



HAL
open science

Rhéologie de solutions de micelles géantes : déclenchement d'instabilités élastiques

Laetitia Pinaud

► **To cite this version:**

Laetitia Pinaud. Rhéologie de solutions de micelles géantes : déclenchement d'instabilités élastiques. Autre. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0030 . tel-02191430

HAL Id: tel-02191430

<https://theses.hal.science/tel-02191430>

Submitted on 23 Jul 2019

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.

Thèse

pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'Université de Bordeaux

École doctorale des Sciences Chimiques

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Rhéologie de solutions de micelles géantes : déclenchement d'instabilités élastiques

présentée et soutenue publiquement par

Laetitia PINAUD

le 11 Mars 2019

Directeur de thèse : **Guillaume Ovarlez**
Responsable scientifique : **Pascal Hervé**

Membres du jury

Annie Colin	Professeure	Rapporteur
Christian Ligoure	Professeur	Rapporteur
Anke Lindner	Professeure	Présidente du jury
Sandra Lerouge	Professeure	Examinatrice

Laboratoire du Futur - UMR 5258
178, Avenue du Dr. Schweitzer, 33600 PESSAC

Remerciements

Les quelques mots qui suivent sont les derniers que j'écris mais ils sont certainement les plus difficiles. J'espère trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidée au cours de cette thèse, en espérant n'oublier personne.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire du Futur, je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs, Paul DESCHRIJVER, Patrick MAESTRO et Kazuhiko YOKOTA, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je souhaite remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger mes travaux. Je remercie Annie COLIN et Christian LIGOURE pour avoir accepté de rapporter cette thèse, je les remercie pour leurs remarques constructives. Je remercie Anke LINDNER pour avoir accepté la présidence du jury et Sandra LEROUGE pour ces remarques lors de la soutenance. Je les remercie toutes les deux pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires respectifs, et pour les discussions scientifiques que j'ai eu avec elles.

J'adresse maintenant mes chaleureux remerciements à mon directeur de thèse Guillaume OVARLEZ. Merci pour ta confiance, ton écoute et ton soutien. Durant ces trois années, j'ai appris énormément sur la science mais pas seulement ... Malgré ton emploi du temps surchargé, tu as su être présent quand j'en avais besoin. Merci également pour la liberté que tu m'as accordée sur l'ensemble de la thèse ; je garde un très bon souvenir de nos discussions scientifiques ou autres.

Je souhaite également remercier chaleureusement Pascal HERVE, mon parrain de thèse, pour avoir été patient avec moi sur mes connaissances chimiques. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi, ta porte a toujours été ouverte pour m'aider et m'écouter. Les réunions avec toi et Guillaume ont toujours été joviales et animées, j'en garde un souvenir mémorable.

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de cette thèse. Merci à Pierre GUILLOT, directeur de l'UMR, pour sa proximité et son écoute durant ces trois ans. Il a toujours été de bons conseils sur un sujet ô combien complexe. Merci à Matthieu GUIARDEL pour nos discussions de début de soirée qui ont toujours été captivantes. Merci à toutes les personnes qui ont participé à la bonne humeur en Poiseuille, Steeve, Julien L., Gaëlle T, Leila, Alexandre, Baptiste, Lionel, David ...

Merci à Hélène, Christiane, Claire, Guilaine pour votre aide dans toutes les démarches administratives. Merci à Céline S. pour son aide et nos échanges.

Je me rend compte de la chance que j'ai eu de rencontrer tant de personnes formi-

dables. Merci à l'ensemble des personnes du LOF que j'ai rencontré lors de ces 3 ans, vous avez tous contribué à la réussite de cette thèse.

J'en viens maintenant à remercier les personnes qui ont travaillé dans l'open space St Estèphe : Jérémy, Stéphane, Laura R., Sara D. C., Swati, Julien L., Sandy, Moncef. Merci à Alexandre qui a été mon voisin de bureau durant presque 3 ans, à Tristan pour son humour et son aide avec Matlab. Merci à Anne pour son oreille attentive et à Sara K. pour sa bonne humeur.

Je remercie Charles pour nos discussions, son aide et son soutien tout au long de ces 3 ans. Merci à Maxime pour son humour et son esprit, ton interprétation du majordome restera un souvenir mémorable. Je n'oublierai pas la soirée crêpe, les repas internationaux, les naissances, la soirée raclette, les time's up (Justin Bridou restera dans les mémoires) et j'en oublie.

Au cours de ces trois ans j'ai rencontré des personnes formidables au sein de ce laboratoire dont certaines sont devenues des amis. Merci à Gaëlle C. et Laura L. de m'avoir écoutée et réconfortée lors des moments difficiles, je les remercie également pour les crises de rires en Poiseuille. Merci à Camille pour nos discussions interminables du début de soirée, merci pour ton aide toujours bienveillante.

Un immense merci à Quentin qui fut mon stagiaire pendant 5 mois. Merci pour ton implication, ton travail et ta bonne humeur. Une partie des travaux de cette thèse te reviens, merci pour tout ce que tu as apporté à cette thèse tant sur le coté scientifique que le coté humain.

Merci à Lucie de m'avoir aidée lors de ma visite à l'ESPCI pour injecter un fluide (bizarre) dans des canaux en serpentin. Malgré l'échec, j'ai beaucoup apprécié nos conversations.

Merci à Pauline, Alexandre, Pierre et Clément, mes amis du magistère. Vous voir lors de mes visites à Paris a été une bouffée d'oxygène pour moi. Merci pour les jours de l'an, le voyage dans le Périgord, les brunchs, les soirées interminables à discuter, Disneyland ... Mon aventure sur les bancs de la fac aurait été bien différente sans votre rencontre.

Merci à Mathilde qui malgré la distance reste une amie fidèle. Merci de me supporter depuis un certain voyage en Sicile, le hasard de la vie fait parfois bien les choses.

Un grand merci à ma famille de m'avoir soutenue dans tous mes projets, merci à ma marraine, à mon filleul et à ma grand-mère. Merci à mon père qui est une personne formidable et qui malgré ses doutes me soutient dans mes choix de vie. Merci à ma mère pour son aide et son soutien durant ces 3 ans et plus particulièrement lors de la rédaction. Merci à mon frère d'avoir été présent et patient. Merci à eux et à Marie-Anne pour les soirées jeux de société qui, pendant la rédaction, m'ont permis l'espace de quelques instants d'oublier ce manuscrit.

Table des matières

Table des Figures	xix
Symboles	xxi
Introduction	1
1 Entrée en matière	7
1.1 Introduction à la rhéologie	8
1.1.1 Ecoulement des liquides	8
1.1.2 Loi de comportement	10
1.1.3 Cas du cisaillement simple	12
1.1.4 Fluides non newtoniens	14
1.1.5 Différentes catégories de fluides	14
1.1.6 Viscoélasticité	18
1.1.6.1 Liquide parfait	18
1.1.6.2 Solide élastique parfait	18
1.1.6.3 Modèles viscoélastiques	19
1.2 Introduction à la mesure rhéologique	23
1.2.1 Rhéomètre	23
1.2.2 Différentes géométries	24
1.2.2.1 Géométrie cône-plan	24
1.2.2.2 Géométrie plan-plan	25
1.2.2.3 Géométrie de Couette	26
1.2.3 Limitation	28
1.2.3.1 Instabilité inertielle	28
1.2.3.2 Instabilité élastique	30
1.3 Introduction aux tensioactifs et aux micelles	31
1.3.1 Qu'est ce qu'un tensioactif ?	31
1.3.2 Qu'est ce qu'une micelle ?	31
1.3.3 Notion de micelle géante	33
2 Les instabilités élastiques : origines et caractéristiques	37
2.1 Instabilités élastiques	38
2.1.1 Expressions du nombre de Weissenberg Wi	38
2.1.2 Différence entre Wi et De	39
2.1.3 Impact de la courbure	40
2.1.4 Caractéristique d'un écoulement instable élastiquement	41

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Micelles géantes	43
2.2.1	Comportement à l'équilibre	43
2.2.2	Modèle de Cates	46
2.2.3	Comportement sous écoulement	46
2.2.3.1	Régime linéaire : modèle de Maxwell	46
2.2.3.2	Régime non linéaire : modèle de Spenley	49
2.2.3.3	Scénario de shear banding	50
2.3	Quelques exemples de dispositifs	51
2.3.1	Géométrie plan-plan modifiée	51
2.3.2	Dispositif microfluidique	52
2.3.3	Mesure rhéologique combinée à une visualisation optique	54
3	Système étudié	57
3.1	La solution de micelles géantes	58
3.1.1	Le tensioactif	58
3.1.2	Composition chimique	58
3.2	Formulation des solutions	59
3.2.1	Protocole expérimental	59
3.2.2	Une autre molécule	60
3.3	Structure du matériau	61
3.3.1	Longueur de micelles	61
3.3.2	Mesures en régime linéaire	62
3.3.3	Effet de la température	64
4	Méthode	67
4.1	Présentation de l'appareil et des géométries	68
4.2	Fonctionnement de l'appareil	68
4.3	Mise en place de l'échantillon	71
5	Rhéologie d'une solution de micelles géantes	73
5.1	Une solution étonnante	74
5.1.1	Un fluide à seuil ?	74
5.1.2	Solution de micelles ou suspension de blobs ?	81
5.2	Tests standards	84
5.2.1	Rampe de cisaillement	84
5.2.2	Cisaillement constant	87
5.2.3	Contrainte constante	90
5.2.4	Fluide à seuil ?	93
5.2.5	Dépendance à l'histoire, reproductibilité	95
5.3	Modèle viscoélastique	99
5.3.1	Modèle de Maxwell	99
5.3.2	Modèle de Maxwell-Jeffrey	102
5.3.3	Un modèle viscoélastique adapté	104
5.4	Expériences à contrainte imposée	107
5.4.1	Confrontation avec le modèle	107
5.4.2	Effet du temps de repos	109
5.5	Expérience à cisaillement imposé	112

5.5.1	Faible cisaillement	112
5.5.2	Cisaillement dans la zone instable	114
5.5.3	Effet du temps de repos	116
5.5.4	Effet de la géométrie utilisée	122
5.6	Expériences de rhéologie linéaire oscillatoire	125
5.7	Visualisation optique sous cisaillement	126
5.7.1	Principe de l'expérience	127
5.7.2	Expérience à cisaillement imposé	127
5.7.3	Expérience à contrainte imposée	129
5.8	Discussion sur les instabilités	131
6	Influence des paramètres physico-chimiques	135
6.1	Influence du polymère	136
6.1.1	Sur les expériences à contrainte imposée	136
6.1.2	Sur les expériences à cisaillement imposé	137
6.2	Influence de la température	142
6.2.1	Sur les expériences à contrainte imposée	142
6.2.2	Sur les expériences à cisaillement imposé	142
6.3	Une molécule tensioactive assez similaire	145
6.3.1	Oléil avec une distribution large	146
6.3.1.1	Effet de la concentration en tensioactif	146
6.3.1.2	Expérience à contrainte imposée	148
6.3.1.3	Expérience à cisaillement imposé	148
6.3.2	Oléil avec une distribution resserrée	150
6.3.2.1	Courbe d'écoulement	150
6.3.2.2	Expérience à contrainte imposée	153
6.3.2.3	Expérience à cisaillement imposé	155
6.3.2.4	Effet du polymère	158
6.4	Comparaison des deux longueurs de chaîne	159
	Conclusion	161
	Bibliographie	163

Table des figures

1	Schéma de la fracturation hydraulique sur un champ pétrolier, extrait de [1].	2
2	a) Schéma d'une faille ouverte pendant l'injection, b) Schéma d'une faille après l'arrêt de l'injection.	3
1.1	Schéma d'un élément de fluide.	8
1.2	Cube représentant les différentes directions ainsi que certaines contraintes appliquées sur les surfaces.	11
1.3	Schéma du cisaillement simple d'un liquide.	13
1.4	Courbes d'évolutions de la contrainte en fonction du cisaillement pour différents types de fluides : a) fluide newtonien, b) fluide rhéofluidifiant, c) fluide rhéoépaississant, d) et e) fluides à seuil.	14
1.6	Schéma du cisaillement simple d'un solide.	18
1.5	Symbole du liquide parfait.	18
1.7	Symbole du solide parfait.	19
1.8	Schéma du modèle de Kelvin-Voigt.	20
1.9	Schéma du modèle de Maxwell.	21
1.10	Schéma d'une géométrie Cône-Plan.	24
1.11	Schéma d'une géométrie Plan-Plan.	25
1.12	Schéma d'une géométrie de Couette.	26
1.13	Evolution de la viscosité relative en fonction du nombre de Reynolds Re pour différentes géométries : PP : géométrie plan-plan avec $H = 0.8$ mm et $R = 2$ cm, CP : géométrie cône-plan avec $\alpha = 4^\circ$ et $R = 2$ cm, CC : géométrie de Couette avec $R_1 = 16.82$ mm et $R_2 = 18.5$ mm, toutes les surfaces sont sablées.	29
1.14	Photos d'une cellule de Couette extraites de [2], a) instabilités inertielles dans une solution d'eau et de glycérol où $Ta = 3800$ et $Wi = 0$, b) instabilités élastiques dans une solution de polyisobutène où $Ta = 9.6 \times 10^{-8}$ et $Wi = 20$	30
1.15	Schéma d'une molécule tensioactive.	31
1.16	Schéma représentant l'évolution d'une interface eau/huile quand la concentration en tensioactifs est augmentée.	32
1.17	Evolution de la forme de l'agrégat en fonction de la courbure spontanée de la molécule tensioactive, extrait de [3].	33
1.18	Représentation schématique d'une micelle géante, extrait de [4], L_c représente la longueur totale de la micelle, l_p la longueur de persistance, R_g le rayon de giration et R_{cs} le rayon de la micelle.	34

