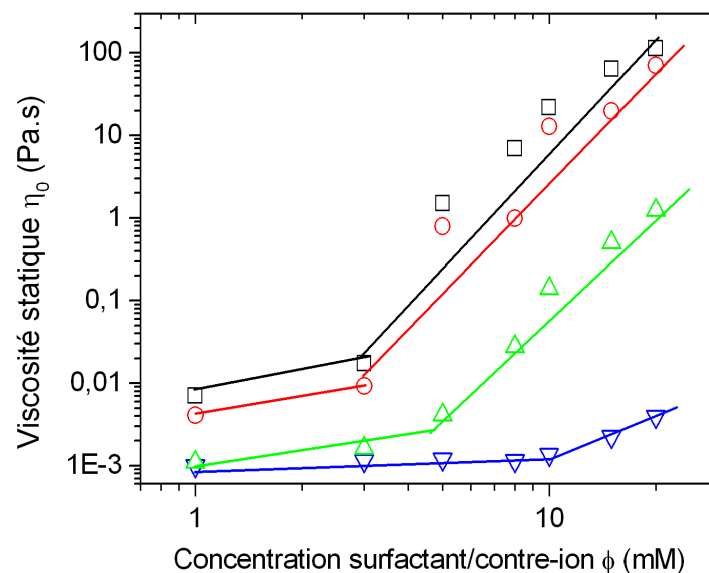


FIG. 3.2.6 – Évolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration équimolaire en surfactant/contre-ion pour différentes longueurs de chaîne C₁₈TAB (\square), C₁₆TAB (\circ), C₁₄TAB (\triangle) et C₁₂TAB (∇). Les lignes droites sont des guides pour l'oeil.

La variation de la viscosité statique η_0 a déjà été abordée auparavant [9, 13, 42]. Ce type de courbe (figure 3.2.6) permet de connaître l'étendue du régime dilué et de déterminer

la concentration (Φ^*) qui sépare le régime dilué du semi-dilué (rupture de pente de la courbe $\eta_0(\Phi)$). Pour les concentrations qui sont légèrement inférieures ou égales à Φ^* , on observera le phénomène de rhéoépaississement qui correspond à la formation d'une SIS [9, 13, 42].

Les courbes de viscosité à gradient nul en fonction de la concentration comportent deux segments sensiblement linéaires, dont l'intersection détermine la concentration Φ^* (figure 3.2.6).

En effet, aux faibles concentrations, la viscosité statique est proche de celle du solvant. A titre d'exemple, à la concentration de 1mM, les solutions $C_{18}\text{TAB}$, $C_{16}\text{TAB}$, $C_{14}\text{TAB}$ et $C_{12}\text{TAB}$ ont une viscosité statique correspondant respectivement à 7.1, 4.1, 1.1 et 1 fois celle du solvant. Les systèmes à concentration donnée ayant une viscosité statique proche de celle du solvant appartiennent au régime dilué.

La transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué est marquée par une croissance de la viscosité statique. Cette transition de régime est effective pour les solutions $C_{18}\text{TAB}$, $C_{16}\text{TAB}$, $C_{14}\text{TAB}$ et $C_{12}\text{TAB}$ aux concentrations respectivement de 3mM, 3mM, 4.5mM et 13mM. Nous pouvons noter que cette concentration d'enchevêtrement Φ^* diminue quand la longueur de la chaîne augmente. Cette évolution semble indiquer que la longueur moyenne des micelles croît proportionnellement avec la longueur de la chaîne du tensioactif.

Domaine I : afin de mieux comprendre le comportement précédant la transition de rhéoépaississement, l'évolution de ce type d'écoulement dans le domaine I est décrite ci-dessous. La figure 3.2.7 est un diagramme dont l'axe des abscisses représente le nombre d'atomes de carbone N contenu dans la chaîne aliphatique et dont l'axe des ordonnées indique la concentration en tensioactif C_D . L'étendue du comportement newtonien en fonction de la concentration est désignée par la zone noire, tandis que le comportement rhéofluidifiant correspond à la partie blanche.

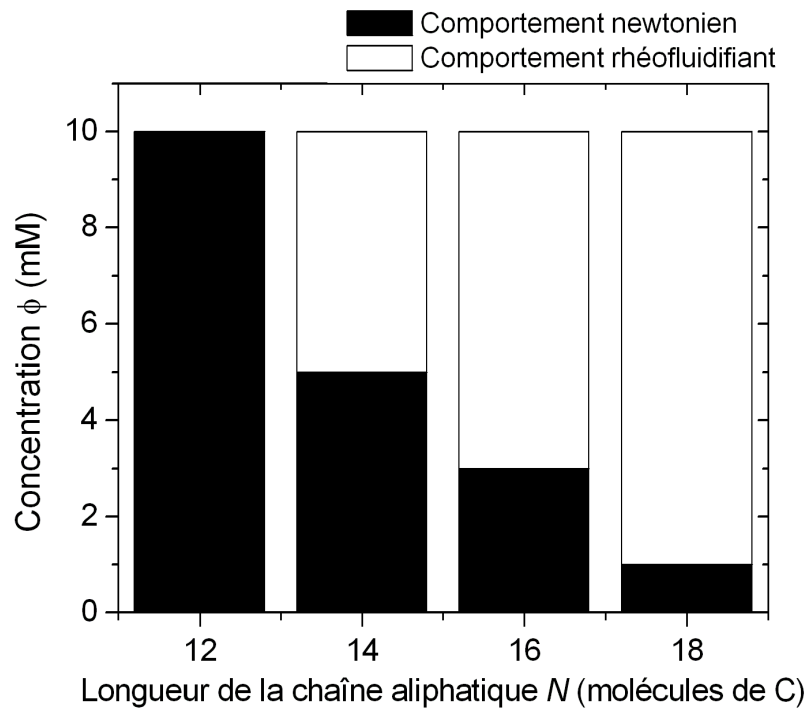


FIG. 3.2.7 – Dépendance du type de comportement dans le *domaine I* en fonction de la longueur de la chaîne du tensioactif et de la concentration.

Les solutions $C_{18}\text{TAB}$, $C_{16}\text{TAB}$ et $C_{14}\text{TAB}$ ont un comportement rhéofluidifiant à partir des concentrations de 1mM, 3mM et 5mM. La solution $C_{12}\text{TAB}$ est newtonienne sur toutes les concentrations explorées. Le comportement newtonien se produit aux petites valeurs de C_D et aux courtes longueurs de chaîne. Quand N augmente, la solution devient rhéofluidifiante aux faibles concentrations.

Un plateau newtonien est une indication de la présence de micelles sphériques ou cylindriques de petite dimension et non enchevêtrées [9, 10, 13].

La rhéofluidification est expliquée par le fait que le cisaillement progressif crée un désenchevêtrement et un alignement des longues micelles dans le sens de l'écoulement. Ceci offre une résistance décroissante à l'écoulement, d'où la diminution de la viscosité (rhéofluidification).

Nous remarquons pour les systèmes rhéoépaississants que le comportement précédant le rhéoépaississement passe d'un plateau newtonien à une rhéofluidification lorsque l'on augmente la concentration. Cette transition démontre que les particules symétriques sont soit des micelles sphériques soit des petits bâtonnets cylindriques libres (plateau newtonien) qui deviennent des micelles cylindriques géantes enchevêtrées (comportement rhéofluidifiant).

En conclusion, nos observations montrent que l'augmentation de la longueur de la chaîne du tensioactif modifie les propriétés d'écoulement des solutions auto-associatives.

Domaine II (domaine de rhéoépaississement) : une première manière d'aborder l'étude des caractéristiques du rhéoépaississement consiste à étudier la variation de l'amplitude du rhéoépaississement en fonction de la concentration en détergent C_D (figure 3.2.8). L'amplitude du rhéoépaississement est le rapport entre le maximum de la viscosité apparente (η_{max}) et la viscosité (η_T) atteinte par le système, juste avant la transition de rhéoépaississement.

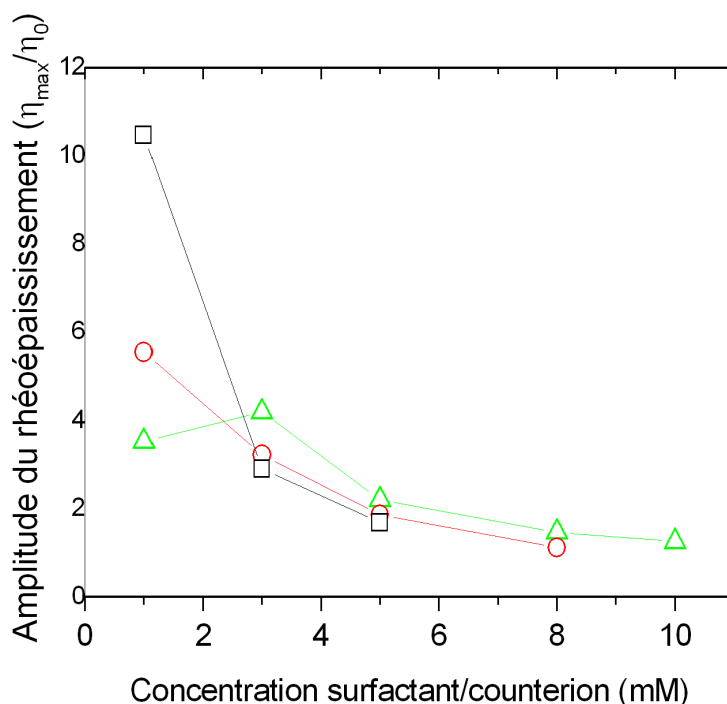


FIG. 3.2.8 – Évolution de l'amplitude du rhéoépaississement en fonction de la concentration pour différentes longueurs de chaîne C_{18} TAB (□), C_{16} TAB (○) et C_{14} TAB (△).

Le rhéoépaississement décroît en amplitude avec la longueur de la chaîne à la concentration $C_D=1\text{mM}$. L'amplitude est à son maximum pour le système C_{14} TAB à 3mM . Hormis cette différence, nous remarquons qu'à partir de 3mM , l'amplitude du rhéoépaississement est comparable pour les trois systèmes. On note qu'une grande longueur de chaîne donne une amplitude de rhéoépaississement légèrement moindre.

Le rhéoépaississement n'apparaît plus pour les systèmes C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB aux concentrations de 5mM , 8mM et 10mM . Le rhéoépaississement existe à des concentrations plus grandes quand la longueur de la chaîne est petite. Nous en déduisons qu'il est nécessaire d'avoir un certain compromis entre la longueur de la chaîne et la concentration

pour produire un rhéoépaississement marqué. Lorsque la longueur de la chaîne diminue, l'espace occupé par les micelles diminue. Par conséquent, pour que le système conserve les mêmes propriétés, cette diminution doit être compensée par une augmentation de la concentration.

La combinaison des résultats des figures 3.2.7 et 3.2.8 permet de penser que les propriétés du rhéoépaississement dépendent fortement du type d'écoulement dans le domaine I. A titre d'exemple, ce résultat est visible sur le système C₁₄TAB (figure 3.2.4), où les courbes de viscosité correspondant à C_D de 1mM, 3mM et 5mM ont un rhéoépaississement plus marqué que les solutions à concentration C_D de 8mM et 10mM. Cette remarque est aussi valable pour les systèmes rhéoépaississants C₁₆TAB et C₁₈TAB.

Le comportement newtonien dans le domaine I est suivi d'un rhéoépaississement plus marqué, mais la transition s'effectue sur un intervalle court de taux de cisaillement. D'autre part, un rhéoépaississement de petite ampleur qui se manifeste sur un large intervalle de taux de cisaillement est précédé par une rhéofluidification dans le domaine I.

Les propriétés de la transition de rhéoépaississement sont liées au type d'écoulement dans le domaine I. Le désenchevêtrement (rhéofluidification) interfère dans le mécanisme de formation de la SIS, tandis que les micelles libres (plateau newtonien) donnent lieu à une forte augmentation de la viscosité.

Nous avons extrait les valeurs des taux de cisaillement critiques correspondants à l'apparition du rhéoépaississement à partir des figures 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 et 3.2.5. Dans la figure 3.2.9, nous avons tracé ces valeurs en fonction de la longueur de la chaîne du surfactant N . La figure 3.2.9 montre que pour la même concentration, l'augmentation de la longueur de la chaîne du tensioactif provoque la diminution du taux de cisaillement critique. Cette évolution ressemble à un modèle théorique en loi de puissance liant la variation du taux de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_c$) à la longueur de la chaîne du tensioactif.

Domaine III (écoulement rhéofluidifiant) : une fois la valeur maximale du rhéoépaississement atteinte, la viscosité décroît par rapport du taux de cisaillement. Ceci est valable pour tous les systèmes, excepté pour le C₁₂TAB et les concentrations les plus élevées (>10mM). Les résultats montrent que pour les systèmes rhéoépaississants C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB, les courbes à différentes concentrations tendent à se superposer aux taux de cisaillement élevés (figures 3.2.2, 3.2.3 et 3.2.4). Il est clair que l'écoulement dans cette zone est indépendant de la concentration.

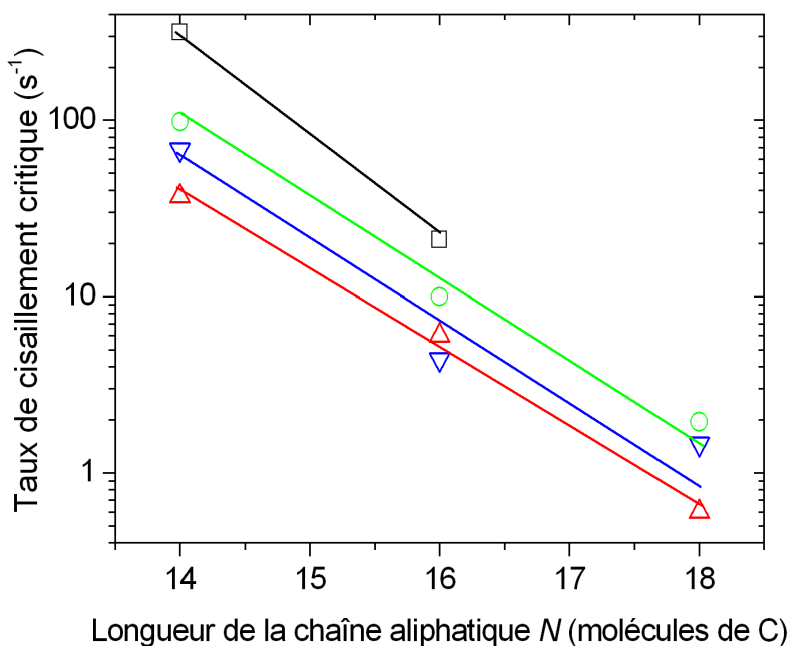


FIG. 3.2.9 – Variation du taux de cisaillement critique par rapport à la longueur de la chaîne aliphatique pour différentes concentrations : 8mM (\square), 5mM (\circ), 3mM (\triangle) et 1mM (∇).

3.3 Comportement rhéologique des systèmes micellaires à 3mM

La comparaison des courbes rhéologiques à une concentration donnée permet de se focaliser sur l'influence de la longueur de la chaîne du tensioactif sur le phénomène de rhéoépaississement.

Une attention particulière est donnée à la concentration de 3mM pour les raisons suivantes :

- Cette concentration présente un compromis, sa valeur est à la fois supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) et égale ou légèrement inférieure à la concentration d'enchevêtrement (Φ^*).
- Les solutions à 3mM montrent une amplitude du rhéoépaississement importante (figures 3.2.2, 3.2.3 et 3.2.4).
- L'amplitude du rhéoépaississement est comparable pour les trois systèmes (figure 3.2.8).

En écoulement permanent, les solutions de surfactants sont soumises à deux modes d'écoulements différents que sont le cisaillement imposé et la contrainte imposée.

3.3.1 Écoulement permanent à cisaillement imposé

La contrainte d'écoulement τ et la viscosité apparente η sont tracées en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Le paramètre variable dans ces courbes est la longueur de la chaîne du surfactant (figure 3.3.1).

Nous allons détailler l'évolution de la viscosité dans les trois régions mentionnées dans la section 3.2.

- *Domaine I* (écoulement précédant le rhéoépaississement) : aux faibles taux de cisaillement ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$), le système C₁₄TAB a un comportement newtonien et affiche une viscosité de l'ordre de 1.2 fois celle du solvant (eau distillée). Les solutions C₁₈TAB et C₁₆TAB sont rhéofluidifiantes. Ceci est une première différence et démontre la nature viscoélastique de ces solutions.
- *Domaine II* (transition de rhéoépaississement) : une fois le taux de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_c$) atteint, la viscosité des systèmes micellaires croît continuellement vers un maximum, sur des intervalles de cisaillement différents. L'amplitude du rhéoépaississement est sensiblement la même pour le C₁₆TAB et C₁₄TAB, mais moindre pour C₁₈TAB. Il se peut que la rhéofluidification très marquée du C₁₈TAB dans le domaine I, due au désenchevêtrement des micelles atténue l'amplitude du rhéoépaississement ; cette hypothèse reste une question ouverte.

Nous avons trouvé des valeurs de taux de cisaillement critiques de l'ordre de 1, 6 et 36.9 s⁻¹ pour C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB. Le résultat établit clairement que l'allongement de la longueur de la chaîne du tensioactif a pour effet de diminuer le taux de cisaillement critique. Nous précisons que les micelles formées par les longs surfactants ont besoin de moins d'énergie devant celles formées de courts surfactants pour se maintenir orientées dans le sens de l'écoulement, sachant que le processus d'orientation précède le rhéoépaississement.

- *Domaine III* (écoulement rhéofluidifiant) : la rhéofluidification apparaît dans la dernière partie des courbes d'écoulement. La viscosité décroît selon le gradient de vitesse avec la même pente pour les trois tensioactifs C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB. Ceci démontre que le comportement dans cette zone est indépendant de la longueur de la chaîne. Nous

soulignons aussi qu'aucun signe de détérioration (bulles ou mousses) n'est à signaler, malgré les taux de cisaillement élevés. De même, l'évaporation est minimisée aux grands temps de mesure.

Remarque : dans l'interprétation des courbes d'écoulement, le système C₁₂TAB n'a pas été cité, car il possède un comportement newtonien sur tout l'intervalle de gradient de vitesse. Dans ce cas, nous pouvons supposer que la courte chaîne n'a pas permis le déclenchement du rhéoépaississement.

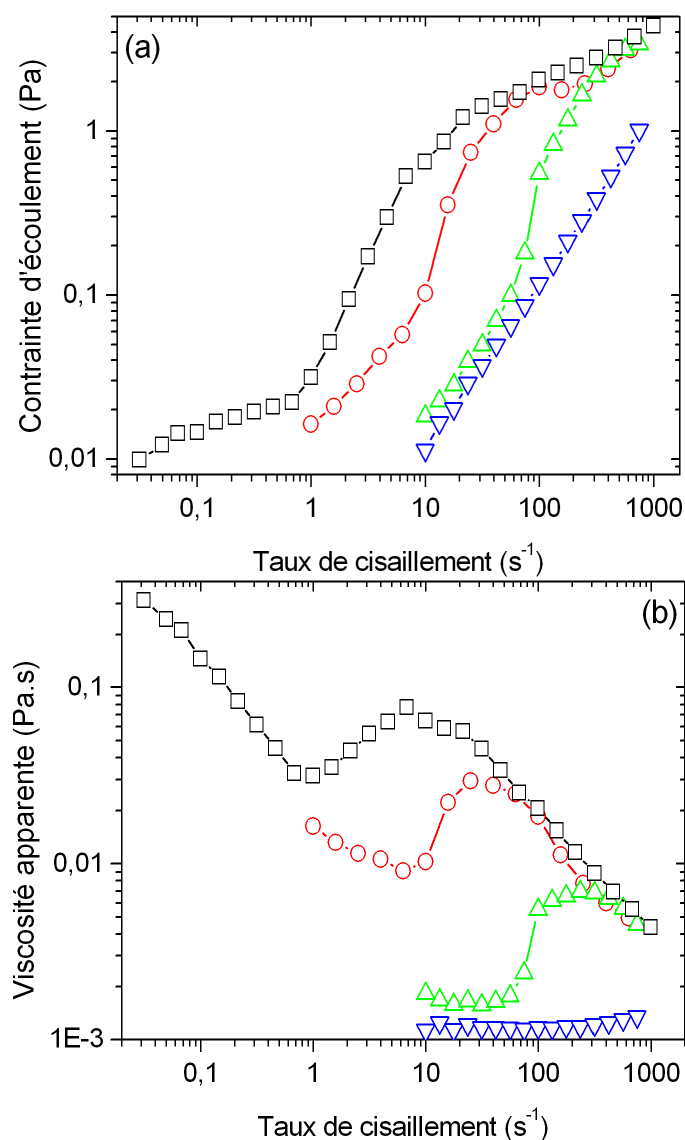


FIG. 3.3.1 – Effet de la longueur de la chaîne du tensioactif sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à cisaillement imposé pour les solutions C₁₈TAB (□), C₁₆TAB (○), C₁₄TAB (△) et C₁₂TAB (▽).

3.3.2 Écoulement permanent à contrainte imposée

Le rhéoépaississement se résume à des transitions structurales microscopiques, dues à l'énergie apportée par l'écoulement de cisaillement. L'aspect qualitatif des courbes d'écoulement est habituellement différent en mode de contrainte imposée.

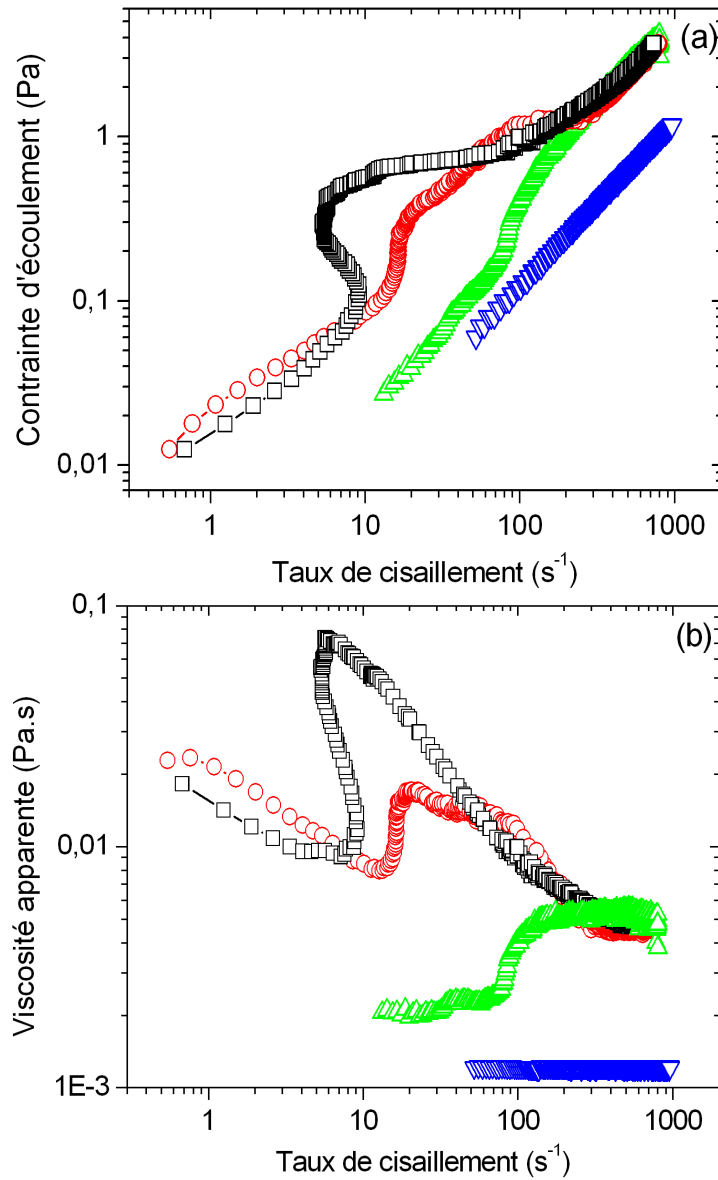


FIG. 3.3.2 – Effet de la longueur de la chaîne aliphatique sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à contrainte imposée pour les solutions C₁₈TAB (□), C₁₆TAB (○), C₁₄TAB (△) et C₁₂TAB (▽).

Les figures 3.3.2a et 3.3.2b montrent la variation de la contrainte et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les systèmes C₁₈TAB, C₁₆TAB, C₁₄TAB et C₁₂TAB à 3mM.

Pour le système C₁₈TAB dans une gamme de contrainte d'écoulement variant de 0.1Pa à 0.5Pa, la courbe d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ a une forme de *S*. Cette transition s'étend entre 10 et 50 s⁻¹ (figure 3.3.2 rectangles vides). Cette courbe d'écoulement est associée habituellement à la coexistence de deux ou plusieurs bandes empilées dans la direction de la vorticité qui supportent la même contrainte [6, 11].

Le C₁₆TAB présente une forte augmentation de la viscosité dans un étroit domaine de taux de cisaillement : la transition est quasi verticale.

Concernant le système C₁₄TAB, la viscosité augmente nettement à proximité de 100 s⁻¹. La viscosité sature à une valeur maximale, puis diminue brutalement à un taux de cisaillement élevé.

La viscosité est constante pour les différentes contraintes d'écoulement de C₁₂TAB.

3.3.3 Comparaison des deux modes d'écoulements

Nous comparons entre les données provenant des deux modes d'écoulement (cisaillement et contrainte imposés) sur la figure 3.4.2, où les courbes de contrainte et celles de viscosité sont trac es.

La principale différence par rapport au mode de cisaillement imposé appar it dans le domaine de la transition rhéoépaississante. Dans les deux modes, la solution n'est pas perturb e de la même façon, ce qui peut avoir une influence sur le mécanisme de la transition.

Cette comparaison montre que le rhéoépaississement s'étend sur un court intervalle de taux de cisaillement à contrainte impos e par rapport à l'écoulement de cisaillement imposé. Les autres régions ont la même évolution pour les deux modes d'écoulement. En mode cisaillement imposé, le rhéoépaississement existe dans les trois systèmes micellaires étudiés. A contrainte impos e, la coexistence de phase est montré par l'évolution en forme de "S" de la courbe de viscosité dans le domaine II.

La comparaison a aussi permis de conclure que dans le domaine III, toutes les courbes se superposent, montrant que l'écoulement dans cette zone est aussi indépendant du mode d'écoulement.

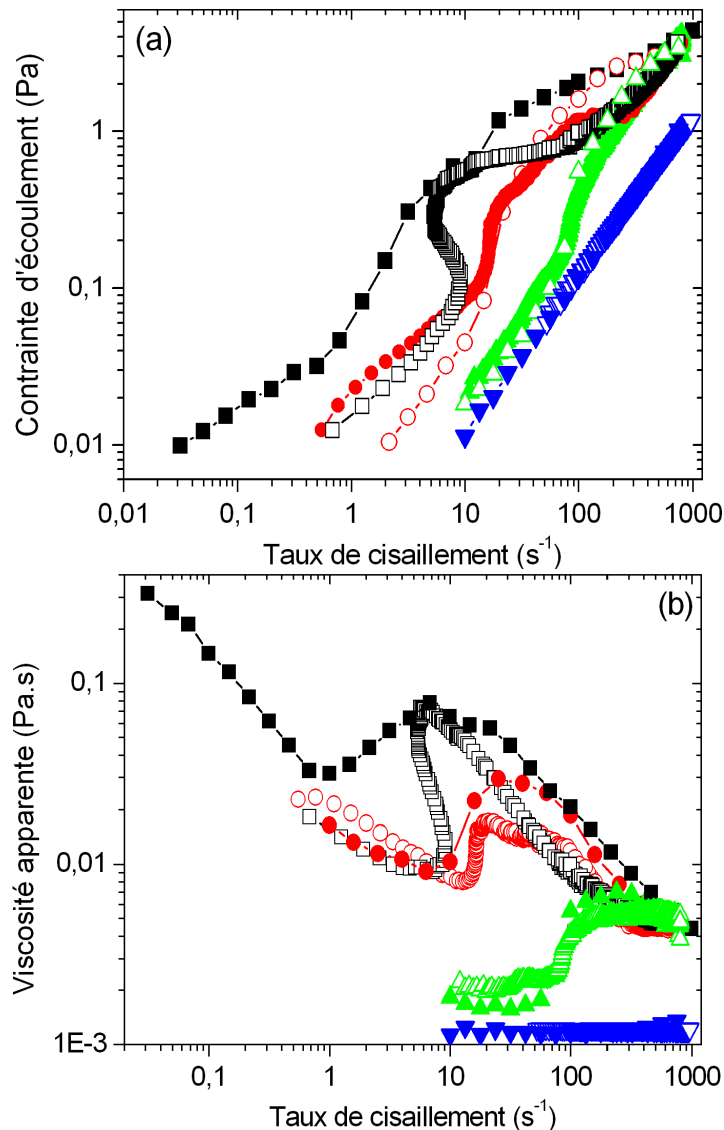


FIG. 3.3.3 – Dépendance de la longueur de la chaîne aliphatique sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à cisaillement imposé pour les solutions C₁₈TAB (■), C₁₆TAB (●), C₁₄TAB (▲) et C₁₂TAB (▼), et à contrainte imposée par les solutions C₁₈TAB (□), C₁₆TAB (○), C₁₄TAB (△) et C₁₂TAB (▽).

3.4 Investigation rhéo-optique à gradient de vitesse imposé

Les expériences de rhéo-optique ont été effectuées sur les systèmes C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB dans les mêmes conditions d'écoulement qu'en rhéométrie. Cette deuxième technique est couramment utilisée parallèlement à la rhéométrie, dans le but de compléter les précédents résultats. A travers la rhéo-optique, il est possible d'étudier l'influence de la

longueur de la chaîne sur l'orientation moyenne des micelles, et sur la distribution de la concentration des particules anisotropes de la structure rhéoépaississante.

Le protocole consiste à appliquer de manière progressive un taux de cisaillement en commençant par les faibles valeurs vers les plus grandes. Le temps de mesure est de 600 s/pt et 6pts/décade. En rhéo-optique nous mesurons la variation de l'angle d'extinction χ et le retard optique ϕ qui permet de calculer l'intensité de biréfringence Δn par l'équation 2.4.1. L'écoulement est en cisaillement imposé dans le même intervalle de vitesse qu'en rhéométrie.

La figure 3.4.1 présente les résultats concernant la variation de χ et Δn en fonction du gradient de vitesse pour les systèmes C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB, respectivement représentés dans les figures 3.4.1a, 3.4.1b et 3.4.1c. La viscosité apparente est aussi reportée dans ces figures pour faciliter la discussion et faire la liaison entre la rhéométrie et la rhéo-optique.

L'aspect qualitatif des trois courbes est similaire. En effet, l'angle d'extinction χ décroît lentement aux faibles gradients de vitesse. Le même processus est enregistré pour le comportement rhéofluidifiant (C₁₈TAB et C₁₆TAB) ou newtonien (C₁₄TAB). Pour chaque système, au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$; nous notons une diminution rapide de l'angle d'extinction vers une valeur voisine de zéro (domaine III).

L'intensité de biréfringence suit une évolution qualitative similaire pour les trois systèmes rhéoépaississants. Dans le domaine I, Δn est proche du zéro, augmente rapidement à partir du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ et continue à croître progressivement dans le domaine II. La biréfringence tend à se stabiliser vers une valeur constante dans le domaine III. Ce plateau de biréfringence n'apparaît pas clairement pour C₁₈TAB, contrairement à C₁₄TAB. Ceci s'explique par le fait que les mesures optiques sont difficiles et imprécises car des instabilités naissent dans l'écoulement de C₁₈TAB à gradient de vitesse élevé. Nous pouvons noter que Δn ne décroît pas dans le domaine III pour les trois surfactants. Il est intéressant de caractériser l'effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés rhéo-optiques. A cet effet, nous avons tracé pour les trois systèmes micellaires rhéoépaississants dans les figures 3.4.2a et 3.4.2b respectivement les variations de l'intensité de biréfringence et de l'angle d'extinction, en fonction du taux de cisaillement.

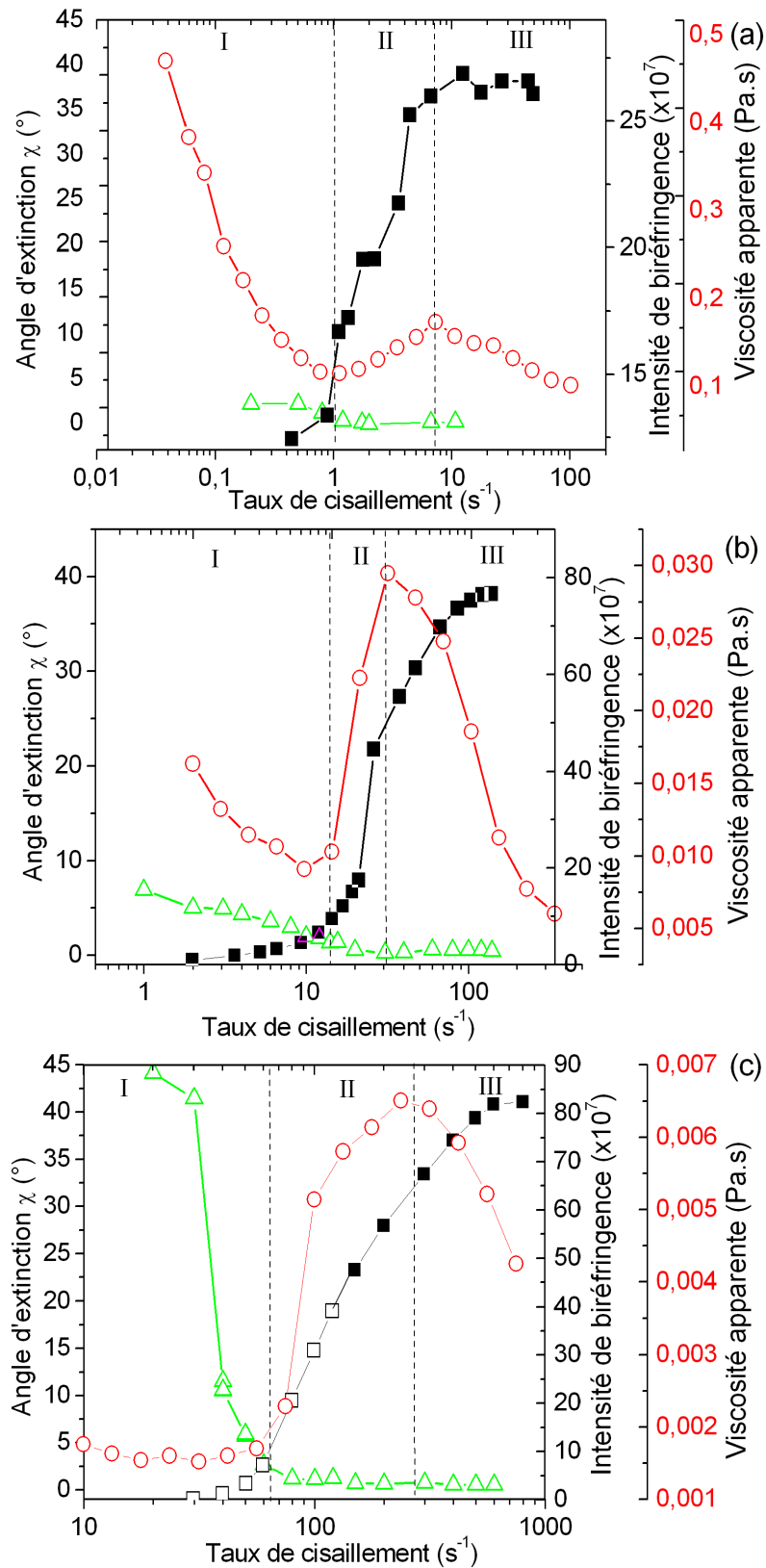


FIG. 3.4.1 – Comparaison entre la rhéo-optique et la rhéométrie en mode d'écoulement permanent sur la variation de la viscosité (○), l'intensité de la biréfringence (■) et l'angle d'extinction (●) en fonction du taux de cisaillement pour C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c).