TABLE DES FIGURES

2.1	Schéma de la boîte de l'écoulement 2D.	40
2.2	Fluctuations de vitesses d'une solution de polymère en fonction du temps pour différents nombres de Weissenberg Wi , extrait de [5]. . . .	42
2.3	Photographie d'une goutte d'huile (bleue) posée sur 2 mL de phase aqueuse (transparente) après un temps de cisaillement t , extraite de [6]. a) Photos du haut, fluide newtonien avec $Re = 4$: i) $t = 0$ s, ii) $t = 120$ s . b) Photos du bas, fluide viscoélastique avec $Re = 4.6$ et $Wi = 5.2$: i) $t = 0$ s, ii) $t=30$ s, iii) $t = 90$ s, iv) $t = 120$ s.	43
2.4	Illustration des différents régimes de concentration rencontrés dans des solutions de micelles géantes quand la concentration en tensioactif augmente, extrait de [7]. ξ est le paramètre de maille de la phase enchevêtrée dans le régime semi-dilué et d est la distance moyenne entre deux micelles colinéaires dans la phase nématique et hexagonale.	45
2.5	Schéma illustrant les différentes longueurs caractéristiques, extrait de [8]. ξ est le paramètre de maille de la phase enchevêtrée dans le régime semi-dilué et l_e est la longueur d'enchevêtrement. \bar{L}_c est la longueur totale de la micelle, l_p est la longueur de persistance et r_{cs} est le rayon de section transversale.	45
2.6	Evolution de G' et G'' normalisé par le module élastique G_0 en fonction de la pulsation ω normalisée par le temps de relaxation λ , extrait de [9]. Les lignes correspondent aux prédictions du comportement de Maxwell.	47
2.7	Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation ω , extrait de [10]. . . .	48
2.8	Prédiction de la courbe d'écoulement par le modèle de Spenley.	49
2.9	Schéma du scénario de shear banding, extrait de [7].	51
2.10	Schéma du dispositif expérimental de Steinberg, extrait de [11].	52
2.11	a) Schéma des canaux en serpentin, définition des dimensions. b) Photos d'un écoulement d'une solution de polymères pour différents nombres de Weissenberg : de haut en bas : écoulement stable ($Wi = 0.22$), écoulement légèrement instable proche de l'apparition de l'instabilité élastique ($Wi = 0.24$), écoulement instable ($Wi = 0.25$). a) et b) sont extraits de [12].	53
2.12	Schéma du dispositif expérimental permettant une observation de l'entrefer dans le plan (\bar{v}, z) , extrait de [13].	54
2.13	Courbe d'écoulement normalisée d'une solution de micelle géante (CTAB) en cellule de Couette, extrait de [14]. L'insert : images de l'entrefer pour un nombre de Weissenberg croissant, la paroi du cylindre interne est à gauche et celle du cylindre extérieur est à droite. (a) $Wi < Wi_l$ écoulement stable et homogène, phase désorganisée; (b) $Wi_l < Wi < Wi_h$ apparition des bandes de cisaillement, la partie rouge est la bande organisée; (c) $Wi_h < Wi < Wi_c$ écoulement homogène, système organisé; (d) $Wi > Wi_c$ écoulement turbulent élastiquement.	55
3.1	Formule chimique de l'EAPB, molécule tensioactive	58
3.2	Représentation schématique d'une phase enchevêtrée, extrait de [15]	59
3.3	Photo d'une solution A avec des bulles d'air	60

3.4	Formule chimique de l'OAPB, molécule tensioactive	61
3.5	Photos obtenues en cryo-microscopie électronique à transmission du surfactant EAPB à 1% (wt), extrait de [16]. a) sans sel. b) avec une concentration en sel (NaCl) de 5%(wt)	62
3.6	Courbes du module de conservation G' et du module de perte G'' prédites par le modèle de Maxwell, en fonction de la pulsation ω en échelle log-log	63
3.7	Evolution du paramètre de conservation G' et du module de perte G'' avec la fréquence, extrait du rapport de [17]. a) à 25°C, b) à 70°C	64
3.8	Evolution du paramètre de maille ξ et de la longueur moyenne des micelles \bar{L} avec la température, extrait de [17].	65
3.9	Evolution de la viscosité η en fonction de la température pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, extrait de [17].	66
4.1	Photos illustrant le rhéomètre utilisé et une des géométries utilisées (cône-plan).	69
4.2	Effet de la rétroaction sur les mesures avec un fluide newtonien avec une géométrie cône-plan, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$	69
4.3	Effet de la rétroaction sur les mesures avec un fluide viscoélastique, géométrie cône-plan	70
5.1	Photo de l'interface non plate après une légère agitation du flacon.	74
5.2	Photo d'un flacon retourné contenant la solution A à plusieurs instants. La photo de gauche représente le flacon qui vient d'être retourné, celle du milieu le même flacon 11h28 plus tard et celle de droite le représente 4 jours plus tard.	75
5.3	Photo d'un flacon posé sur le côté contenant la solution A à plusieurs instants. La photo de gauche représente le flacon qui vient d'être posé sur le côté et celle de droite le représente 4.5 jours plus tard.	76
5.4	A gauche : 4 photos d'un flacon contenant la solution A où une bulle d'air a été injectée par le haut. De gauche à droite : la photo représente la bulle qui vient d'être introduite dans la solution, puis le même flacon 11h12 plus tard, puis 9 jours plus tard, celle de droite représente la superposition des 3 photos précédentes. A droite : l'évolution de la position verticale de la bulle en fonction du temps pour les 11 premières heures, la position initiale de la bulle a été choisie comme origine. L'insert représente un zoom sur le déplacement lors de la 1 ^{re} heure.	77
5.5	A gauche : 3 photos d'un flacon contenant la solution A où une bulle d'air a été injectée par le bas. La photo de gauche représente la bulle qui vient d'être introduite dans la solution, celle du milieu le même flacon 11h12 plus tard et celle de droite représente la superposition des deux photos précédentes. A droite : l'évolution de la position verticale de la bulle en fonction du temps, la position initiale de la bulle a été choisie comme origine.	78

5.6	Photos d'un flacon contenant la solution A où une goutte d'huile a été injectée par le bas à plusieurs instants. De gauche à droite : début de l'expérience après injection de la goutte, 11h28 après l'injection, 4 jours plus tard et 9 jours plus tard. Des bulles d'air apparaissent dans le flacon	79
5.7	Photos d'un flacon contenant la solution A où une goutte d'huile a été injectée par le bas à plusieurs instants. A gauche : début de l'expérience après injection de la goutte, à droite : 9 jours plus tard. .	80
5.8	Photos d'une bulle d'air injectée dans la solution A à l'aide d'une aiguille par le haut à différents instants. La photo de droite est une superposition des photos de gauche.	81
5.9	Photos d'une bulle d'air injectée dans la solution A à l'aide d'une aiguille par le haut. La photo gauche représente la bulle après injection, celle de droite représente la bulle qui est arrivée à l'interface. La photo de droite est l'analyse d'image montrant la trajectoire de la bulle. . .	82
5.10	Image de la solution au microscope avec un grossissement X10 au repos	83
5.11	Images de la solution au microscope avec un grossissement X10 après un cisaillement. L'image de gauche représente une photo prise après l'arrêt du cisaillement à un instant t , défini comme origine. Les deux flèches signalent des blobs dont le déplacement est observé sur les images de droite. Les petites flèches illustrent le déplacement de chaque blob.	84
5.12	Evolution de la contrainte lors de rampes en cisaillement. Les courbes bleues ont été obtenues avec la géométrie grand Couette et les autres sont obtenues avec la géométrie cône-plan	85
5.13	Evolution de la contrainte lors des pré-cisaillements imposés avant les rampes en cisaillement. La courbe bleue est obtenue avec la géométrie grand Couette, les deux autres sont obtenues avec la géométrie cône-plan.	86
5.14	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 1 s^{-1} avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur la contrainte mesurée.	88
5.15	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 10 s^{-1} avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur la contrainte mesurée.	89
5.16	Evolution du nombre de Weissenberg Wi , défini comme le rapport de N_1 par σ_{shear} , en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 10 s^{-1} avec la géométrie cône-plan. L'insert représente l'évolution de N_1 en fonction du temps.	89
5.17	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa avec la géométrie cône-plan. L'insert représente les résultats avec une échelle linéaire.	90
5.18	Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour la molécule EHAC, pour différentes concentrations en sel, extrait de [18].	91

5.19	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa pendant plusieurs heures, avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur les résultats avec une échelle linéaire.	92
5.20	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa puis un repos, géométrie grand Couette	93
5.21	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.05 Pa puis un repos, géométrie CP	94
5.22	Evolution de la déformation pour différents échantillons pour une contrainte appliquée de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.	96
5.23	Evolution de la déformation pour différentes histoires avec un seul échantillon. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.	97
5.24	Evolution de la déformation pour un même échantillon avec une histoire identique mais un âge différent. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.	98
5.25	Evolution de la déformation pour deux échantillons avec la même histoire et le même âge. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.	98
5.26	Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell	101
5.27	Schéma du modèle de Maxwell-Jeffrey	102
5.28	Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell-Jeffrey . .	103
5.29	Schéma du modèle de Maxwell-Jeffrey modifié	104
5.30	Evolution de la fonction de transfert J en fonction du temps, la fonction de transfert est égale à la déformation divisée par l'échelon de contrainte appliqué, extrait de [19]. Les ronds représentent les données expérimentales obtenues avec un xanthane, la courbe noire le modèle de Maxwell-Jeffrey, la courbe rouge le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié et la courbe bleue le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié sans tenir compte de l'inertie de l'appareil.	105
5.31	Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié	106
5.32	Evolution de la déformation pour différentes contraintes imposées avec la géométrie cône-plan, l'échelon appliqué pour toutes les contraintes est toujours de 0.1 Pa.	107
5.33	Evolution de la déformation cumulée pour toutes les contraintes imposées avec la géométrie cône-plan, l'échelon appliqué pour toutes les contraintes est toujours de 0.1 Pa.	108
5.34	Schéma de la séquence répétée sur un même échantillon.	110
5.35	Evolution de la déformation pour les 3 essais réalisés.	110
5.36	Evolution de la déformation pour différents temps de repos appliqués avant les contraintes imposées. On applique une contrainte de 0.2 Pa avec la géométrie grand Couette.	111

TABLE DES FIGURES

5.37 Evolution de la contrainte avec le temps pour différents taux de cisaillement appliqués. L'insert représente l'évolution de la contrainte pour le taux de cisaillement de 10^{-5} s^{-1} sur les 10000 premières secondes. 113

5.38 Evolution de la contrainte en fonction des taux de cisaillement appliqués. Les points verts sont les contraintes stationnaires et le carré bleu correspond à la contrainte maximale du taux de cisaillement de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 114

5.39 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} imposé à la suite d'un taux de cisaillement faible. 115

5.40 Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette. 116

5.41 Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé, avec la géométrie grand Couette. Les points verts ont été obtenus avec un échantillon nouveau pour chaque point, les points bleus ont été obtenus avec un même échantillon. 117

5.42 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposé, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les contraintes "stationnaires". 118

5.43 A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 1 s^{-1} 119

5.44 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposé, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes. 120

5.45 A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 0.1 s^{-1} 120

5.46 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposés dans le sens décroissant, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes. 121

5.47 A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 0.1 s^{-1} et les temps de repos sont appliqués dans le sens décroissant. 122

5.48 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposés dans le sens croissant, avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur les contraintes "stationnaires". 123

5.49 Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, pour 2 géométries différentes. CP désigne la géométrie cône-plan et CC la géométrie grand Couette 124

5.50	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement, extrait de [20]	124
5.51	Evolution de la G' et G'' en fonction de la pulsation. Données obtenues avec ARES G2 et une géométrie de Couette	125
5.52	Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation, courbes données par le modèle de Maxwell-Jeffrey. La flèche représente la gamme de pulsation explorée expérimentalement	126
5.53	Photos à différents instants de l'entrefer illuminé par une nappe laser, on applique une contrainte de 0.1 Pa.	128
5.54	Photos à différents instants de l'entrefer illuminé par une nappe laser, on applique un taux de cisaillement de 10 s^{-1}	128
5.55	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec une géométrie de Couette. L'échantillon est resté au repos dans la géométrie pendant 11 heures.	129
5.56	Photos de la géométrie contenant la solution A avec de l'iriodin® à différents instants, un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} est imposé pendant 10 minutes.	130
5.57	Coupe transversale pour différentes contraintes appliquées	132
6.1	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.1 Pa, expérience effectuée avec la géométrie grand Couette. L'insert représente l'évolution de la déformation lors des 100 premières secondes.	137
6.2	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette.	138
6.3	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé pour la solution avec et sans polymère. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette.	138
6.4	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour deux taux de cisaillement différents, expériences avec la géométrie grand Couette.	139
6.5	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la géométrie grand Couette. Les points verts correspondent aux deux cisaillements très faibles imposés chacun sur un nouvel échantillon.	140
6.6	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes.	140
6.7	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences sur la solution avec et sans polymère effectuées avec la géométrie cône-plan.	141

TABLE DES FIGURES

6.8	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa, expérience effectuée avec la géométrie grand Couette à 40°C. L'insert représente l'évolution de la déformation lors des 20 premières secondes.	143
6.9	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s ⁻¹ et pour différents temps de repos, expériences à 40°C avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur le 400 dernières secondes.	143
6.10	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s ⁻¹ et pour différents temps de repos, expériences sur la solution avec polymère effectuées à 25°C et 40°C avec la géométrie cône-plan.	144
6.11	A gauche : évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, à droite : évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Expérience à 1.5% de tensioactifs de la solution B, effectuée avec le petit Couette.	146
6.12	Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en tensioactifs de la solution B, expériences effectuées avec le petit Couette.	147
6.13	Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 10 Pa, expériences effectuées avec le petit Couette à 10% de tensioactifs de la solution B.	148
6.14	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos imposés, on applique un taux de cisaillement de 0.1 s ⁻¹ avec le petit Couette, solution B à 10% de tensioactifs.	149
6.15	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos imposés, on applique un taux de cisaillement de 1 s ⁻¹ avec le petit Couette, solution B à 10% de tensioactifs.	149
6.16	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement en augmentant puis en diminuant le cisaillement, expériences à 1.5% de tensioactifs de la solution C, effectuées avec le petit Couette.	151
6.17	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la solution C à 1.5% de tensioactifs, chaque taux de cisaillement est appliqué pendant 1 heure avec la géométrie petit Couette.	152
6.18	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la solution C à 1.5% de tensioactifs, comparaison entre les rampes de cisaillement et les steps de cisaillement, expériences réalisées avec la géométrie petit Couette.	152
6.19	Evolution de la déformation en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées avec la géométrie petit Couette, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.	153
6.20	Evolution de la déformation aux temps courts pour différentes contraintes appliquées avec la géométrie petit Couette, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.	154
6.21	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.	154

6.22	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs. Les points bleus ont été obtenus en imposant un cisaillement constant, les verts en imposant une contrainte constante.	155
6.23	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos pour la solution C à 1.5% de tensioactifs. Un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} est imposé.	156
6.24	Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos pour la solution C à 1.5% de tensioactifs. Un taux de cisaillement de 1 s^{-1} est imposé.	157
6.25	A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos, à droite : évolution de la déformation caractéristique en fonction du temps de repos. Expérience à partir de la solution à 1.5% de tensioactifs.	157
6.26	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la molécule OAPB avec la distribution la plus étroite avec le polymère.	158
6.27	Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la molécule OAPB avec et sans le polymère.	159
6.28	Comparaison de la courbe d'écoulement de EAPB avec polymère et OAPB sans polymère.	160

Symboles

\vec{v}	vecteur de la vitesse de déplacement	m/s
\vec{p}	vecteur de la quantité de mouvement	kg.m/s
\vec{u}	vecteur déplacement	m
p	pression	Pa
\underline{d}	tenseur des taux de déformation	s ⁻¹
\bar{G}	module élastique	Pa
T	couple	N.m
R	rayon du cône ou du plan	m
R_1	rayon du cylindre interne	m
R_2	rayon du cylindre externe	m
Re	nombre de Reynolds	sans dimension
Wi	nombre de Weissenberg	sans dimension
N_1	première différence de contrainte normale	Pa
N_2	deuxième différence de contrainte normale	Pa
F_N	force normale	N
\mathfrak{p}	packing parameter	sans dimension
L_c	longueur totale de la micelle	m
\bar{L}_c	longueur moyenne des micelles	m
R_g	rayon de giration	m
l_p	longueur de persistance	m
R_{cs}	rayon transverse de la micelle	m
E_c	énergie de bout	J
l_e	longueur d'enchevêtrement	m

SYMBOLES

ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
η	viscosité dynamique	Pa.s
σ	contrainte	Pa
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes visqueuses	Pa
$\underline{\underline{\tau}}$	tenseur des contraintes	Pa
$\underline{\underline{\epsilon}}$	tenseur des déformations	sans dimension
$\dot{\gamma}$	cisaillement	s^{-1}
γ	déformation	sans dimension
Ω	vitesse de rotation	rad/s
α	angle du cône	rad
ξ	paramètre de maille	m
ϕ	fraction volumique en tensioactifs	sans dimension

Introduction

La demande mondiale en pétrole ne cesse de croître depuis plusieurs années. La production de pétrole doit donc être augmentée, pour cela plusieurs voies sont explorées. L'augmentation de la production peut s'effectuer grâce à l'exploitation de nouveaux gisements pétroliers, cette alternative étant de plus en plus réduite au fil des années. L'augmentation de la récupération de pétrole au sein de réservoirs déjà exploités est un autre moyen d'augmenter la production mondiale. La dernière alternative consiste à exploiter des réservoirs dits non conventionnels (pétrole lourd, sables bitumineux, pétrole et gaz de schiste ...). Ces réservoirs sont dits non conventionnels car leur exploitation est difficile à cause d'une roche peu poreuse ou d'un pétrole très visqueux. Leur exploitation nécessite ainsi des techniques particulières ce qui entraîne un coût économique élevé.

Afin de faciliter l'extraction dans des roches peu poreuses, une des approches choisies est d'augmenter leur perméabilité par fracturation hydraulique. Cette technique nécessite l'utilisation de fluides de fracturation, le comportement rhéologique de l'un d'entre eux est étudié lors de cette thèse.

Lors de la mise en production d'un champ pétrolier, l'emplacement des différents puits est soigneusement étudié pour permettre le meilleur rendement possible. Deux types de puits sont mis en place :

- des puits producteurs qui vont permettre l'extraction de l'huile,
- des puits injecteurs qui servent à injecter les différents fluides, généralement de l'eau ou du gaz, et qui vont aider à la mobilisation de l'huile.

L'huile brute est piégée en sous-sol dans des réservoirs qui sont des roches poreuses contenant de l'huile brute, de l'eau qui est piégée depuis la formation du pétrole, appelé eau de formation, et du gaz. La roche réservoir est caractérisée par sa minéralogie, c'est à dire la composition et l'organisation des minéraux de la roche. Elle est également définie par sa porosité qui représente la capacité d'un milieu poreux à contenir une certaine quantité de fluide, et par sa perméabilité qui est l'aptitude de la roche à laisser circuler un fluide à travers ses pores dont la dimension est très variable d'un réservoir à l'autre.

L'extraction du pétrole comporte plusieurs phases de récupération. La première, dite production primaire, s'effectue grâce à la différence de pression naturelle entre le réservoir et la surface terrestre. Le pétrole jaillit de façon spontanée après le forage de la roche réservoir. Pour continuer à extraire du pétrole, il faut injecter un fluide immiscible avec l'huile, de l'eau dans la majorité des cas, pour maintenir une certaine pression dans le réservoir et "pousser" le pétrole. On parle dans ce cas de

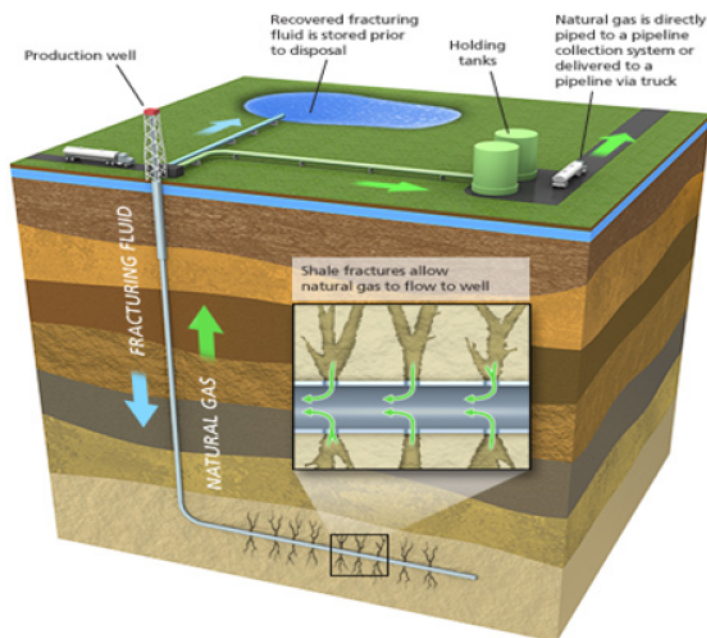


FIGURE 1 – Schéma de la fracturation hydraulique sur un champ pétrolier, extrait de [1].

production secondaire. Lors de cette injection, de l'eau est produite en sortie en même temps que l'huile. Au bout d'un certain temps, la quantité de pétrole brut extraite devient faible devant celle de l'eau ; l'injection d'eau n'est alors plus préconisée. L'eau a créé un chemin préférentiel dans la roche réservoir entre le puits injecteur et le puits producteur ; elle n'explorera plus de nouveaux chemins et donc ne dépiègera plus de pétrole. Le gisement est mature mais il reste encore en moyenne 60% d'huile piégée dans la roche à cause des forces capillaires qui s'opposent à la mise en mouvement de l'huile. Pour continuer à extraire l'huile, il faut alors compenser ces forces et développer de nouvelles techniques pour continuer à extraire le pétrole ; on entre dans la production tertiaire. Le domaine de l'EOR (*Enhanced Oil Recovery*) explore plusieurs axes qui peuvent être utilisés en production tertiaire et également en secondaire :

- augmenter la viscosité de l'eau d'injection par l'ajout de polymère,
- changer la tension interfaciale huile/eau soit en incorporant des tensioactifs à l'eau injectée, soit en modifiant la composition ionique de cette dernière,
- diminuer la viscosité de l'huile par augmentation de la température dans le puits, par injection de vapeur par exemple.

Ces techniques s'appliquent dans des réservoirs qui sont déjà exploités depuis plusieurs années et qui sont dits conventionnels. Dans le cas de réservoirs non conventionnels, les techniques utilisées pour extraire le pétrole sont moins bien contrôlées et sont surtout beaucoup plus coûteuses. L'une de ces techniques est la fracturation hydraulique qui va être utilisée dans le cas de roche réservoir peu poreuse. Dans ce cas, on va injecter un fluide à très haute pression, en général au niveau des

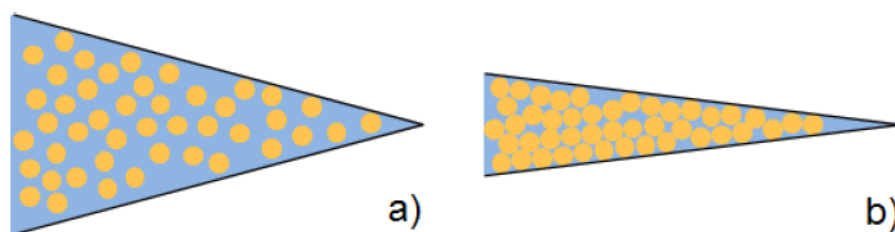


FIGURE 2 – a) Schéma d'une faille ouverte pendant l'injection, b) Schéma d'une faille après l'arrêt de l'injection.

puits producteurs, qui va alors créer des failles au sein de la roche, comme représenté à la figure 1. Lors de l'arrêt de l'injection, si le fluide utilisé est un liquide, les failles vont se refermer car il n'y a plus de pression pour les maintenir ouvertes. Pour remédier à ce problème, on ajoute des agents de soutènement, par exemple du sable ou des billes de céramique, au fluide injecté. Ces agents de soutènement vont permettre de maintenir la faille ouverte après l'arrêt de l'injection comme schématisé à la figure 2. Malgré la présence des agents de soutènement dans les fissures, la porosité de la roche est nettement augmentée avec cette technique et facilitera la récupération du pétrole.

Les fluides de fracturation doivent donc transporter le sable jusqu'aux extrémités des failles créées afin de maximiser leur ouverture pour faciliter l'extraction du pétrole. La distance à parcourir entre le puits et l'extrémité des failles peut être de plusieurs kilomètres, il faut donc transporter les agents de soutènement sur de longues distances. Les particules étant plus denses que le fluide, elles ont tendance à tomber au fond des canaux, c'est la sédimentation. Si la majorité des particules sédimentent, elles ne pourront pas maintenir les failles ouvertes et seront donc inutiles pour la fracturation hydraulique. Il faut qu'elles restent au maximum au sein du fluide de fracturation afin d'être transportées jusqu'aux extrémités des failles. Les fluides utilisés pour la fracturation hydraulique doivent donc posséder des propriétés rhéologiques particulières :

- une faible viscosité pour pouvoir être injectés facilement, au niveau du puits,
- une forte viscosité pour maintenir le sable en suspension dans le fluide dans les failles,
- un transport efficace des particules dans toutes les failles pour les maintenir ouvertes car plus le sable sera injecté jusqu'aux extrémités, plus la faille restera ouverte,
- un temps de reprise en viscosité court, c'est à dire le temps nécessaire pour passer d'une faible viscosité à une viscosité élevée.

Les fluides présentant à la fois une viscosité élevée à basse contrainte et une viscosité faible à forte contrainte sont dits rhéofluidifiants (cf section 1.1.5) dont les solutions de polymères sont un exemple. A faible vitesse d'injection, les chaînes de

polymères, regroupés en pelote, vont freiner l'écoulement, entraînant une augmentation de la viscosité de la solution, en comparaison à une solution sans polymère. A forte vitesse d'injection, les chaînes vont avoir tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement, entraînant une diminution de la viscosité par rapport à celle obtenue à faible vitesse d'injection. En effet, l'écoulement est alors plus facile avec des chaînes alignées que regroupées en pelote. Quand la vitesse d'écoulement devient trop grande, les chaînes de polymères peuvent se casser. Ce phénomène est irréversible et a pour conséquence une diminution de la viscosité car cette dernière est fortement dépendante de la longueur des chaînes. Afin de contourner cette difficulté, il est possible d'utiliser des solutions de micelles géantes, cette notion sera définie à la section 1.3.3. Ces solutions possèdent des propriétés rhéologiques similaires à celles des solutions de polymères mais présentent l'avantage de pouvoir reformer leurs chaînes après cassure. Les micelles géantes sont alors qualifiées de "polymères vivants".

Les agents de soutènement ont tendance à s'accumuler au fond du canal à cause de la sédimentation, le poids des particules n'étant pas compensé par la force de l'écoulement. Il faut donc des fluides qui soient capables de minimiser ce phénomène. La vitesse de sédimentation étant inversement proportionnelle à la viscosité du fluide, plus le fluide est visqueux, moins la sédimentation est rapide. Une autre méthode permettant de lutter contre la sédimentation pendant les écoulements est le déclenchement d'instabilités. Celles-ci vont créer des écoulements secondaires et ainsi favoriser le mélange : les particules pourront être entraînées vers le haut du canal ce qui limitera alors la sédimentation. Ces instabilités peuvent être d'origine inertielle et sont provoquées par une grande vitesse d'injection. Dans le cadre de cette thèse, nous montrerons que les effets inertiels sont négligeables pour la solution étudiée compte tenu de la viscosité élevée du fluide.