Quand la longueur de la chaîne du tensioactif augmente, l'intensité maximale de la biréfringence correspondant aux taux de cisaillement élevés diminue. Nous remarquons que la valeur de saturation de Δn est comparable pour $C_{14}TAB$ et $C_{16}TAB$ mais est plus élevée que celle de $C_{18}TAB$. Ceci est en accord avec la rhéométrie où nous avons remarqué que l'amplitude du rhéoépaississement pour le $C_{14}TAB$ et le $C_{16}TAB$ est comparable. En même temps, le système $C_{18}TAB$ présente un rhéoépaississement de moindre amplitude.

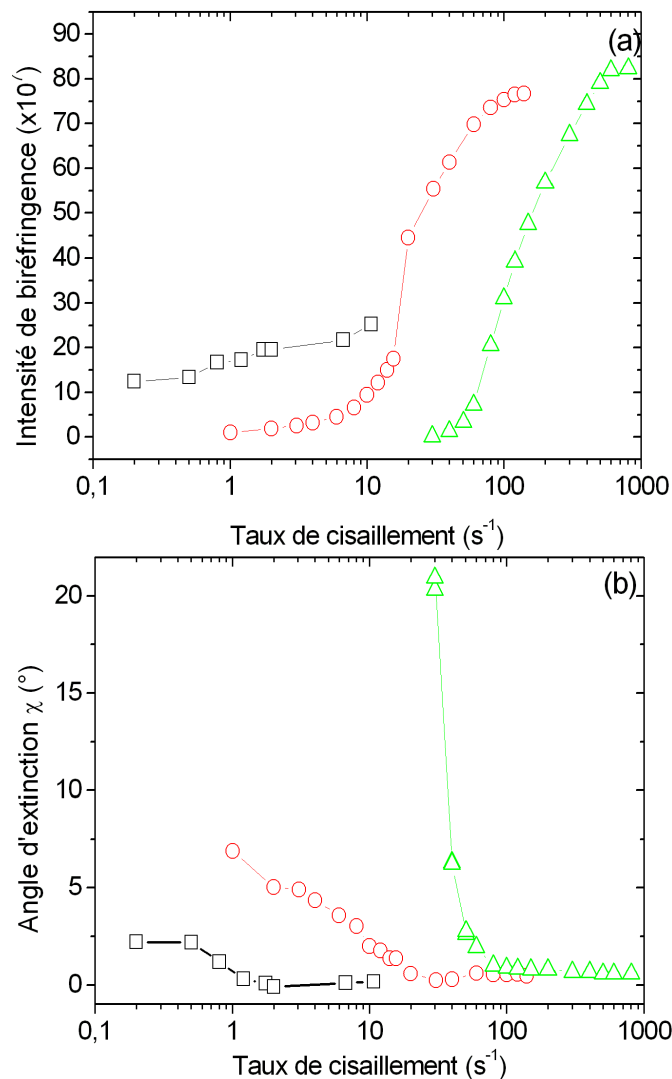


FIG. 3.4.2 – Variation de l'intensité de biréfringence (a) et de l'angle d'extinction (b) en fonction du taux de cisaillement à différentes longueurs de tensioactifs $C_{18}TAB$ (\square), $C_{16}TAB$ (\circ), $C_{14}TAB$ (\triangle).

Aux faibles $\dot{\gamma}$, l'angle d'extinction est déjà faible pour les systèmes aux grandes longueurs de chaîne. Ceci indique que la micelle est plus facilement orientable.

Certains auteurs supposent que dans le domaine III, la SIS se décompose et se désagrège

[6, 7, 13, 10, 9, 5]. Nos résultats ne sont pas conformes avec cette idée, parce que la mesure de l'angle d'extinction est proche de la valeur nulle, et donc une structure demeure orientée même aux taux de cisaillement élevés, et l'intensité de biréfringence sature vers une valeur constante (section 3.4).

La combinaison des résultats expérimentaux de rhéométrie et de rhéo-optique montrent clairement que le rhéoépaississement est accompagné par l'apparition d'une structure totalement orientée dans le sens de l'écoulement.

D'après la figure 3.4.2, nous notons que les trois systèmes présentent un changement marqué de l'intensité de la biréfringence (Δn) et de l'angle d'extinction (χ) au déclenchement du rhéoépaississement à $\dot{\gamma}_c$. Le type de variation est différent selon le système. En effet Δn a des valeurs plus faibles pour les longues chaînes aliphatiques. Les résultats de la variation de χ montrent que ce dernier décroît avec la longueur de la chaîne.

3.5 Interprétations sur l'évolution de l'arrangement micellaire sous écoulement

Nous allons proposer une nouvelle explication de l'origine du rhéoépaississement dans le cadre d'une combinaison de nos résultats et des travaux récents de Briels et al. (2004) [14] (3.5.1).

Dans la plupart des systèmes colloïdaux, le rhéoépaississement est expliqué par une orientation progressive et maximale des particules dans le sens de l'écoulement. Plus les particules sont courtes, plus l'énergie nécessaire au maintien de l'orientation dans le sens de l'écoulement est grande. Pour ces systèmes légèrement enchevêtrés ($C_{16}TAB$ et $C_{18}TAB$), cette orientation amène à un comportement rhéofluidifiant aux faibles taux de cisaillement.

- **Domaine I** : une particule a été idéalisée par deux micelles en forme d'anneaux imbriqués [14]. La même modélisation a été proposée par d'autres études [118, 119]. Cette structure (voir l'enchevêtrement schématisé lié au domaine I dans la figure 3.5.1) offre peu de résistance à l'écoulement mais peut facilement être orientée.
- **Domaine II** : lorsque le taux de cisaillement croît, deux micelles enchevêtrées fusionnent pour former une structure en forme de H avec un segment de micelles perpendiculaire à l'écoulement. Ce petit segment micellaire a une double action sur l'écou-

lement. D'une part, il empêche les molécules du solvant de s'écouler entre les micelles parallèles et d'autre part, s'oppose également au glissement des deux micelles dans des directions parallèles. Ces deux phénomènes contribuent à l'augmentation de la viscosité apparente (voir sur la figure 3.5.1, la H -micelle formée dans le domaine II).

- **Domaine III** : Selon le travail de Briels et al. [14], on peut supposer que la longueur du lien diminue et disparaît finalement pour laisser place à une structure en X . Cette dernière changera graduellement en micelle $2Y$ par glissement de deux branches du X le long du corps de la micelle (voir la figure 3.5.1). Les formes X et $2Y$ sont associées au domaine III. Finalement, de tels arrangements offrent moins de résistance à l'écoulement mais confèrent encore un degré élevé d'anisotropie optique au fluide, pouvant expliquer ainsi qu'aux gradients de vitesse élevés, l'angle d'extinction χ reste proche du zéro et l'intensité de biréfringence Δn augmente jusqu'à atteindre une valeur de plateau.

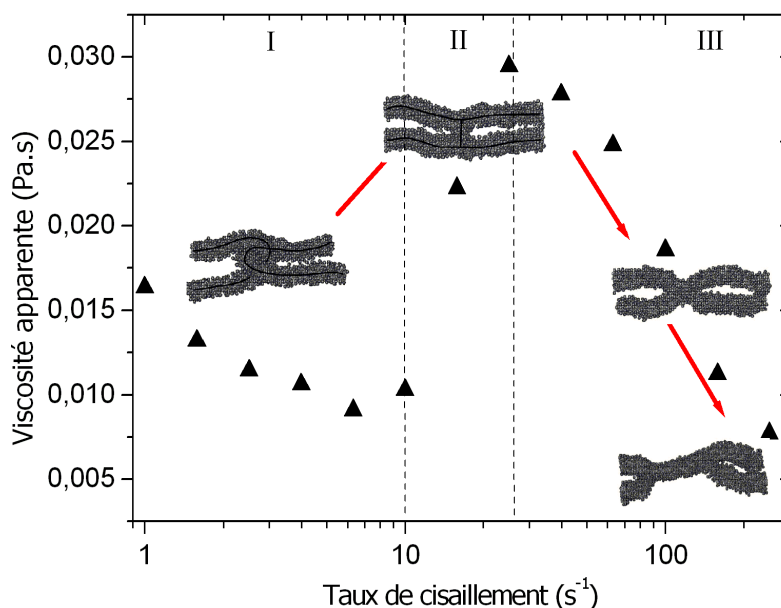


FIG. 3.5.1 – Variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour la solution de $C_{16}TAB$ à 3mM et représentation de l'arrangement micellaires correspondant à chaque domaine d'écoulement selon [14].

3.6 Bilan

Nous avons étudié l'influence de la longueur de la chaîne du surfactant sur les comportements rhéologique et rhéo-optique des systèmes auto-associatifs près et hors équilibre.

- La diminution de la longueur de la chaîne provoque l'augmentation de la concentration

d'enchevêtrement. Nous supposons que les courtes chaînes aliphatiques occupent moins d'espace et forment des structures micellaires de petite taille.

- La transition de rhéoépaississement a été observée sur les systèmes de surfactants dilués, excepté pour le C_{12} TAB qui a un comportement newtonien à toutes les concentrations étudiées. L'amplitude du rhéoépaississement est forte aux faibles concentrations.
- Il existe une influence du comportement rhéologique dans le domaine I sur l'amplitude du rhéoépaississement. Quand la solution dans le domaine I est newtonienne, l'amplitude du rhéoépaississement est plus grande que dans le cas d'un comportement rhéofluidifiant.
- Pour une même concentration, le taux de cisaillement critique diminue avec la longueur de la chaîne du tensioactif. Ceci s'explique par le fait que l'énergie nécessaire à la formation de la phase rhéoépaississante diminue.
- Le comportement rhéologique est le même dans les deux modes d'écoulement (à cisaillement ou à contrainte imposée), hormis dans la partie rhéoépaississante. Sous contrainte imposée, C_{18} TAB a un comportement rhéoépaississant réentrant en forme de S .
- Après que le système ait atteint sa valeur de viscosité maximale, les courbes se superposent dans la région rhéofluidifiante (domaine III), indépendamment de la longueur de la chaîne, du mode d'écoulement et de la concentration.
- Le comportement global donné par la rhéo-optique est en accord avec les données de la rhéométrie. La phase rhéoépaississante est fortement alignée dans le sens de l'écoulement. Nous en concluons que dans le domaine III, la SIS ne se désintègre pas, car l'angle d'extinction reste proche de la valeur zéro.
- Aux courtes longueurs de la chaîne du tensioactif, le système est moins facilement orienté dans le sens de l'écoulement, et l'intensité de la biréfringence est plus faible. Ceci signifie que les tensioactifs aux courtes chaînes forment de petits agrégats.
- Nous avons proposé une explication physique basée sur les résultats d'une simulation numérique combinée à nos résultats. Notre interprétation prévoit une évolution de l'arrangement micellaire sous cisaillement.
- La longueur de la chaîne du tensioactif a un effet sur la réponse macroscopique près et hors de l'équilibre.

Chapitre 4

Rheometric investigation on the temporal shear thickening of dilute micellar solutions of C14-, C16- and C18TAB/NaSal.

4.1 Chapitre abrégé

Dans cette étude expérimentale, des mesures rhéométriques ont été effectuées sur la série C_n TAB/NaSal à la concentration équimolaire de 3mM. Ce chapitre comprend deux parties qui correspondent aux deux modes de sollicitation du matériau. La première est défini comme étant un écoulement de cisaillement continu (section 4.4); il consiste à soumettre un même échantillon à différents taux de cisaillement de valeurs croissantes ou décroissantes. La seconde méthode expérimentale est désignée “écoulement de cisaillement discontinu” (section 4.5); dans cette procédure, un échantillon frais est utilisé pour chaque taux de cisaillement, les solutions sont issues de la même solution mère. Cette méthode permet d’analyser le comportement rhéologique temporel à un gradient de vitesse donné sur une longue période de temps.

En mode de cisaillement continu (section 4.4), nous avons montré que le taux de

cisaillement initial n'a pas d'influence sur les propriétés du rhéoépaississement (section 4.4.1). Pour un même temps d'induction la transition de rhéoépaississement est bien caractérisée par un taux de cisaillement critique défini et ne dépend pas de l'histoire de l'échantillon.

L'étude en mode de cisaillement continu apporte une vue originale sur le comportement rhéoépaississant (section 4.4.2), il permet l'observation d'un overshoot, de la relaxation de la contrainte et de son évolution aux temps longs. Il permet également de mettre en évidence l'importance des fluctuations de la viscosité dans la zone rhéoépaississante pour les longues chaînes de tensioactifs.

Les courbes d'hystérésis (section 4.4.3) montrent que la réversibilité du comportement est satisfaite pour les courtes longueurs de chaînes aliphatiques. En revanche, plus la chaîne est longue l'hystérésis est prononcée car la relaxation de la SIS est plus lente.

Les résultats du mode d'écoulement discontinu (section 4.5) apportent des informations complémentaires au mode précédent. La viscosité maximale correspondant à l'amplitude la plus prononcée du rhéoépaississement est une caractéristique de chaque système. Cette valeur de saturation est liée à la formation complète de la SIS dans l'entrefer. En cisaillement constant d'un même échantillon sur une longue période, il est possible d'induire la phase de viscosité maximale à des taux de cisaillement inférieurs au taux de cisaillement critique si le temps de mesure est élevé (section 4.5.1). Par conséquent, les effets conjugués du taux de cisaillement et du temps de mesure apportant suffisamment d'énergie pour provoquer le déclenchement du rhéoépaississement. D'importantes fluctuations de la viscosité autour de la valeur maximale ont été observées avec les systèmes C₁₈TAB et C₁₆TAB, elles traduisent une grande instabilité de l'écoulement ; en revanche la viscosité de C₁₄TAB suit des variations beaucoup plus régulières sans fluctuations perceptibles.

La réponse mécanique au déclenchement du cisaillement apporte des informations remarquables sur la phase à l'équilibre. L'amplitude du saut de la viscosité au démarrage "overshoot" confirme que la structure est enchevêtrée et est formée par des agrégats de grandes dimensions aux longues chaîne du tensioactif (section 4.5.2).

La longueur de la chaîne aliphatique de C₁₄TAB marque ainsi la frontière entre deux domaines ; en effet, à concentration égale, le système C₁₄TAB ne présente ni overshoot ni fluctuations de la viscosité, ce surfactant possède un comportement différent de celui du

C_{16} TAB et C_{18} TAB.

Les mesures de relaxation de la contrainte (section 4.5.3) indiquent que la SIS formée dans C_{18} TAB nécessite de plus de temps pour relaxer que celle formée dans le C_{16} TAB. Cette indication confirme que les longues chaînes forment des agrégats plus élastiques. L'ensemble de ces résultats montrent l'importance de la longueur de la chaîne aliphatique sur la longueur des micelles et donc sur le comportement macroscopique. Nous avons établi que le processus de rhéoépaississement dépend de la combinaison du taux de cisaillement et du temps de mesure, d'où l'appellation "rhéoépaississement temporel".

Abstract : The rheological behavior and especially the rheopexy phenomena of dilute self-assembled solutions in the presence of a counterion are examined in stationary and transient shear flows.

In the first part, a continuous and gradually increasing strain is applied on the same sample. We study the effect of the initial shear rate, the temporal variation of the viscosity and the hysteresis between charge and discharge curves. The results show that the properties of shear thickening are independent of the initial shear rate.

In the second part, fresh samples are successively subjected to increasing shear strains ; this method allows us to follow the evolution of the rheological characteristics during long measuring durations and gives us a distinct picture of the behavior per shear rate.

In both cases, we confirm that the chain length has a strong influence on the emergence and amplitude of the shear thickening. It was also found by studying the start-up flow behavior that the structure at equilibrium is composed by bigger structures for longer chain lengths. The maximum of the viscosity in the shear thickening transition occurs in a range of lower shear rates when enough time is given to the system to undertake the formation of the shear induced structure (SIS). Considering this result, we introduce the concept of “temporal shear thickening transition”.

PACS

- *82.70.Uv Micelles*
- *83.60.Pq Rheopexy*
- *83.85.Vb Rheological measurements*

4.2 Introduction

The dissolution of amphiphilic surfactant molecules in an aqueous solvent can give several structures such as cylindrical or spherical micelles. This arrangement is the result of the particular structure of the surfactant molecule which is built with two antagonist parts : a hydrophilic polar head and a hydrophobic aliphatic chain. The micelles formation process is obtained when the critical micellar concentration (CMC) is exceeded. These dilute systems are considered as complex fluids ; they are characterized by different structural transitions depending on several parameters, for example : concentration, counterion, cosurfactant, temperature,... ; but the transition which retains our attention

is the one driven by the hydrodynamic field. Indeed it has been shown that the increase of the shear rate or of the shear stress up to a critical value causes a shear thickening transition in dilute micellar solutions [4, 2, 3, 5, 6, 7, 13]. It is widely admitted that the shear thickening is caused by the building up of shear induced structures (SIS) [2, 3, 5, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 42] also called shear induced phases (SIP). In spite of many efforts given since thirty years, many aspects of the increase of the viscosity (rheopexy) are not yet fully understood. The organization of the micelles in the SIS under flow is different from the arrangement at equilibrium; however in previous works, divergences still remain on the formation mechanism and the constitution of the SIS [2, 3, 5, 11, 13, 76].

Part of the answer may be revealed by the transient mode flow. Effectively the temporal flow can be a source of remarkable information about the shear thickening transition. This approach was used by different authors on several surfactant systems in the dilute domain [5, 6, 7, 8, 9, 61]. Previous works gave many different values of the induction time (T_{ind}) which is the time necessary for the transition to occur; it varies from a few to thousands of seconds depending on the systems and on the applied strain [2, 76, 77, 78, 79]. The variation of shear stress (or viscosity) as function of time up to a constant value for a constant shear rate is apparently the signature of the coexistence between SIS and a fluid phase [5, 6, 7, 12]. Other characteristics are the irregular fluctuations of the shear stress which appear in the shear thickening domain, it should accompany the highly instable flow resulting from the SIS formation [6, 7, 12, 80]. Another interesting property concerns the time relaxation of the shear stress which informs us about the disintegration process of the SIS toward the equilibrium phase [4, 6, 7, 76].

The hysteresis characterizes the reversibility of the rheological behavior as a function of the shear rate at short measuring time. This flow mode was studied on micellar shear thickening systems [76, 78].

Many aspects of the transient behavior of the dilute micellar solutions are still not yet understood because of the few existing experimental studies and the complexity of the behavior exhibited by the micellar systems. The present work tries to shed some light on the transient behavior of shear thickening systems. In our investigation, three surfactants were chosen in the family C_n TAB where the molecules have the same polar head but different chain length built with 14, 16 and 18 carbon molecules. The steady

state behavior of these micellar solutions was well described in chapter 3, in which one shows that the chain length plays an important part in the micellar formation. The concentration conditions being the same, a longer chain length will give a longer micellar structure which will be more easily oriented in the flow. The chain length has a strong macroscopic effect on the rheological response of the studied systems (see chapter 3). This result reveals that the comparison between different surfactant systems is in fact quite complicated. In order to contribute to the understanding of the shear thickening transition, this paper presents a detailed study of the stationary and transient behavior of dilute micellar systems. Our approach consists of the study of the behavior, at first under continuous applied shear rates and in a second part where each strain is applied to a fresh and unsheared sample. In addition this study takes into account the surfactant chain length as the main variable parameter.

The paper is organized as following : section 4.3 describes the samples and apparatus ; sections 4.4 and 4.5 give our rheometric results and in section 4.6 we present the conclusions.

4.3 Sample and apparatus

The systems used in this work are ionic surfactants and they are commercially available : the myristyltrimethylammonium bromide ($C_{14}TAB$) was obtained from Acros organics. The cetyltrimethylammonium bromide ($C_{16}TAB$), the octadecyltrimethylammonium bromide ($C_{18}TAB$) and the organic counterion sodium salicylate (NaSal) were purchased from Aldrich.

The products are dissolved in distilled water without any further purification. The concentration of the surfactant/ counterion mixture is 3mM/3mM. For the (C_nTAB) series studied in this work, we have checked in the literature that a concentration of 3mM is slightly above the critical micellar concentration (CMC) even in the presence of the counterion [49, 107]. The CMC is the concentration corresponding to the formation of micelles. The surfactant fraction and the solvent volume are prepared by carefully weighing the required amount with a precision of $10^{-4}g$. The ratio of the concentration between the surfactants and the counterion is kept to unity. This will provide an optimal growth of the micelles

[4] and a maximum strength of the shear thickening [4, 43, ?].

For the rheometric measurements, we have used a shear rate controlled rheometer (RFS III, TA Instruments) fitted with a Couette cell, the dimension of which are 34 mm for the outer diameter, 32 mm for the inner one, thus leading to a 1mm gap. All the experiments were carried out in a Couette cell ; this geometry is the best adapted to the study of the flow of low concentrations solutions.

The temperature is kept constant within $23 \pm 0.3^\circ\text{C}$ by a circulating bath of water and a lid is added to prevent evaporation. Due to the low viscosity of the solutions, the stress produced in the flow is small and each flow curve was repeated several times in order to be sure of the consistency of our results. The sample is submitted to shearing when we loaded in the Couette cell ; this is why each experience is started after the 600 seconds to permit the relaxation of the sample before the beginning of the measurements.

4.4 Continuous mode flow

We define the “continuous mode flow” as the experiments which consist in subjecting the same sample to a range of shear rates varying gradually from low values to higher ones or inversely. We have applied six shear rate per decade and each shear rate during 600 s. In this kind of non-stop shear flow, the outcoming rheological results transmitted by C_n TAB solutions allows us to detect the historical shear effect on shear thickening properties.

4.4.1 Continuous steady flow : initial shear rate effect

In this section we study the effect of the initial shear rate ($\dot{\gamma}_{ini}$) on the global steady state behavior and principally on the emergence and the aspect of the shear thickening. The application of different $\dot{\gamma}_{ini}$'s on a same system can inform us about the historic solicitation effect on the properties of the shear thickening. In Fig.4.4.1, we give typical rheological curves, η vs. $\dot{\gamma}$ obtained in the stationary mode flow. We applied a continuous but progressively increasing shear rates during a measuring time of 600 seconds for each point as in chapter 3. For the three systems, different flow curves were obtained, each set of data comes from a fresh sample and corresponds to a given initial shear rate. These results also show the chain length influence (Fig.4.4.1).

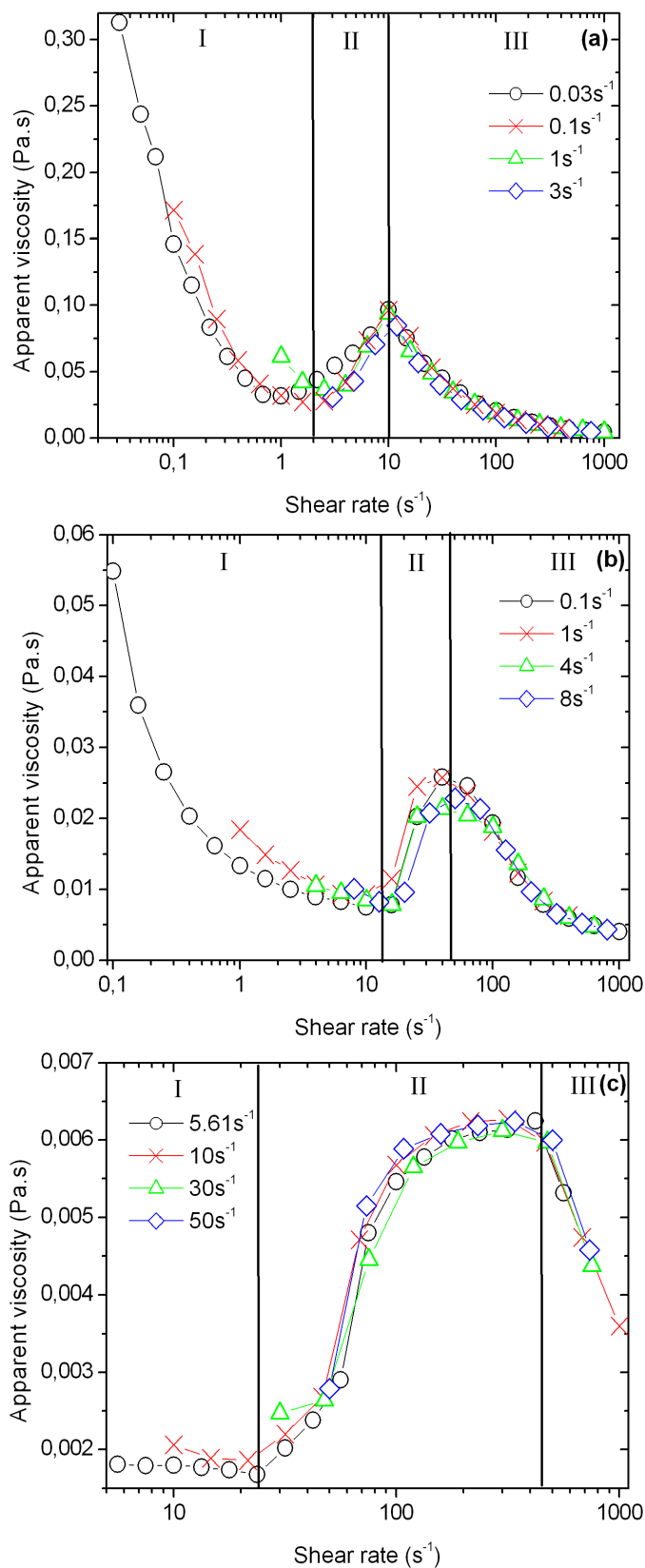


FIG. 4.4.1 – Effect of the initial shear rate $\dot{\gamma}_{ini}$ in the steady state flow under controlled strain of the solutions at 3mM : C₁₈TAB/NaSal (a), C₁₆TAB/NaSal (b) and C₁₄TAB/NaSal (c).

From the chapter 3, we have characterized the stationary behavior of the systems investigated in this work ; it allows us to choose the initial shear rate values which precede the shear thickening transition. For C₁₈TAB, we have started the steady shear flow at initial shear rates ($\dot{\gamma}_{ini}$) of 0.03, 0.1, 1 and 3s⁻¹ (see Fig.4.4.1a) ; for C₁₆TAB the $\dot{\gamma}_{ini}$'s were 0.1, 1, 4 and 8s⁻¹ (see Fig.4.4.1b) and finally we choose to apply the following shear rates 5.61, 10, 30 and 50s⁻¹ as $\dot{\gamma}_{ini}$ for the C₁₄TAB system (see Fig.4.4.1c).

The curves of Fig.4.4.1 confirm the existence of three regimes delimited by shear rates as described in [8] and chapter 3. The description of the different regimes which characterize the flow of the shear thickening solutions are : *Regime I* (newtonian or shear thinning) which precedes the shear thickening transition. *Regime II* represents the interval where the shear thickening transition appears. *Regime III* (shear thinning) occurs after reaching a maximum of the viscosity η_{max} . The critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ is defined as the value where the shear thickening transition occurs. Fig.4.4.1a displays the results for C₁₈TAB, the flow curves of different initial shear rates $\dot{\gamma}_{ini}$ exhibit the same evolution ; the shear thickening amplitude does not change and the critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$) remains close to 2.0s⁻¹. The same observation is obtained for the other systems C₁₆TAB and C₁₄TAB (see Fig.4.4.1b and 4.4.1c).

4.4.2 Continuous transient flow

The operating mode is the same as in section 4.4.1, where a new sample is subjected to the progressive and continuous action of the shearing flow. Here, for the same shear rate as in section 4.4.1, the variations of the stress are recorded as a function of time during 600 seconds. The operating mode is the same as in section the same sample is subjected to the progressive and continuous action of the shearing flow. Here, for each shear rate, the variations of the stress are recorded as a function of time during 600 seconds. The main question arising from these experiments resumes to : how does the temporal viscosity of the sample behave in the three regimes and especially close to the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$? In Fig.4.4.2 we have recorded temporal viscosity values for each shear rate for the three shear thickening systems. We have also reproduced the results of the continuous steady flow behavior of Fig.4.4.1 to facilitate the comparison between the two recordings. These results confirm that the shear thickening occurs at the same critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$) (see Fig.4.4.2).

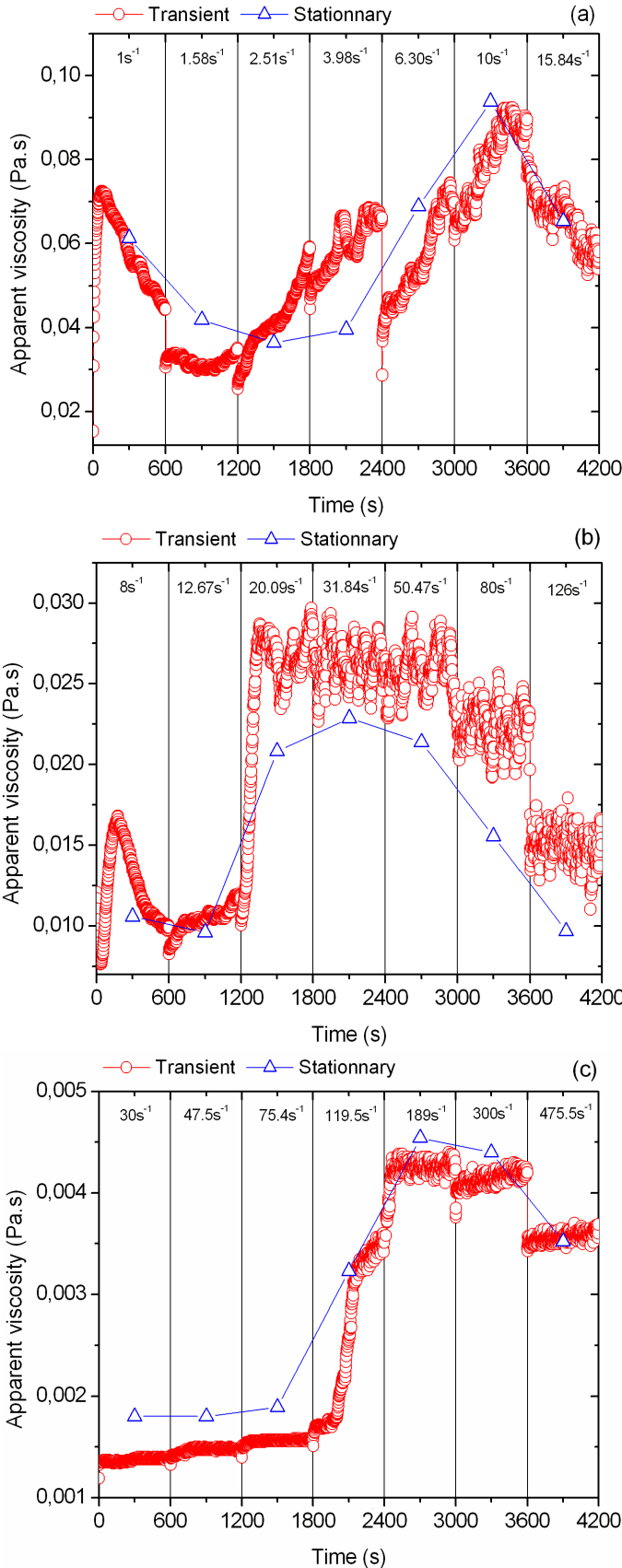


FIG. 4.4.2 – Viscosity variation in continuous transient mode flow under controlled strain of the solutions at 3mM : C₁₈TAB/NaSal (a), C₁₆TAB/NaSal (b) and C₁₄TAB/NaSal (c).

We observe an overshoot at the inception of the flow except for C₁₄TAB (Fig.4.4.2c). This suggests that there is little deformation and micelle alignment under shear rate during the initial induction [79]. The overshoot is more pronounced when the chain length is longer. It should be pointed out that, for solutions of longer chain lengths, the recording of a higher overshoot is a sign of a bigger structure or of entanglements. In addition we observe a remarkable behavior, irregular fluctuations of the viscosity around a medium value begin to appear at the critical shear rate ($\dot{\gamma}_c$).

It is worth noticing that the rheological behavior in gradual transient and steady flows are in agreement (see Fig.4.4.2). The gradual transient mode allows having a detailed view of the temporal behavior of the fluid sample subjected to the different shearing rates. In this way, periodical fluctuations of the viscosity in the shear thickening domain have been revealed.

4.4.3 Hysterisis effect

Another experimental investigation in the continuous flow mode was also carried out. We have looked for a possible hysteresis effect and compared its sensitivity to short and long measuring times. This kind of investigation is lacking for dilute surfactants solutions. In Fig.4.4.3, we display flow curves (η vs. $\dot{\gamma}$) for the C_nTAB/NaSal systems. We performed “charge” and “discharge” flows under controlled shear rate with a measuring time of 10 seconds and 600 seconds per point. The charge flow consists in subjecting the sample to a progressive and continuous shear rates from low values to higher ones. In the discharge flow, $\dot{\gamma}$ decreases continuously from high to low values. Notice that the discharge curve is obtained immediately after the end of the charge flow. It is expected that the charge and discharge curves would be notably different if the scanning time is too short. It is also interesting to study the hysteresis as function of the chain length.

As we can see in Fig.4.4.3, all the systems present qualitatively the same evolution. Curves obtained with a measuring time of 10 seconds per point have a shear thickening amplitude smaller than the one obtained with 600 seconds per point. We think that the proportion of the SIS is higher for a given shear rate when the measuring duration is longer. For our systems the two curves only superimpose at high shear rates confirming that we are in the presence of a single phase. We suppose that we are in the presence of a single phase (no phase coexistence).