Les instabilités peuvent également être d'origine élastique. En effet, les solutions de polymères tout comme les solutions de micelles géantes, sont des fluides visco-élastiques, c'est à dire ayant un comportement intermédiaire entre un solide et un liquide ; cette notion sera développée à la section 1.1.6. C'est à cause de la viscoélasticité qu'il existe un temps de reprise en viscosité. Lorsque le fluide arrive dans des zones où la vitesse d'écoulement est faible, il ne retrouve pas sa forte viscosité instantanément : il commence par libérer l'énergie élastique emmagasinée puis retrouve la viscosité correspondant à la vitesse d'écoulement. Grâce à cette composante solide, des instabilités élastiques peuvent être déclenchées, cela provoque des écoulements secondaires et donc limite la sédimentation.

La solution étudiée dans ce manuscrit est une solution de micelles géantes industrielle, développée et commercialisée par Solvay depuis une vingtaine d'année. Ce fluide possède toutes les caractéristiques attendues et notamment un transport très efficace des agents de soutènement. Une explication possible de ce bon transport serait l'apparition d'instabilités élastiques créant des écoulements secondaires et ainsi limitant la sédimentation. Leur apparition provoque une augmentation artificielle de la viscosité et des fluctuations autour des mesures plus importantes. De plus des études précédentes ont montré que la viscosité de ce fluide augmente avec la tempé-

rature ce qui est anormal. Cette augmentation serait due à l'apparition d'instabilités élastiques qui augmenteraient "artificiellement" la viscosité mesurée.

L'objectif de cette thèse est d'étudier et de démontrer le déclenchement d'instabilités élastiques et de comprendre leur origine. Nous établirons un modèle viscoélastique dans le régime stable compatible avec les résultats expérimentaux.

Le premier chapitre est destiné à poser les bases théoriques de rhéologie et à introduire la notion de micelle géante. Le second chapitre s'intéresse aux origines des instabilités élastiques et aux comportements rhéologiques caractéristiques des solutions de micelles géantes. Les chapitres 3 et 4 présentent respectivement le système étudié et l'outil utilisé, notamment les expériences types qui seront analysées par la suite. Le comportement rhéologique de la solution avec des paramètres physico-chimiques constant est exposé au chapitre 5. Nous verrons dans ce chapitre que malgré un comportement viscoélastique, il ne suit pas le modèle de référence pour ce genre de solution qui est le modèle de Maxwell. Enfin, l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la rhéologie est décrite dans le chapitre 6.

Chapitre 1

Entrée en matière

Sommaire

1.1	Introduction à la rhéologie	8
1.1.1	Ecoulement des liquides	8
1.1.2	Loi de comportement	10
1.1.3	Cas du cisaillement simple	12
1.1.4	Fluides non newtoniens	14
1.1.5	Différentes catégories de fluides	14
1.1.6	Viscoélasticité	18
1.1.6.1	Liquide parfait	18
1.1.6.2	Solide élastique parfait	18
1.1.6.3	Modèles viscoélastiques	19
1.2	Introduction à la mesure rhéologique	23
1.2.1	Rhéomètre	23
1.2.2	Différentes géométries	24
1.2.2.1	Géométrie cône-plan	24
1.2.2.2	Géométrie plan-plan	25
1.2.2.3	Géométrie de Couette	26
1.2.3	Limitation	28
1.2.3.1	Instabilité inertielle	28
1.2.3.2	Instabilité élastique	30
1.3	Introduction aux tensioactifs et aux micelles	31
1.3.1	Qu'est ce qu'un tensioactif?	31
1.3.2	Qu'est ce qu'une micelle?	31
1.3.3	Notion de micelle géante	33

Ce chapitre introduit les notions de rhéologie et de fluides complexes. Des exemples de fluides complexes ainsi que des exemples de comportement usuel sont présentés. Les techniques de mesures rhéologiques avec les différentes géométries sont également développées dans ce chapitre. La dernière partie introduit la notion de micelles géantes, qui est le système étudié dans cette thèse.

1.1 Introduction à la rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement de la matière qui est définie comme un fluide ayant des comportements particuliers, on parle alors de fluide complexe. Un fluide ayant un comportement intermédiaire entre le liquide et le solide est un exemple de fluide complexe, il est alors qualifié de viscoélastique. L'étude des solides purs est l'élasticité, celle des liquides est régie par la mécanique des fluides qui est présentée ci-dessous.

1.1.1 Ecoulement des liquides

On va appliquer le Principe Fondamental de la Dynamique (PFD) à un élément de fluide de volume \mathcal{V} et de surface \mathcal{S} , de vitesse \vec{v} , de masse volumique ρ , comme représenté à la figure 1.1. On définit la quantité de mouvement et le PFD par :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum \vec{F}_{ext} \quad \text{PFD} \quad (1.1)$$

$$\vec{p} = m\vec{v} = \iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{v} d^3\mathcal{V} \quad \text{la quantité de mouvement} \quad (1.2)$$

Le théorème des transports pour un champ vectoriel $\vec{F}(\vec{r}, t) = \iiint_{\mathcal{V}} \vec{f}(\vec{r}, t)$ s'écrit :

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial t} \vec{f}(\vec{r}, t) d^3\mathcal{V} + \iint_{\mathcal{S}} \vec{f}(\vec{r}, t) (\vec{v} \cdot d^2\vec{S}) \quad (1.3)$$

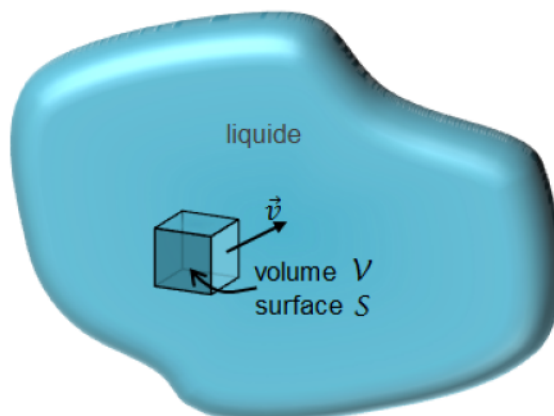


FIGURE 1.1 – Schéma d'un élément de fluide.

On applique ce théorème à la quantité de mouvement avec $\vec{F} = \vec{p}$ et $\vec{f} = \rho \vec{v}$. On a alors :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) d^3\mathcal{V} + \iint_S (\rho \vec{v}) (\vec{v} \cdot d^2\mathcal{S}) \quad (1.4)$$

$$= \iiint_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})(\rho \vec{v}) \right) d^3\mathcal{V} \quad (1.5)$$

On réécrit les termes sous l'intégrale :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})(\rho \vec{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} \vec{v} + \rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \vec{v} \quad (1.6)$$

$$= \rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} + \underbrace{\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right)}_{\substack{=0 \\ \text{équation de continuité}}} \vec{v} \quad (1.7)$$

On a alors :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \iiint_{\mathcal{V}} \left(\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) d^3\mathcal{V} \quad (1.8)$$

Les forces extérieures peuvent se décomposer en 2 termes : les forces volumiques, par exemple le poids, et les forces surfaciques, comme la pression ou les forces visqueuses. On a alors :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \iiint_{\mathcal{V}} \rho \vec{g} d^3\mathcal{V} + \iint_S -p d^2\mathcal{S} + \iint_S \underline{\underline{\sigma}} d^2\mathcal{S} \quad (1.9)$$

$$= \iiint_{\mathcal{V}} \left(\rho \vec{g} - \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} [\underline{\underline{\sigma}}] \right) d^3\mathcal{V} \quad (1.10)$$

avec p la pression et le déviateur $\underline{\underline{\sigma}}$ qui sera défini à la section 1.1.2.

On réécrit l'équation 1.2 avec les équations 1.8 et 1.10. On a alors :

$$\iiint_{\mathcal{V}} \left(\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) d^3\mathcal{V} = \iiint_{\mathcal{V}} \left(\rho \vec{g} - \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} [\underline{\underline{\sigma}}] \right) d^3\mathcal{V} \quad (1.11)$$

On fait tendre \mathcal{V} vers zéro, c'est à dire qu'on fait tendre le volume vers le volume d'une "particule fluide", on obtient alors l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} p + \vec{\nabla} [\underline{\underline{\sigma}}] \quad (1.12)$$

Si le fluide est un fluide newtonien, cette notion sera définie à la section 1.1.5, on a alors :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} \quad (1.13)$$

avec \vec{v} la vitesse du fluide, ρ la densité du fluide, η la viscosité dynamique du fluide et p la pression atmosphérique.

L'équation 1.13, appelée équation de Navier-Stokes, est non linéaire à cause du terme inertiel et du terme visqueux. Il n'y a pas de solution analytique de cette équation sans faire des approximations, on peut alors négliger certains termes en les comparant les uns aux autres afin d'obtenir une équation plus simple.

$$\underbrace{\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}}_{\text{terme instationnaire}} + \underbrace{\rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}}_{\text{terme inertiel}} = \underbrace{\rho \vec{g}}_{\text{poïds}} - \underbrace{\vec{\nabla} p}_{\text{pression}} + \underbrace{\eta \Delta \vec{v}}_{\text{terme visqueux}} \quad (1.14)$$

On définit le nombre de Reynolds Re qui compare les effets inertiels aux effets visqueux. Le liquide s'écoule à une vitesse caractéristique V selon une longueur caractéristique L et un entrefer de longueur caractéristique H . On a alors :

$$\text{terme inertiel} \quad \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \sim \rho U \frac{1}{H} V \quad (1.15)$$

$$\text{terme visqueux} \quad \eta \Delta \vec{v} \sim \eta \frac{1}{H^2} V \quad (1.16)$$

$$\text{nombre de Reynolds} \quad Re = \frac{\text{terme inertiel}}{\text{terme visqueux}} = \frac{\rho H V}{\eta} \quad (1.17)$$

$$(1.18)$$

Si on a un écoulement stationnaire et que $Re \ll 1$, l'équation 1.13 devient l'équation de Stokes pour un fluide newtonien :

$$\eta \Delta \vec{v} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} p \quad (1.19)$$

On verra dans la section 1.2.3 que lors de l'utilisation des rhéomètres, les écoulements sont supposés stationnaires et laminaires.

1.1.2 Loi de comportement

On se place dans le cadre de la mécanique des milieux continus pour identifier le comportement d'un fluide et le mouvement de ses éléments les uns par rapports aux autres. On cherche à exprimer une loi de comportement qui relie le champ de contrainte appliquée au champ de déformation sous forme tensorielle. Le tenseur des contraintes σ représente les forces surfaciques exercées sur le fluide, on définit alors un cube de direction, représenté à la figure 1.2, afin d'exprimer les différentes composantes du tenseur des contraintes :

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

Les termes tangentiels τ_{ij} sont à l'origine du cisaillement et les termes diagonaux (normaux) τ_{ii} à l'origine de la compression et de l'élongation.

Lorsque le fluide est au repos, les contraintes sont normales et isotropes, en conséquence, les termes diagonaux de $\underline{\underline{\tau}}$ sont identiques et opposés à la pression hydrostatique. Il faut distinguer le repos d'un fluide de son non-écoulement : un fluide à

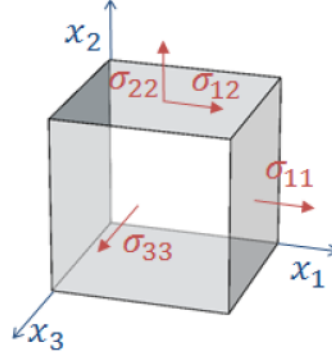


FIGURE 1.2 – Cube représentant les différentes directions ainsi que certaines contraintes appliquées sur les surfaces.

seuil qui sera défini à la section 1.1.5, peut ne pas couler sans être au repos car la sollicitation est inférieure à la sollicitation seuil.

On peut décomposer le tenseur des contraintes en 2 parties : l'une représentant les forces de pression et l'autre les forces visqueuses représentées par $\underline{\underline{\sigma}}$, ce dernier étant non nul uniquement si le fluide se déforme.

$$\underline{\underline{\tau}} = -p\underline{\underline{\mathbb{I}}} + \underline{\underline{\sigma}} \quad \text{avec} \quad p = \frac{1}{3}tr(\underline{\underline{\tau}}) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \tau_{ii} \quad (1.21)$$

On considère un corps qui se déforme, c'est à dire ayant un mouvement relatif qui n'est pas de la rotation rigide. On choisit un point M appartenant au corps, ce dernier va se déplacer en M' au cours de la déformation. On définit la position du point M par le vecteur \vec{r} et celle du point M' par le vecteur \vec{r}' :

$$\vec{r} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad \vec{r}' \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

Le déplacement du point M au point M' est exprimé via le vecteur déplacement $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$. On définit le tenseur $\underline{\underline{F}}$ comme le tenseur "d'un gradient du déplacement" : $F_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$. Le tenseur $\underline{\underline{F}}$ est composé d'une partie déformation mais également d'une partie rotation rigide ; afin de s'affranchir de la composante rotation rigide, on définit un nouveau tenseur par $\underline{\underline{\epsilon}} = \underline{\underline{F}} + \underline{\underline{F}}^t$. On a alors :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2\frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & 2\frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} & 2\frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

Ce tenseur est appelé tenseur des déformations et il est symétrique.