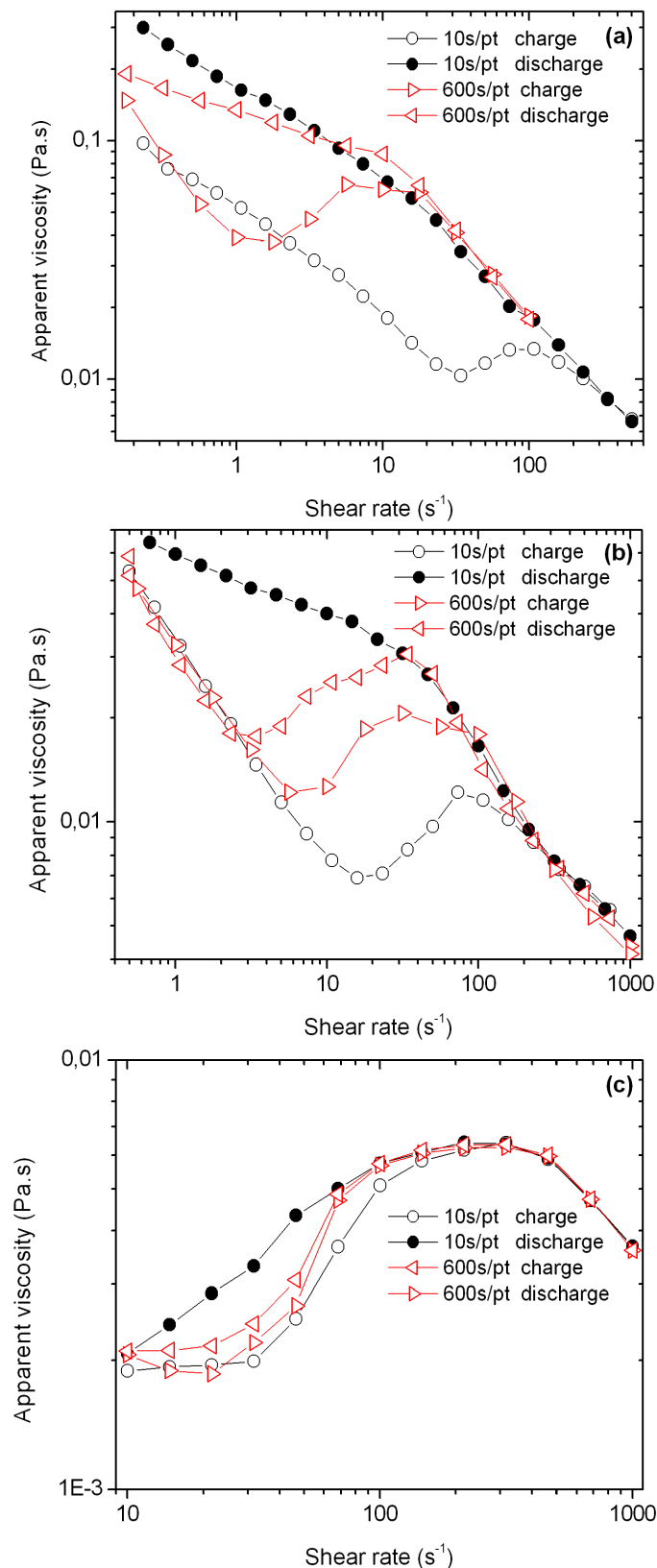


FIG. 4.4.3 – Hysteresis curves about the $\eta(\dot{\gamma})$ for the following systems : C₁₈TAB/NaSal (a), C₁₆TAB/NaSal (b) and C₁₄TAB/NaSal (c).

Furthermore, in regime III, the flow behavior (after shear thickening) is independent of the

chain length as mentioned in chapter 3. It was already established that it is independent of the concentration, the chain length, the mode flow (stress or strain controlled).

At low shear rates, the charge curves show η values smaller than the ones observed in the discharge, except for C₁₄TAB where they almost superimpose. The difference is more pronounced at low strain because in the charge curve there is not enough energy given to the micelles orientation process. On the other hand, the discharge process is related to the microscopic relaxation of the SIS. These curves indicate that the SIS formation and disintegration processes need more time than the 600 seconds per point to be achieved. A direct correlation can be observed between the chain length and the area between the charge and discharge curves : the shorter the chain, the smaller this area (see Fig.4.4.3). We can relate the large difference between the charge and discharge curves (hysteresis) to a probable coexistence between the SIS and a fluid phase which has a lower viscosity ; this question will be quantitatively discussed in the following sections.

4.5 Discontinuous mode flow

A new investigation method was used here in shear flows of dilute micellar solutions. We call it “discontinuous mode flow” ; in this experimental procedure, a single new sample is used for each value of the shear rate. For the three systems of this study, each point of the viscosity curve corresponds to a fresh sample. All the samples of a same solution came from the same mother solution. The sample is not pre-sheared and has never been pre-sheared before the experiment. This procedure allows to show the shape of the growth mechanism of the shear induced structure (SIS) which should depend on shear rate.

In the discontinuous measurements, it is possible to follow the shear viscosity variations as a function of time over a long measuring period ; we record the behavior evolution over 10800 seconds (three hours) under a given shear rate. This protocol better more adapted to the study of the solutions behavior at higher measuring time. Two physical reasons led us to choose the measuring time ; on the one hand, it should be long enough to follow the evolution of the sample in a domain which has never been studied before, on the other hand, it should be short enough to prevent evaporation. Taking into account these limitations, we adopted a measuring time of 10800 seconds.

4.5.1 Discontinuous transient mode flow

The discontinuous transient rheological investigation is adapted to show the temporal evolution of η at a given shear rate value $\dot{\gamma}$. Therefore we will extend our experiments to a large interval of shear rates which covers the different flow regimes. We summarize in Figs.4.5.1, 4.5.2 and 4.5.3 typical transient viscosity curves $\eta(t)$ for respectively C₁₈TAB, C₁₆TAB and C₁₄TAB systems.

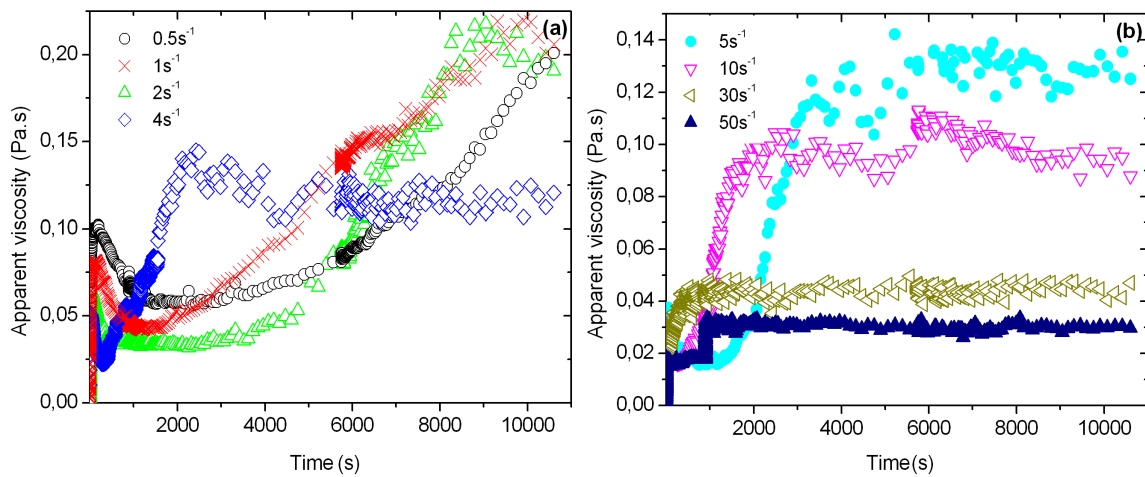


FIG. 4.5.1 – Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for C₁₈TAB/NaSal : low shear rates (a) and high shear rates (b).

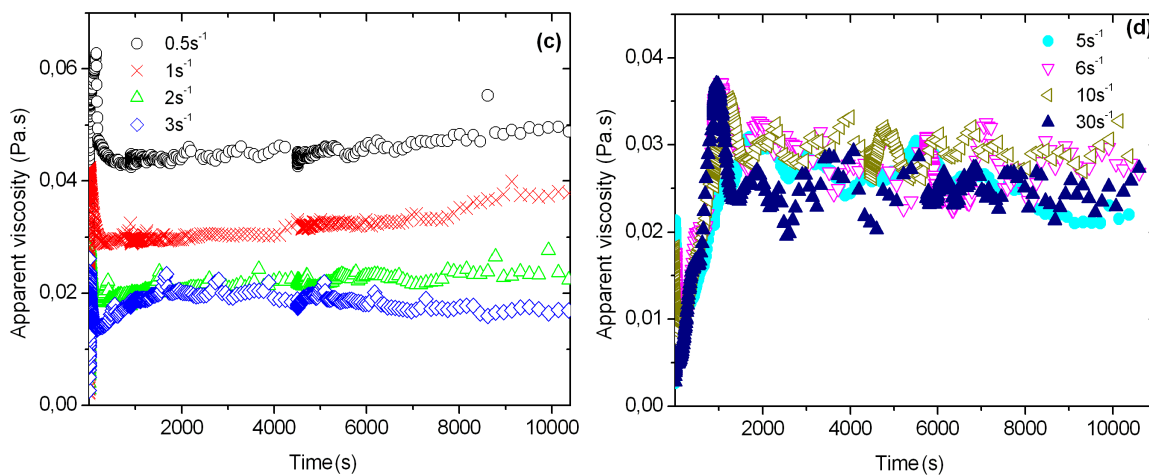


FIG. 4.5.2 – Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for C₁₆TAB/NaSal : low shear rates and (c) high shear rates (d).

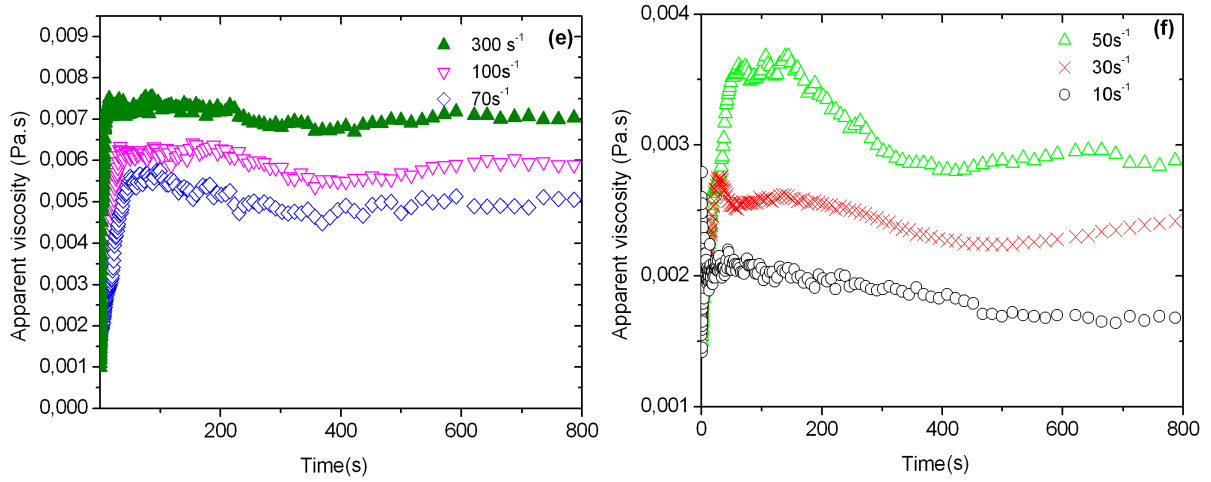


FIG. 4.5.3 – Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for $\text{C}_{14}\text{TAB}/\text{NaSal}$: low shear rates (e) and high shear rates (f).

The important parameter is the induction time (T_{ind}), it corresponds to the time interval between the beginning of the measurement of the recorded parameter which can be either the shear stress or the viscosity and the moment when it reaches a constant value under the applied shear rate. Previous experiences in transient mode flow have reported a large difference in the T_{ind} values [2, 4, 9, 13, 76, 77, 80, 94, 120].

In Fig.4.5.1; the viscosity variation curves of C_{18}TAB at $\dot{\gamma}$ equal to 0.5 s^{-1} and 1 s^{-1} show first a sharp peak of the viscosity at very short times. After the first peak, the viscosity increases slowly during 10800 seconds without reaching any constant value. In consequence no steady state is obtained for these strains but the final measured value is close to the viscosity maximum $\eta_{max}=200 \text{ mPa.s}$ obtained in the steady state mode (see Fig.4.4.1a). It can be assumed that this maximum value corresponds to the complete formation of the SIS. The shear rate values of 0.5 s^{-1} and 1 s^{-1} are smaller than the critical value which is close to 2.6 s^{-1} . This suggests that one can apply a weak shearing during a sufficiently period in order to bring enough energy to trigger the shear thickening transition and reach the maximum viscosity value.

Near the critical shear rate $\dot{\gamma}$ of 2 s^{-1} , a plateau of the viscosity is obtained after an induction time (T_{ind}) of about 8000 seconds. The computed viscosity is also approximately 200 mPa.s , which is the larger than the maximum $\eta_{max}=150 \text{ mPa.s}$ recorded in the steady flow at 600 s/pt (see Fig.4.4.1a). Obtaining the viscosity maximum allows us to think that the SIS fills a large part of the gap in the discontinuous shear flow.

At intermediate shear rates of 4 s^{-1} , 5 s^{-1} and 10 s^{-1} (see Fig.4.5.1a and 4.5.1b) the

increase of the viscosity occurs after an induction time (T_{ind}) about 1800 seconds. It is important to notice that, for these three values, the final value of the viscosity is close to η_{max} (see Fig.4.4.1a) and its mean value is 120 mPa.s.

For the higher shear rates of $30s^{-1}$ and $50s^{-1}$ (see Fig.4.5.1b), the induction time is sharply reduced to a few seconds. The viscosities corresponding to $30s^{-1}$ and $50s^{-1}$ are respectively 30 and 40 mPa.s. It should be the zone corresponding to the shear thinning in Fig.4.4.1a.

In Figs.4.5.2a and 4.5.2b we carefully studied the time variation of the apparent viscosity in a wide range of shear rates of C₁₆TAB. Fig.4.5.2a shows the viscosity evolution at lower shear rates : $0.5s^{-1}$, $1s^{-1}$, $2s^{-1}$ and $3s^{-1}$. These measurements provide convincing evidence that the increase of $\dot{\gamma}$ will lead to a decrease of η . This region corresponds to the shear thinning regime before the shear thickening transition.

Thereafter, all the curves corresponding to $\dot{\gamma}$ values of $5s^{-1}$, $6s^{-1}$, $10s^{-1}$ and $30s^{-1}$ (Fig.4.5.2b) show qualitatively the same evolution : the apparent viscosity η increasing up to three times the initial viscosity (before shear thickening transition) during an induction time T_{ind} of 2000 seconds. It is shown that the viscosity plateau has the same value of about 28 mPa.s and corresponds to the maximum of the viscosity η_{max} recorded in Fig.4.4.1b which characterizes the shear thickening of C₁₆TAB at discontinuous steady shear flows.

The behavior of C₁₄TAB was also studied in transient rheometry. The curves of the apparent viscosity η vs. time t under controlled shear rates are plotted in Figs.4.5.3a and 4.5.3b. For this system, the viscosity η quickly stabilizes to a constant value after induction times which are small compared to C₁₆TAB and C₁₈TAB and never exceeding 200 seconds. The stationary viscosity values correspond to the one obtained in steady state (see Fig.4.4.1c).

We also found the emergence of irregular viscosity fluctuations in the transient flow behavior in the shear thickening region of C₁₆TAB and C₁₈TAB solutions. This phenomenon is widely observed [5, 10, 80, 120]. It could be an unstable flow and not a rheological artefact of the measurement. No significant fluctuations were observed for C₁₄TAB.

Same as in section 4.4.2 in the stationary mode flow (see Figs.4.4.1, 4.5.1, 4.5.2 and 4.5.3), each system is characterized by a given maximum amplitude in the shear thickening which corresponds to a viscosity η_{max} . This maximum is probably related to the filling of

the entire or part of the gap by the SIS. In the transient mode flow, we have found that the viscosity maximum η_{max} value is identical for continuous and discontinuous shear flows for C₁₆TAB and C₁₄TAB but not for C₁₈TAB. For the last system, the maximum viscosity η_{max} could be reached in continuous mode (Fig.4.4.1) only if $\dot{\gamma}$ is kept close to the critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ ($4.5\text{s}^{-1} < \dot{\gamma} < 10\text{s}^{-1}$) and if the shear flow is applied for a long enough duration (>1800 s). This is why we consider that the steady state curve at 600 seconds per point only represents a certain state of the system. Thus we confirm the results of Rehage et al. [3] who observed that the shape of the steady state curves changes with the measuring time. This feature can be easily seen in the transient flows where the time evolution of η is more complicated. The kinetics of the shear thickening transition is characterized by a large induction time T_{ind} for the lower shear rates. The difference in the induction times T_{ind} are due to the quantity of energy brought by the shear flow. The increase of η up to the saturation value is faster when the shear rates are higher or when the shearing duration is longer. We shall call this shear thickening phenomenon which depends on the combination of time and shear rate “temporal shear thickening”.

4.5.2 Overshoot in the discontinuous transient mode flow

Fig.4.5.4 represents a zoom of Figs.4.5.1, 4.5.2 and 4.5.3 where an overshoot is observed in the curves $\eta(t)$ as mentioned in [79]. This phenomenon can be seen in the enlargement of the viscosity curve $\eta(t)$ at the inception of the flow and during the induction period. It is shown that the behavior at the inception of the flow for C₁₈TAB and C₁₆TAB is similar and presents four distinct regions (see Fig.4.5.4). The first region consists of a rather rapid increase of η for a few seconds. After this short period of shearing, the viscosity of the fluid reaches the maximum viscosity. One can notice that this value is more pronounced when $\dot{\gamma}$ is smaller and is obtained after a duration time ranging from a few seconds to a maximum of 100 seconds (see Fig.4.5.4) strongly depending on $\dot{\gamma}$. In this first response of the samples, the viscosity maximum is certainly due to the elastic response of the sample which opposes the disentanglement action of the flow. This resistance leads to higher values of η at lower shear rates after longer times.

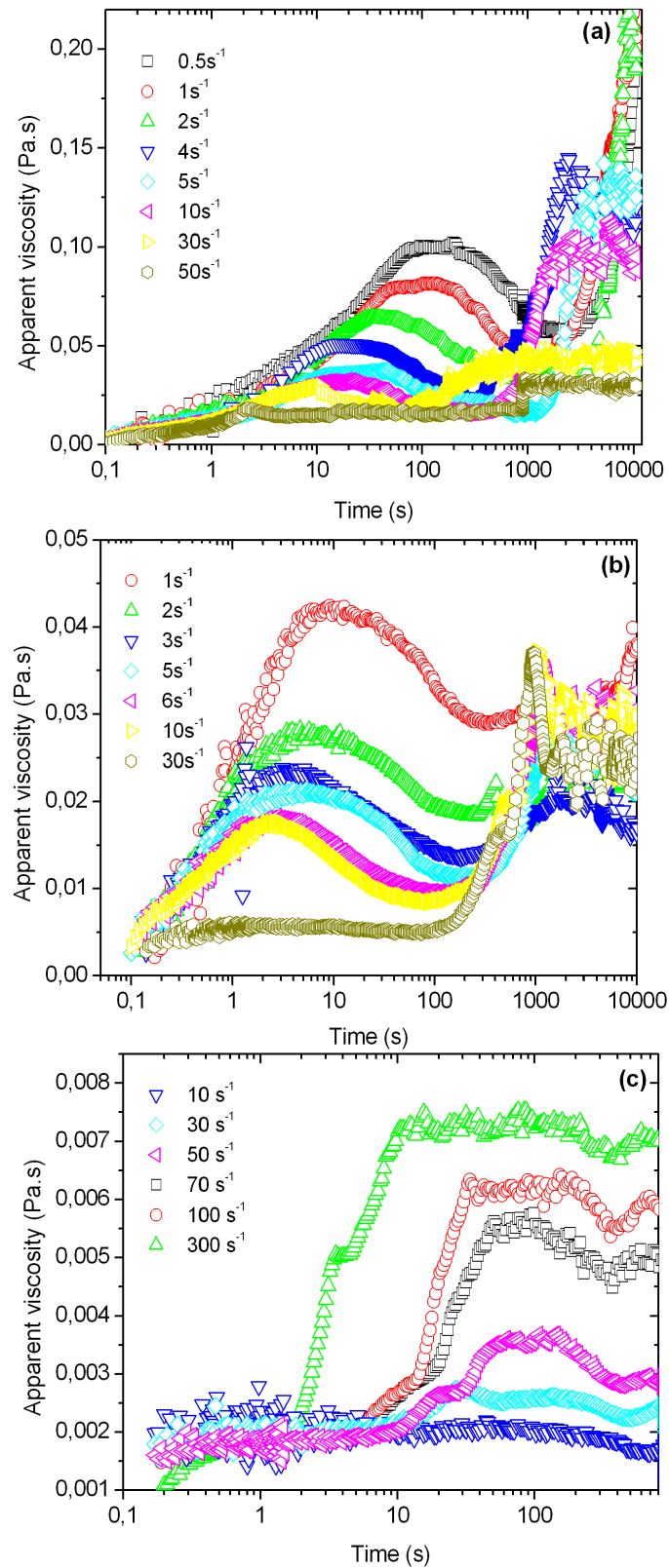


FIG. 4.5.4 – Enlargement of the transient viscosity η at the inception of the flow concerning : C₁₈TAB/NaSal (a), C₁₆TAB/NaSal (b) and C₁₄TAB/NaSal (c).

For example, in the case of C₁₈TAB (see Fig.4.5.4a), for $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$, η_{max} is approximately

11 mPas and it is reached in 100 seconds; on the contrary at $\dot{\gamma} = 30\text{s}^{-1}$, the viscosity maximum equals 4mPas and is reached in one second.

Notice that for all the systems we did not present time evolution of the apparent viscosity at higher shear rate because they reach a constant shear stress value is rapidly (few seconds).

It was established that the overshoot on the short time scale is located in the shear thinning regime [80], we also think that this character certainly results from the entanglement.

Qualitatively the same evolution is observed for the viscosity of C₁₆TAB, it reaches a maximum value and this first part can have a duration of a few seconds (see Fig.4.5.4b). At this stage the fluids response is dominated by the elastic character. The process of micelles disentanglement is faster with higher shear rates, because the energy brought by the flow is more important.

In the second region of $\eta(t)$, the viscosity tends to decrease slowly with time. A decrease of the viscosity is observed before it reaches the maximum value, because the entanglements are broken under the shear flow effect. The third region of $\eta(t)$ consists of another increase of the viscosity, but this one is due to the SIS formation when the system undergoes a phase transition which we term “temporal shear thickening”.

The fourth region is due to the shear thickening transition, where collisions between the micelles are at the origin of the growth of the SIS and consequently of the viscosity. A progressive growth is visible at different shear rates for C₁₈TAB and C₁₆TAB but not for C₁₄TAB. This shows that the temporal shear thickening depends on the chain length.

One can notice that the overshoot is not observed for C₁₄TAB (Fig.4.5.4c) which means that this behavior depends on the chain length. It informs us about the structure at equilibrium. The absence of overshoot for C₁₄TAB leads to the hypothesis that at equilibrium no entanglement or network structure exist in this system. On the other hand, the overshoot is more pronounced for C₁₈TAB than for C₁₆TAB, this suggests that the longer chain length of C₁₈TAB makes the formation of a network of micelles at equilibrium easier in comparison to C₁₆TAB at the same concentration.

4.5.3 Stress relaxation

For our systems, stress relaxation experiments have also been performed in the following way : we submitted systems C₁₈TAB and C₁₆TAB to shear rates of respectively 4 and 6s⁻¹ during 10800 seconds. We choosed these shear values in the way to obtain the maximum viscosity (?max) SIS and reach probably the complete formation of the SIS. After subjecting the samples to constant shear flow, the motion of the rotor is suddenly stopped and the stress variations are recorded as a function of the time t. The study of the stress relaxation can give information on the disintegration process of the SIS towards the equilibrium phase. It is known that the shear induced structures have much longer relaxation times than those of the equilibrium phase [79].

In Figs 4.5.5a and 4.5.5b we report the stress relaxation $\tau(t)$ of C₁₆TAB and C₁₈TAB as well as the theoretical adjustment of the experimental points by a double exponential decay function [79]. The theoretical adjustment was not possible on C₁₄TAB, it confirm that there is no entanglement in this system.

$$\tau = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)} \quad (4.5.1)$$

where τ_1 and τ_2 are the two relaxation times, A_1 and A_2 the amplitude of the two individual functions. The quantitative values resulting from the fitting process are gathered in Table 1. Generally speaking, the fitting parameters (τ_i and A_i) are found to be larger for C₁₈TAB,

TAB. 4.1 – Fit parameters of stress relaxation curves

parameter	$\tau_1(s)$	$\tau_2(s)$	A_1	A_2
C ₁₆ TAB	19,9	114	0,012	0,015
C ₁₈ TAB	20,12	201	0,065	0,052

the surfactant with the longer aliphatic chain ; for each member of the family, C₁₆TAB or C₁₈TAB, the τ_i 's are of the same order of magnitude indicating that the two relaxation processes are of nearly equal importance although they do not happen over the same time interval ($\tau_1 \ll \tau_2$ for both surfactants).

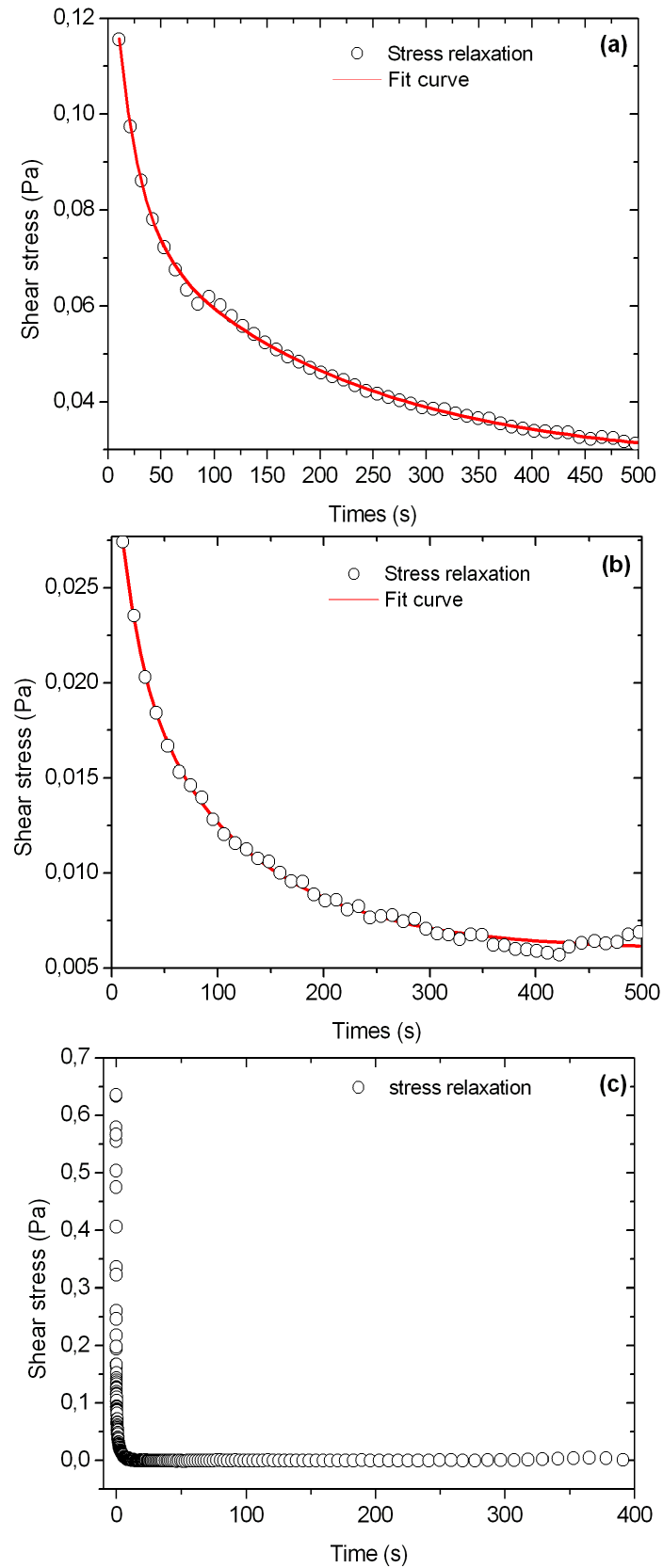


FIG. 4.5.5 – Shear stress relaxation vs. time of : $C_{18}TAB/NaSal$ (a) and $C_{16}TAB/NaSal$ (b).

The first relaxation time, τ_1 , is found to be nearly the same for C₁₆TAB and C₁₈TAB, respectively 19.9 and 20.12 seconds; when the flow is suddenly stopped, the stress in both samples relaxes nearly in the same way; the physical process responsible for the stress decay is the same in both samples; we can reasonably assume that during the first stage the orientating action of the flow will rapidly decrease leading to a disorientation of individual micelles (not engaged in the SIS) and of the SIS; once this process is achieved, the SIS can disintegrate with a relaxation time τ_2 nearly twice as long for C₁₈TAB than for C₁₆TAB; this result is in favour of the assumption according to which the aliphatic chain length of the surfactant molecule is an important factor in the formation and the structure of the SIS.

4.6 Conclusion

In this experimental work, rheometric measurements were performed in order to study the shear thickening behavior of aqueous micellar solutions of C_nTAB/NaSal at the low concentration of 3mM/3mM.

In a first part, we have developed measurements with continuous and progressive shear flows. We investigated stationary as well as transient continuous flows, and have examined the hysteresis on our systems. The results are significant because they show that there is no influence of the historical sollicitation of the shear rate on the properties of the shear thickening. Continuous temporal shear flows is an original view on the flow behavior of the shear thickening systems; overshoots are observed at the inception of the flow and viscosity fluctuations appear at the critical shear rate. The reversibility of the global behavior is more pronounced for small chain lengths. Our results confirm the coexistence of the SIS and of a fluid phase in the shear thickening transition.

In a second part, discontinuous shear flows were performed and each shear rate corresponds to a fresh sample. The maximal amplitude of the shear thickening is related to a viscosity maximum η_{max} at a particular shear rate. This saturation value is close to the viscosity maximum in the shear thickening region in the steady state of each system C_nTAB. We have observed in the discontinuous transient flow of C₁₆TAB and C₁₈TAB that η_{max} is reached at shear rates much lower than $\dot{\gamma}_c$ but after a much longer shearing

time, the surfactants systems acquiring sufficient energy which is the combination of the shear rate and the flow duration. Furthermore our systems show an induction period T_{ind} which varies from one system to another and which depends on the shear rate.

In the rheometric transient response, we also found oscillations of the viscosity ; the most pronounced oscillations are recorded when the maximum of the viscosity is reached and for longer chain length. No viscosity oscillations was observed for C₁₄TAB.

The mechanical response in start up experiments of discontinuous shear flows is also remarkable. It informs about the structure at the equilibrium, the amplitude of the overshoot confirms that the structure is entangled and is formed by aggregates bigger when the chain length is longer.

The energy given by the shear rate causes microstructural changes, a continuous kinetic coagulation process where small micelles are converted into supramolecular structures. The friction between these bigger structures is assumed to be at the origin of the rheopexy of micellar solutions [14]. These elements and data confirm the important role played by the chain length in the macroscopic behavior, the shear thickening changes drastically with the chain length and structural changes are at the origin of the increase of the viscosity.

We also established that the shear thickening is triggered by a combination of the shear rate intensity and the shearing duration. We found that the longer the shearing duration, the lower the value of the shear rate needed to start the shear thickening. Thus, one can ask if a critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ at all exist in these low concentration surfactant solutions. These results also emphasized the fact that only very little energy is needed to change the isotropic organisation of the micelles in the sample at equilibrium to give a fluid with completely different rheophysical properties.

C₁₄TAB behaves in a way different from C₁₆TAB and C₁₈TAB ; the C₁₄TAB system presents no overshoot, no viscosity fluctuations and the relaxation is very fast. These experimental results confirm that we are at a frontier in the rheophysical behavior when the aliphatic chain length of the micelles is the physical parameter of the study.

Chapitre 5

Mesure de distribution de la vitesse locale dans l'entrefer des systèmes C_n TAB/NaSal à 3mM/3mM

5.1 Introduction

Malgré l'abondance de travaux antérieurs relatifs au couplage cisaillement-structure, les mécanismes fondamentaux qui gouvernent l'émergence de la SIS demeurent toujours peu clairs. Grâce à la rhéométrie et à la rhéo-optique, nous avons étudié le comportement moyenné dans le volume des solutions rhéoépaississantes (chapitres 3 et 4).

Les résultats expérimentaux de visualisation [5, 6, 7, 11, 12, 84] et de diffusion de neutrons aux petits angles [5, 8, 47, 54, 81, 83] incitent fortement à admettre une coexistence de phases.

un écoulement bouchon glissant a été observé dans une solution de surfactant diluée de TTAA/NaSal (1.7mM/1.7mM) [6, 7]. A l'aide de mesures de vélocimétrie basées sur le suivi par vidéo du déplacement de marqueurs. Dans l'interprétation des résultats de vélocimétrie par vélocimétrie par image de particules (PIV) d'une solution de surfactant rhéoépaississante, Koch et collaborateurs [121] ont supposé qu'un domaine de haute viscosité coexiste avec un autre domaine de faible viscosité.

Il est nécessaire de compléter nos résultats par l'étude du comportement local, à cet effet la technique de mesure de vélocimétrie ultrasonore (USV) a été utilisée. Cette approche expérimentale permet d'obtenir la distribution de vitesses d'écoulement dans l'entrefer.

Ce chapitre présente les mesures de vitesses tangentielles des systèmes rhéoépaississants C_{18-} , C_{16-} et C_{14} TAB/NaSal à 3mM/3mM en écoulement permanent et à gradient de vitesse imposé.

L'ensemencement des solutions par des particules diffusantes est nécessaire dans cette technique de mesure par ultrasons. Par conséquent, nous étudierons dans une première partie l'influence des marqueurs sur le comportement rhéologique des systèmes retenus. Nous présenterons ensuite dans une deuxième partie les profils de vitesses correspondants aux trois domaines d'écoulements ; aux faibles vitesses de cisaillement (domaine I), à la transition de rhéoépaississement (domaine II) et aux taux de cisaillement élevés (domaine III). La troisième partie de ce chapitre porte sur l'analyse du glissement de l'interface fluide-cylindre. Dans la dernière partie, nous présenterons des résultats qualitatifs complémentaires concernant la visualisation de l'écoulement dans le sens de la vorticité.

5.2 Comportement rhéologique des solutions chargées de billes

Les solutions rhéoépaississantes de C_{18-} , C_{16-} et C_{14} TAB sont optiquement transparentes. Leur ensemencement par des particules est indispensable afin d'obtenir le contraste nécessaire à une diffusion suffisante des ondes ultrasonores. Les particules sont des billes sphériques de polystyrène de 5 microns de diamètre moyen, elles sont ajoutées à la concentration massique de 1%. La solution est mise dans un bain d'ultrason avant chaque expérience afin d'homogénéiser et de disperser les billes dans le volume.

La concentration en tensioactifs de 3mM est comparable à celle des particules ajoutées (wt=1%). Il est donc important d'étudier l'effet des particules ajoutées sur la réponse rhéologique de nos solutions.

La figure 5.2.1 représente l'évolution de la contrainte et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. L'influence des particules ajoutées est étudiée en comparant le comportement des solutions pures et chargées en billes que nous désignerons respectivement par C_n TAB et C_n TAB*. Les courbes d'écoulement ont été obtenues dans les mêmes conditions qu'en rhéométrie, à savoir en mode permanent et à gradient de vitesse imposé avec une durée de mesure de 600 s/pt et 6 pts/décade.

D'après les résultats de rhéométrie, les courbes des systèmes C_{18} TAB et C_{18} TAB* ont

la même allure qualitative mais différent légèrement d'un point de vue quantitatif. En effet, aux faibles gradients de vitesse (domaine I), le système C_{18} TAB* est caractérisé par une viscosité plus faible, de même que son taux de cisaillement critique prend une valeur légèrement supérieur à 1.3 s^{-1} alors que $\dot{\gamma}_c = 1 \text{ s}^{-1}$ en l'absence de bille.

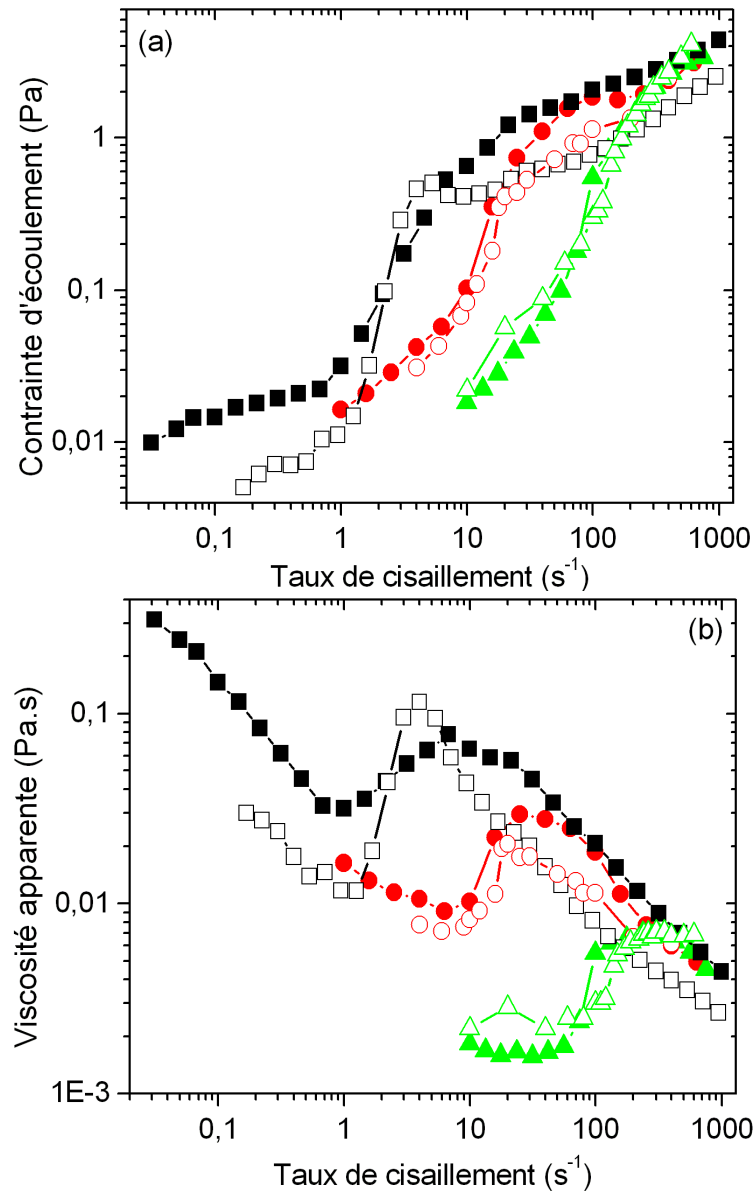


FIG. 5.2.1 – Comparaison de la variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) entre des solutions sans particules C_{18} TAB (■), C_{16} TAB (●) et C_{14} TAB (▲) et des solutions chargées de particules C_{18} TAB* (□), C_{16} TAB* (○) et C_{14} TAB* (△).

La transition de rhéoépaississement de C_{18} TAB (domaine II) a une amplitude plus importante et s'étend sur un étroit intervalle de cisaillement. Dans le domaine III, la solution de C_{18} TAB* a une viscosité inférieure à celle de C_{18} TAB.

Quant au système $C_{16}TAB$, une différence n'est visible que dans le domaine III, où la viscosité du $C_{16}TAB^*$ est légèrement inférieure à celle de la solution "pure" ($C_{16}TAB$).

Pour $C_{14}TAB$, les comportements rhéologiques des deux solutions (chargée et pure) sont très proches sur tout l'intervalle de cisaillement.

L'influence des particules sur la réponse rhéologique d'une solution semi-diluée de $C_{16}TAB/NaSal$ (50/100mM) a été précédemment étudiée [15]. Les résultats de cette étude ont montré que le comportement est peu modifié.

Dans la suite de ce chapitre, nous comparons les mesures de vélocimétrie avec celles de la rhéométrie concernant les solutions ensemencées.

5.3 Profils de vitesse en écoulement des systèmes micellaires

Les résultats précédents montrent que sous l'effet du cisaillement, les micelles ont tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement (chapitre 3). Les études antérieures confirment aussi que la SIS est une structure totalement orientée dans le sens de l'écoulement [3, 8, 10, 13, 54, 58, 71].

Nous allons utiliser la technique de vélocimétrie ultrasonore (USV) afin d'obtenir des précisions sur le comportement local. La mesure se fait dans un entrefer de 0.95mm, et la surface de la paroi est lisse. Plusieurs travaux ont montré la puissance et la pertinence de cette technique [114, 122, 123].

L'un des grands avantages de la technique USV est de pouvoir mesurer la vitesse avec une résolution spatiale de $50\mu m$. Par conséquent, il est possible d'obtenir une vingtaine de points dans un entrefer de 0.95mm. Cette résolution est suffisante pour accéder aux détails de l'écoulement dans l'entrefer. L'autre qualité de cette technique est sa grande résolution temporelle, qui permet la détermination d'un profil de vitesse en 0.02 à 2 s. Cet ordre de grandeur couvre les fluctuations de la viscosité dans la transition de rhéoépaississement (chapitre 4). Nous pouvons suivre le changement de l'ampleur des fluctuations des profils de vitesse. Ceci est susceptible d'apporter des informations sur l'évolution de l'écoulement de nos solutions.

Les profils de vitesse sont établis sous écoulement avec un protocole identique (600 s/pt et 6 pts/décade) à celui utilisé précédemment (chapitres 3 et 4).

La vitesse $V(x)$ (mm/s) est tracée en fonction de la position radiale x (mm), normalisée par la valeur de l'entrefer e (mm) qui vaut 0.95mm. Les abscisses $x=0$ et $x=1$ correspondent respectivement à la position du rotor et à celle du stator. La valeur maximale sur l'axe des ordonnées représente la valeur de la vitesse tangentielle du cylindre mobile imposée par le rhéomètre. La ligne droite tracée est un guide pour l'oeil et représente le profil de vitesse attendu dans le cas d'un fluide newtonien ne glissant pas aux parois.

Les barres d'erreur correspondent à la déviation par rapport à la moyenne sur un minimum de vingt profils. Ces erreurs sont cumulées pour une même vitesse de cisaillement.

Nous allons maintenant comparer le comportement des systèmes C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB dans les trois domaines d'écoulement.

5.3.1 Profils de vitesse aux faibles taux de cisaillement (domaine I)

Nous avons mesuré la distribution de la vitesse dans l'entrefer pour les solutions de C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB. Ces résultats sont présentés dans les figures 5.3.1, 5.3.2 et 5.3.3. Les gradients de vitesse dans cette section sont inférieurs au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ (domaine I).

5.3.1.1 La solution de C_{18} TAB

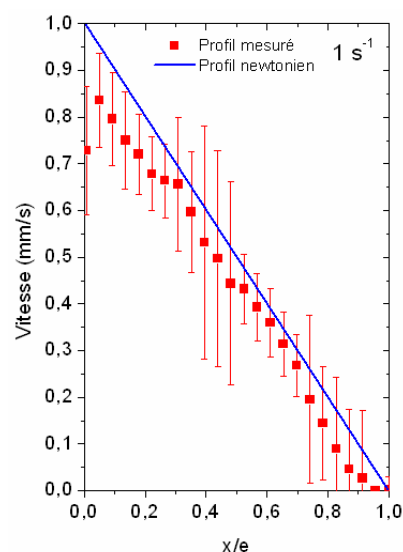


FIG. 5.3.1 – Profil de vitesse de la solution de C_{18} TAB dans le domaine I.

Le profil de vitesse du $C_{18}TAB$ est sensiblement linéaire. En tous points du volume de mesure, la vitesse subit d'importantes fluctuations, dues en partie à la sédimentation trop rapide des marqueurs aux faibles vitesses. C'est la raison pour laquelle, nous n'avons pu étudier qu'un seul taux de cisaillement pour ce système.

5.3.1.2 La solution de $C_{16}TAB$

Pour le système $C_{16}TAB$, les profils de vitesse tangentielle représentés correspondent aux taux de cisaillement de 2, 4 et 6 s^{-1} . Ils sont sensiblement linéaires. Le glissement à la paroi mobile conduit à une diminution de la pente du segment, ce qui signifie que le taux de cisaillement mesuré sur ce fluide est inférieur au taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}_M$.

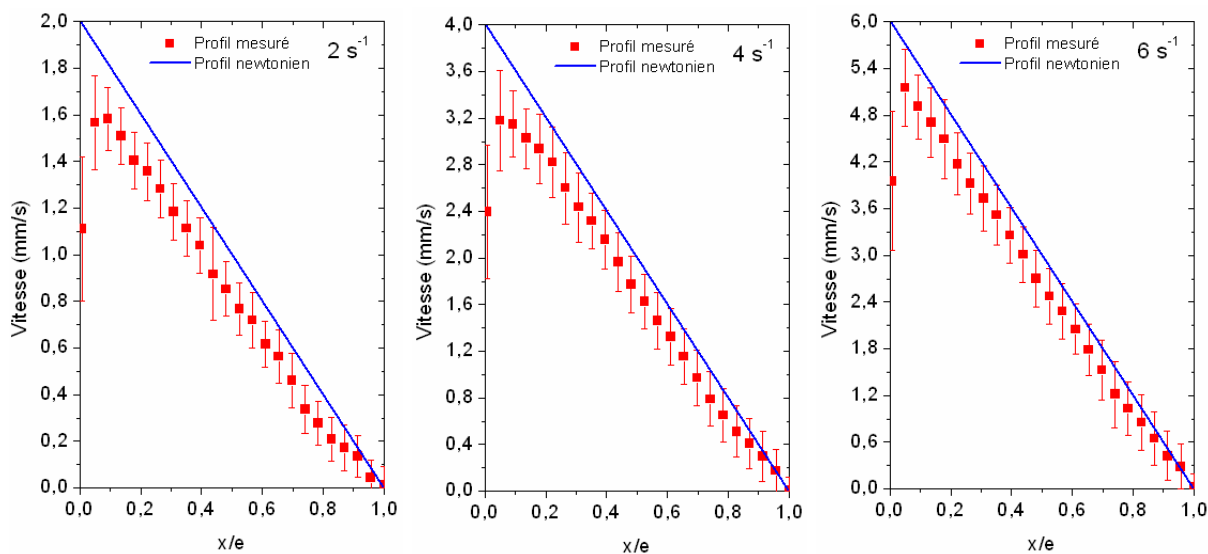


FIG. 5.3.2 – Profils de vitesse de la solution de $C_{16}TAB$ dans le domaine I.

5.3.1.3 La solution de $C_{14}TAB$

Nous avons tracé les profils de vitesse du système $C_{14}TAB$ aux gradients de vitesse de 20, 60 et 80 s^{-1} . La distribution de la vitesse dans cet intervalle de déformation se rapproche du profil newtonien dans un entrefer petit, représenté par la diagonale du rectangle (trait plein). Un léger glissement (quelques %) apparaît au voisinage de la paroi mobile pour tous les taux de cisaillement, ainsi que près du bord fixe à 60 et 80 s^{-1} .

Au voisinage du cylindre mobile, des fluctuations de grande amplitude marquent

les limites entre lesquelles la vitesse moyenne évolue. Dans cette zone de l'entrefer, l'écoulement est fortement instable par suite du glissement à la paroi.

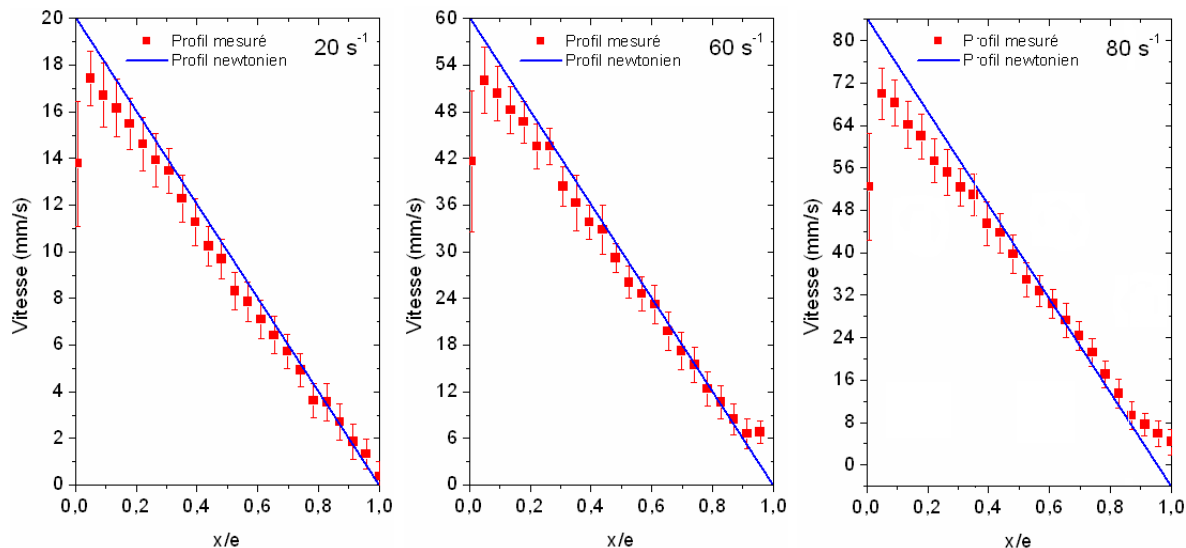


FIG. 5.3.3 – Profils de vitesse de la solution de C_{14} TAB dans le domaine I.

En résumé, dans le domaine I les trois systèmes ont un comportement soit rhéofluidifiant (C_{16} TAB et C_{18} TAB) soit newtonien (C_{14} TAB). La relation entre la vitesse tangentielle $V(x)$ et l'abscisse x du point de mesure est sensiblement linéaire, l'écoulement est monophasique et tous les systèmes glissent à la paroi mobile.

Pour chaque système, nous observons une déformation du profil quasi-linéaire du domaine I et un accroissement significatif du taux de glissement à la paroi mobile.

5.3.2 Profils de vitesse dans la transition rhéoépaississante (domaine II)

Dans cette partie, nous décrivons et commentons les profils de vitesse dans le domaine de la transition de rhéoépaississement pour les systèmes C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB, reportés respectivement dans les figures 5.3.4, 5.3.5 et 5.3.6.

La séparation entre les phases est assez nette et évolue avec le taux de cisaillement. Nous avons considéré que les profils sont composés de différents segments. Les figures sont suivies des tableaux 5.1, 5.2 et 5.3. Dans ces derniers, nous avons reporté les taux de cisaillement effectifs ($\dot{\gamma}_e$) correspondants aux variations de la vitesse locale pour chaque segment. Le calcul de la viscosité effective η_e repose sur le rapport entre la contrainte

moyenne mesurée en rhéométrie (figure 5.2.1) et $\dot{\gamma}_e$.

5.3.2.1 La solution de C₁₈TAB

Le comportement du système C₁₈TAB est étudié aux taux de cisaillement de 2 et 4 s⁻¹ couvrants la transition de rhéoépaississement (figure 5.3.4). Le traitement des profils de vitesse est reporté sur le tableau 5.1.

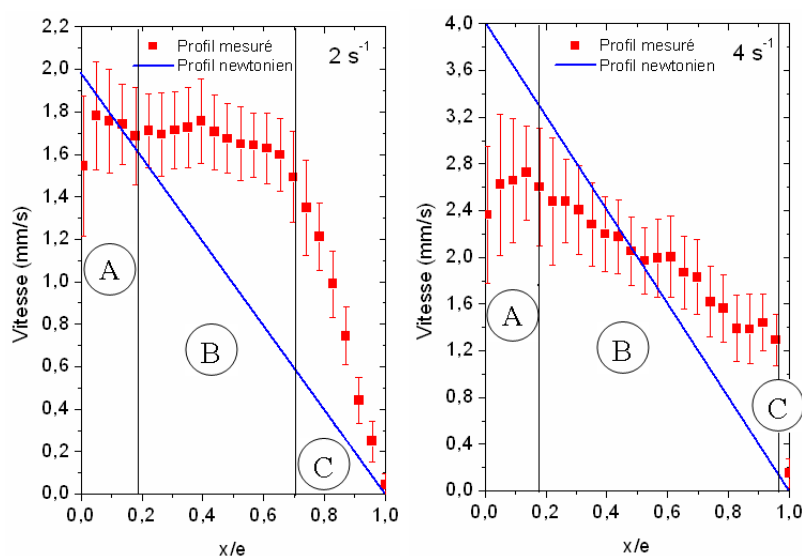


FIG. 5.3.4 – Profils de vitesse de la solution de C₁₈TAB dans le domaine II.

TAB. 5.1 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectives par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C₁₈TAB dans le domaine II.

	$\dot{\gamma}_M = 2s^{-1}, \eta_M = 0.040 Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 4s^{-1}, \eta_M = 0.014 Pa.s$	
Segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	0.7	0.140	1.5	0.303
B	0.1	0.930	1.4	0.380
C	4.5	0.020	20	0.023

Dans la zone rhéoépaississante, les mesures de vélocimétrie ont conduit aux profils de vitesse $V(x)$ qui révèlent parfois une allure surprenante (figure 5.3.4 2 s⁻¹).

- **Segments A et B** : à $\dot{\gamma}_M=2 \text{ s}^{-1}$, on observe la formation progressive d'une fine structure attachée à la paroi en mouvement. Cette couche est divisée en segments A et B, qui correspondent respectivement aux taux de cisaillement effectifs $\dot{\gamma}_e$ de 0.7 et 0.1 s^{-1} . Ces faibles taux indiquent une vitesse uniforme et une viscosité effective qui vaut vingt fois la viscosité macroscopique.
 Aux taux de cisaillement de 4 s^{-1} , la SIS s'étend dans la quasi-totalité de l'entrefer. Les profils dans les segments A et B sont similaires. Le fluide s'écoule en bloc, caractérisé par une viscosité effective η_e de l'ordre de vingt fois la viscosité macroscopique η_M . La force de cisaillement n'arrive pas à vaincre les forces qui assurent la cohésion de la SIS.
- **Segment C** : à $\dot{\gamma}_M=2 \text{ s}^{-1}$, le fluide dans le segment C s'écoule avec un fort taux de cisaillement. A $\dot{\gamma}_M=4 \text{ s}^{-1}$, la proportion de la phase induite dans le segment C s'est réduite pour n'occuper que 5% de l'entrefer. Cependant, le gradient de vitesse effectif est cinq fois plus élevé que $\dot{\gamma}_M$.

L'écoulement du C_{18} TAB dans le domaine II présente trois zones caractéristiques. Les taux de cisaillement effectifs des segments A et B sont inférieurs aux taux de cisaillement macroscopiques. Dans le segment C, au voisinage de la paroi fixe, on observe un taux de cisaillement effectif très élevé.

5.3.2.2 La solution de C_{16} TAB

Pour ce système, le rhéoépaississement s'observe aux taux de cisaillement de 8, 10, 12, 18 et 20 s^{-1} . En complément de la figure 5.3.5, le tableau 5.2 regroupe les caractéristiques des écoulements dans les segments composants le profil de vitesse. Lorsque le taux de cisaillement macroscopique $\dot{\gamma}_M$ appartient au domaine rhéoépaississant, on assiste à une déformation progressive du profil newtonien. Pour les premières valeurs (8, 10 et 12 s^{-1}), le profil $V(x)$ est composé de deux segments.

- **Segment A** : le profil est parabolique avec une concavité négative au voisinage de la paroi mobile. La vitesse tangentielle varie peu dans une fraction de l'entrefer (0.2-0.4mm) : c'est la signature de l'émergence et de la croissance de la SIS. Le fluide coule dans un volume annulaire restreint, avec un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_e$ inférieur au taux macroscopique (tableau 5.2).

- **Segment B** : le profil dans ce segment est caractérisé par un taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_e$ pratiquement constant, proche du cisaillement macroscopique.

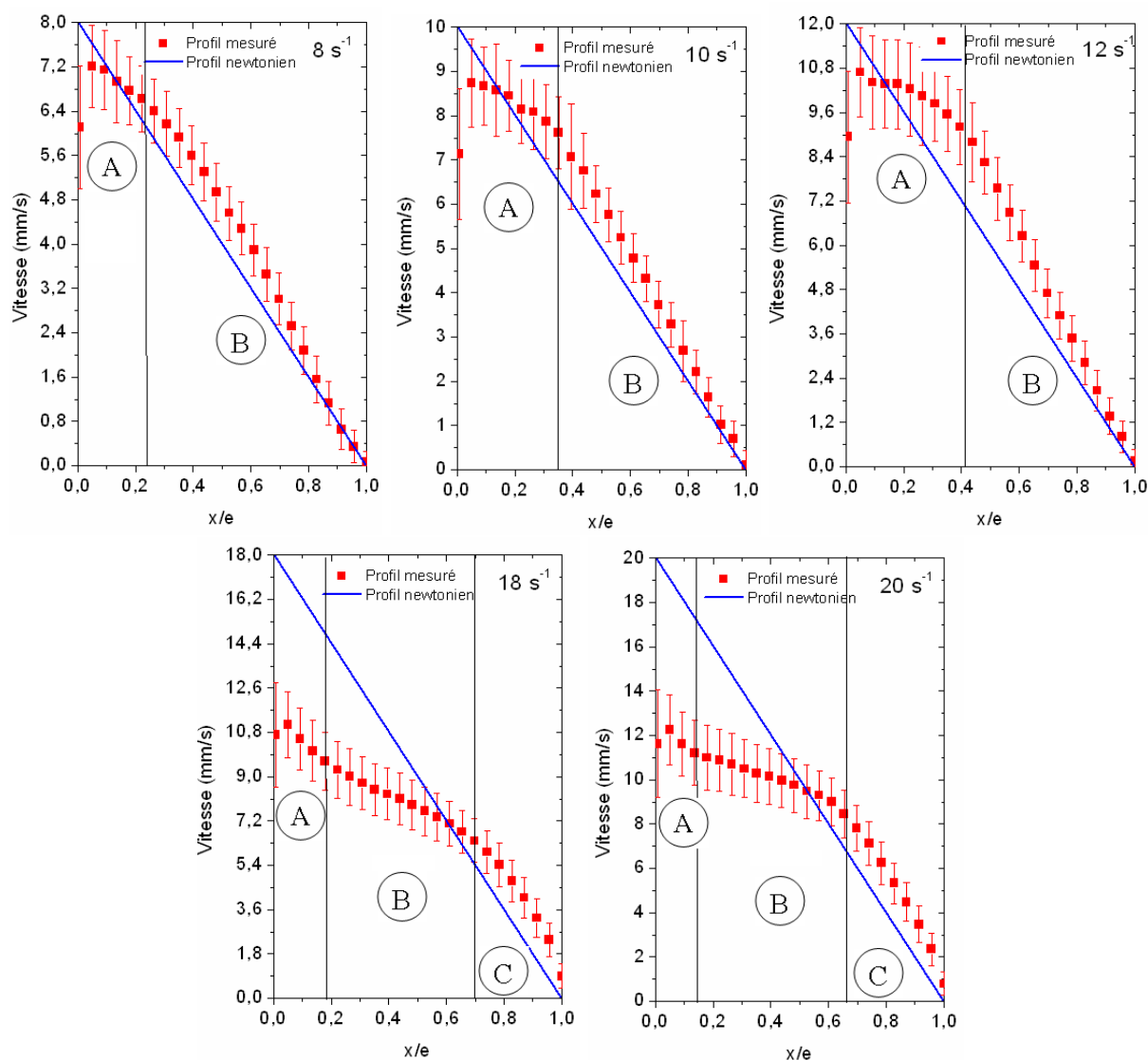


FIG. 5.3.5 – Profils de vitesse de la solution de $C_{16}TAB$ dans le domaine II.

TAB. 5.2 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectives par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de $C_{16}TAB$ dans le domaine II.

	$\dot{\gamma}_M = 8s^{-1}, \eta_M = 0.007 Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 10s^{-1}, \eta_M = 0.008 Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 12s^{-1}, \eta_M = 0.009 Pa.s$	
Segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	3.7	0.017	3.4	0.024	4.6	0.024
B	8.8	0.007	11.7	0.007	15.1	0.007

	$\dot{\gamma}_M = 18s^{-1}, \eta_M=0.019Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 20s^{-1}, \eta_M=0.021Pa.s$	
segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	11.6	0.029	9.9	0.041
B	6	0.056	4.6	0.089
C	16.8	0.020	21	0.019

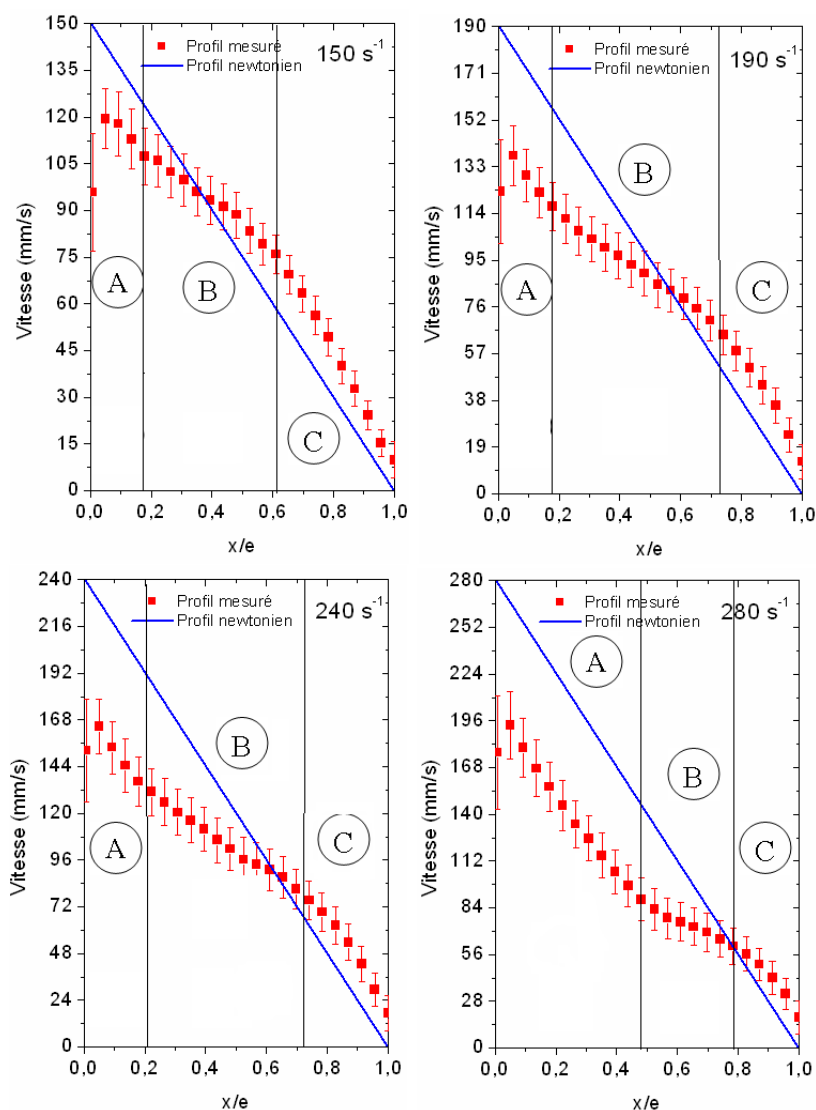
Si on accroît encore $\dot{\gamma}_M$ à 18 et 20 s^{-1} , la déformation de la distribution $V(x)$ se poursuit, et le profil se rapproche de la forme "S". Dans chaque profil, on peut néanmoins distinguer trois segments dans lesquels le taux de cisaillement varie fortement :

- **Segment A** : la phase s'écoule avec une viscosité η_e supérieure à la viscosité macroscopique η_M . Un fort glissement caractérise l'écoulement de cette section.
- **Segment B** : dans ce domaine, la phase est plus visqueuse et s'étend progressivement pour occuper la moitié de l'entrefer, et le taux de cisaillement effectif est fortement réduit (tableau 5.2). Cette phase résiste fortement à l'écoulement.
- **Segment C** : les vitesses ponctuelles effectives sont légèrement supérieures à celles du profil newtonien. Dans ce segment $\dot{\gamma}_M$ et $\dot{\gamma}_e$ sont très proches.

Le profil d'écoulement du C_{16} TAB présente trois segments et un fort glissement au voisinage de la paroi mobile à 18 et 20 s^{-1} .

5.3.2.3 La solution de C_{14} TAB

Le profil de vitesse dans le domaine II est formé par trois segments.


 FIG. 5.3.6 – Profils de vitesse de la solution de $C_{14}TAB$ dans le domaine II.

TAB. 5.3 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de $C_{14}TAB$ dans le domaine II.

	$\dot{\gamma}_M = 150s^{-1}, \eta_M = 0.005Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 190s^{-1}, \eta_M = 0.006Pa.s$	
segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	116	0.007	170	0.007
B	70	0.011	87	0.013
C	182	0.004	185	0.006

	$\dot{\gamma}_M = 240s^{-1}, \eta_M=0.007Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 280s^{-1}, \eta_M=0.006Pa.s$	
segments	$\dot{\gamma}_e(s^{-1})$	$\eta_e(Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e(s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	200	0.008	268	0.007
B	98	0.017	87	0.021
C	207	0.008	200	0.009

- **Segment A** : dans cette zone, la pente du profil de vitesse est très voisine de celle du profil newtonien. Le fluide a des caractéristiques rhéologiques semblables à celles du liquide du domaine I. Cependant, une différence (due au glissement) existe entre $\dot{\gamma}_e$ et $\dot{\gamma}_M$.
- **Segment B** : au fur et à mesure que $\dot{\gamma}_M$ augmente, la pente du profil diminue et devient inférieure à celle de la ligne newtonienne. Ce segment occupe le maximum d'espace à $\dot{\gamma}=240 s^{-1}$, qui correspond à la valeur maximale η_{max} du rhéoépaississement. Nous remarquons aussi que le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}_e$ du segment B est inférieur à celui des segments A et C. Par conséquent, la viscosité est plus élevée, comme indiqué dans le tableau 5.3. Il s'agit d'une phase résistante à l'écoulement (SIS).
- **Segment C** : la proportion de cette phase diminue avec l'augmentation de $\dot{\gamma}_M$. Le fluide s'écoule plus facilement dans cette partie de l'entrefer. Les paramètres d'écoulements effectifs $\dot{\gamma}_e$ et η_e sont comparables à $\dot{\gamma}_M$ et η_M .

Nous pouvons noter que le glissement est mesuré systématiquement pour chaque taux de cisaillement.

Remarque : dans la transition de rhéoépaississement, les vitesses des trois systèmes étudiés présentent des barres d'erreurs de grande amplitude. Ceci est l'indication d'un écoulement instable. Il est probable que l'instabilité de la position de l'interface entre la SIS et la phase fluide (PF) soit à l'origine des fluctuations [124, 125].

5.3.3 Profils de vitesse aux taux de cisaillement élevés (domaine III)

Les figures 5.3.7, 5.3.8 et 5.3.9 décrivent les profils de vitesse des solutions C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB aux taux de cisaillement du domaine III.

Nous avons reporté aussi les tableaux 5.4, 5.5 et 5.6 où le gradient de vitesse et la viscosité effectifs ($\dot{\gamma}_e$ et η_e) sont comparés au paramètre macroscopique ($\dot{\gamma}_M$ et η_M). Les profils de vitesses sont aussi composés de plusieurs segments.

Dans ce domaine, les trois systèmes sont à nouveau rhéofluidifiants et leur comportement rhéologique est identique. En effet, les courbes d'écoulement sont superposées, ceci quelle que soit la concentration.

5.3.3.1 La solution de C₁₈TAB

Les profils de vitesse aux taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}_M$ suivant : 6, 10, 30, 40, 60 et 80 s⁻¹ sont reportés dans la figure 5.3.9 pour le système C₁₈TAB.

A $\dot{\gamma}_M=10$ s⁻¹, hormis deux fines couches au voisinage des parois, le liquide coule en bloc dans l'entrefer : la SIS se comporte comme une phase gel et c'est cet écoulement "bouchon" qui est à l'origine de la résistance à l'écoulement et du phénomène de rhéoépaississement. Au gradient de vitesse $\dot{\gamma}_M=20$ s⁻¹, on note que la structure (SIS) a une vitesse homogène (écoulement bouchon) sur 70% de l'espace de l'entrefer.

Le volume occupé par cet écoulement "bouchon" se rétrécit jusqu'à occuper 70% de l'entrefer pour le taux de cisaillement de 30 s⁻¹. Nous notons par la suite que l'écoulement stagnant du C₁₈TAB se rétrécit dans l'espace de l'entrefer avec l'augmentation du taux de cisaillement. En effet, à 40 s⁻¹ la SIS (segment B) s'étend sur 60% de l'entrefer. A 60 et 80 s⁻¹, la SIS occupe un espace réduit à respectivement 50 et 45%.

Nous constatons que la SIS s'écoule à une vitesse différente de celle du rotor. Ce fort glissement laisse supposer que c'est une phase gel [7].

Dans le tableau 5.4 nous avons distingué l'évolution des propriétés locales de chaque segment en fonction du taux de cisaillement.

- **Segment A** : les taux de cisaillement effectifs et macroscopiques près du rotor sont semblables pour 6 et 10 s⁻¹. Une différence apparaît à 30 s⁻¹, ce qui confirme que la SIS glisse fortement. Ceci nous amène à une diminution de $\dot{\gamma}_e$, et inversement η_e augmente.
- **Segment B** : nous constatons que ce segment se différencie nettement des deux autres. Les viscosités sont très élevées dans cet espace de l'entrefer. La valeur de η_M est estimée être entre deux et vingt fois plus élevée que celles correspondant aux autres segments pour les différents $\dot{\gamma}_M$.

- **Segment C** : sur tout l'intervalle $\dot{\gamma}_M$ et $\dot{\gamma}_e$ sont comparables, ainsi que η_e et η_M . Pour les taux de cisaillement macroscopiques à 6 et 10 s^{-1} , l'espace est très réduit, s'assimilant presque à un glissement. Pour les taux de cisaillement macroscopiques allant de 30 à 80 s^{-1} , l'espace occupé croît d'environ 30 %. Les pentes des profils de vitesse sont proches de celles du profil newtonien.