De même que l'on définit un tenseur associé aux déplacements, on peut définir un tenseur associé aux vitesses. En effet quand un corps se déforme, il le fait avec une certaine vitesse. Le déplacement du point M en M' est caractérisé par le vecteur déplacement \vec{u} ; on peut donc caractériser ce déplacement par une vitesse \vec{v} , définie par :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial t} \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} \\ \frac{\partial u_3}{\partial t} \end{pmatrix} = \dot{\vec{u}} \quad (1.24)$$

De façon analogue on définit le tenseur du taux de déformation par :

$$\underline{\underline{d}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2\frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} & \frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1} & 2\frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \frac{\partial v_3}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1} & \frac{\partial v_3}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_3} & 2\frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

On peut alors remarquer que $\underline{\underline{d}} = \dot{\underline{\underline{\epsilon}}}$. Le tenseur $\underline{\underline{d}}$ peut être vu de deux façons : une dérivée temporelle du tenseur des déformations et une dérivée spatiale de la vitesse. On peut définir le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr}((2\underline{\underline{d}})^2)} = \sqrt{2 \sum_i \sum_j d_{ij} d_{ij}} \quad (1.26)$$

De même, on peut définir la déformation γ par :

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr}((2\underline{\underline{\epsilon}})^2)} = \sqrt{2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \epsilon_{ij}} \quad (1.27)$$

Une loi de comportement est une relation reliant le tenseur des contraintes à celui des déformations et de ses dérivées temporelles.

1.1.3 Cas du cisaillement simple

On considère maintenant un liquide compris entre deux plaques de surface S , distantes d'une hauteur H , comme représenté à la figure 1.3. La plaque inférieure est immobile, contrairement à la plaque supérieure qui est déplacée à une vitesse constante $\vec{V} = V\vec{e}_1$ en appliquant une force \vec{F} . On considère qu'il n'y a pas de glissement aux parois que ce soit pour la plaque fixe ou pour la plaque mobile. La surface des plaques étant considérée comme infinie devant la distance entre elles, on peut alors considérer que la vitesse des particules fluides est selon \vec{e}_1 . C'est le cas du cisaillement simple.

La vitesse des particules fluides dépend seulement de leur distance par rapport

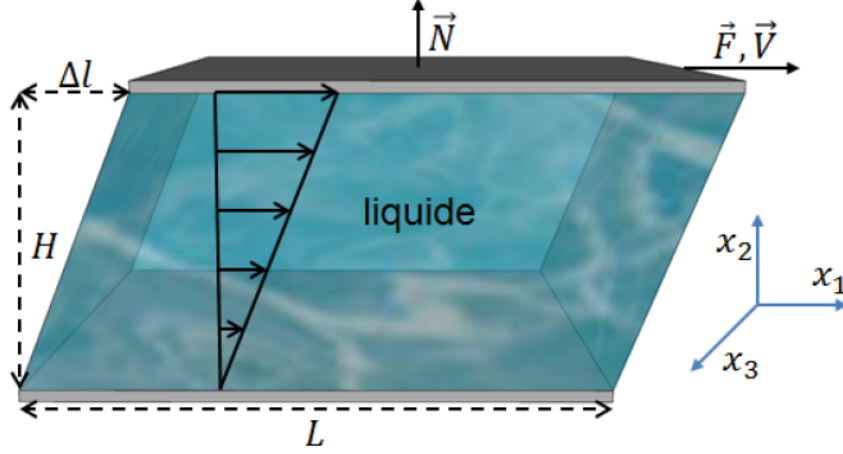


FIGURE 1.3 – Schéma du cisaillement simple d'un liquide.

à la plaque fixe, on peut alors écrire $\vec{v} = v(x_2)\vec{e}_1$. D'après les conditions de non glissement on peut écrire : $v(0) = 0$ et $v(H) = V$. La contrainte et le taux de cisaillement sont homogènes dans tout le volume dans le cas du cisaillement simple, ils sont définis par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.28)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_1}{dx_2} = \frac{V}{H} \quad (1.29)$$

La viscosité η est définie comme le rapport entre la contrainte et le taux de cisaillement.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1.30)$$

Elle caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement : plus la viscosité est élevée, plus le fluide s'écoule avec difficulté ; elle tient ses origines de la friction entre les particules fluides. Si la viscosité est constante, le fluide est dit newtonien ; sinon la viscosité dépend du taux de cisaillement.

Si on reprend la notation tensorielle, on s'aperçoit que toutes les composantes du tenseur des taux de déformations sont nulles sauf d_{12} et d_{21} . Pour un fluide newtonien, les contraintes normales étant nulles, les seules composantes non nulles du tenseur des contraintes visqueuses sont σ_{12} et σ_{21} . On a alors :

$$\underline{\underline{d}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma & 0 \\ \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

La viscosité étant constante, on peut écrire :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\eta \underline{\underline{d}} \quad (1.32)$$

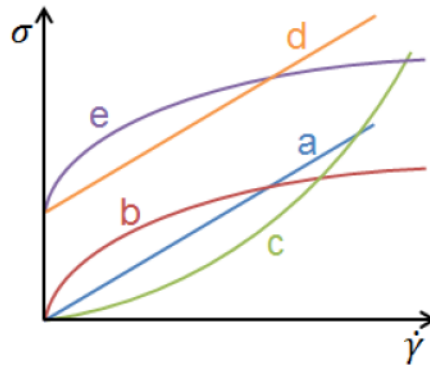


FIGURE 1.4 – Courbes d'évolutions de la contrainte en fonction du cisaillement pour différents types de fluides : a) fluide newtonien, b) fluide rhéofluidifiant, c) fluide rhéoépaississant, d) et e) fluides à seuil.

Dans le cas d'un fluide quelconque, les composantes normales du tenseur des contraintes σ_{ii} peuvent être non nulles et la viscosité n'est plus constante, elle dépend du taux de cisaillement. On peut cependant généraliser l'équation précédente pour un fluide quelconque :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2\eta(\dot{\gamma})\underline{\underline{d}} \quad \text{avec} \quad \dot{\gamma} = \sqrt{2 \sum_i \sum_j d_{ij}d_{ij}} \quad (1.33)$$

1.1.4 Fluides non newtoniens

La plupart des fluides sont non newtoniens, par conséquent leur viscosité n'est pas constante, elle dépend du cisaillement $\dot{\gamma}$, et donc de la vitesse de déplacement. La relation reliant la contrainte au taux de cisaillement n'est plus une relation linéaire. En cisaillement simple, les composantes normales du tenseur des contraintes ne sont pas identiques, il y a alors l'apparition de forces normales anisotropes. On définit N_1 et N_2 comme la première et la seconde différence de contraintes normales par :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}, \quad (1.34)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (1.35)$$

N_1 et N_2 dépendent du cisaillement appliqué et évoluent souvent comme le carré du taux de cisaillement, comme par exemple dans les solutions de polymères.

$$N_1 \propto \dot{\gamma}^2 \quad \text{et} \quad N_2 \propto \dot{\gamma}^2 \quad (1.36)$$

1.1.5 Différentes catégories de fluides

Il existe des fluides de différentes natures : des liquides, des mousses, des émulsions qui sont un mélange d'huile et d'eau, des suspensions, c'est à dire des particules solides dispersées dans un liquide. On peut cependant trouver des comportements rhéologiques similaires pour des fluides de nature différente. On présente ici quelques comportements typiques.

Fluide newtonien

Tout d'abord le cas du fluide newtonien qui est le comportement le plus simple. La viscosité d'un tel fluide est une constante, elle ne dépend pas du taux de cisaillement. La contrainte est donc proportionnelle au taux de cisaillement, l'évolution de la contrainte pour un fluide newtonien est représentée par la courbe a) de la figure 1.4.

Il y a très peu de fluides newtoniens dans la nature, l'eau et certains miels en sont un exemple.

Fluide rhéofluidifiant

Une majorité des fluides qui nous entourent sont dits rhéofluidifiants ; c'est à dire que leur viscosité diminue avec le taux de cisaillement. La courbe b) de la figure 1.4 représente la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour ce type de fluide dont les solutions de polymères sont un exemple.

On distingue trois zones dans la courbe d'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement : deux plateaux où la viscosité est constante pour des faibles et des forts taux de cisaillements, séparés par une diminution de la viscosité en loi de puissance.

Pour des faibles cisaillements, la viscosité est constante, c'est le 1^{er} plateau, une viscosité à faible taux de cisaillement η_0 est alors définie. Le temps caractéristique d'écoulement $1/\dot{\gamma}$ est alors supérieur au temps caractéristique de réarrangement du fluide. Dans le cas d'une solution de polymère, les chaînes ont le temps de bouger et de se réarranger, la microstructure n'est alors pas déformée par le cisaillement.

Quand on augmente le taux de cisaillement, le temps caractéristique de l'écoulement diminue et devient alors comparable au temps caractéristique du fluide. Dans le cas d'une solution de polymère, les chaînes n'ont alors plus le temps de bouger pour rester dans leur configuration idéale. Elles commencent alors à être étirées et à s'aligner dans le sens de l'écoulement, c'est à dire sur les lignes de courant. La microstructure du fluide se déforme et "absorbe" une partie de la contrainte appliquée. L'écoulement est donc plus facile ce qui provoque une diminution de la viscosité.

Pour les forts taux de cisaillement, la viscosité redevient constante, on a atteint le 2^e plateau, et une viscosité à fort taux de cisaillement η_∞ est également définie. Dans le cas d'une solution de polymère, toutes les chaînes sont complètement étirées et alignées sur les lignes de courant. La microstructure du fluide ne peut pas se déformer d'avantage et la viscosité redevient constante.

Plusieurs modèles sont proposés afin de modéliser un tel comportement, le modèle de Carreau-Yasuda est le modèle le plus complet. On retrouve bien le comportement asymptotique de la viscosité pour les cisaillements faibles et élevés :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (k_1 \dot{\gamma}^2))^{\frac{m_1}{2}}} \quad (1.37)$$

Les variables k_1 et m_1 sont des constantes propres au fluide.

Le modèle de Cross est une version simplifiée du modèle de Carreau-Yasuda et les variables k et m sont des constantes propres au fluide.

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (k\dot{\gamma}^2))^m} \quad (1.38)$$

Ce modèle ne prend pas en compte η_∞ car il peut être difficile expérimentalement d'atteindre ce palier. Les forts taux de cisaillement ont tendance à casser les chaînes de polymères et le fluide est donc endommagé de manière irréversible. Or la réponse d'une solution de polymère est fortement liée à la longueur de ses chaînes. Les mesures dans cette zone ne sont donc pas exploitables car le fluide n'est plus le même. De plus d'autres effets apparaissent à haut cisaillement, comme l'inertie, et peuvent fausser les mesures expérimentales.

Il peut être également difficile d'avoir une mesure dans la zone des cisaillements faibles car pour certaines solutions, le 1^{er} plateau arrive dans des zones où le taux de cisaillement est beaucoup trop faible et on atteint la zone limite de détection de l'appareil. La loi d'Ostwald relie la contrainte et le cisaillement via une simple loi de puissance, il n'y a pas de viscosité à cisaillement nul ou à cisaillement infini dans ce modèle.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{avec } n < 1 \quad (1.39)$$

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad (1.40)$$

avec K et n des variables propres au fluide.

On remarque que si $n = 1$ on retrouve le cas du fluide newtonien et on a alors $\eta = K$.

Le shampoing et le ketchup sont des exemples de fluide rhéofluidifiant.

Fluide rhéoépaississant

Ce type de fluide a un comportement opposé à celui des fluides rhéofluidifiants. La viscosité augmente avec le cisaillement, la courbe c) de la figure 1.4 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour ce type de fluide. Les suspensions sont des fluides rhéoépaississants.

Si on reprend la loi d'Ostwald équation 1.40 pour les fluides rhéofluidifiants, et que l'on définit $n > 1$, on obtient une viscosité qui augmente avec le taux de cisaillement. La loi d'Ostwald permet avec une seule équation de caractériser trois types de comportement.

Une des explications pour expliquer l'augmentation de la viscosité serait l'apparition de contacts entre particules donnant lieu à de la friction solide/solide dans le cas de suspensions concentrées.

Un exemple de fluide rhéoépaississant est un mélange concentré de maïzena dans de l'eau.

Fluide à seuil

Certains fluides ont la capacité de couler ou non suivant la sollicitation qu'on leur applique. Le fluide ne coule pas si la contrainte imposée est inférieure à la

contrainte seuil, notée σ_y ; on a alors un comportement solide. Il coule si la contrainte devient supérieure à la contrainte seuil et son comportement est alors celui d'un liquide. Ce comportement est représenté par les courbes d) et e) de la figure 1.4. On peut résumer cela par un système d'équations :

$$\sigma = \begin{cases} G\gamma & \text{si } \sigma < \sigma_y \\ \sigma_y + f(\dot{\gamma}) & \text{si } \sigma > \sigma_y \end{cases} \quad (1.41)$$

avec G le module élastique, défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, et $f(\dot{\gamma})$ la loi d'écoulement liquide.

Si au dessus de la contrainte seuil σ_y , la viscosité est constante, on appelle ce fluide un fluide de Bingham, c'est la courbe d) de la figure 1.4. Donc :

$$f(\dot{\gamma}) = \eta\dot{\gamma} \quad (1.42)$$

Si au dessus de la conrainte seuil σ_y , la viscosité diminue avec le cisaillement, on parle de fluide de Herschel-Bukley. c'est la courbe e) de la figure 1.4. Donc :

$$f(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n \quad (1.43)$$

en reprenant la loi d'Ostwald.

Le dentifrice et la mayonnaise sont des exemples de fluides à seuil. Il faut appuyer sur le tube de dentifrice pour faire sortir le fluide mais celui-ci ne coule pas sur la brosse à dent.

Fluide thixotrope

Pour tous les types de fluides présentés précédemment, leurs comportements ne dépendent pas du temps ou de l'histoire du matériau : la réponse à une sollicitation est toujours la même, peu importe les actions subies par le fluide avant cette sollicitation. Il existe des fluides où la réponse de ce dernier va dépendre de la sollicitation mais également des sollicitations précédentes. La réponse du fluide dépend de son histoire. On peut observer des fluides qui vont se structurer au repos : plus le fluide va rester au repos plus la résistance à l'écoulement sera importante. Ces fluides sont dits thixotropes. Pour ce type de fluides, il faut contrôler l'histoire, c'est à dire avoir une histoire commune pour tous les échantillons, afin de pouvoir comparer les résultats et avoir des mesures reproductibles.

Nous venons de voir que la viscosité n'est pas une constante intrinsèque au fluide. Elle peut dépendre du cisaillement, comme pour un fluide rhéofluidifiant ou rhéoépaississant, ou de l'histoire dans le cas d'un fluide thixotrope. Dans les deux cas, ces fluides ont un comportement liquide. On a vu que dans le cas d'un fluide à seuil, le fluide peut avoir un comportement liquide au-dessus de la contrainte seuil et un comportement solide en-dessous. D'autres types de fluides peuvent avoir un comportement intermédiaire entre un solide et un liquide : ce sont les fluides viscoélastiques.

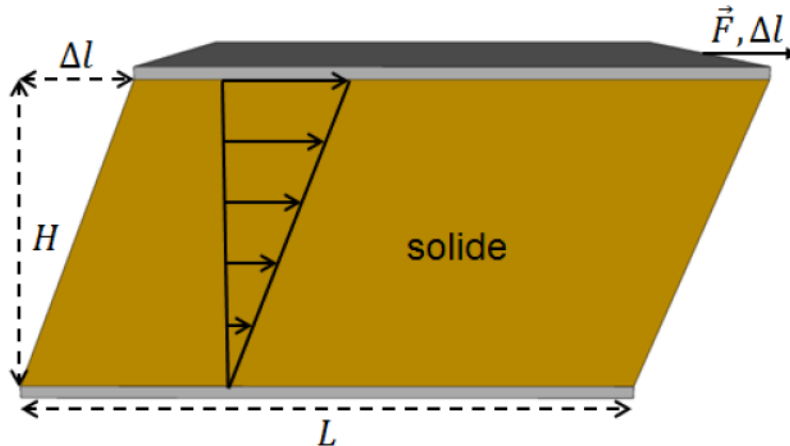


FIGURE 1.6 – Schéma du cisaillement simple d'un solide.

1.1.6 Viscoélasticité

Des fluides viscoélastiques vont se comporter comme un liquide ou comme un solide, cela dépendra de l'échelle de temps de la sollicitation. Les modèles viscoélastiques permettent de prédire le comportement de tels fluides. Ils sont constitués de composant solide et liquide associés en série et/ou en parallèle. Les deux composants de bases sont le liquide parfait (newtonien) et le solide parfait (hookéen).

1.1.6.1 Liquide parfait

Le liquide parfait est le cas du liquide newtonien. On rappelle que la viscosité est constante, indépendante du taux de cisaillement. La contrainte est liée au taux de cisaillement par une relation linéaire via la viscosité $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. Le liquide parfait est modélisé par un piston représenté à la figure 1.5.

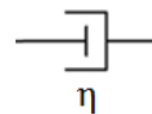


FIGURE 1.5 – Symbole du liquide parfait.

1.1.6.2 Solide élastique parfait

On a vu le cas du cisaillement simple dans le cas d'un liquide à la section 1.1.3. On s'intéresse maintenant au cisaillement simple du solide déformable. Un solide de hauteur H est compris entre deux plaques de surface S . La plaque inférieure est immobile; la plaque supérieure est déplacée d'une longueur Δl selon la direction \vec{e}_1 par une force \vec{F} , comme représenté à la figure 1.6. On considère qu'il n'y a pas de glissement aux parois et les plaques sont considérées comme infinies devant la hauteur du solide. Le vecteur déplacement est égal à $\vec{u} = u(x_2) \vec{e}_1$. Il est égal à $\vec{u} = \Delta l \vec{e}_1$ au niveau de la paroi supérieure et il est nul au niveau de la

paroi inférieure. On définit la contrainte et la déformation par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.44)$$

$$\gamma = \frac{du_1}{dx_2} = \frac{\Delta l}{H} \quad (1.45)$$

Dans le cas du cisaillement simple, on peut relier la contrainte à la déformation par le module de cisaillement G :

$$\sigma = G\gamma \quad (1.46)$$

Si on reprend la notation tensorielle, on obtient des tenseurs similaires à ceux obtenus dans le cas du cisaillement simple d'un liquide.

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma & 0 \\ \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.47)$$

Dans le cas de solide incompressible, on peut écrire plus généralement :

$$\underline{\underline{\sigma}} = 2G\underline{\underline{\epsilon}} \quad (1.48)$$

quelque soit $\underline{\underline{\epsilon}}$. On notera que $G = \frac{E}{3}$ où E est le module d'Young.

Le module de cisaillement est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation dans le cas de faibles déformations $G = \frac{\sigma}{\gamma}$. Pour être dans le régime élastique, il faut que la déformation appliquée au solide soit réversible ; afin de rester dans ce domaine, les déformations appliquées doivent être faibles. Si la déformation est trop importante, le matériau a subi une déformation irréversible, c'est le domaine plastique. Dans ce cas, on sort du domaine du comportement linéaire.

Le solide parfait est symbolisé par un ressort (figure 1.7).



FIGURE 1.7 – Symbole du solide parfait.

1.1.6.3 Modèles viscoélastiques

Les modèles viscoélastiques permettent de prédire le comportement des fluides viscoélastiques. On cherche à avoir une relation reliant σ , γ et $\dot{\gamma}$ via un facteur G^* . Le module G^* se compose de deux parties : une partie solide où la contrainte est proportionnelle à la déformation, et une partie liquide où la contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement.

En notation complexe on a $\dot{\gamma} = i\gamma = e^{i\pi/2}\gamma$.

On peut alors écrire $\sigma = G^*\gamma$.

On peut donc décomposer G^* comme : $G^* = G' + iG''$. G' correspond à la partie solide où la contrainte et la déformation sont en phase. G' s'appelle le module de conservation. G'' correspond à la partie visqueuse, la contrainte est en phase avec le taux de cisaillement et en quadrature de phase avec la déformation. G'' s'appelle le

module de perte.

A partir des composants solides et liquides parfaits, on peut créer n'importe quel modèle viscoélastique en les associant en série et/ou en parallèle. Les deux modèles les plus simples sont le modèle de Kelvin-Voigt et le modèle de Maxwell.

Modèle de Kelvin-Voigt

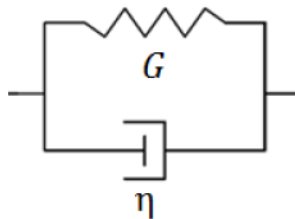


FIGURE 1.8 – Schéma du modèle de Kelvin-Voigt.

C'est un modèle viscoélastique type solide, c'est à dire qu'aux temps longs, le fluide se comporte comme un solide. Ce modèle associe un solide parfait en parallèle à un liquide parfait, comme schématisé à la figure 1.8. Aux temps courts, le comportement est celui d'un liquide.

Pour la partie élastique, on a : $\sigma_e = G\gamma_e$

Pour la partie visqueuse, on a : $\sigma_v = \eta\dot{\gamma}_v$

En parallèle, les contraintes s'ajoutent et les déformations sont identiques. Donc :

$$\sigma_{tot} = \sigma_e + \sigma_v \quad (1.49)$$

$$\gamma_{tot} = \gamma_e = \gamma_v \quad (1.50)$$

$$\sigma_{tot} = G\gamma_{tot} + \eta\dot{\gamma}_{tot} \quad \text{équation de Kelvin-Voigt} \quad (1.51)$$

$$\text{on définit } \lambda = \frac{\eta}{G}, \quad \text{temps caractéristique} \quad (1.52)$$

On passe à la notation complexe : $\sigma_{tot} = \sigma_0 e^{i\omega t}$ et $\gamma_{tot} = \gamma_0 e^{i\omega t}$. Cela correspond à des expériences en oscillation à une fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$. On a alors $\dot{\gamma}_{tot} = i\omega\gamma_{tot}$. L'équation 1.51 devient :

$$\sigma_{tot} = G\gamma_{tot} + \eta i\omega \gamma_{tot} \quad (1.53)$$

$$\sigma_0 = (G + i\omega G\lambda)\gamma_0 \quad (1.54)$$

$$\text{soit } \sigma = (G' + iG'')\gamma \quad \text{avec} \quad \begin{cases} G' = G \\ G'' = \omega G\lambda = \omega\eta \end{cases} \quad (1.55)$$

On remarque que quand ω tend vers 0, le module de perte G'' tend vers 0, donc aux temps longs, ce système se comporte comme un solide.

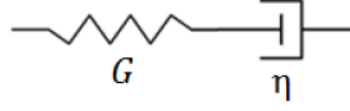


FIGURE 1.9 – Schéma du modèle de Maxwell.

Modèle de Maxwell

C'est un modèle viscoélastique type liquide, c'est à dire qu'aux temps longs, le fluide se comporte comme un liquide. Ce modèle associe un solide parfait et un liquide parfait en série, comme schématisé à la figure 1.9. Aux temps courts, le comportement est celui d'un solide.

De même que précédemment on a $\sigma_e = G\gamma_e$ et $\sigma_v = \eta\dot{\gamma}_v$.

En série, les déformations s'ajoutent et les contraintes sont identiques. Donc :

$$\sigma_{tot} = \sigma_e = \sigma_v \quad (1.56)$$

$$\gamma_{tot} = \gamma_e + \gamma_v \quad (1.57)$$

on dérive l'équation 1.57, on obtient :

$$\dot{\gamma}_{tot} = \frac{1}{G}\dot{\sigma}_{tot} + \frac{1}{\eta}\sigma_{tot}$$

$$\sigma_{tot} + \lambda\dot{\sigma}_{tot} = \eta\dot{\gamma}_{tot} \quad \text{équation de Maxwell} \quad (1.58)$$

$$\text{on définit } \lambda = \frac{\eta}{G}, \quad \text{temps caractéristique} \quad (1.59)$$

On passe en notation complexe : $\sigma_{tot} = \sigma_0 e^{i\omega t}$ et $\gamma_{tot} = \gamma_0 e^{i\omega t}$. On a alors $\dot{\gamma}_{tot} = i\omega\gamma_{tot}$ et $\dot{\sigma}_{tot} = i\omega\sigma_{tot}$.

L'équation de Maxwell (équation 1.58) devient :

$$i\omega\eta\gamma_0 = (1 + i\omega\lambda)\sigma_0$$

$$\sigma_0 = \frac{i\omega G\lambda}{1 + i\omega\lambda}\gamma_0$$

$$\sigma_0 = \frac{G\omega^2\lambda^2 + iG\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2}\gamma_0$$

$$\text{soit } \sigma = (G' + iG'')\gamma \quad \text{avec} \quad \begin{cases} G' = G \frac{\omega^2\lambda^2}{1 + \omega^2\lambda^2} \\ G'' = G \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} \end{cases} \quad (1.60)$$

On s'intéresse aux comportements asymptotiques des G' et G'' .

$$\text{quand } \omega \rightarrow 0, t \rightarrow \infty \quad \begin{cases} G' \rightarrow G\omega^2\lambda^2 \\ G'' \rightarrow G\omega\lambda \end{cases} \quad (1.61)$$

$$\text{quand } \omega \rightarrow \infty, t \rightarrow 0 \quad \begin{cases} G' \rightarrow G \\ G'' \rightarrow G\frac{1}{\omega\lambda} \end{cases} \quad (1.62)$$

$$(1.63)$$

Quand ω tend vers 0, G' est inférieur à G'' : on retrouve le comportement liquide aux temps longs ($G'' \sim \eta\omega$). Quand ω tend vers ∞ , G'' tend vers 0 et G' tend vers G : on retrouve le comportement solide aux temps courts.

Généralisation à 3D

Les deux modèles proposés sont des modèles à une dimension. Les équations de Maxwell et de Kelvin-Voigt sont linéaires. On peut adapter ces modèles à la 3D en généralisant la notion de dérivée temporelle.

Cette nouvelle "dérivée" doit prendre en compte le fait que la contrainte est portée par des éléments fluides qui bougent, tournent et se déforment. La translation implique un terme d'advection $(\vec{V} \vec{\nabla}) \sigma$. Pour la rotation et la déformation des particules fluides, plusieurs expressions pourraient être utilisées. On choisit le modèle de Maxwell convecté supérieur. La "dérivée" devient :

$$\underline{\underline{\overset{\nabla}{X}}} = \underline{\underline{\dot{X}}} - \underline{\underline{X}} \cdot \underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}} - (\underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}})^t \cdot \underline{\underline{X}} \quad (1.64)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{X}} + (\underline{\underline{\vec{v} \vec{\nabla}}}) \cdot \underline{\underline{X}} - \underline{\underline{X}} \cdot (\underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}}) - (\underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}})^t \cdot \underline{\underline{X}} \quad (1.65)$$

$\underline{\underline{\overset{\nabla}{X}}}$ représente la dérivée convectée supérieure et $\underline{\underline{\dot{X}}}$ la dérivée temporelle totale.

$$\underbrace{\frac{\partial \underline{\underline{X}}}{\partial t}}_{\text{terme instationnaire}} + \underbrace{(\underline{\underline{\vec{v} \vec{\nabla}}}) \cdot \underline{\underline{X}}}_{\text{terme de translation}} - \underbrace{(\underline{\underline{X}} \cdot (\underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}}) + (\underline{\underline{\vec{\nabla} \vec{v}}})^t \cdot \underline{\underline{X}})}_{\text{termes de rotation et de déformation}} \quad (1.66)$$

On reprend l'équation de Maxwell qui est $\sigma_{tot} + \lambda \dot{\sigma}_{tot} = \eta \dot{\gamma}_{tot}$. On remplace la dérivée temporelle $\frac{d}{dt}$ d'un scalaire par l'opérateur $\underline{\underline{\overset{\nabla}{X}}}$ qui est la dérivée convectée supérieure du tenseur $\underline{\underline{X}}$.