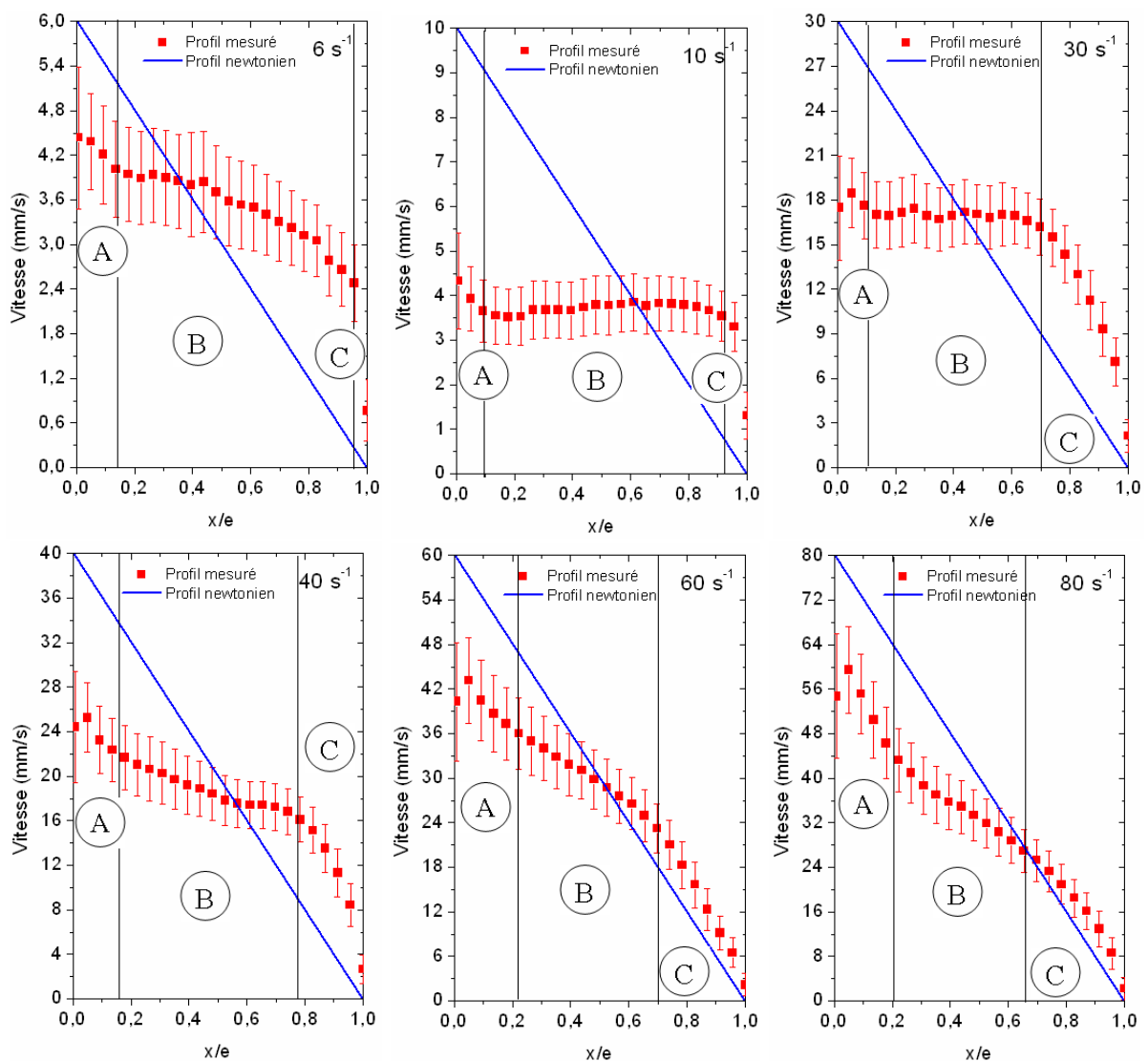


FIG. 5.3.7 – Profils de vitesse de la solution de C_{18} TAB dans le domaine III.

TAB. 5.4 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C₁₈TAB dans le domaine III.

	$\dot{\gamma}_M = 6s^{-1}, \eta_M = 0.076 \text{Pa.s}$		$\dot{\gamma}_M = 10s^{-1}, \eta_M = 0.041 \text{Pa.s}$		$\dot{\gamma}_M = 30s^{-1}, \eta_M = 0.020 \text{Pa.s}$	
Segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$
A	6.1	0.069	10	0.041	17	0.035
B	1.7	0.253	0.4	1.138	2.2	0.278
C	36	0.012	27.5	0.015	50	0.012

	$\dot{\gamma}_M = 40s^{-1}, \eta_M = 0.015 \text{Pa.s}$		$\dot{\gamma}_M = 60s^{-1}, \eta_M = 0.011 \text{Pa.s}$		$\dot{\gamma}_M = 80s^{-1}, \eta_M = 0.009 \text{Pa.s}$	
Segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (\text{Pa.s})$
A	29.7	0.021	18	0.037	48	0.008
B	9.3	0.066	26	0.026	38.4	0.019
C	73.2	0.008	71.6	0.009	89.7	0.008

Les profils de vitesse sont composés de trois segments. L'évolution de l'allure des segments en fonction du taux de cisaillement macroscopique est la plus représentative des systèmes où coexiste une SIS et une PF (figure 5.3.9).

5.3.3.2 La solution de C₁₆TAB

Concernant le système C₁₆TAB, nous avons reporté les profils de vitesse correspondants aux taux de cisaillement macroscopiques de 25, 30, 50, 100 et 200 s⁻¹.

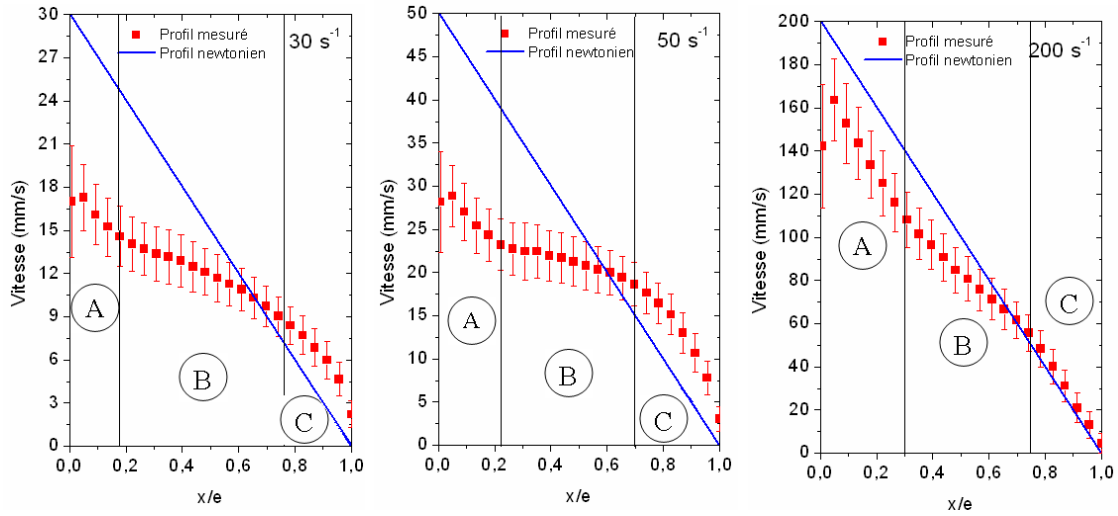


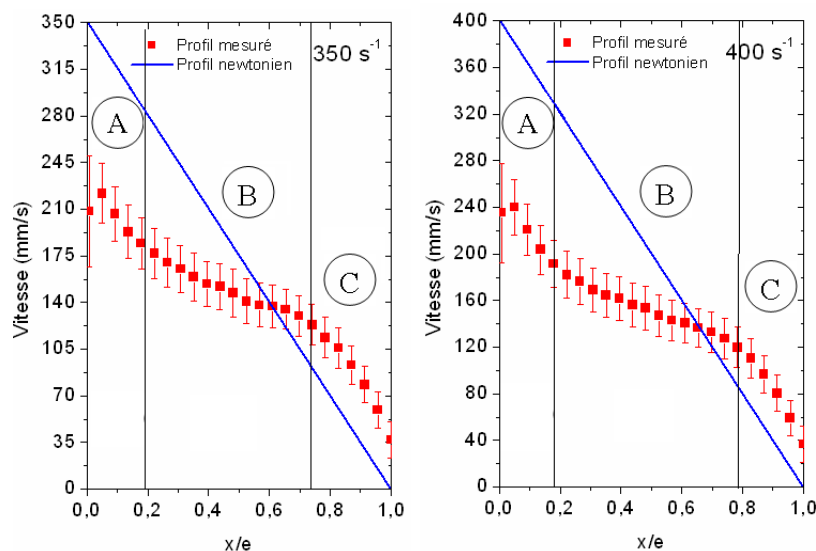
FIG. 5.3.8 – Profils de vitesse de la solution de C_{16} TAB dans le domaine III.

TAB. 5.5 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C_{16} TAB dans le domaine III.

	$\dot{\gamma}_M = 30s^{-1}, \eta_M=0.017Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 50s^{-1}, \eta_M=0.014Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 200s^{-1}, \eta_M=0.007Pa.s$	
segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	19	0.027	40	0.018	213	0.062
B	10	0.053	10	0.067	121	0.011
C	26	0.020	59	0.012	213	0.006

- **Segment A et C** : les taux de cisaillement effectifs $\dot{\gamma}_e$ dans ces deux segments sont du même ordre de grandeur que $\dot{\gamma}_M$ (Tableau 5.5). Néanmoins, le taux de cisaillement effectif $\dot{\gamma}_e$ du segment A est légèrement inférieur à celui du segment C. Ceci est certainement dû au glissement plus marqué au voisinage du rotor.
- **Segment B** : le fluide dans le segment B est caractéristique de la SIS, car la viscosité effective y est deux à trois fois supérieure à la viscosité macroscopique. Nous observons que la SIS occupe la partie centrale de l'entrefer et présente des taux de cisaillement effectifs $\dot{\gamma}_e$ très faibles.

Les profils de vitesse du système C_{16} TAB présentent trois segments. A et C ont une pente voisine de celle du profil newtonien. La pente du segment B est plus grande pour le système C_{16} TAB que celle observée pour C_{18} TAB. Le glissement au rotor tend à s'atténuer.

5.3.3.3 La solution de C₁₄TAB

 FIG. 5.3.9 – Profils de vitesse de la solution de C₁₄TAB dans le domaine III.

TAB. 5.6 – Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C₁₄TAB dans le domaine III.

	$\dot{\gamma}_M = 350s^{-1}, \eta_M = 0.007Pa.s$		$\dot{\gamma}_M = 400s^{-1}, \eta_M = 0.006Pa.s$	
segments	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$	$\dot{\gamma}_e (s^{-1})$	$\eta_e (Pa.s)$
A	329	0.007	383	0.007
B	108	0.023	118	0.023
C	332	0.007	382	0.007

Dans la figure 5.3.7, le système C₁₄TAB est composé de trois segments :

- **Segments A et C** : ces deux segments présentent les mêmes caractéristiques. Les valeurs effectives du taux de cisaillement et de la viscosité sont très proches des paramètres macroscopiques $\dot{\gamma}_M$ et η_M (Tableau 5.6).
- **Segment B** : la pente est plus faible que celle des autres segments A et C. La solution dans ce segment s'écoule avec une viscosité trois fois plus grande que η_e des autres segments.

Le comportement du C_{14} TAB est identique à celui de C_{16} TAB et C_{18} TAB. Les segments A et C au voisinage des parois correspondent à des profils quasi-newtoniens. La zone centrale B, faiblement cisailé est occupée par la SIS.

En conclusion, dans le domaine III, la SIS subsiste dans la partie centrale de l'entrefer, bien que les taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma}_M$ soient élevés. Nous observons aussi une disparition progressive du glissement, excepté pour le C_{14} TAB. Nous n'avons pas pu explorer des taux de cisaillement suffisamment élevés pour ce système.

5.4 Glissement à l'interface fluide-cylindre au rotor

Les résultats obtenus pour les trois systèmes montrent que la vitesse dans la solution est différente de celle du rotor, ceci est la conséquence du glissement aux parois. L'amplitude du glissement (A_g) varie en fonction du taux de cisaillement et de la longueur de la chaîne.

Nous avons analysé les courbes de vélocimétrie pour déterminer l'évolution du glissement. Sur les figures 5.4.1a, 5.4.1b et 5.4.1c, nous avons reporté les résultats concernant la variation de la viscosité mesurée en rhéométrie et l'ampleur du glissement A_g pour les systèmes C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB chargés en billes de polystyrène.

L'amplitude A_g est définie par l'équation suivante :

$$A_g = \frac{V_r - V_f}{V_r} \quad (5.4.1)$$

où : V_r vitesse du rotor, V_f vitesse du fluide au contact du rotor.

Il est important de souligner au début de cette analyse que le point de mesure le plus proche du rotor est sous-estimé ($x=0$). Il s'agit d'un artefact dû au cylindre tournant qui crée un écho fixe dans les signaux de speckle ultrasonore. Ceci conduit à une sous-estimation de la valeur de la vitesse près du rotor. De ce fait, ce point ne sera pas considéré dans la détermination de la vitesse du fluide près du cylindre tournant.

- **Domaine I** : pour C_{18} TAB nous n'avons pu mesurer qu'un seul profil de vitesse ($\dot{\gamma}=1$ s⁻¹). A ce cisaillement l'amplitude du glissement est faible (figure 5.4.1a).

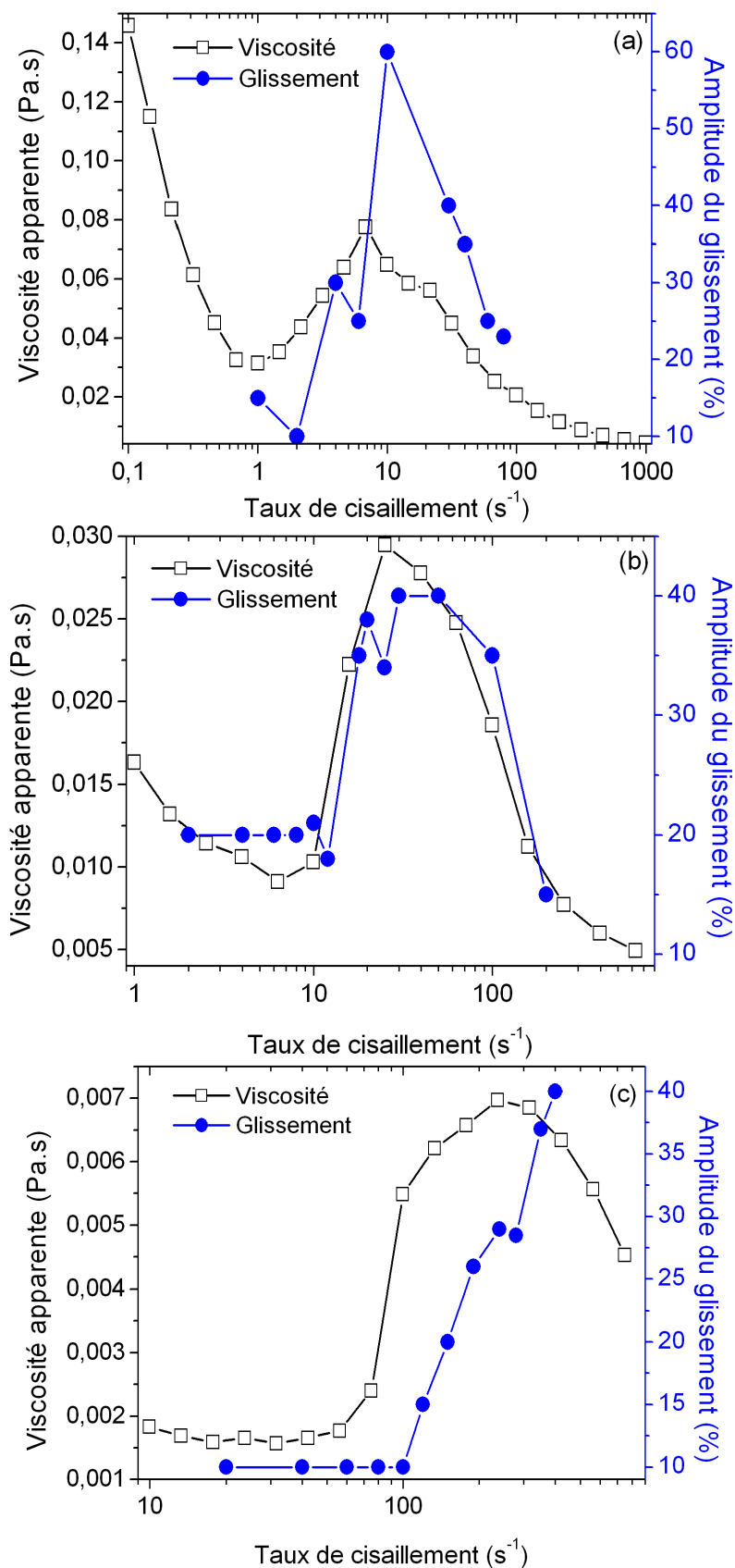


FIG. 5.4.1 – Comparaison de la variation de la viscosité (\square) et de l'amplitude de glissement près du rotor (\bullet) en fonction du gradient de vitesse pour les solutions de C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c).

Les systèmes C_{16} TAB et C_{14} TAB présentent un comportement similaire : le taux de glissement est estimé à 10% et 20% pour C_{16} TAB et C_{14} TAB. L'amplitude du glissement diminue dans le cas du C_{18} TAB et du C_{16} TAB aux cisaillements proches et inférieurs à $\dot{\gamma}_c$. L'écoulement est homogène, caractérisé par un glissement très faible et stable.

- **Domaine II** : dans tous les systèmes étudiés, à mesure que le taux de cisaillement augmente, l'amplitude du glissement augmente et s'accroît brusquement au taux de cisaillement critique (figures 5.4.1a, 5.4.1b et 5.4.1c). Nous remarquons que pour C_{18} TAB et C_{16} TAB l'amplitude atteinte est la plus élevée au maximum de la viscosité apparente dans la transition de rhéoépaississement.

C_{14} TAB présente une augmentation continue de l'amplitude du glissement. Les écarts maximaux entre la vitesse mesurée près du rotor et la vitesse appliquée sont de l'ordre de 60, 45 et 40% pour C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB.

- **Domaine III** : l'ampleur du glissement diminue aux cisaillements élevés pour les systèmes C_{18} TAB et C_{16} TAB. Tous les systèmes montrent une décroissance du glissement au voisinage du maximum de la viscosité.

En résumé, le processus de formation de la SIS s'accompagne d'un glissement significatif à l'interface fluide-cylindre. Le glissement est plus prononcé du côté du rotor. Il est visible aussi près du stator aux gradients de vitesse élevés, mais en proportion plus faible.

Ces données sont conformes à des études antérieures où le glissement a été également mesuré sur une solution micellaire diluée [7].

5.5 Visualisation de l'écoulement dans le plan vorticité-vitesse

Pour compléter les résultats de la vélocimétrie, nous avons réalisé des expériences de visualisation de l'écoulement dans le plan vorticité-vitesse (ω vs. V). La fenêtre de visualisation est schématisée dans la figure 5.5.1. Ces deux approches (vélocimétrie et visualisation) sont complémentaires et permettent une vue bidimensionnelle de l'écoulement.

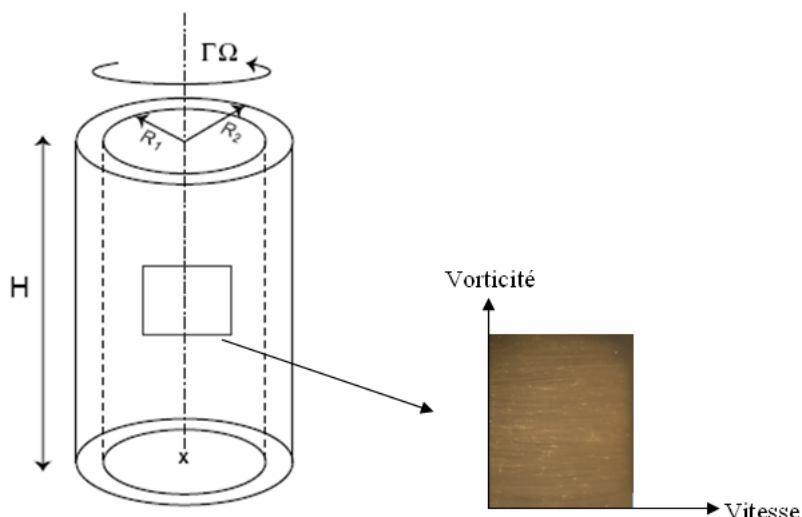


FIG. 5.5.1 – Schéma représentant la fenêtre de visualisation dans une cellule de Couette.

Des clichés de l'écoulement ont été réalisés dans le plan dans le plan vorticité-vitesse (ω vs. V) pour la solution $C_{18}TAB$ à 3mM à différents taux de cisaillement : 3, 5, 8 et 10 s^{-1} (figure 5.5.2). La solution de $C_{18}TAB$ estensemencée avec 1% en poids de billes de polystyrène. Les vitesses étudiées appartiennent au domaine rhéoépaississant (domaine II). Une stratification des zones sombres et claires a été observée à l'oeil nu pour les trois systèmes. Cependant, seul le système $C_{18}TAB$ à 3mM a montré un contraste suffisant entre les zones pour un enregistrement photographique. Par ailleurs, les gradients de vitesse étudiés sont ceux pour lesquels nous observons les bandes avec le meilleur contraste.

En écoulement à contrainte imposée, $C_{18}TAB$ présente un rhéogramme en forme de "S" (figure 3.3.2). L'origine de ce phénomène peut être associée à la coexistence de phases empilées dans la direction de la vorticité [6, 11].

Nous avons étudié un large intervalle de taux de cisaillement. Il apparaît au gradient de vitesse critique ($\dot{\gamma}_c$) une stratification dans la direction de la vorticité, marquée par une turbidité fluctuante. Les résultats qualitatifs présentés dans la figure 5.5.2 semblent montrer un écoulement à deux phases disséminées l'une dans l'autre. A $\dot{\gamma}=3\text{ s}^{-1}$ les bandes d'une épaisseur d'environ 1mm apparaissent parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe de rotation, donnant une impression de stratification ordonnée. Aux taux de cisaillements plus élevés (5, 8 et 10 s^{-1}), cet ordre tend à diminuer pour laisser place à une organisation globale moins marquée. Cependant, localement la structure conserve une certaine organisation.

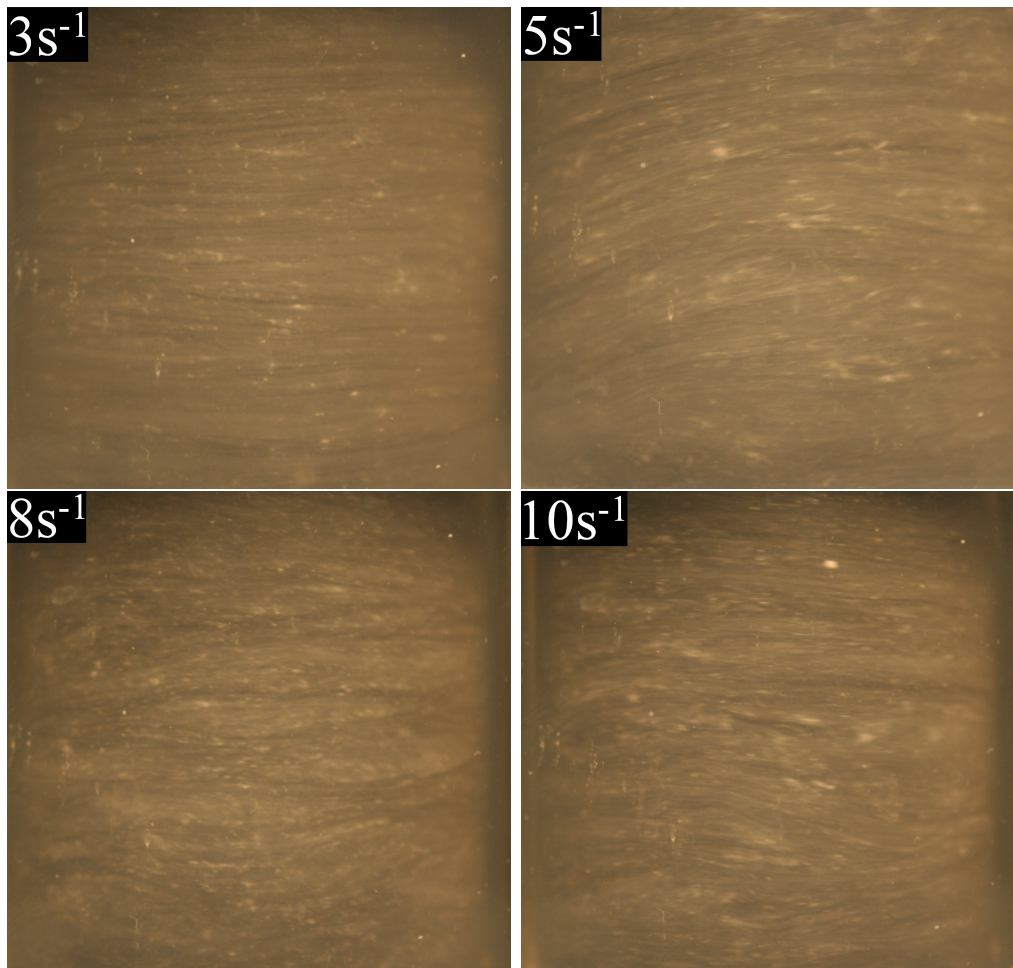


FIG. 5.5.2 – Écoulement dans le sens de la vorticité du système C_{18} TAB à 3mM dans le domaine rhéoépaississant.

Chacune des bandes possède ses propres propriétés optiques et rhéologiques. Les bandes s'écoulent à des vitesses locales différentes. Les bandes turbides (claires) s'écoulent plus lentement que les bandes transparentes (sombres). Les bandes turbides sont donc plus visqueuses ; elles sont plus riches en micelles que les bandes transparentes. En conséquent, nous pouvons supposer que les bandes turbides correspondent à la SIS et les bandes sombres à la PF.

Le scénario retenu est le suivant : chaque bande est caractérisée par sa vitesse d'écoulement et sa contrainte, ce qui laisse penser que les deux structures ont des constitutions différentes. Les micelles sous l'effet du cisaillement s'orientent et migrent vers des bandes plus riches en micelles pour former la SIS. Nous avons vu dans les mesures locales de la vitesse que la SIS occupe partiellement l'entrefer dans toutes les solutions étudiées.

Les bandes en vorticité ont déjà été observ es dans des solutions de suspensions colloïdales [126] et notamment dans des systèmes de surfactants vésiculaires [78].

Une solution micellaire rhéoépaississante de CPyCL/NaSal (40mM/40mM) présente dans son écoulement l'existence de deux phases : une phase turbide et une phase claire. Ces bandes sont dans la direction de la vorticité. Mais cette solution ne présente pas la formation de la SIS près du rotor [127]. Les bandes dans le sens de la vorticité sont probablement le résultat d'une contrainte normale coupl e à des instabilités d'écoulement hétérogène [128].

Remarque : dans nos expériences, le nombre de Taylor-Couette est inférieur au nombre critique d'apparition des instabilités d'écoulement.

5.6 Organisation tridimensionnelle de l'écoulement des systèmes micellaires

Sur la figure 5.6.1 nous avons schématisé l'allure de l'écoulement dans les solutions micellaires rhéoépaississantes de C_n TAB.

Sur la base des résultats de vélocimétrie, des visualisation dans le sens de la vorticité et d'études antérieures, nous pouvons imaginer un scénario décrivant l'écoulement des systèmes micellaires rhéoépaississants selon trois plans de visualisations :

- Plan de vitesse - gradient de vitesse : la SIS se forme dans l'entrefer du côté du rotor. Ceci a été visible grâce à la vélocimétrie.
- Plan de vorticité - gradient de vitesse : l'étude de Liu et Pine [5] a montré l'existence d'un gel en forme de ? doigts. Ces structures sont g n r es au cylindre mobile et s'étendent irrégulièrement dans l'entrefer (figure 1.5.1).
- Plan de vorticité - vitesse : l'observation dans ce plan donne des résultats en accord avec les deux précédents. Les stratifications form es correspondent aux endroits où la SIS est apparue.

Ce scénario est schématisé dans la figure 5.6.1.

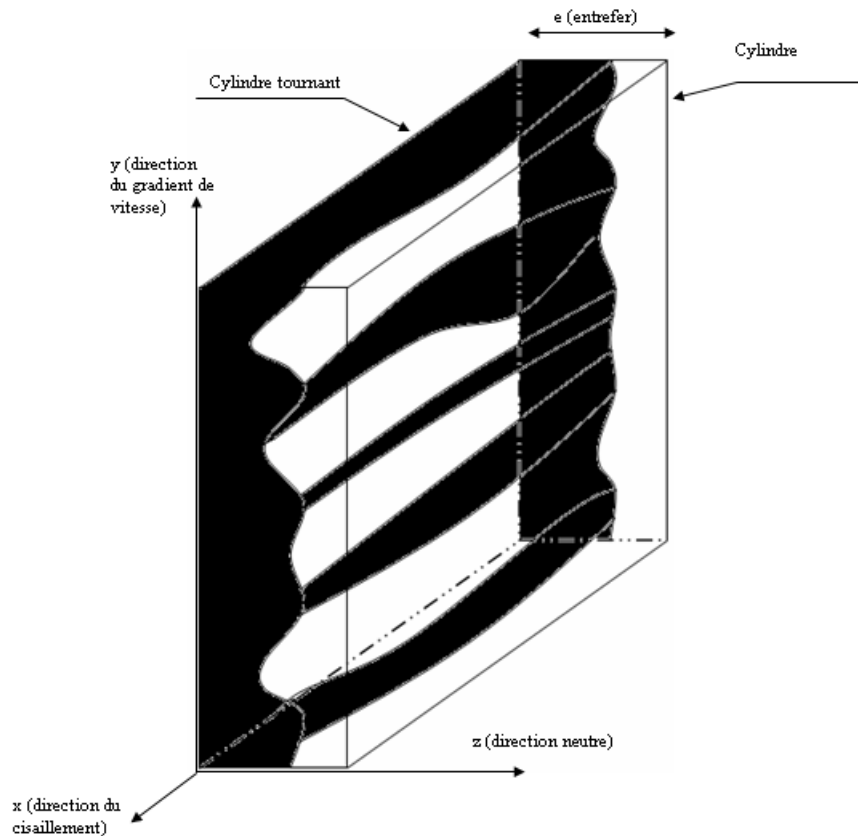


FIG. 5.6.1 – Schéma tridimensionnel d'un écoulement hétérogène.

5.7 Bilan

La technique de vélocimétrie ultrasonore a permis de mesurer les profils de vitesse des systèmes rhéoépaississants C_{18} TAB, C_{16} TAB et C_{14} TAB en présence du NaSal à la concentration équimolaire de 3mM. Une large gamme de vitesses de cisaillement qui couvre les différents domaines d'écoulement a été simultanément explorée en rhéométrie et vélocimétrie ultrasonore.

Les résultats ont mis en évidence un comportement spatio-temporel complexe. La combinaison des résultats de ces techniques a permis d'établir les conclusions suivantes :

- L'ajout de billes de polystyrène modifie peu le comportement rhéologique. Il existe un léger décalage d'autant plus prononcé aux grandes longueurs de chaîne.
- Dans le domaine I, les profils de vitesses sont proches de ceux d'un écoulement newtonien.
- Dans la transition de rhéoépaississement, le profil est constitué de deux à trois segments. Ces profils confirment la coexistence de phases entre la structure induite sous

cisaillement (SIS) et la phase fluide (PF).

- Le segment central B offre le plus de résistance à l'écoulement. Ceci laisse penser que les micelles ont migré vers le milieu de l'entrefer. Près des parois, le phénomène de glissement devient important (jusqu'à 60 %).
- La SIS s'écoule comme un système quasi-solide avec un taux de cisaillement local effectif proche de la valeur nulle.
- Dans la partie rhéoépaississante, les barres d'erreurs sont plus importantes que dans les autres domaines de cisaillement et s'accroissent près du rotor. Ceci est en accord avec les fluctuations de la viscosité enregistrées dans le domaine II.
- L'amplitude de glissement atteint ses valeurs maximales dans la transition de rhéoépaississement confirmant. Le glissement a déjà été observée lors de la formation de la SIS dans une solution rhéoépaississante [7].
- En complétant nos précédents résultats par une observation directe de l'écoulement dans le plan la vorticité-vitesse, il a été possible d'imaginer une image tridimensionnelle de l'écoulement.

Chapitre 6

Diffusion de neutrons aux petits angles : structure à l'équilibre et sous cisaillement

6.1 Introduction

L'étude de la structure des systèmes $C_n\text{TAB}/\text{NaSal}$ à 3mM/3mM peut apporter des informations complémentaires aux résultats de rhéologie, de biréfringence d'écoulement et de vélocimétrie. Ce chapitre présente les résultats expérimentaux d'études structurales à l'équilibre et sous écoulement de cisaillement. Grâce aux mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), il est possible d'obtenir des informations sur la forme et l'organisation à l'échelle des micelles.

Ce chapitre est composé de quatre parties. Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence du remplacement du solvant H_2O par le solvant D_2O sur la réponse macroscopique des systèmes micellaires. Les deuxième et troisième parties représentent les résultats des spectres de diffusion à l'équilibre et ceux sous écoulement de cisaillement. Dans la dernière partie, nous avons corrélé les résultats des différentes techniques utilisées lors de ce travail.

6.2 Comportement rhéologique : comparaison des solvants H_2O et D_2O

Dans les expériences de diffusion de neutrons, l'eau légère H_2O est remplacée par de l'eau lourde D_2O afin d'augmenter le contraste entre diffuseurs et solvants.