L'équation de Maxwell devient l'équation de Maxwell convectée supérieure (passage en tenseur) :

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda \underline{\underline{\overset{\nabla}{\sigma}}} = 2\eta \underline{\underline{d}} \quad (1.67)$$

On remarque que cette équation du modèle de Maxwell convectée supérieur est non linéaire contrairement à celle du modèle de Maxwell à une dimension (équation 1.58).

On peut construire n'importe quel modèle viscoélastique en associant en parallèle et/ou en série les deux blocs élémentaires. Les deux modèles présentés ont

un seul temps de relaxation λ . Nous verrons à la section 2.2.3.1 que le modèle de Maxwell permet, en général, de modéliser le comportement des solutions de micelles géantes. Malheureusement, le système étudié ici ne correspond pas au modèle de Maxwell car il existe plusieurs temps caractéristiques de l'écoulement. Il faut donc trouver un modèle viscoélastique prenant en compte plusieurs temps caractéristiques.

1.2 Introduction à la mesure rhéologique

1.2.1 Rhéomètre

Les mesures rhéologiques sont obtenues grâce à un rhéomètre. On peut ainsi accéder aux valeurs de contraintes, de taux de cisaillement et de déformations. C'est un appareil constitué d'une partie mobile qui tourne autour d'un axe, le rotor, et d'une partie fixe, le stator. L'échantillon est placé entre le rotor et le stator ; cet espace est appelé l'entrefer. Nous avons vu dans le cas du cisaillement simple, présenté à la section 1.1.3, que la plaque est mise en mouvement par application soit d'une force, soit d'une vitesse de translation. Dans le cas du rhéomètre, les grandeurs appliquées sont le couple T et la vitesse de rotation du rotor Ω . Le couple va être relié à la contrainte et la vitesse de rotation au taux de cisaillement. Les rhéomètres fonctionnent soit à contrainte imposée, soit à déformation imposée. Une boucle de rétroaction permet tout de même de pouvoir imposer, sur un même rhéomètre, un contrôle soit par contrainte, soit par cisaillement.

Deux types d'expériences sont principalement réalisées avec un rhéomètre :

- Des expériences linéaires en oscillatoire où l'on va mesurer G' et G'' en fonction de la fréquence appliquée f ou de la déformation γ ou de la contrainte σ . On s'intéresse généralement dans ce cas à des déformations faibles afin de rester dans le régime linéaire et réversible.
- Des expériences non linéaires en "continu" où les grandeurs sont appliquées pendant un certain temps. On va s'intéresser alors à la viscosité η . Dans ce cas, la déformation totale du fluide est grande et il est déformé de manière irréversible.

Des hypothèses sur le type d'écoulement sont faites lors de l'utilisation d'un rhéomètre. On considère qu'il n'y a pas de glissement aux parois. On ne tient pas compte des effets inertiels car ils sont considérés comme négligeables devant les effets visqueux. L'écoulement est donc laminaire et stationnaire. De plus l'échantillon est considéré comme homogène dans l'entrefer. On verra dans la suite de cette section que ces hypothèses ne sont pas toujours vérifiées.

Afin de mesurer les différentes grandeurs rhéologiques, plusieurs géométries peuvent être utilisées.

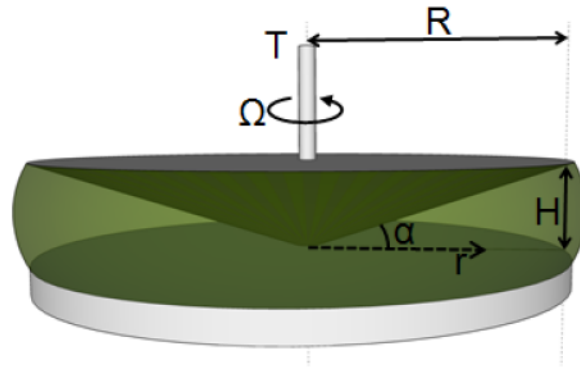


FIGURE 1.10 – Schéma d'une géométrie Cône-Plan.

1.2.2 Différentes géométries

Nous allons présenter les géométries classiquement utilisées lors de mesures rhéologiques via un rhéomètre. Chaque géométrie a des avantages et des inconvénients que nous listerons au fur et à mesure.

1.2.2.1 Géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan est constituée d'une surface plane, le stator et d'une surface conique, le rotor. La surface conique forme un angle α avec le "plan" et est de rayon R , comme illustré à la figure 1.10. La hauteur maximale de l'entrefer est notée H , elle est égale à $H = R \tan \alpha$. En théorie, la pointe du cône doit toucher le disque; dans la pratique le cône est tronqué et la distance entre la "pointe" du cône et le disque est calculée pour que s'il n'était pas tronqué la pointe toucherait la surface du disque.

Dans le cas de l'approximation des petits angles, on considère que le cisaillement et la contrainte sont uniformes dans tout l'entrefer. Ils sont définis par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{R \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (1.68)$$

$$\sigma = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad (1.69)$$

Ce sont des équations exactes qui relient le couple à la contrainte et la vitesse de rotation au taux de cisaillement. La seule approximation qui est faite est celle des petits angles.

Cette géométrie permet de mesurer une force normale F_N et de calculer N_1 qui est la première différence des contraintes normales. On a :

$$N_1 = \frac{2}{\pi R^2} F_N \quad (1.70)$$

Cette géométrie permet d'avoir un taux de cisaillement et une contrainte homogènes dans tout l'entrefer. De plus, les équations reliant le couple à la contrainte

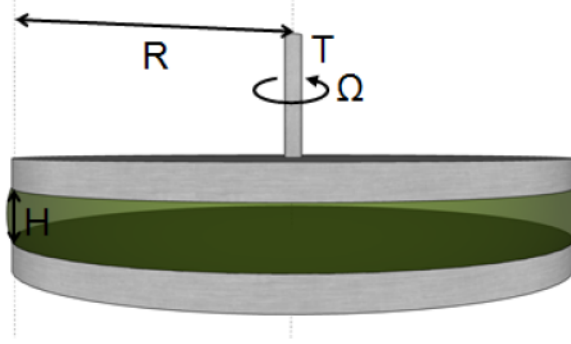


FIGURE 1.11 – Schéma d'une géométrie Plan-Plan.

et la vitesse de rotation au cisaillement sont exactes et sont des relations de proportionnalité, faciles à utiliser. Elle permet de mesurer la première différence de contrainte normale N_1 .

Cependant le volume d'échantillon cisailé est faible ce qui pose problème pour les fluides peu visqueux car le couple mesuré est très faible et se situe à la limite de détection de l'appareil. Pour les fluides ayant une faible viscosité, il n'est pas toujours possible d'obtenir des mesures fiables.

1.2.2.2 Géométrie plan-plan

La géométrie plan-plan est constituée de deux disques plans de rayon R , l'un fixe, le stator et l'autre mobile, le rotor, comme schématisé à la figure 1.11. La distance entre les deux plans est réglée par l'utilisateur.

Avec cette géométrie le taux de cisaillement augmente avec le rayon r : le taux de cisaillement est nul au centre et est maximal pour $r = R$. La relation reliant le taux de cisaillement à la vitesse de rotation est une relation de proportionnalité, mais celle reliant la contrainte au couple n'est pas une relation de proportionnalité.

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H} \quad (1.71)$$

$$\sigma(R) = \frac{T}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{\dot{\gamma}(R)}{T} \frac{\partial T}{\partial \dot{\gamma}(R)} \right) \quad (1.72)$$

L'équation 1.72 est la relation exacte entre la contrainte et le couple mais elle n'est pas facile à utiliser. Dans le cas d'un fluide newtonien on a $\sigma(R) = \frac{2T}{\pi R^3}$ car $\frac{\dot{\gamma}(R)}{T} \frac{\partial T}{\partial \dot{\gamma}(R)} = 1$.

Pour un fluide non newtonien, c'est une approximation $\sigma(r) \approx \frac{2T}{\pi R^3} \frac{r}{R}$. La vraie relation n'étant pas pratique à utiliser, on utilise l'approximation des fluides newtoniens. Cette erreur est minimisée si on calcule la contrainte en $r = \frac{3}{4}R$ [21]. Il faut donc calculer le taux de cisaillement au même point car ce dernier n'est pas constant selon

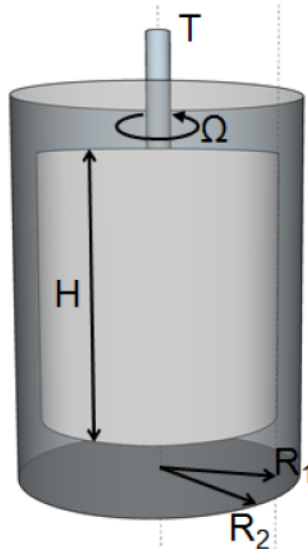


FIGURE 1.12 – Schéma d'une géométrie de Couette.

la composante radiale. On a donc :

$$\sigma = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{3\Omega R}{4H} \quad (1.73)$$

Cette géométrie permet également de mesurer une force normale. On peut la relier aux différences de contraintes normales par :

$$N_1 - N_2 = \frac{F_N}{\pi R^2} \left(2 + \frac{\dot{\gamma}}{F_N} \frac{\partial F_N}{\partial \dot{\gamma}} \right) \quad (1.74)$$

De même que pour la relation couple/contrainte, l'équation 1.74 n'est pas pratique à utiliser. On peut donc l'approximer via la relation $N_1 - N_2 = \frac{3F_N}{\pi R^2}$.

Cette géométrie permet de modifier la hauteur de l'entrefer ce qui peut être avantageux pour des suspensions. Elle permet également de mesurer une force normale. On peut calculer la seconde différence de contrainte normale N_2 en couplant cette mesure à une mesure en géométrie cône-plan. Le cisaillement n'est pas homogène dans l'entrefer mais son expression est connue, la relation vitesse/taux de cisaillement est linéaire.

L'expression de la contrainte est a priori non connue. La relation utilisée par les logiciels des rhéomètres est une approximation sauf dans le cas d'un liquide newtonien. Cette approximation peut induire une erreur sur la mesure de la viscosité de quelques pourcents [21].

1.2.2.3 Géométrie de Couette

La cellule de Couette est constituée de deux cylindres concentriques de rayon R_1 et R_2 , et la hauteur du cylindre interne est notée H , comme représenté à la

figure 1.12. L'un des cylindres est fixe et l'autre est mobile. On utilise les coordonnées cylindriques, l'expression du tenseur des taux de cisaillement devient alors :

$$\underline{\underline{d}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) & \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \\ \frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} & \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} & 2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (1.75)$$

On considère la hauteur H comme infinie par rapport à l'entrefer $R_2 - R_1$. Compte tenu des symétries et des invariants, le vecteur vitesse se réduit à $\vec{v} = v(r) \vec{e}_\theta$. Le tenseur des taux de cisaillement devient alors :

$$\underline{\underline{d}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.76)$$

Le taux de cisaillement s'exprime par :

$$\dot{\gamma}(r) = -\frac{v_\theta}{r} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \quad (1.77)$$

En tenant compte des symétries de l'écoulement, parmi les composantes de cisaillement, seule la composante $\sigma_{r\theta}$ du tenseur des contraintes est non nulle. Les contraintes normales sont quelconques. La contrainte n'est pas constante dans l'entrefer, et le taux de cisaillement dépend lui aussi de la position dans l'entrefer.

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \quad (1.78)$$

$$\sigma_{r\theta}(r) = \frac{T}{2\pi H r^2} \quad (1.79)$$

La relation couple/contrainte est proportionnelle mais celle vitesse/cisaillement ne l'est pas. Le calcul du taux de cisaillement nécessite la connaissance du champ de vitesse dans l'entrefer. Pour calculer ce champ, il faut présupposer une loi rhéologique que l'on cherche à déterminer. La vitesse de rotation du rotor ne suffit pas, à elle toute seule, à calculer le taux de cisaillement. Cependant, dans le cas d'un liquide newtonien et d'un entrefer mince, on peut approximer le taux de cisaillement par l'équation 1.81. Les rhéomètres utilisent les relations suivantes pour calculer la contrainte et le taux de cisaillement.

$$\sigma = \frac{T}{2\pi H R_1^2} \quad (1.80)$$

$$\dot{\gamma} \approx \Omega \frac{R_1}{R_2 - R_1} \quad (1.81)$$

Cette géométrie permet d'avoir un volume d'échantillon beaucoup plus important que dans les géométries cône-plan et plan-plan. De plus pour des suspensions,

les mesures dans cette géométrie sont moins influencées par la sédimentation. La contrainte n'est pas homogène dans l'entrefer mais elle peut être calculée de manière exacte.

Le cisaillement est, quand à lui, a priori inconnu. Pour utiliser l'équation 1.81, il faut être dans l'approximation d'un entrefer mince ($(R_2 - R_1) \rightarrow 0$ et $R_1 \rightarrow \infty$).

1.2.3 Limitation

Nous avons vu à la section 1.2.1 que des hypothèses sur le type d'écoulement sont faites :

- écoulement laminaire, les effets inertiels sont négligeables par rapport aux effets visqueux ($Re \ll 1$),
- écoulement stationnaire,
- écoulement homogène (profil de vitesse linéaire et pas de glissement aux parois)

Ces hypothèses ne sont pas toujours vérifiées pour des fluides complexes.