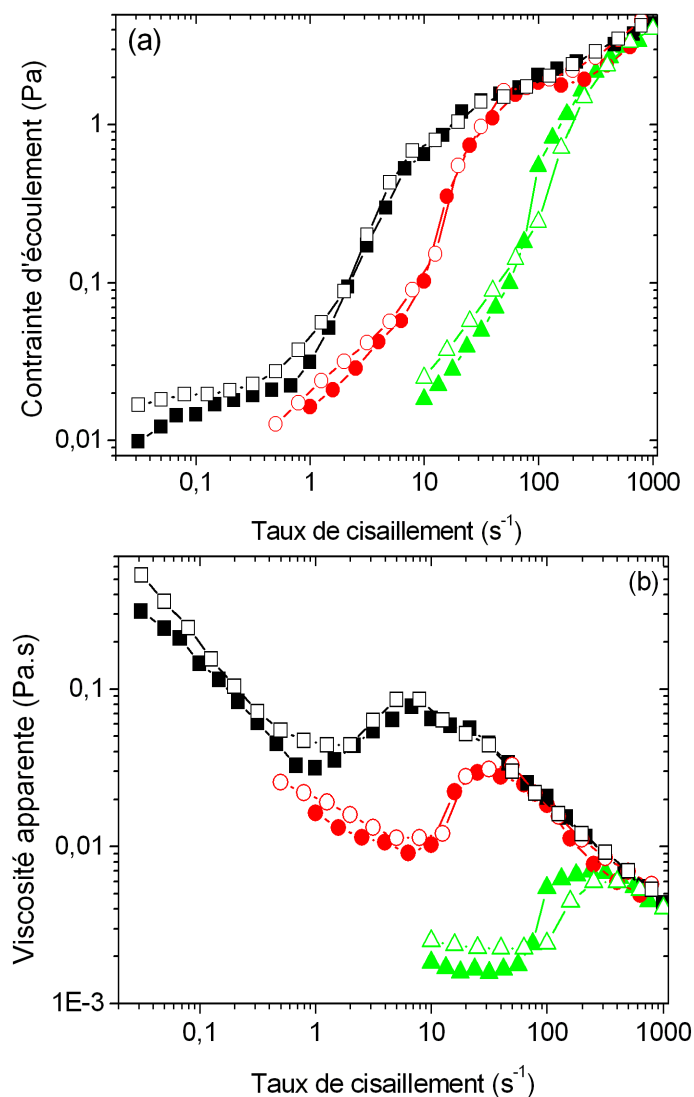


FIG. 6.2.1 – Comparaison de l'effet du solvant sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b). Les solutions avec comme solvant le H_2O : $C_{18}TAB$ (■), $C_{16}TAB$ (●) et $C_{14}TAB$ (▲). Les solutions avec comme solvant le D_2O : $C_{18}TAB$ (□), $C_{16}TAB$ (○) et $C_{14}TAB$ (△).

Nous avons vérifié le comportement des systèmes C_nTAB en remplaçant H_2O par D_2O car les deux solvants n'ont pas les mêmes propriétés. La figure 6.2.1 représente les variations de la contrainte ainsi que celles de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans

les deux solvants.

La comparaison des mesures rhéologiques sur les systèmes $C_n\text{TAB}/\text{NaSal}/\text{D}_2\text{O}$ et $C_n\text{TAB}/\text{NaSal}/\text{H}_2\text{O}$ a montré que le solvant n'affecte que peu le comportement rhéologique des solutions micellaires dans les trois domaines. L'émergence et l'amplitude du rhéoépaississement restent très proche. Cependant, un décalage vers les hauts taux de cisaillement est observé pour $C_{14}\text{TAB}$: sa valeur passe de 70 s^{-1} dans le H_2O à 100 s^{-1} dans D_2O .

6.3 Résultats de DNPA à l'équilibre

Les spectres de diffusion à l'équilibre ont été construits grâce au regroupement des résultats obtenus à trois distances échantillon-détecteur $D = 2.5, 10, 37.5 \text{ m}$, qui conduisent à un vecteur d'onde variant de 0.0015 à 0.15 \AA^{-1} .

Nous reportons dans la figure 6.3.1 la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde à l'équilibre des trois systèmes.

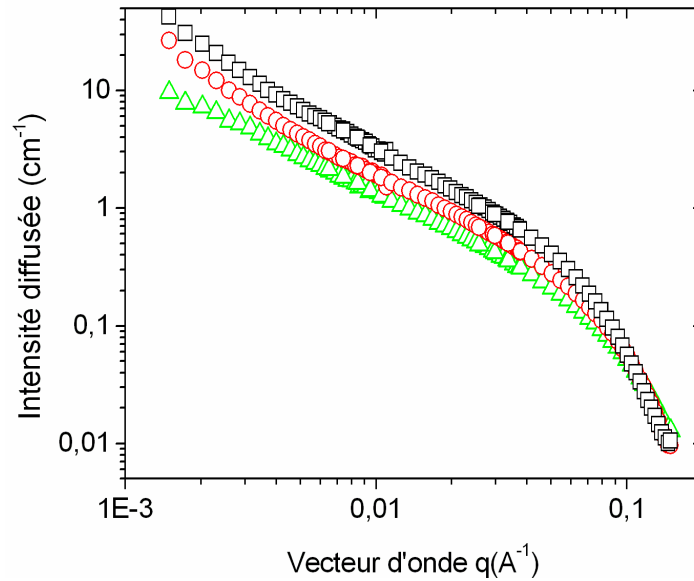


FIG. 6.3.1 – Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes $C_{18}\text{TAB}$ (\square), $C_{16}\text{TAB}$ (\circ), $C_{14}\text{TAB}$ (\triangle).

L'intensité diffusée par une assemblée de micelles assimilées à des bâtonnets longs, rigides et monodisperses est donnée par l'équation 6.3.1 [61] :

$$I(q) = aR^2 \frac{1}{q} \left(\frac{J_1(qR)}{qR} \right)^2 \quad (6.3.1)$$

où R le rayon de la micelle, q le module de vecteur d'onde, $J_1(Rq)$ la fonction de Bessel d'ordre un. Le paramètre a est défini comme suit :

$$a = 4\Pi^2\Phi\Delta\rho^2 \quad (6.3.2)$$

où ϕ la concentration en surfactant et $\Delta\rho = \rho_{D_2O} - \rho_{C_nTAB}$ la différence des densités de longueurs de diffusion entre le solvant D_2O et le surfactant C_nTAB .

Une régression à deux paramètres (a , R) a été effectuée pour chaque système et pour $q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

L'application du modèle décrit par l'équation 6.3.1 a donné lieu à la caractérisation du diamètre des micelles constituant chaque système. Nous avons trouvé pour les systèmes $C_{18}TAB$, $C_{16}TAB$ et $C_{14}TAB$ les valeurs des rayons présentées dans le tableau 6.1. Nous soulignons que les valeurs de rayons que nous reportons sont cohérent avec l'estimation de la longueur du tensioactif en fonction des atomes de carbone donnée dans l'étude de Tanford (formule 1.2.2) [16].

TAB. 6.1 – Valeurs moyennes du rayon à l'équilibre des micelles de la famille C_nTAB à 3mM.

Système	Rayons (\AA)	Incertitude (\AA)
$C_{18}TAB$	24.0	± 0.3
$C_{16}TAB$	21.2	± 0.2
$C_{14}TAB$	18.4	± 0.3

Nous avons constaté que la formule 6.3.1 s'applique mal aux faibles vecteurs d'onde notamment pour $C_{18}TAB$ et $C_{16}TAB$ sans doute à cause de la flexibilité des micelles de ces systèmes (figure 6.3.1).

Un second modèle a été appliqué aux résultats de diffusion à l'équilibre. Ce modèle considère que les micelles forment des chaînes semi flexibles, il contient la longueur de contour de la micelle (L) et la longueur de persistance (l_p) [129].

En effet, pour toute valeur de q , nous pouvons l'écrire pour un système de chaînes semi flexibles monodisperses [130] :

$$I(q) = \left(\frac{a}{4\Pi} R^2 L\right) P_{cs}(q, R) P_{wc}(q, L, l_p) \quad (6.3.3)$$

où a et R sont respectivement définis dans les formules 6.3.1 et 6.3.2. L est la longueur de contour des chaînes semi flexibles, l_p représente la longueur de persistance, $P_{cs}(q, R)$ (cross section form factor) est lié au facteur de forme d'un bâtonnet infiniment mince de rayon R .

$$P_{cs}(q, R) = \left[\frac{2J_1(qR)}{qR}\right]^2 \quad (6.3.4)$$

$P_{wc}(q, L, l_p)$ ('wc' signifie 'wormlike chain') est le facteur de forme d'une chaîne semi flexible de longueur de contour L et de longueur de persistance l_p . Il existe des expressions analytiques approchées de $P_{wc}(q, L, l_p)$ proposées par le groupe de Schurtenberger [129] basées sur des simulations Monte Carlo extensives.

Notons que pour $q \gg l_p^{-1}$ nous avons :

$$P_{wc}(q)_{q \gg l_p^{-1}} \rightarrow P_{rod}(q) = \frac{\Pi}{qL} \quad (6.3.5)$$

L'équation 6.3.3 se réduit à 6.3.1.

En ajustant les résultats expérimentaux à grands q avec la formule 6.3.1 nous obtenons a et R . Ceci nous permet ensuite d'ajuster l'ensemble de la courbe sur tout l'intervalle de q à l'aide de l'équation 6.3.3 qui ne contient plus que les deux paramètres (L, l_p). $P_{wc}(q)$ est donné par Pedersen et collaborateurs [131].

L'application du modèle semi-flexible ne s'applique pas au système C_{14} TAB, ce qui confirme qu'à 3mM, il est composé de micelles rigides. Pour ce dernier, le modèle simple décrit par l'équation 6.3.1 s'applique sur tout le domaine de q .

Nous avons reporté les résultats de la longueur de la micelle L et la longueur de persistance l_p des deux systèmes dans le tableau 6.2.

TAB. 6.2 – Valeurs de L et l_p à l'équilibre des micelles de la famille C_n TAB.

Système	Longueur (Å)	Longueur de persistance (Å)
C_{16} TAB	14000	470
C_{18} TAB	21000	440

D'après le tableau 6.2, nous remarquons que le système C₁₆TAB contient des micelles plus courtes que le C₁₈TAB, mais de longueur de persistance légèrement plus grandes.

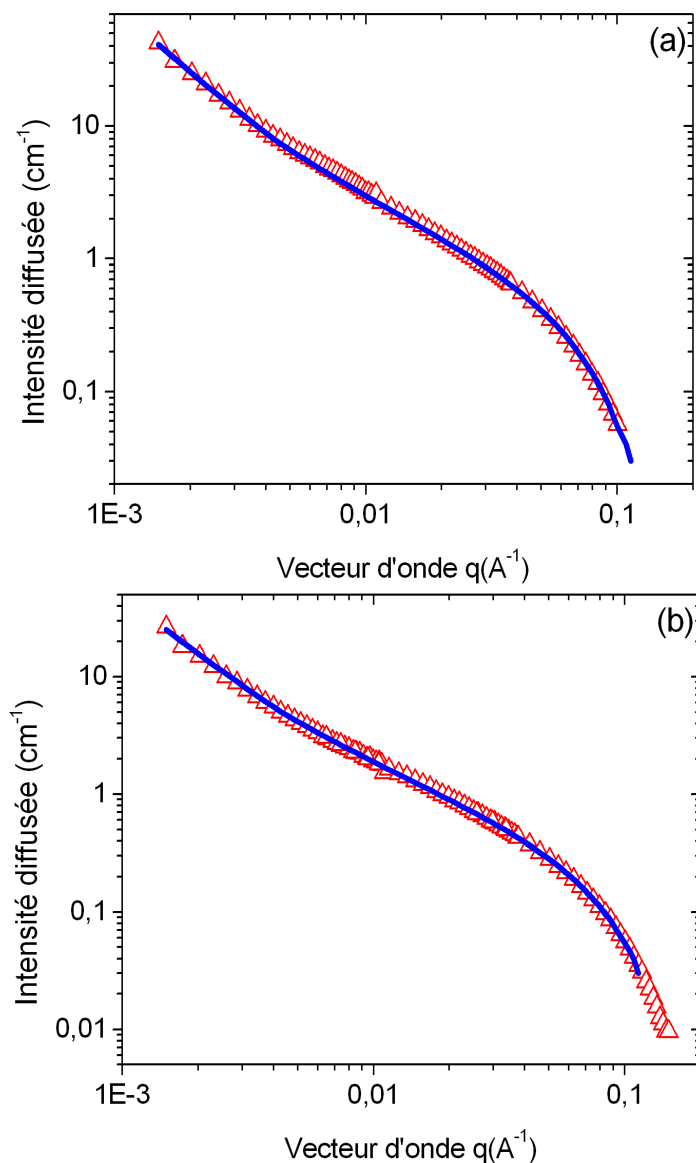


FIG. 6.3.2 – Variation de l'intensité diffusée (○) en fonction du vecteur d'onde et modèle semi-flexible (—) pour les systèmes C₁₈TAB (a) et C₁₆TAB (b).

6.4 Résultats de DNPA sous cisaillement

Des mesures de rhéo-DNPA ont été effectuées pour étudier l'évolution de la microstructure des systèmes micellaires dans les différentes plages de cisaillement qui correspondent aux domaines I, II et III précédemment définis dans le chapitre 3.

L'écoulement de cisaillement est réalisé dans une cellule de Couette d'entrefer égal à

1mm. Le faisceau incident est dans le plan $(\vec{\omega}, \vec{\nabla}v)$, les spectres de diffusions sont enregistrés dans le plan $(\vec{\omega}, \vec{V})$ (figure 6.4.1). Ce dispositif expérimental a été développé par Peter Lindner et collaborateurs [63, 117].

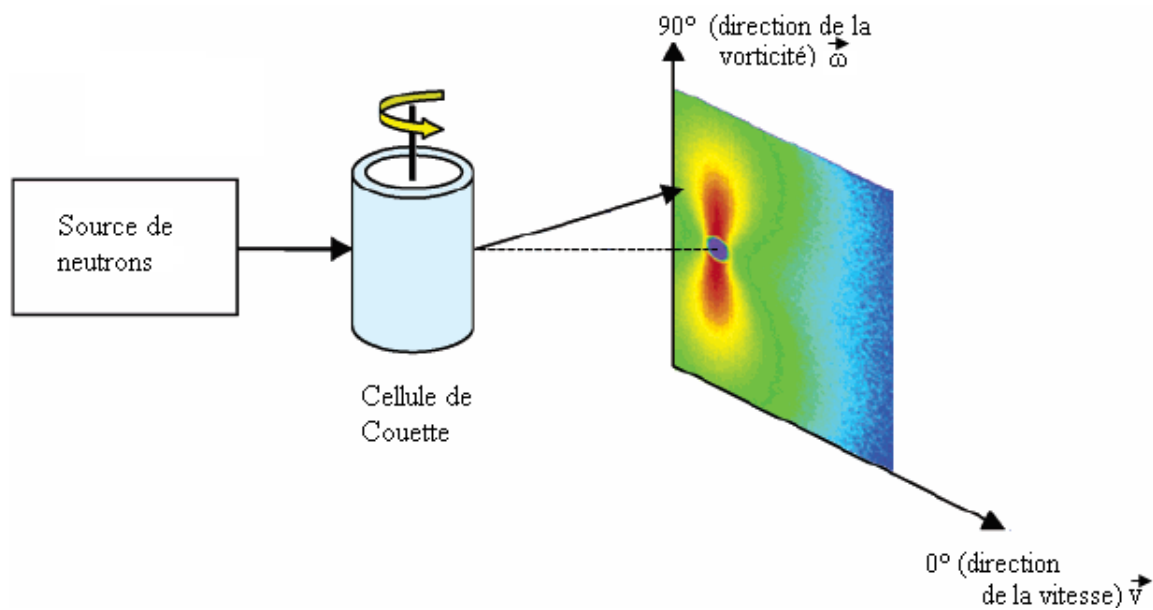


FIG. 6.4.1 – Schéma du détecteur et représentation des axes de mesures vitesse-vorticité.

6.4.1 Résultats qualitatifs de diffusion sous cisaillement

Dans un premier temps, nous mettons en relation les résultats qualitatifs que nous avons obtenus concernant la diffusion neutronique. Les spectres typiques de diffusion pour les systèmes $C_{18}TAB$, $C_{16}TAB$ et $C_{14}TAB$ sont représentés sur les figures 6.4.2, 6.4.3 et 6.4.4. La solution $C_{18}TAB$ présente une anisotropie marquée aux faibles valeurs de cisaillement $\dot{\gamma}=0.8$ et 1 s^{-1} (domaine I), comme l'indique la figure 6.4.4. Nous constatons cependant une anisotropie prononcée dès le taux de cisaillement de $\dot{\gamma}=2\text{s}^{-1}$ et sur la gamme de gradient de vitesse plus élevée appartenant au domaines II et III que nous avons exploré.

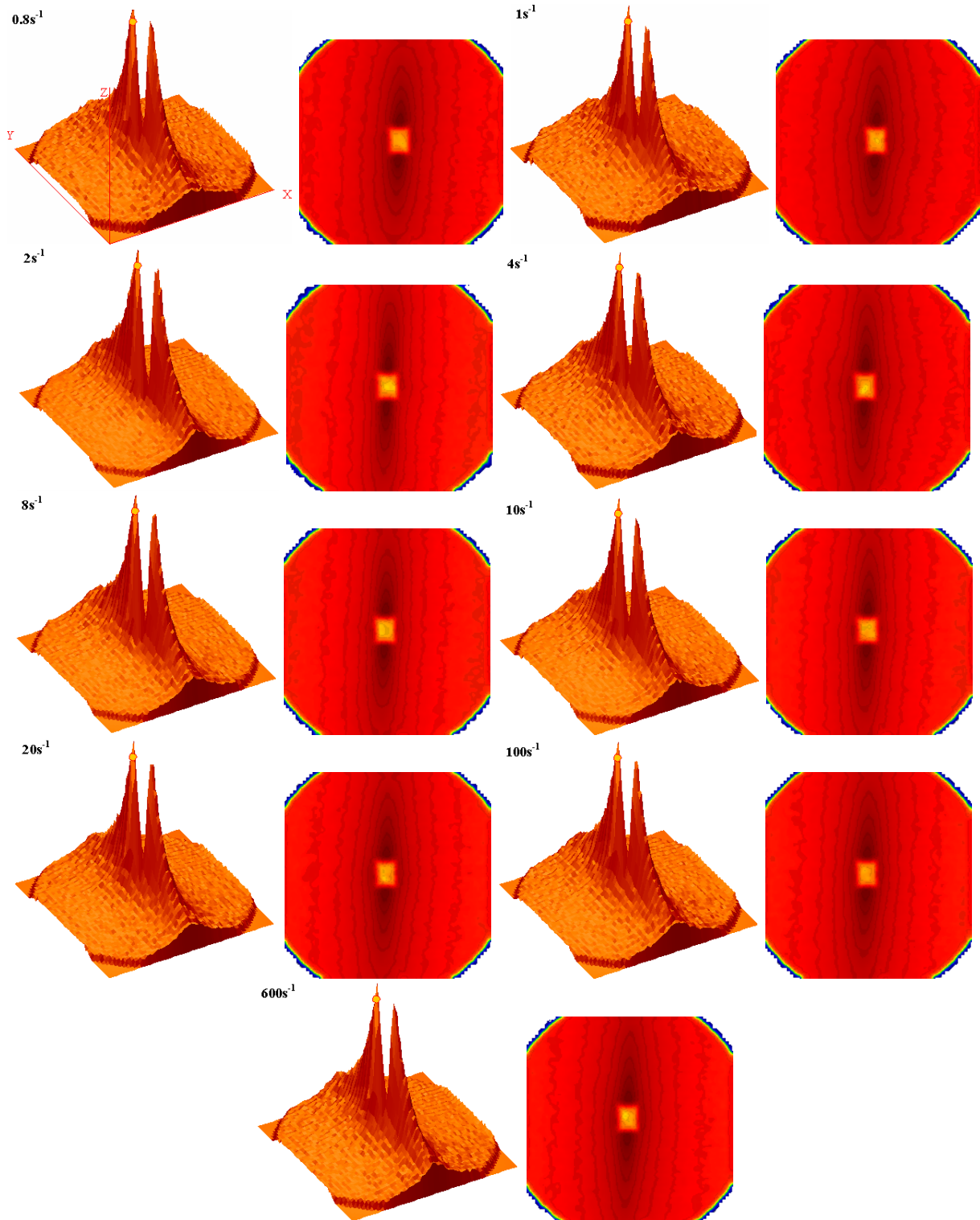


FIG. 6.4.2 – Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système $C_{18}TAB/NaSal/D_2O$ à $3mM/3mM$. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$.

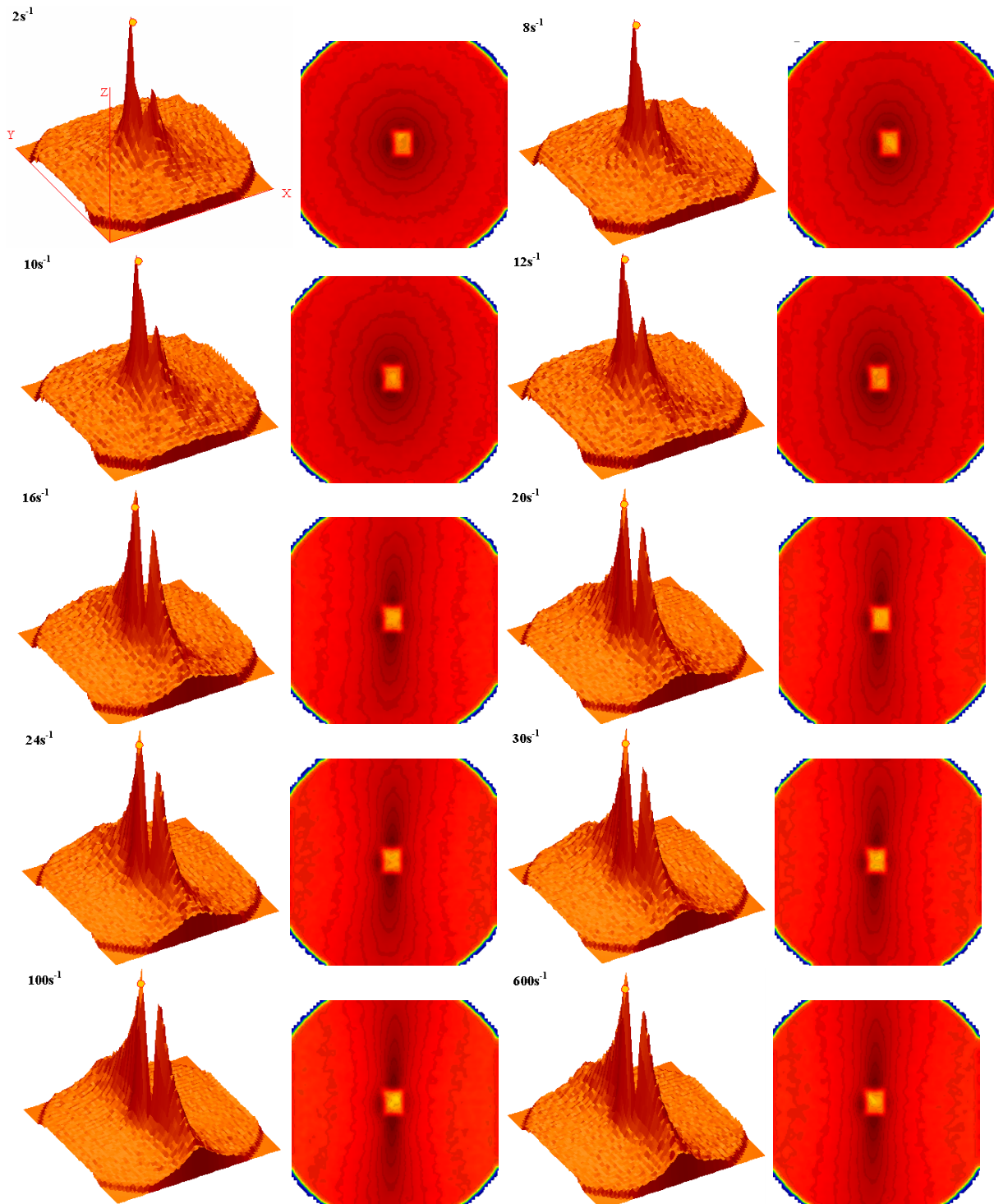


FIG. 6.4.3 – Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système $C_{16}TAB/NaSal/D_2O$ à 3mM/3mM. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$.

Dans l'intervalle des bas taux de cisaillement inférieurs ou égaux à $8s^{-1}$, le système $C_{16}TAB$ (figure 6.4.3) présente des spectres de diffusion isotropes, caractérisés par un pic central conique (échancré par le beam stop). Ces gradients de vitesse appartiennent au

domaine I. Du taux de cisaillement $\dot{\gamma}=12 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à $\dot{\gamma}=600 \text{ s}^{-1}$ (domaine II et III), le pic central perd progressivement sa symétrie circulaire pour adopter la forme d'un pic étroit parallèle à \vec{V} . Ceci est la manifestation de l'anisotropie croissante des systèmes, qui sera quantifiée par la suite.

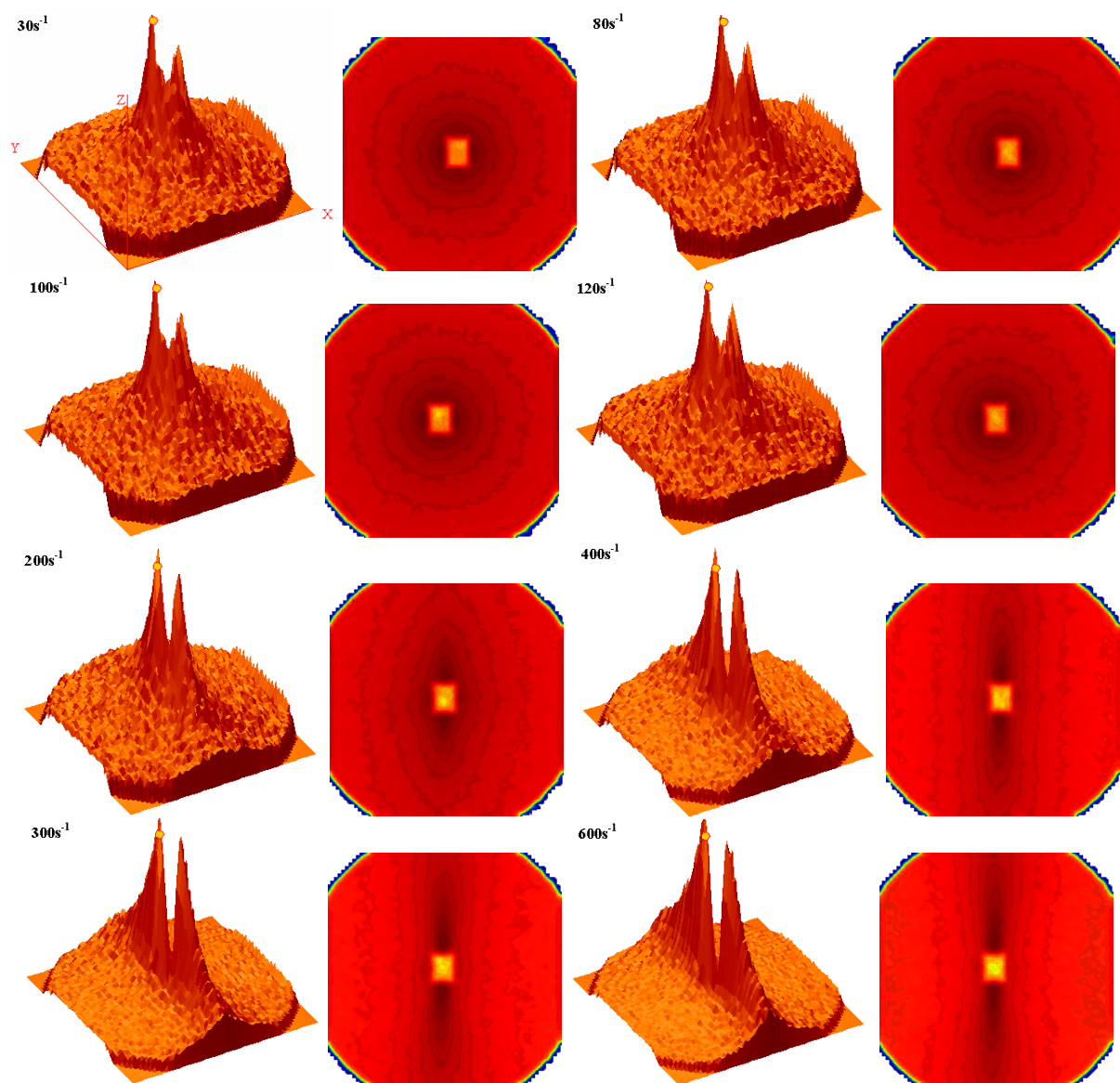


FIG. 6.4.4 – Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système $\text{C}_{14}\text{TAB}/\text{NaSal}/\text{D}_2\text{O}$ à 3mM/3mM. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$.

Comme pour le système C_{16}TAB , la forme des spectres de C_{14}TAB évolue avec le taux de cisaillement, avec l'apparition d'une anisotropie à partir du taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c=200 \text{ s}^{-1}$.

Plusieurs remarques communes aux trois systèmes peuvent être énoncées selon les domaines I, II et III :

- Les solutions C₁₆TAB et C₁₄TAB sont isotropes aux faibles taux de cisaillement. C'est un signe que les micelles n'ont pas une orientation préférentielle. En revanche, le système C₁₈TAB est anisotrope dès les plus faibles gradients de vitesses. Ceci confirme les résultats de rhéo-optique.
- Pour les trois systèmes, au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, les spectres de diffusion sont fortement anisotropes.

L'anisotropie sera quantifiée par le calcul du facteur d'alignement A_f dans la section 6.4.3.

6.4.2 Intensité diffusée dans le sens de la vitesse et de la vortacité

Les résultats qualitatifs précédents montrent clairement que le rhéoépaississement correspond à la transition d'une structure isotrope vers une structure fortement anisotrope.

Cette partie sera consacrée à l'analyse quantitative des spectres de diffusion pour les trois systèmes micellaires C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB. Deux distances échantillon-détecteur (2.5m et 10m) ont été utilisées.

Pour quantifier nos résultats, nous avons tracé l'intensité diffusée dans deux directions perpendiculaires :

- 0° (direction de la vitesse) notée Q-parallèle ($Q_{//}$ ou Q_v).
- 90° (direction de la vortacité) notée Q-perpendiculaire (Q_{\perp} ou Q_w).

L'intensité diffusée dans les deux directions est obtenue en moyennant sur un secteur de 30° ($\pm 15^\circ$). Les intensités $I_{Q_{//}}$ et $I_{Q_{\perp}}$ sont tracées en fonction du vecteur d'onde q ; elles sont représentées pour les trois systèmes dans les figures 6.4.5 et 6.4.6. Le système C₁₈TAB représenté dans la figure 6.4.5a montre que les intensités diffusées pour différents taux de cisaillement varient peu lorsque $\dot{\gamma}$ croît.

Dans la figure 6.4.5b, nous remarquons que les courbes d'intensités diffusées par C₁₆TAB se regroupent en deux ensembles séparés par $\dot{\gamma}_c$. L'intensité diffusée décroît lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.

Concernant le système C₁₄TAB, la figure 6.4.5c montre que la variation de l'intensité diffusée est confondue pour les taux de cisaillement 30, 80, 100 et 120 s⁻¹ qui correspondent au comportement newtonien précédant le rhéoépaississement (domaine I). Au cisaillement de 200 s⁻¹ (domaine II), une décroissance de l'intensité est observée au fur et à mesure

que le gradient de vitesse augmente.

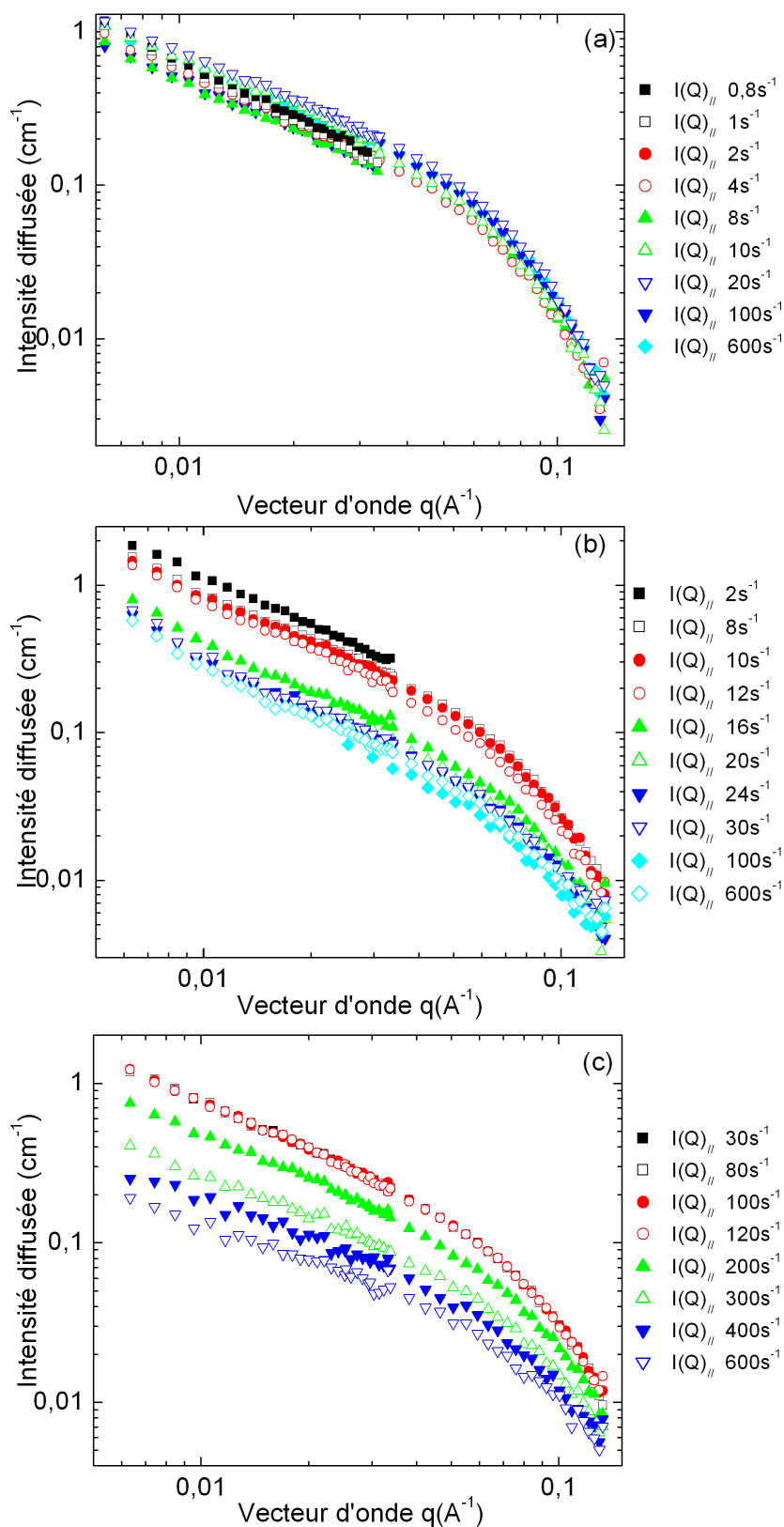


FIG. 6.4.5 – Évolution de l'intensité diffusée dans le sens de la vitesse ($Q_{//}$) en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes C₁₈TAB (a) C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c).

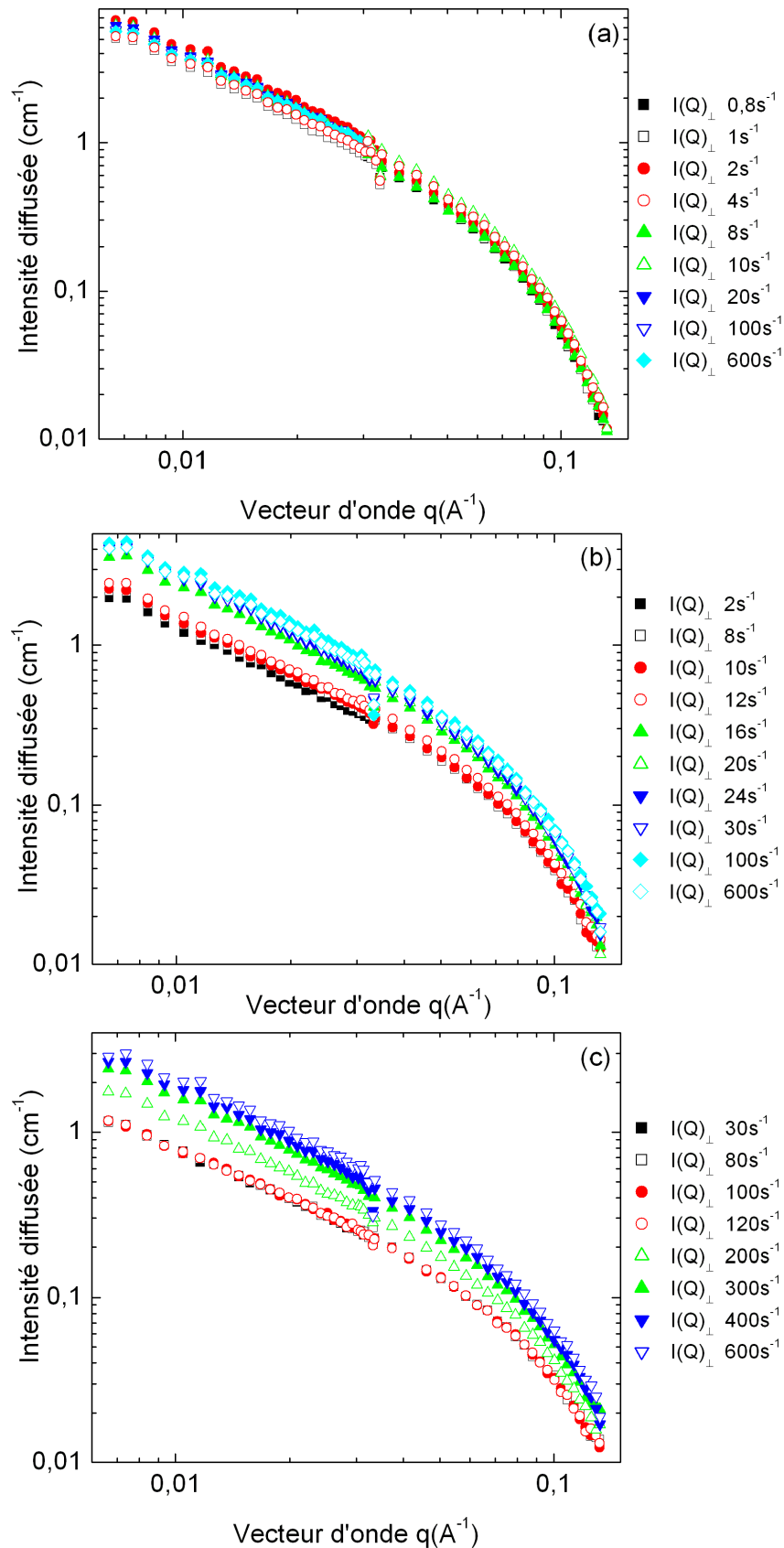


FIG. 6.4.6 – Évolution de l'intensité diffusée dans le direction de la vorticité Q_{\perp} en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes $C_{18}TAB$ (a) $C_{16}TAB$ (b) et $C_{14}TAB$ (c).

L'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde dans la direction $\vec{\omega}$ est tracée pour les trois systèmes rhéoépaississants (figures 6.4.6a, 6.4.6b et 6.4.6c).

Les courbes d'intensités diffusées par le système C₁₈TAB se superposent pour les différents taux de cisaillement (figure 6.4.6a).

Les solutions de C₁₆TAB et C₁₄TAB présentent des courbes d'intensités diffusées dont les valeurs augmentent quand le taux de cisaillement croît (figure 6.4.6b et 6.4.6c). Il faut noter que l'évolution de $I_{Q_{//}}$ est l'inverse de celle de $I_{Q_{\perp}}$.

6.4.3 Comparaison des intensités diffusées $I_{Q_{//}}$ et $I_{Q_{\perp}}$

Nous allons comparer les variations de l'intensité diffusée dans les directions de la vitesse V et de la vorticité ω en fonction du vecteur d'onde, à différents taux de cisaillement. Les résultats concernant les trois systèmes C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB sont représentés dans les figures 6.4.7, 6.4.8 et 6.4.9.

Afin de quantifier le degré d'anisotropie dans les spectres de DNPA, un paramètre appelé "facteur d'anisotropie" a été proposé par Schubert et collaborateurs [132] (formule 6.4.1) :

$$A_f = \frac{\int I(Q_{\perp})dQ - \int I(Q_{//})dQ}{\int I(Q_{\perp})dQ} \quad (6.4.1)$$

- $A_f = 0$ est équivalent à un alignement aléatoire.
- $A_f = 1$ est équivalent à un alignement parfait dans le sens de l'écoulement.

La figure 6.4.10 représente l'évolution du facteur d'alignement A_f en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les systèmes micellaires rhéoépaississants C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB.

La comparaison de l'évolution du paramètre A_f dans la famille C_{*n*}TAB montre clairement une différence de comportement liée à la longueur de la chaîne des trois tensioactifs.

Le système C₁₈TAB présente des valeurs de A_f voisines de 0.8 ± 0.1 . Cette valeur indique que les micelles sont alignées dès les plus faibles valeurs de cisaillement.

Pour la solution C₁₆TAB à $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$, le système est très faiblement anisotrope avec $A_f=0.1$. Le facteur d'alignement augmente ensuite jusqu'à atteindre un plateau autour de $A_f \approx 0.8$ à $\dot{\gamma}_c=10 \text{ s}^{-1}$.

Le C₁₄TAB a un facteur d'anisotropie $A_f \approx 0$ pour les taux de cisaillement de $\dot{\gamma}=30 \text{ s}^{-1}$ à 120 s^{-1} . Une forte croissance de A_f est observée à partir de $\dot{\gamma}_c=120 \text{ s}^{-1}$.

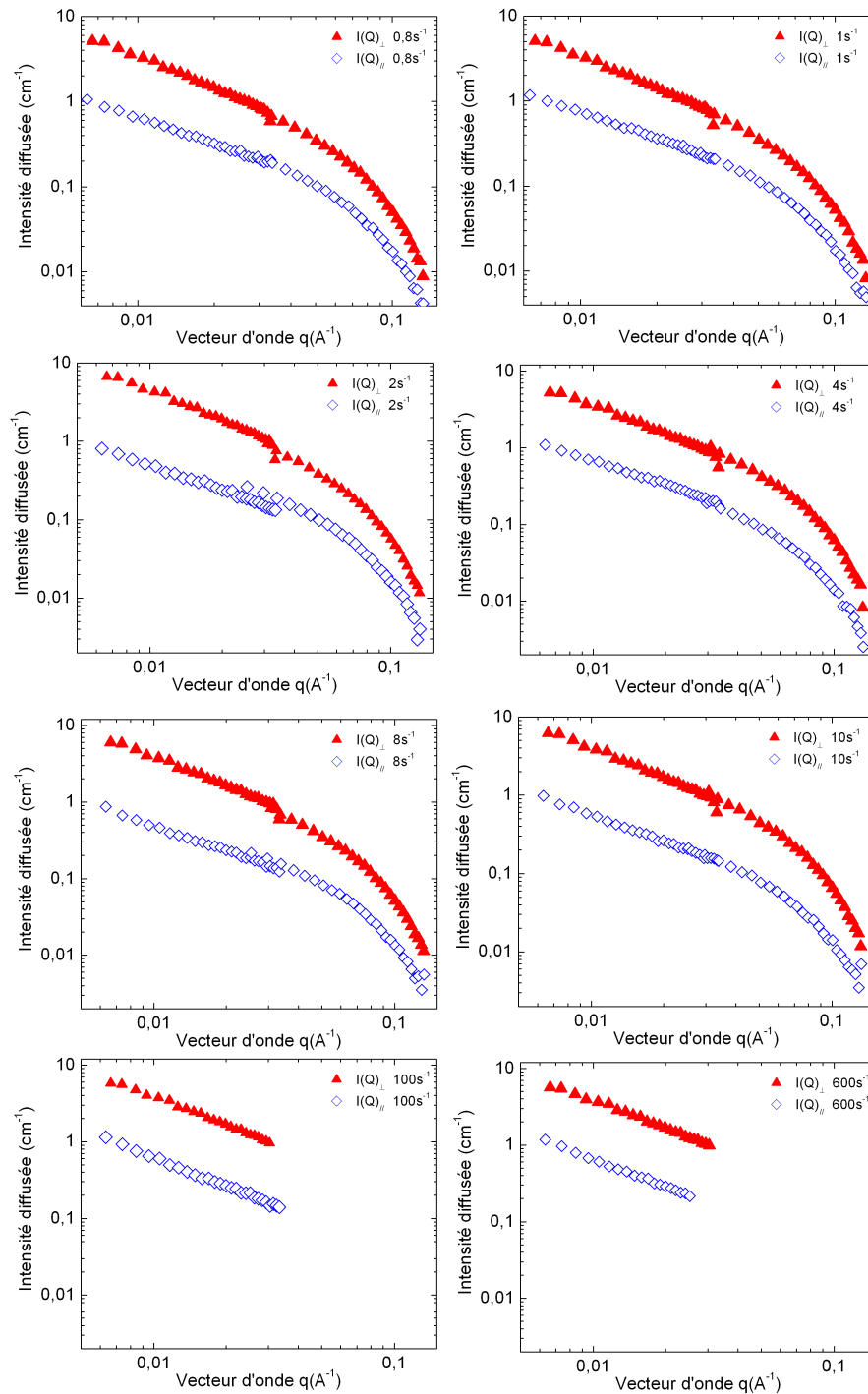


FIG. 6.4.7 – Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vorticité ω pour le système $C_{18}TAB$.

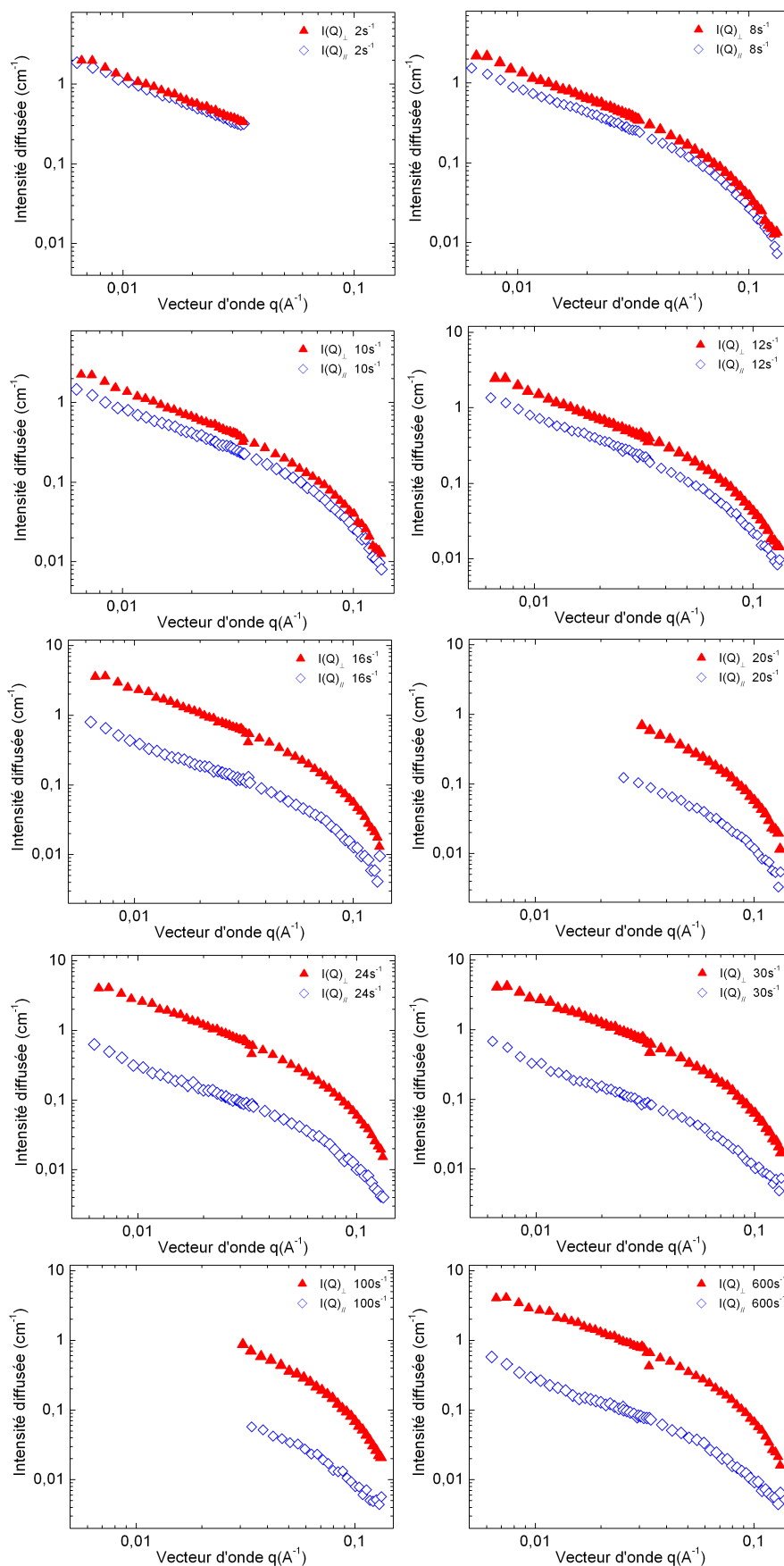


FIG. 6.4.8 – Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vorticité ω pour le système C_{16}TAB .

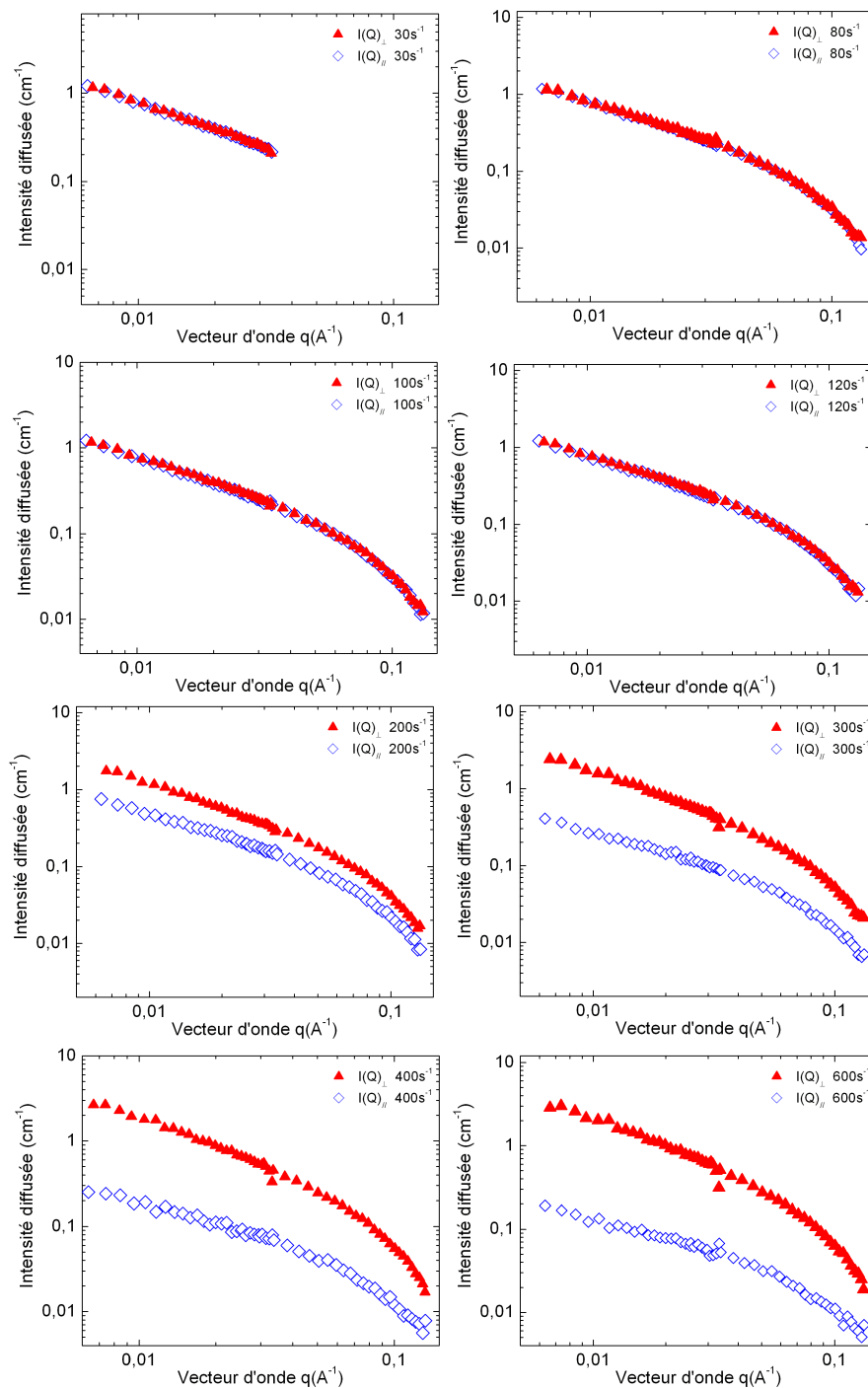


FIG. 6.4.9 – Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vorticité ω pour le système $C_{14}\text{TAB}$.

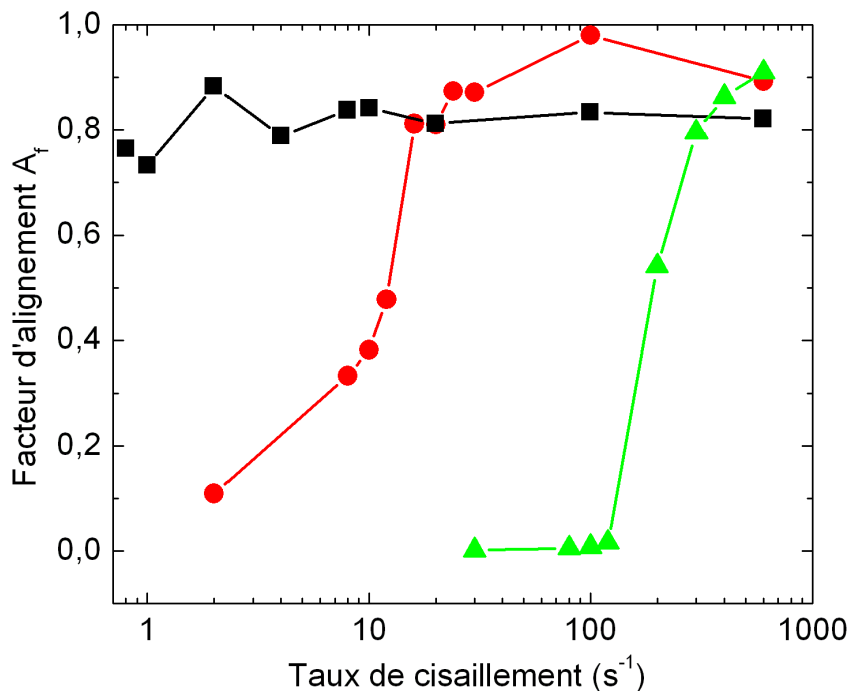


FIG. 6.4.10 – Variation du facteur d'alignement A_f en fonction du taux de cisaillement pour les systèmes C₁₈TAB (■), C₁₆TAB (●) et C₁₄TAB (▲).

L'augmentation rapide de la valeur de A_f au voisinage de $\dot{\gamma}_c$ pour les systèmes C₁₆TAB et C₁₄TAB est une confirmation du phénomène d'alignement des micelles. Aux valeurs élevées de cisaillement, le facteur d'anisotropie sature à 0.8 pour les trois solutions. Ceci confirme que la structure induite demeure totalement orientée dans le domaine III.

Les résultats de la diffusion statique de neutrons montrent que la longueur des micelles augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique. De même, $\dot{\gamma}_c$ qui caractérise le déclenchement de la transition de rhéoépaississement diminue avec la longueur du tensioactif. Nous pouvons donc en conclure que l'orientation des micelles, même enchevêtrées, est d'autant plus aisée que leur taille est grande.

6.5 Corrélation des résultats de DNPA, vélocimétrie et rhéo-optique

Le comportement des systèmes micellaires rhéoépaississants a été étudié par plusieurs techniques : rhéométrie, rhéo-optique, vélocimétrie et DNPA. Nous avons regroupé les résultats expérimentaux des différentes techniques dans les figures 6.5.1a, 6.5.1b et 6.5.1c qui représentent respectivement les solutions C₁₈TAB, C₁₆TAB et C₁₄TAB.

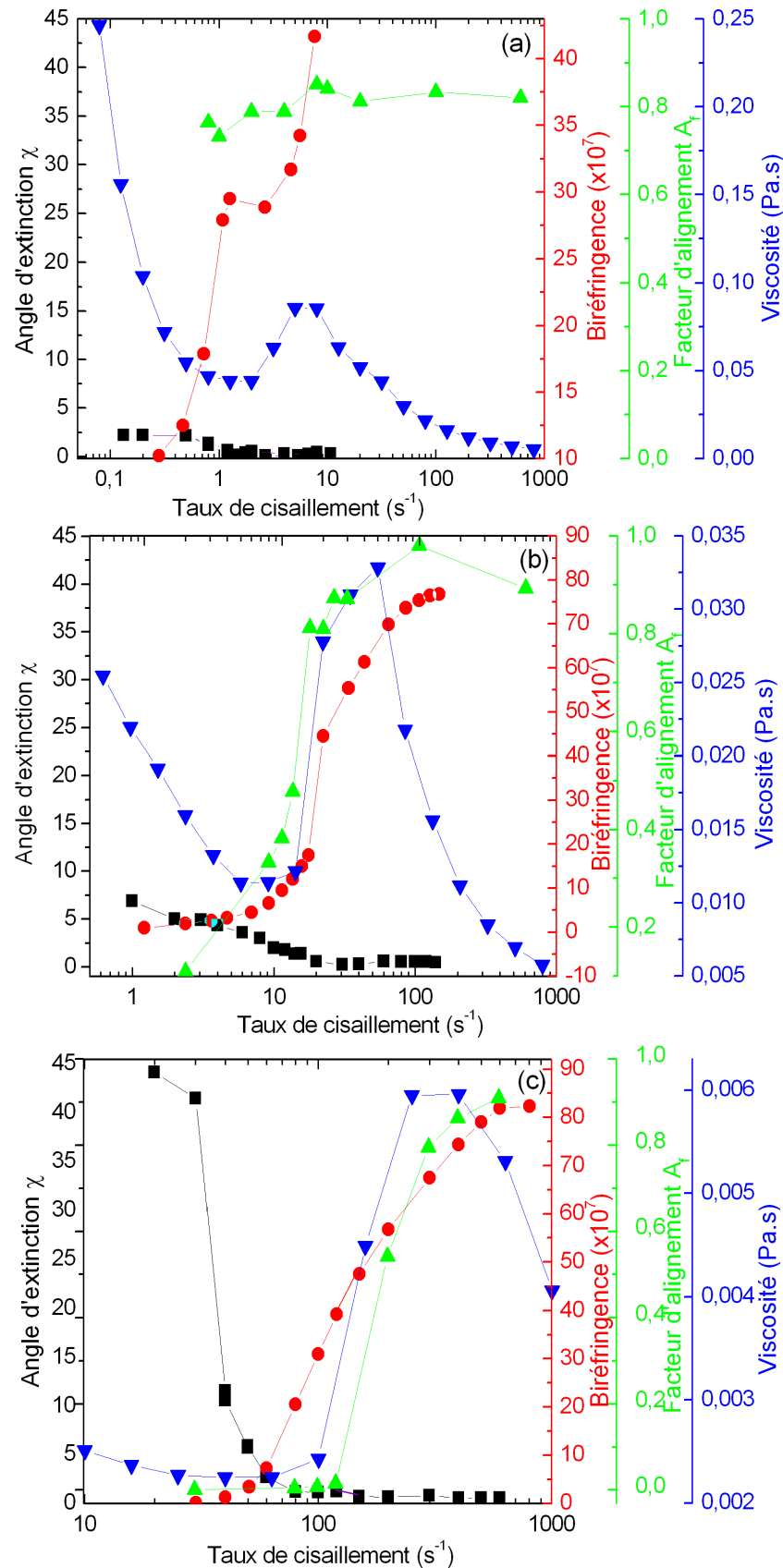


FIG. 6.5.1 – Comparaison des résultats issus de différentes techniques expérimentales pour les systèmes $C_{18}TAB$ (a), $C_{16}TAB$ (b) et $C_{14}TAB$ (c). Rhéo-optique : angle d'extinction (■), biréfringence (●). DNPA : facteur d'alignement (▲). Rhéométrie : viscosité apparente (▼)

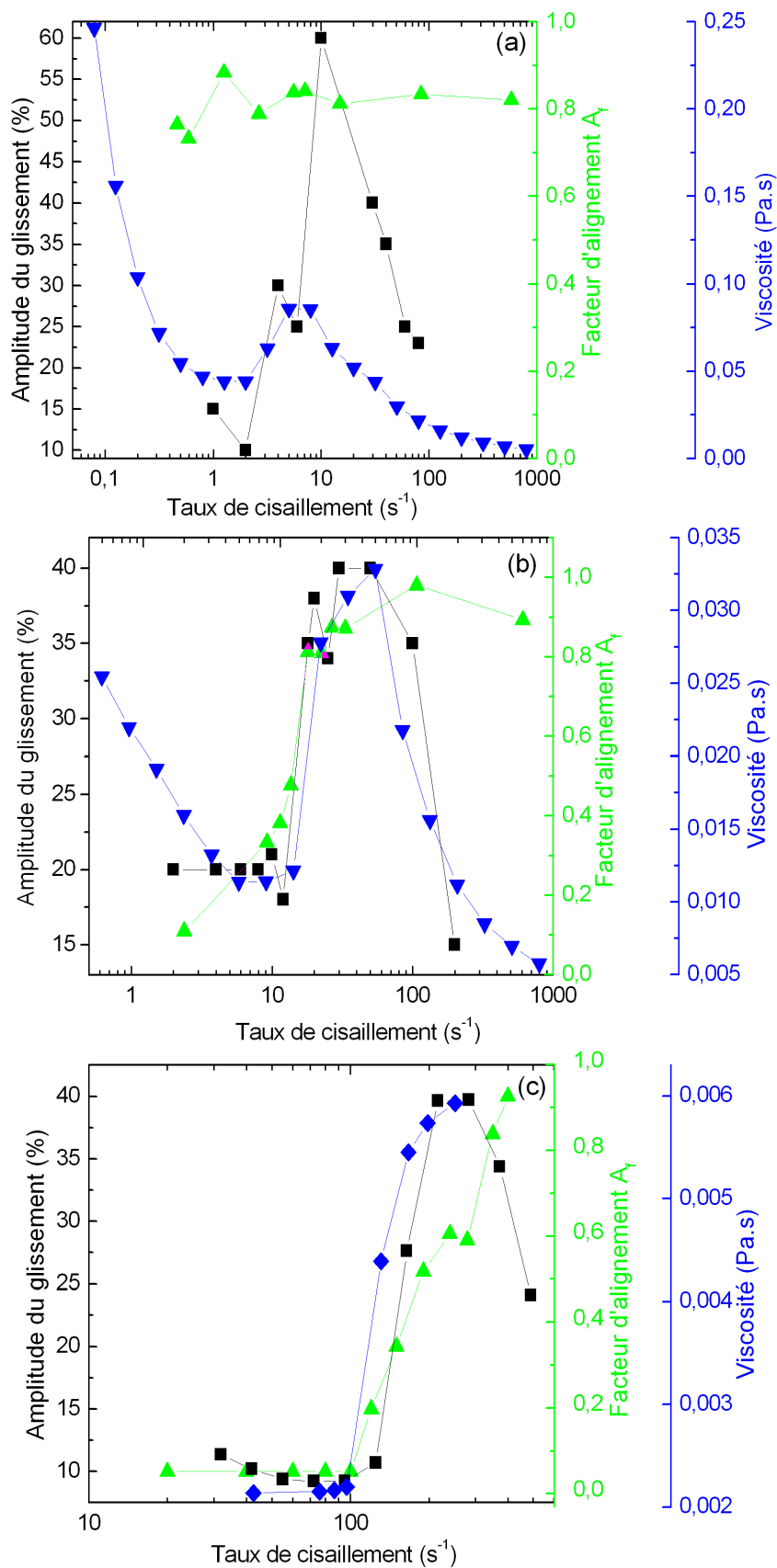


FIG. 6.5.2 – Variation de l'amplitude du glissement (■), du facteur d'alignement (▲) et de la viscosité apparente (▼) pour les systèmes C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c).

Il est clair que toutes les propriétés rhéophysiques des trois systèmes changent au taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ de chaque système (figures 6.5.1a, 6.5.1b et 6.5.1c). L'augmentation de la viscosité à $\dot{\gamma}_c$ s'accompagne d'une forte croissance du facteur d'alignement et de l'intensité de biréfringence, quant à l'angle d'extinction, il tend vers le zéro.

Une seconde comparaison des résultats expérimentaux est reportée dans la figure 6.5.2. Cette figure fait apparaître l'évolution de trois grandeurs physiques sur un même graphe : l'amplitude du glissement mesurée à partir de la vélocimétrie (chapitre ??), facteur d'alignement issu du traitement de la DNPA et la viscosité obtenu grâce à la rhéométrie. L'amplitude maximale du glissement coïncide avec la valeur maximale de la viscosité. Nous confirmons que la phase induite est totalement alignée, et son écoulement se caractérise par un fort glissement le long de la paroi mobile.

6.6 Bilan

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de DNPA concernant deux aspects :

- Les dimensions des micelles des systèmes C_n TAB à l'équilibre.
- L'anisotropie de la phase induite dans les systèmes C_n TAB sous écoulement de cisaillement.

Plusieurs observations générales se dégagent :

- Les résultats de DNPA sont cohérents avec ceux obtenus par les autres techniques expérimentales décrites précédemment.
- A partir de l'analyse de l'intensité diffusée à l'équilibre, nous avons déterminé que le rayon de la micelle varie comme la longueur de la chaîne aliphatique. Dans un second modèle, nous avons pris en compte la flexibilité des micelles. En ajustant nos résultats de C_{18} TAB et C_{16} TAB sur un modèle de micelles semiflexible, nous avons pu déterminer la longueur du contour et la longueur de persistance de la micelle.
- L'anisotropie dans la direction de la vorticité croît à l'émergence du rhéoépaississement, et l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse diminue. Ceci indique que les micelles sont orient es dans le sens de l'écoulement.
- Le facteur d'anisotropie A_f confirme que les plus longues micelles s'orientent facilement.
- Nous confirmons par la DNPA que la phase induite reste orient e et ne se désintègre pas aux taux de cisaillement élevés (domaine III).

- Le comportement macroscopique des systèmes micellaires de la famille $C_n\text{TAB}$ n'est que peu affecté par le remplacement du solvant H_2O par le solvant D_2O .

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons décrit certaines propriétés rhéophysiques de solutions de tensioactifs à faibles concentrations subissant une transition de rhéoépaississement dans le but de mieux comprendre les mécanismes de déclenchement de ce phénomène. Le comportement rhéologique du C_{16} TAB a été étudié dans différentes conditions expérimentales. Par ailleurs, ce tensioactif appartient à la famille des bromures d'alkyltriméthylammonium (C_n TAB). Ils diffèrent par la longueur de la chaîne aliphatique et présentent la même tête polaire. Le choix de quatre tensioactifs de cette même famille permet de limiter le nombre des variables. Il se réduit à la seule longueur de la chaîne aliphatique.

Des phénomènes intéressants ont été observés dans le comportement macroscopique de ces solutions.

Nous avons choisi de décrire la courbe d'écoulement selon trois domaines que sont : Domaine I (avant la transition de rhéoépaississement), Domaine II (dans la transition de rhéoépaississement) et Domaine III (au-delà du maximum de viscosité de la transition). Plusieurs techniques complémentaires (rhéologie en mode permanent et transitoire, biréfringence d'écoulement, mesure de vitesses locales et diffusion de neutrons) ont été utilisées afin de caractériser les propriétés rhéophysiques de ces systèmes. Elles ont montrées des résultats cohérents.

– **Domaine I :**

Nous avons observé un comportement newtonien (C_{14} TAB) et rhéofluidifiant (C_{16} TAB et C_{18} TAB). Le caractère newtonien n'est donc pas nécessaire pour observer une transition de rhéoépaississement.

Les mesures de rhéo-optique confirment les résultats rhéométriques. L'orientation moyenne χ dans C_{14} TAB est proche de 45° : les micelles sont petites, légèrement dissymétriques.

Par contre, pour C_{16} TAB et C_{18} TAB l'angle χ est petit dès les plus faibles taux de

cisaillement : de part leur très grandes tailles (résultats de DNPA à l'équilibre), les micelles s'orientent facilement dans l'écoulement.

De plus, l'étude de la réponse mécanique au début de cet écoulement "overshoot" donne une idée de la constitution du système près de l'équilibre. L'enchevêtrement est significatif pour les systèmes C₁₈TAB et C₁₆TAB, alors qu'aucun "overshoot" n'a été observé pour le C₁₄TAB. Par conséquent, ce système présente probablement des micelles libres ou peu enchevêtrées. De même, la diffusion de neutrons aux petits angles a permis d'obtenir des informations sur les dimensions des micelles à l'équilibre. Les différents modèles utilisés tendent à confirmer que pour le C₁₆TAB et le C₁₈TAB, les micelles sont de très grandes tailles et susceptibles d'être enchevêtrées à l'inverse du C₁₄TAB.

Dans ce domaine, les profils de vitesses sont proches d'un profil newtonien, avec un faible glissement aux parois. Nous pouvons déduire que l'écoulement est homogène.

– **Domaine II :**

Le taux de cisaillement initial n'affecte pas la transition de rhéoépaississement. Celui-ci se déclenche quand l'énergie apportée aux systèmes est suffisante. Pour une même concentration, le taux de cisaillement critique diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du tensioactif. Ceci signifie que le déclenchement du rhéoépaississement dans les systèmes à courte chaîne aliphatique demande davantage d'énergie.

L'amplitude du rhéoépaississement est d'autant plus forte que la concentration est faible.

Les résultats de biréfringence d'écoulement et de DNPA montrent que la phase rhéoépaississante est totalement orientée dans le sens de l'écoulement. La biréfringence croît fortement dans ce domaine ; cet accroissement ne résulte donc pas d'une meilleure orientation.

Des fluctuations de la viscosité apparaissent et s'amplifient dans la zone rhéoépaississante, résultats concordants avec les barres d'erreurs importantes des profils de vitesse dans cette même zone.

Les visualisations qualitatives dans le plan de la vitesse-vorticité montrent un écoulement en bandes empilées. Ces stratifications s'écoulent les unes par rapport aux autres, semblant indiquer un écoulement tridimensionnel.

Le déclenchement, l'amplitude et l'étendue du rhéoépaississement dépendent donc forte-

ment de la longueur de la chaîne aliphatique du tensioactif. Ces résultats laissent penser que l'augmentation de la viscosité est liée à une réorganisation des micelles (agrégation, fusion, ...).

Les courbes d'hystérésis montrent que deux phases coexistent dans la solution. Ces deux phases sont d'autant plus différentes (écarts de viscosité dans le cycle d'hystérésis) que la longueur de la chaîne augmente.

Nous avons montré que le maximum de viscosité peut être obtenu à des gradients de vitesse plus faibles en écoulement transitoire, à la condition de cisailier sur un temps plus long. l'action des deux paramètres que sont le temps et le gradient de vitesse est équivalente à un apport d'énergie aux systèmes.

Dans la partie rhéoépaississante des solutions $C_{18}TAB$ et $C_{16}TAB$, nous avons observé des fluctuations de viscosités de grandes amplitudes, certainement dues à un écoulement instable. En revanche, aucune fluctuation notable de viscosité n'est observée pour le système $C_{14}TAB$.

– **Domaine III :**

Nous avons établi que le comportement rhéologique dans ce domaine est indépendant de la longueur de la chaîne, du mode d'écoulement (cisaillement ou contrainte imposé) et de la concentration.

Les courbes temporelles de viscosité se stabilisent très rapidement autour de valeurs moyennes constantes. La solution transite totalement et rapidement vers la phase induite par le cisaillement SIS.

La rhéo-optique et la DNPA montrent que la SIS reste totalement orientée et ne se désintègre pas. D'autre part, la vélocimétrie montre que la SIS glisse fortement près du rotor pour les trois systèmes.

Dans les domaines II et III, les profils de vitesses sont composés de deux à trois segments. Nos résultats donnent lieu à la première confirmation de la coexistence de phases dans des systèmes de surfactants de faibles concentrations.

Selon les différents techniques utilisées nous avons pu établir différentes propriétés de la SIS :

- L'accomplissement du processus d'alignement des micelles précède le déclenchement du rhéoépaississement et donc précède la formation de la SIS.

- Aux courtes longueurs de la chaîne du tensioactif, le système est moins facilement orienté dans le sens de l'écoulement, et son intensité de biréfringence est moindre. Ceci signifie que les courtes chaînes forment des petits agrégats.
- La phase rhéoépaississante (SIS) est fortement alignée dans le sens de l'écoulement.
- Les mesures de viscosité au démarrage de l'écoulement "overshoot" et les mesures de la relaxation de la contrainte ont convergé vers les mêmes observations. En effet, la SIS est plus élastique au tensioactif possédant une plus longue chaîne.
- Dans le domaine des taux de cisaillement élevés, la SIS ne se désintègre pas, car l'angle d'extinction reste proche de la valeur zéro.
- Au début de la transition de rhéoépaississement, la SIS se forme près du cylindre tournant et occupe partiellement l'entrefer.
- La SIS s'écoule à l'image d'un fluide quasi-solide avec un taux de cisaillement local (effectif) proche de la valeur nulle.
- L'écoulement quasi-solide est mesuré dans le centre de l'entrefer, car les parties en contact avec les cylindres (mobile et fixe) subissent un fort glissement.

Le processus physique de l'organisation des micelles géantes dans la transition rhéoépaississante est probablement bien plus complexe que ce qui décrit par une simple théorie. Il est nécessaire de combiner plusieurs approches et différentes techniques expérimentales et théoriques.

Nous avons montré le rôle joué par la longueur de la chaîne sur le comportement macroscopique. Toutefois, il n'existe pas une relation de cause à effet directe sur le déclenchement du rhéoépaississement. Il est nécessaire de combiner plusieurs techniques et varier le maximum de paramètres car la réponse macroscopique des systèmes micellaires sous cisaillement est complexe.

La coexistence de phases a été confirmée dans les mesures de rhéométrie à contrainte imposée sur le système $C_{18}TAB$ par un rhéoépaississement réentrant en forme de "S" .

Nous proposons en perspectives de mener les études suivants :

- Au cours de notre travail, nous avons montré que le comportement macroscopique est fortement affecté par la variation de la longueur de la chaîne du tensioactif. De la même manière, il est possible d'étudier la variation de la tête polaire sur le comportement macroscopique. Ceci permettrait d'étudier l'effet de cause à effet entre la taille de l'élément de base (tensioactif) et le comportement de la solution.

- Nous avons observé un “shear banding” dans la solution de C₁₈TAB à faibles concentrations, ceci mérite d’être approfondi. Nous devons d’une part, étendre l’étude de l’influence de la longueur de la chaîne sur davantage de concentrations.
- Il est possible d’étudier le comportement rhéologique des mixtures de solutions de différentes longueurs de chaîne.
- Il serait intéressant de mesurer simultanément l’écoulement oscillatoire combiné à l’écoulement de cisaillement dans le domaine rhéoépaississant. Ceci donnerai une information supplémentaire sur le caractère de la structure induite sous cisaillement.

Bibliographie

- [1] S. Gravshlot, *J. Coll. Interf. Sci.* **57**, 576 (1976).
- [2] H. Rehage et H. Hoffmann, *Rheol. Acta* **21**, 561 (1982).
- [3] H. Rehage, H. Hoffmann et I. Wunderlich, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 1071 (1986).
- [4] Y. Hu, C. V. Rajaram, S. Q. Wang et A. M. Jamieson, *Langmuir* **10**, 80 (1994).
- [5] C. H. Liu et D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2121 (1996).
- [6] Y. T. Hu, P. Boltenhagen et D. J. Pine, *J. of Rheology* **42**, 1185 (1998).
- [7] Y. T. Hu, P. Boltenhagen et D. J. Pine, *J. of Rheology* **42**, 1209 (1998).
- [8] R. Gamez-Corrales, PhD thesis, Université de Montpellier II, (1999).
- [9] S. Hoffmann, A. Rausher et H. Hoffmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **95**, 153 (1991).
- [10] H. Hoffmann, S. Hoffmann, A. Rausher et J. Kalus, *Prog. J. Colloid Polym. Sci.* **84**, 24 (1991).
- [11] P. Boltenhagen, Y. Hu, E. F. Matthys et D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2359 (1997).
- [12] P. Boltenhagen, H. Y., E. F. Matthys et D. J. Pine, *Europhys. Lett.* **38**, 389 (1997).
- [13] I. Wunderlich, H. Hoffmann et H. Rehage, *Rheol. Acta* **26**, 532 (1987).
- [14] W. J. Briels, P. Mulder et W. K. D. Otter, *J. Phys. Cond. Matter* **16**, S3965 (2004).
- [15] H. Azzouzi, PhD thesis, Université Paul Verlaine-Metz, (2004).
- [16] C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **76**, 3020 (1972).
- [17] P. Debye et E. W. Anacker, *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 644 (1951).
- [18] E. W. Anacker, *J. Phys. Chem.* **62**, 41 (1958).

- [19] C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **24**, 2469 (1974).
- [20] S. Ikeda, S. Ozeki et M. A. Tsunoda, *J. Colloid Interf. Sci.* **73**, 27 (1980).
- [21] G. Porte, J. Appell et Y. Poggi, *J. Phys. Chem.* **84**, 3105 (1980).
- [22] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell et B. W. Ninham, *J. Chem. Soc : Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976).
- [23] J. N. Israelachvili, S. Marcelja et R. G. Horn, *Quart. Rev. Biophys.* **13** (1980).
- [24] J. N. Israelachvili, 2 edition, (1992).
- [25] L. J. Magid, J. C. Gee et Y. Talmon, *Langmuir* **6**, 1609 (1990).
- [26] M. E. Cates et S. J. Candau, *J. Phys : Condens. Matter* **2**, 6869 (1990).
- [27] C. Tanford, *The hydrodynamic effect : Formation of micelles and biological membranes.*, (1973).
- [28] J. Drappier, PhD thesis, Université Paris 7, (2004).
- [29] D. Bendedouch, S. H. Chen et W. C. Koehler, *J. Phys. Chem.* **87**, 153 (1983).
- [30] J. Kalus, H. Hofmann, K. Reizlein, W. Ulbricht et K. Ibel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **86**, 31 (1982).
- [31] W. E. McMullen, A. Ben-Shaul et W. M. Gelbart, *Colloid Interf. Sci.* **98**, 523 (1984).
- [32] J. N. Ness et D. K. Moth, *J. Colloid Interf. Sci.* **123**, 546 (1988).
- [33] P. K. Vinson et Y. Talmon, *J. Colloid Interf. Sci.* **133**, 28 (1989).
- [34] D. D. Miller, J. R. Bellare, T. Kaneko et D. F. Evans, *Langmuir* **4**, 1363 (1988).
- [35] H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage et W. Schorr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 877 (1981).
- [36] A. L. Underwood et E. W. Anacker, *J. Colloid Interf. Sci.* **100**, 128 (1984).
- [37] C. Gamboa, H. Rios et L. Sepulveda, *J. Phys. Chem.* **93**, 5540 (1989).
- [38] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern et S. J. Candau, *J. Phys. II (France)* **2**, 1045 (1992).
- [39] C. Gamboa et L. Sepulveda, *J. Colloid Interf. Sci.* **113**, 566 (1986).
- [40] M. Swanson-Vethamuthu, M. Almgren, G. Karlsson et P. Bahadur, *Langmuir* **12**, 2173 (1996).

-
- [41] H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage et W. Schorr, *Advances in Colloid and Interf. Sci.* **17**, 275 (1982).
- [42] H. Rehage et H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **92**, 4712 (1988).
- [43] V. Hartmann, PhD thesis, Université de Metz, (1997).
- [44] F. Lequeux et S. J. Candau, in *ACS Symposium Series 578*, page 51, American Chemical Society. Washington, DC., (1994).
- [45] M. Angel, H. Hoffmann, M. Löbl, K. Reizlein, H. Thurn et I. Wunderlich, *Progr. Colloid and Polymer Sci.* **69**, 12 (1984).
- [46] S. J. Candau, E. Hirsch et R. Zana, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1263 (1984).
- [47] C. Munch, H. Hoffmann, K. Ibel, J. Kalus, G. Neubauer, U. Schmelzer et J. Selbach, *J. Phys. Chem.* **97**, 4514 (1993).
- [48] A. Malliaris, J. Lang et R. Zana, *J. Chem. Soc ; Faraday Trans. 1* **82**, 109 (1986).
- [49] M. Swanson-Vethamuthu, E. Feitosa et W. Brown, *Langmuir* **14**, 1590 (1998).
- [50] H. Ulmius, L. B. A. Wennerstrom, G. Johansson, S. Lindblom et S. Gravsholt, *J. Phys. Chem.* **83**, 2232 (1979).
- [51] H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage, W. Schorr et W. Ulbricht, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 255 (1981).
- [52] P. Mongondry, C. W. Macosko et T. Moaddel, *Rheol. Acta* **45**, 891 (2006).
- [53] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz et F. Lequeux, *Langmuir* **13**, 6407 (1997).
- [54] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, Y. Séréro, F. Molino et P. Lindner, *Europhys. Lett.* **54**, 605 (2001).
- [55] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul et D. Roux, Springer-Verlag, New York, (1994).
- [56] C.-C. Huang, H. Xu, F. Crevel, J. Wittmer et J. P. Ryckaert, *Lect. Notes Phys.* **704**, 377 (2006).
- [57] A. M. Wunderlich et P. O. Brunn, *Colloid Polym. Sci.* **267**, 627 (1989).
- [58] J. Kalus, H. Hoffmann, S. H. Chen et P. Linder, *J. Phys. Chem.* **93**, 4267 (1989).
- [59] H. Rehage et H. Hoffmann, *Mol. Phys.* **74**, 933 (1991).
- [60] Y. Hu et E. F. Matthys, *Rheol. Acta* **34**, 450 (1995).

- [61] R. Gamez-Corrales, J. F. Berret, L. M. Walker et J. Oberdisse, *Langmuir* **15**, 6755 (1999).
- [62] H. Azzouzi, J. Decruppe, S. Lerouge et O. Greffier, *Eur. Phys. J. E* **17**, 507 (2005).
- [63] P. Lindner, H. W. Bewerdorff, R. Heen, P. Sittart, H. Thiel, J. Langowski et R. Oberthur, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **81**, 107 (1990).
- [64] J. L. Goveas et D. J. Pine, *Europhys. Lett.* **48**, 706 (1999).
- [65] R. Oda, V. Weber, P. Lindner, D. J. Pine, E. Mendes et F. Schosseler, *Langmuir* **16**, 4859 (2000).
- [66] J. Myska et P. Stern, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 542 (1994).
- [67] Y. Hu et E. F. Matthys, *J. of Rheology* **41**, 151 (1997).
- [68] E. R. Macias, A. Gonzalez, O. Manero, R. Gonzales-Nunez, J. F. A. Soltero et P. Attané, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **101**, 149 (2001).
- [69] P. J. Carreau, *Trans. Soc. Rheol.* **16**, 99 (1972).
- [70] E. K. Wheeler, P. Fischer et G. G. Fuller, *Rheol Acta* **41**, 35 (2002).
- [71] V. Hartmann et R. Cressely, *Colloid Surf. A* **121**, 151 (1997).
- [72] A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **58**, 6294 (1998).
- [73] J. F. Berret, J. Appell et G. Porte, *Langmuir* **9**, 2851 (1993).
- [74] D. Ohlendorf, W. Interthal et H. Hoffmann, *Rheol. Acta* **25**, 468 (1986).
- [75] J. Y. Lee, J. Magda, H. Hu et R. G. Larson, *J. of Rheology* **46**, 195 (2002).
- [76] J. Escalante et H. Hoffmann, *Rheol. Acta* **39**, 309 (2000).
- [77] R. Bandyopadhyay, G. Basappa et A. K. Sood, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2022 (2000).
- [78] D. Bonn, J. Meunier, O. Greffier, A. Al-Kahwaji et H. Kellay, *Phys. Rev. E* **58**, 2115 (1998).
- [79] Y. Hu, S. Wang et A. Jamieson, *J. of Colloid and Interf. Sci.* **156**, 31 (1993).
- [80] J. F. Berret, *Langmuir* **13**, 2227 (1997).
- [81] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, J. Oberdisse, L. M. Walker et P. Lindner, *Europhys. Lett.* **41**, 677 (1998).
- [82] H. Rehage, H. Hoffmann et I. Wunderlich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 1071 (1986).

-
- [83] V. K. Jindal, J. Kalus, H. Pilsl, H. Hoffmann et P. Lindner, *J. Phys. Chem.* **94**, 3129 (1990).
- [84] S. L. Keller, P. Boltenhagen, D. J. Pine et J. A. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2725 (1998).
- [85] H. Hoffmann, H. Löbl, H. Rehage et I. Wunderlich, *Tenside Detergents* **22**, 290 (1985).
- [86] H. Hoffmann, H. Rehage et I. Wunderlich, *Rheol. Acta* **26**, 532 (1987).
- [87] R. Oda, P. Panizza, M. Schumutz et F. Lequeux, *Cahiers de Rhéologie* **15**, 101 (1996).
- [88] M. S. Turner et M. E. Cates, *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 3719 (1992).
- [89] C. Barentin et A. J. Liu, *Europhys. Lett.* **55**, 432 (2001).
- [90] T. Shikata, H. Hirata et T. Kotaka, *Langmuir* **4**, 354 (1988).
- [91] I. A. Kadoma et J. W. Egmond, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4432 (1996).
- [92] I. A. Kadoma et J. W. van Egmond, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998).
- [93] C. Humbert et J. P. Decruppe, *Eur. Phys. J. B* **6**, 511 (1998).
- [94] J. F. Berret, R. Gamez-Corrales, S. Lerouge et J. P. Decruppe, *Eur. Phys. J. E* **2**, 343 (2000).
- [95] J. F. A. Soltero, J. E. Puig et O. Manero, *Langmuir* **12**, 2654 (1996).
- [96] J. F. A. Soltero, F. Bautista, J. E. Puig et O. Manero, *Langmuir* **15**, 1604 (1999).
- [97] S. Hernandez-Acosta, A. Gonzalez-Alvarez, O. Manero, A. F. Mendez-Sanchez, J. Perez-Gonzalez et L. de Vargas, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **85**, 229 (1999).
- [98] E. R. Macias, F. Bautista, J. F. A. Soltero, J. E. Puig, P. Attané et O. Manero, *J. of Rheology* **47**, 643 (2003).
- [99] J. P. Decruppe et A. Ponton, *Eur. Phys. J. E* **10**, 201 (2003).
- [100] E. K. Wheeler, P. Fischer et G. G. Fuller, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **75**, 193 (1998).
- [101] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse et D. Roux, *Langmuir* **10**, 955 (1994).
- [102] P. T. Callaghan, M. E. Cates, C. J. Rofe et J. B. A. F. Smeulders, *J. Phys. II France* **6**, 375 (1996).
- [103] R. W. Mair et P. T. Callaghan, *J. of Rheology* **41**, 901 (1997).

- [104] M. M. Britton, R. W. Mair, R. K. Lambert et P. T. Callaghan, *J. of Rheology* **43**, 897 (1999).
- [105] P. Fischer, *Rheol. Acta* **39**, 234 (2000).
- [106] J. Y. Lee, G. G. Fuller, N. E. Hudson et X. F. Yuan, *J. of Rheol.* **49**, 537 (2005).
- [107] G. B. Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S. Moulik et R. Palepu, *Langmuir* **21**, 10958 (2005).
- [108] A. Rodriguez, E. Junquera, P. del Burgo et E. Aicart, *J. Colloid Interf. Sci.* **269**, 476 (2004).
- [109] P. Carpena, J. Aguiar, P. Bernaola-Galvan et C. C. Ruiz, *Langmuir* **18**, 6054 (2002).
- [110] T. Chakraborty, S. Ghosh et S. Moulik, *J. Phys. Chem. B* **109**, 14813 (2005).
- [111] J. R. Lu, E. A. Simister, R. K. Thomas et J. Penfold, *J. Phys. Chem.* **97**, 6024 (1993).
- [112] A. Magnin et J. M. Piau, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **36**, 85 (1990).
- [113] J. P. Decruppe, R. Hocquart, T. Wydro et R. Cressely, *J. Phys. France* **50**, 3371 (1989).
- [114] S. Manneville, *Habilitation à diriger des recherches* (2004).
- [115] S. Manneville, L. Bécu et A. Colin, *Eur. Phys. J. AP* **28**, 361 (2004).
- [116] P. Lindner et T. Zemb, *Neutron, X-rays and Light. Scattering*, (2002).
- [117] P. Lindner et R. C. Oberthur, *Revue. Phys. Appl.* **19**, 759 (1984).
- [118] M. E. Cates et S. J. Candau, *Europhys. Lett.* **55**, 887 (2001).
- [119] D. A. Head, A. Adjari et M. E. Cates, *Europhys. Lett.* **57**, 120 (2002).
- [120] R. Bandyopadhyay et A. K. Sood, *Europhys. Lett.* **56**, 447 (2001).
- [121] S. Koch, T. Shneider et W. Küter, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **78**, 47 (1998).
- [122] L. Bécu, S. Manneville et A. Colin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 018301 (2004).
- [123] J. P. Decruppe, O. Greffier, S. Manneville et S. Lerouge, *Phys. Rev. E* **73**, 061509 (2006).
- [124] J. B. Salmon, S. Manneville, A. Colin et F. Molino, *Phys. Rev. Lett.* **60** (2003).
- [125] J. B. Salmon, S. Manneville, A. Colin et B. Pouligny, *Eur. Phys. J. AP* **22** (2003).

- [126] L. B. Chen, C. F. Zukoski, B. J. Ackerson, H. J. M. Hanley, G. C. Straty, J. Barker et C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 688 (1992).
- [127] E. Fischer et P. T. Callaghan, *Phys. Rev. E* **64**, 011501 (2001).
- [128] J. K. G. Dhont et W. J. Briels, *J. Chem. Phys.* **117**, 3992 (2002).
- [129] G. Jerke, J. S. Pedersen, S. U. Egelhaaf et P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E* **56**, 5772 (1997).
- [130] L. J. Magid, Z. Li et P. D. Butler, *Langmuir* **16**, 10028 (2000).
- [131] J. S. Pedersen et M. Gerstenberg, *Macromolecules* **29**, 1363 (1996).
- [132] B. Schubert, N. Wagner et E. Kaler, *Langmuir* **20**, 3564 (2004).

Table des figures

1.2.1 (a) Représentation schématique de la molécule de tensioactif. (b) Exemple de composition chimique des surfactants de la famille de C_n TAB.	17
1.3.1 Micelle sphérique et définition du paramètre d'empilement p [22, 23, 24]. Schéma extrait de la référence [28].	19
1.3.2 Différentes configurations structurales d'auto-assemblage en fonction du paramètre p [22, 23, 24]. Schéma extrait de la référence [28].	20
1.3.3 Visualisation directe de micelles cylindriques dans une solution aqueuse de CTA-2,6ClBz à 100 mM, échelle = 500 nm. Schéma extrait de la référence [25].	20
1.3.4 Évolution de la morphologie des agrégats micellaires : concentration en tensioactif C_D en fonction du rapport $\frac{C_D}{C_S}$ dans un milieu aqueux et isotherme. Schéma extrait de la référence [44].	21
1.3.5 Évolution des formations micellaires en fonction de la concentration en tensioactif, en considérant que $\frac{C_D}{C_S} = 1$, où CMC concentration micellaire critique, Φ^* concentration d'enchevêtrement et Φ^{**} correspond au début du régime concentré.	22
1.4.1 Présentation qualitative des différentes transitions de rhéoépaississement rapportées dans la littérature et synthétisées par Gamez-Corrales [8].	26
1.5.1 Première visualisation de la structure induite sous cisaillement (SIS) sur un système C_{16} TAB/NaSal a une concentration de 150 ppm. Schéma extrait de la référence [5].	32
2.2.1 Représentation schématique de la molécule de salicylate de sodium (NaSal).	39
2.3.1 Représentation schématique de la cellule de Couette (cylindres coaxiaux).	41
2.3.2 Photographie du rhéomètre <i>RFS 3</i>	43

2.3.3 Schéma de la déformation de cisaillement.	43
2.4.1 Schéma de la cellule de Couette et de la croix isocline entre polariseurs croisés.	47
2.4.2 Schéma du banc de polarimétrie.	48
2.5.1 Schéma de la cellule de Couette et du profil de vitesse théorique dans une solution newtonienne. Schéma extrait de la référence [114].	52
2.5.2 Schéma et photographie du dispositif expérimental de vélocimétrie ultra- sonore à haute fréquence. Schéma extrait de la référence [114].	52
2.5.3 (a) : Disposition du transducteur ultrasonore par rapport à la cellule de Couette expérimentale. La vitesse du son dépend du milieu traversé : l'eau, le plexiglas et le fluide sont respectivement C_w , C_p et C_0 . Les particules qui contribuent au signal rétrodiffusé sont représentées par le symboles (●). (b) : Vue de dessus du transducteur et de l'entrefer. Schéma extrait de la référence [114].	54
2.6.1 (a) Schéma du principe de l'expérience de DNPA. (b) Photographie et schéma de la cellule de Couette utilisée.	55
3.2.1 Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et délimitation des trois domaines d'écoulement.	60
3.2.2 Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système $C_{18}TAB/NaSal/H_2O$ à différentes concentra- tions.	61
3.2.3 Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système $C_{16}TAB/NaSal/H_2O$ à différentes concentra- tions.	61
3.2.4 Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système $C_{14}TAB/NaSal/H_2O$ à différentes concentra- tions.	61
3.2.5 Variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) en fonction du taux de cisaillement pour le système $C_{12}TAB/NaSal/H_2O$ à différentes concentra- tions.	62

3.2.6 Évolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration équimolaire en surfactant/contre-ion pour différentes longueurs de chaîne C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○), C ₁₄ TAB (△) et C ₁₂ TAB (▽). Les lignes droites sont des guides pour l'oeil.	62
3.2.7 Dépendance du type de comportement dans le <i>domaine I</i> en fonction de la longueur de la chaîne du tensioactif et de la concentration.	64
3.2.8 Évolution de l'amplitude du rhéoépaississement en fonction de la concentration pour différentes longueurs de chaîne C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○) et C ₁₄ TAB (△).	65
3.2.9 Variation du taux de cisaillement critique par rapport à la longueur de la chaîne aliphatique pour différentes concentrations : 8mM (□), 5mM (○), 3mM (△) et 1mM (▽).	67
3.3.1 Effet de la longueur de la chaîne du tensioactif sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à cisaillement imposé pour les solutions C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○), C ₁₄ TAB (△) et C ₁₂ TAB (▽).	69
3.3.2 Effet de la longueur de la chaîne aliphatique sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à contrainte imposée pour les solutions C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○), C ₁₄ TAB (△) et C ₁₂ TAB (▽).	70
3.3.3 Dépendance de la longueur de la chaîne aliphatique sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité apparente (b) à cisaillement imposé pour les solutions C ₁₈ TAB (■), C ₁₆ TAB (●), C ₁₄ TAB (▲) et C ₁₂ TAB (▼), et à contrainte imposée par les solutions C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○), C ₁₄ TAB (△) et C ₁₂ TAB (▽).	72
3.4.1 Comparaison entre la rhéo-optique et la rhéométrie en mode d'écoulement permanent sur la variation de la viscosité (○), l'intensité de la biréfringence (■) et l'angle d'extinction (●) en fonction du taux de cisaillement pour C ₁₈ TAB (a), C ₁₆ TAB (b) et C ₁₄ TAB (c).	74
3.4.2 Variation de l'intensité de biréfringence (a) et de l'angle d'extinction (b) en fonction du taux de cisaillement à différentes longueurs de tensioactifs C ₁₈ TAB (□), C ₁₆ TAB (○), C ₁₄ TAB (△).	75

3.5.1	Variation de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour la solution de C ₁₆ TAB à 3mM et représentation de l'arrangement micellaires correspondant à chaque domaine d'écoulement selon [14].	77
4.4.1	Effect of the initial shear rate $\dot{\gamma}_{ini}$ in the steady state flow under controlled strain of the solutions at 3mM : C ₁₈ TAB/NaSal (a) , C ₁₆ TAB/NaSal (b) and C ₁₄ TAB/NaSal (c)	86
4.4.2	Viscosity variation in continuous transient mode flow under controlled strain of the solutions at 3mM : C ₁₈ TAB/NaSal (a) , C ₁₆ TAB/NaSal (b) and C ₁₄ TAB/NaSal (c)	88
4.4.3	Hysterisis curves about the $\eta(\dot{\gamma})$ for the following systems : C ₁₈ TAB/NaSal (a) , C ₁₆ TAB/NaSal (b) and C ₁₄ TAB/NaSal (c)	90
4.5.1	Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for C ₁₈ TAB/NaSal : low shear rates (a) and high shear rates (b)	92
4.5.2	Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for C ₁₆ TAB/NaSal : low shear rates and (c) high shear rates (d)	92
4.5.3	Time evolution of the apparent viscosity η as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ for C ₁₄ TAB/NaSal : low shear rates (e) and high shear rates (f)	93
4.5.4	Enlargement of the transient viscosity η at the inception of the flow concerning : C ₁₈ TAB/NaSal (a) , C ₁₆ TAB/NaSal (b) and C ₁₄ TAB/NaSal (c)	96
4.5.5	Shear stress relaxation vs. time of : C ₁₈ TAB/NaSal (a) and C ₁₆ TAB/NaSal (b)	99
5.2.1	Comparaison de la variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b) entre des solutions sans particules C ₁₈ TAB (■) , C ₁₆ TAB (●) et C ₁₄ TAB (▲) et des solutions chargées de particules C ₁₈ TAB* (□) , C ₁₆ TAB* (○) et C ₁₄ TAB* (△)	104
5.3.1	Profil de vitesse de la solution de C ₁₈ TAB dans le domaine I.	106
5.3.2	Profils de vitesse de la solution de C ₁₆ TAB dans le domaine I.	107
5.3.3	Profils de vitesse de la solution de C ₁₄ TAB dans le domaine I.	108
5.3.4	Profils de vitesse de la solution de C ₁₈ TAB dans le domaine II.	109
5.3.5	Profils de vitesse de la solution de C ₁₆ TAB dans le domaine II.	111
5.3.6	Profils de vitesse de la solution de C ₁₄ TAB dans le domaine II.	113

5.3.7 Profils de vitesse de la solution de C₁₈TAB dans le domaine III. 116

5.3.8 Profils de vitesse de la solution de C₁₆TAB dans le domaine III. 118

5.3.9 Profils de vitesse de la solution de C₁₄TAB dans le domaine III. 119

5.4.1 Comparaison de la variation de la viscosité (□) et de l'amplitude de glissement près du rotor (●) en fonction du gradient de vitesse pour les solutions de C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c). 121

5.5.1 Schéma représentant la fenêtre de visualisation dans une cellule de Couette. 123

5.5.2 Écoulement dans le sens de la vorticité du système C₁₈TAB à 3mM dans le domaine rhéoépaississant. 124

5.6.1 Schéma tridimensionnel d'un écoulement hétérogène. 126

6.2.1 Comparaison de l'effet du solvant sur la variation de la contrainte (a) et de la viscosité (b). Les solutions avec comme solvant le H₂O : C₁₈TAB (■), C₁₆TAB (●) et C₁₄TAB (▲). Les solutions avec comme solvant le D₂O : C₁₈TAB (□), C₁₆TAB (○) et C₁₄TAB (△). 129

6.3.1 Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes C₁₈TAB (□), C₁₆TAB (○), C₁₄TAB (△). 130

6.3.2 Variation de l'intensité diffusée (○) en fonction du vecteur d'onde et modèle semi-flexible (—) pour les systèmes C₁₈TAB (a) et C₁₆TAB (b). 133

6.4.1 Schéma du détecteur et représentation des axes de mesures vitesse-vorticité. 134

6.4.2 Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système C₁₈TAB/NaSal/D₂O  a 3mM/3mM. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$ 135

6.4.3 Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système C₁₆TAB/NaSal/D₂O  a 3mM/3mM. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$ 136

6.4.4 Spectres de diffusions des neutrons couvrant un large intervalle de taux de cisaillement pour le système C₁₄TAB/NaSal/D₂O  a 3mM/3mM. Les axes X et Y indiquent respectivement les directions de la vitesse \vec{V} et de la vorticité $\vec{\omega}$ 137

6.4.5 Évolution de l'intensité diffusée dans le sens de la vitesse ($Q_{//}$) en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes C₁₈TAB (a) C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c). 139

6.4.6 Évolution de l'intensité diffusée dans la direction de la vortacité Q_{\perp} en fonction du vecteur d'onde pour les systèmes C₁₈TAB (a) C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c). 140

6.4.7 Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vortacité ω pour le système C₁₈TAB. 142

6.4.8 Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vortacité ω pour le système C₁₆TAB. 143

6.4.9 Comparaison entre l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse V et de la vortacité ω pour le système C₁₄TAB. 144

6.4.10 Variation du facteur d'alignement A_f en fonction du taux de cisaillement pour les systèmes C₁₈TAB (■), C₁₆TAB (●) et C₁₄TAB (▲). 145

6.5.1 Comparaison des résultats issus de différentes techniques expérimentales pour les systèmes C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c). Rhéo-optique : angle d'extinction (■), biréfringence (●). DNPA : facteur d'alignement (▲). Rhéométrie : viscosité apparente (▼) 146

6.5.2 Variation de l'amplitude du glissement (■), du facteur d'alignement (▲) et de la viscosité apparente (▼) pour les systèmes C₁₈TAB (a), C₁₆TAB (b) et C₁₄TAB (c). 147

Liste des tableaux

2.1	Données sur les surfactants étudiés.	38
2.2	Concentration micellaire critique (CMC) des surfactants retenus. ^a 30°C [107], ^b 25°C [108], ^c 25°C [109], ^d 27°C [110], ^e 40°C [49], ^f 30°C [111].	39
4.1	Fit parameters of stress relaxation curves	98
5.1	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectives par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₈ TAB dans le domaine II.	109
5.2	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectives par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₆ TAB dans le domaine II.	111
5.3	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₄ TAB dans le domaine II.	113
5.4	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₈ TAB dans le domaine III.	117
5.5	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₆ TAB dans le domaine III.	118
5.6	Comparaison des taux de cisaillement et des viscosités macroscopiques ($\dot{\gamma}_M$, η_M) avec les taux de cisaillement et les viscosités effectifs par segment ($\dot{\gamma}_e$, η_e) de l'écoulement de C ₁₄ TAB dans le domaine III.	119

6.1 Valeurs moyennes du rayon à l'équilibre des micelles de la famille C_n TAB
à 3mM. 131

6.2 Valeurs de L et l_p à l'équilibre des micelles de la famille C_n TAB. 132

Résumé

Les solutions de tensioactifs de faibles concentrations sont composées de micelles de diverses formes, principalement des micelles cylindriques libres ou peu enchevêtrées. Sous écoulement de cisaillement, ces solutions présentent un comportement rhéoépaississant “augmentation de la viscosité”. Ce phénomène est lié à la formation d’une nouvelle structure induite par le cisaillement (Shear Induced Structure : SIS). L’objectif majeur de cette étude est de connaître les propriétés de rhéoépaississement de quatre systèmes, en faisant varier de manière contrôlée les dimensions des micelles en procédant au changement de la longueur de la chaîne aliphatique.

Les systèmes retenus appartiennent à la famille de C_n TAB (C_{12} -, C_{14} -, C_{16} - et C_{18} TAB). Nous avons effectué une comparaison entre des résultats de rhéométrie, rhéo-optique, vélocimétrie ultrasonore et diffusion de neutrons aux petits angles.

L’ensemble de ce travail a abouti à une description des formes et des dimensions des micelles présentes à l’équilibre. Sous écoulement, il a été déduit que les dimensions des micelles sont grandes et facilement orientables même aux faibles cisaillements quand la chaîne aliphatique est longue. Au déclenchement du rhéoépaississement, la structure induite est totalement orientée et se modifie dans le sens de l’écoulement. Aux taux de cisaillement élevés, les systèmes ont un comportement rhéologique identique, de même que la structure demeure orientée. Sur la base de nos résultats et de ceux de travaux antérieurs, nous avons proposé un modèle décrivant les transitions de formes micellaires liées au comportement sous écoulement des solutions micellaires.

Mots clés : micelles, chaîne aliphatique, rhéoépaississement, faibles concentrations, rhéométrie, rhéo-optique, vélocimétrie, diffusion de neutrons aux petits angles.