Nous venons également de voir que la relation entre la contrainte et le couple ou celle entre le taux de cisaillement et la vitesse de rotation ne sont pas toujours exactes et que le logiciel du rhéomètre utilise des approximations.

Ces deux imprécisions peuvent avoir un impact non négligeable sur la mesure des grandeurs rhéologiques. De plus, les grandeurs mesurées par le rhéomètre sont moyennées sur l'ensemble de l'entrefer. On peut donc avoir une mesure de viscosité "apparente" η_{app} qui soit surestimée par rapport à la viscosité réelle du fluide.

Des instabilités peuvent également se déclencher et entraîner la formation d'un écoulement secondaire et ainsi fausser la mesure. Dans les solutions de micelles géantes ou dans les solutions de polymères, ces instabilités peuvent avoir deux origines différentes.

1.2.3.1 Instabilité inertielle

Un des problèmes souvent rencontrés lors de mesures rhéologiques est l'apparition d'instabilité inertielle. Cette instabilité apparaît pour tous les fluides, même les fluides newtoniens. Elle se déclenche quand la vitesse de rotation du rotor est trop importante.

On rappelle que l'utilisation du rhéomètre présuppose un écoulement où les effets inertiels sont négligeables par rapport aux effets visqueux. Le nombre de Reynolds permet de comparer ces effets via la relation $Re = \frac{\rho HV}{\eta}$ (équation 1.17), où H est une longueur caractéristique du cisaillement et V la vitesse de l'écoulement. On peut adapter cette relation avec les grandeurs usuelles d'un rhéomètre.

$$Re = \frac{\rho \delta R_{geo} \Omega}{\eta} \quad (1.82)$$

où δ désigne l'entrefer. Pour la géométrie cône-plan $\delta = \alpha R$, pour la géométrie plan-plan $\delta = H$ et pour la géométrie de Couette $\delta = R_2 - R_1$. On remarque que pour une géométrie fixe, plus la vitesse augmente, moins les effets inertiels sont négligeables. Il existe donc une vitesse de rotation critique, et par conséquent un taux de

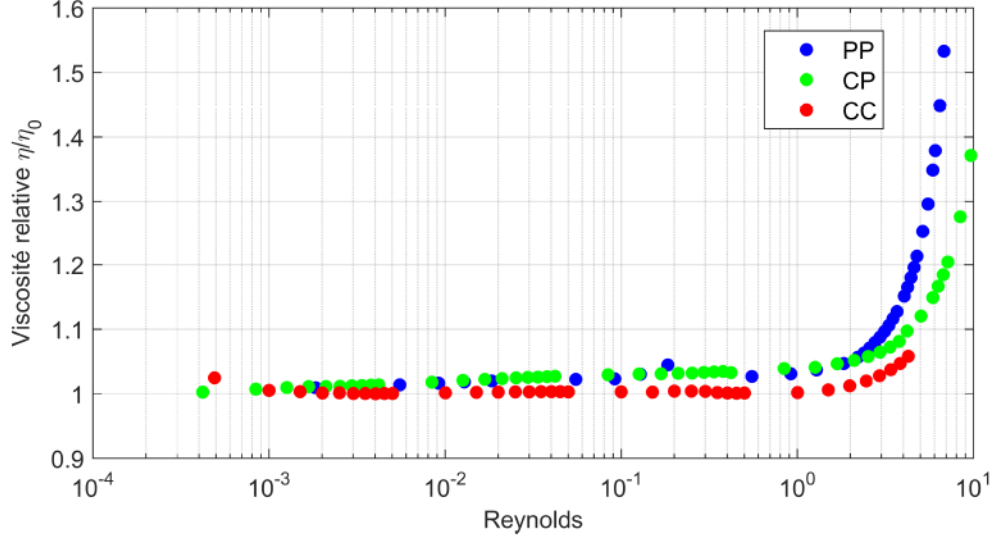


FIGURE 1.13 – Evolution de la viscosité relative en fonction du nombre de Reynolds Re pour différentes géométries : PP : géométrie plan-plan avec $H = 0.8$ mm et $R = 2$ cm, CP : géométrie cône-plan avec $\alpha = 4^\circ$ et $R = 2$ cm, CC : géométrie de Couette avec $R_1 = 16.82$ mm et $R_2 = 18.5$ mm, toutes les surfaces sont sablées.

cisaillement critique pour lesquels les effets inertiels sont comparables aux effets visqueux. Au delà de cette vitesse critique, le transport de la quantité de mouvement est essentiellement convectif et des instabilités peuvent se développer dans l'écoulement.

Afin de quantifier ce problème sur le rhéomètre utilisé, des expériences ont été réalisées avec une huile silicone newtonienne pour les différentes géométries présentées. Le cisaillement est imposé pour tous les points. On utilise les approximations pour calculer le taux de cisaillement dans la cellule de Couette et la contrainte dans la cellule plan-plan. On normalise la viscosité mesurée η par la viscosité newtonienne du fluide η_0 . La figure 1.13 représente l'évolution de la viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ en fonction du nombre de Reynolds Re . On observe une augmentation rapide de la viscosité relative à partir de $Re \simeq 4$. Quand les effets inertiels apparaissent la mesure de la viscosité devient rapidement inexploitable.

Les instabilités inertielles et leur structure dans une cellule de Couette ont été mises en évidence par Taylor en 1923 [22]. Cette instabilité, appelée instabilité de Taylor-Couette, provient du gradient radial de force centrifuge dans l'entrefer de la cellule de Couette. Le nombre de Taylor permet de comparer les effets de la force centrifuge par rapport aux effets visqueux, qui tendent toujours à stabiliser l'écoulement. D'après [23], le nombre de Taylor s'écrit :

$$Ta = \frac{\rho^2 \Omega^2 \delta^3 R_{moy}}{\eta^2} \quad (1.83)$$

avec $\delta = R_2 - R_1$ l'entrefer, et $R_{moy} = \frac{R_2 + R_1}{2}$ le rayon moyen. L'instabilité se dé-

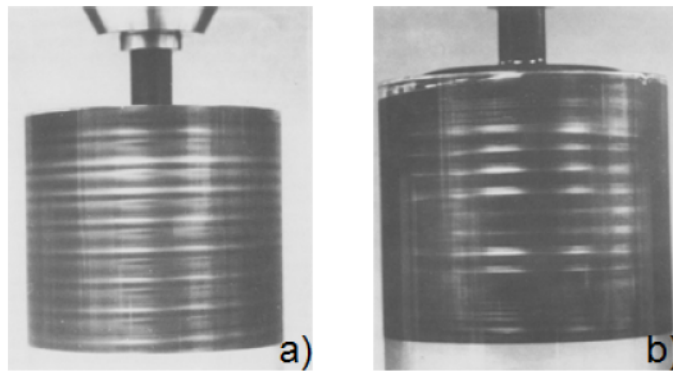


FIGURE 1.14 – Photos d’une cellule de Couette extraites de [2], a) instabilités inertielles dans une solution d’eau et de glycérol où $Ta = 3800$ et $Wi = 0$, b) instabilités élastiques dans une solution de polyisobutène où $Ta = 9.6 \times 10^{-8}$ et $Wi = 20$.

clenche à partir d’une certaine vitesse, il existe donc une valeur critique de Ta qui sépare l’écoulement stable de l’écoulement instable, $Ta_c = 1712$ [23].

Cette instabilité est caractérisée par l’apparition d’écoulements secondaires sous forme de rouleaux, représentés à la figure 1.14.a). Ces écoulements secondaires proviennent de la force centrifuge qui n’est plus compensée par la force visqueuse.

Des expériences dans une cellule de Couette ont été réalisées avec une huile silicone, les résultats sont présentés à la figure 1.13. Grâce à l’équation 1.83, on peut calculer le nombre de Taylor correspondant à la vitesse de rotation la plus rapide. On a alors $Ta = 3$. Cette valeur est largement inférieure à celle du Taylor critique mais on voit cependant une légère augmentation de la viscosité.

1.2.3.2 Instabilité élastique

Dans une cellule de Couette, on peut obtenir un comportement similaire, représenté à la figure 1.14.a), à celui observé lors de l’instabilité de Taylor-Couette avec un nombre de Taylor faible et une solution de polymère. Les écoulements secondaires ne sont pas dûs à une vitesse de rotation trop importante. La force déstabilisante dans ce cas n’est pas la force centrifuge mais la force élastique.

L’instabilité inertielle est générique à tous les fluides, elle apparait dès que la vitesse de rotation est trop grande. En revanche, l’instabilité élastique est associée à la viscoélasticité du fluide étudié.

Les solutions de polymères et les solutions de micelles géantes sont des exemples de fluides viscoélastiques.

Quand on sollicite un fluide viscoélastique, ce dernier emmagasine de l’énergie pendant le régime transitoire. Cette énergie est à l’origine de forces élastiques qui se traduisent notamment par l’apparition de forces normales à l’écoulement. Tout comme le nombre de Reynolds qui compare les effets inertiels aux effets visqueux, on définit un nombre adimensionné, le nombre de Weissenberg Wi , qui compare les

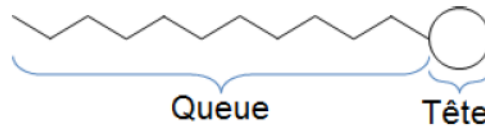


FIGURE 1.15 – Schéma d'une molécule tensioactive.

effets élastiques aux effets visqueux.

$$Wi = \frac{\text{effets élastiques}}{\text{effets visqueux}} \quad (1.84)$$

L'étude du déclenchement des instabilités élastiques est le sujet de cette thèse. Le chapitre suivant est consacré aux origines de l'instabilité élastique et à sa signature rhéologique, notamment dans les solutions de micelles géantes ; mais avant cela, la section suivante définit la notion de micelle géante.

1.3 Introduction aux tensioactifs et aux micelles

1.3.1 Qu'est ce qu'un tensioactif ?

Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est à dire qu'elle est constituée de deux parties ayant des affinités différentes (figure 1.15) :

- une tête polaire qui est hydrophile, ayant une forte affinité avec l'eau et elle peut éventuellement être chargée,
- une queue apolaire, sans charges, qui est hydrophobe, c'est à dire n'ayant pas d'affinité avec l'eau, elle est constituée d'une ou plusieurs chaînes de carbones.

Les tensioactifs sont en général des molécules chargées. Si la molécule est chargée négativement, il est dit anionique ; si elle est chargée positivement, le tensioactif est dit cationique. Enfin si la molécule porte une charge positive et une charge négative, le tensioactif est appelé tensioactif zwitterionique, la charge totale de ce type de tensioactif étant nulle.

Les émulsions qui sont une dispersion d'huile dans de l'eau ou d'eau dans de l'huile, et les mousses sont stabilisées grâce à l'utilisation de tensioactifs. On les retrouve dans des domaines très variés comme l'alimentaire, la cosmétique, le bâtiment ... Ils sont également utilisés comme détergents dans les shampooings, produits ménagers, lessives ...

Les tensioactifs existent à l'état naturel dans le jaune d'oeuf.

1.3.2 Qu'est ce qu'une micelle ?

En présence d'une interface eau/huile, les molécules tensioactives vont migrer à l'interface : la partie hydrophile sera dans la phase aqueuse et celle lipophile sera

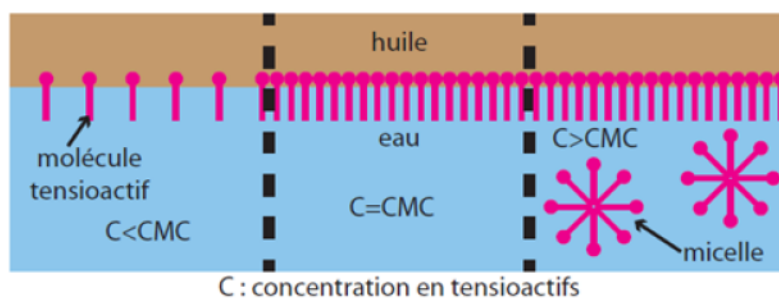


FIGURE 1.16 – Schéma représentant l'évolution d'une interface eau/huile quand la concentration en tensioactifs est augmentée.

dans l'huile. Elles abaissent l'énergie de surface entre l'huile et l'eau, donc la tension interfaciale diminue en présence de tensioactifs. Il existe une concentration en tensioactifs à partir de laquelle l'interface est saturée, on parle de concentration micellaire critique (CMC), schématisé à la figure 1.16. Si la concentration en tensioactifs continue d'augmenter, les molécules ne peuvent plus se placer à l'interface, elles s'auto-assemblent afin de minimiser l'exposition des queues hydrophobes à l'eau. Cet arrangement de tensioactifs dans la phase eau est appelé micelle.

La forme de la micelle dépend du volume de la tête hydrophile, de la longueur de la chaîne carbonée, de la concentration en tensioactif et, dans le cas de tensioactifs ioniques, de la quantité de sels en solution. Pour des molécules chargées, la présence de sels va écranter les charges sur les molécules tensioactives et va donc favoriser l'aggrégation de ces dernières.

On s'intéresse d'abord à l'influence de la "géométrie" du tensioactif sur la forme des micelles. En fonction de la courbure spontanée de la molécule tensioactive, les micelles peuvent avoir des formes très différentes, comme illustré à la figure 1.17. Si la courbure spontanée de la molécule est grande, c'est à dire une tête volumineuse et/ou une queue courte, les micelles sont sphériques ; la partie hydrophobe étant à l'intérieur de la sphère. Si le rapport de géométrie est inversé, c'est à dire une tête peu volumineuse et/ou une queue importante, la micelle sera dite inversée ; elle sera toujours sphérique mais les têtes se trouvent maintenant à l'intérieur de la sphère. Ce type de molécules est utilisé dans des solvants organiques.

Si la courbe spontanée est nulle, c'est à dire la tête et la queue ont des volumes similaires, les molécules tensioactives s'organisent en bi-couches flexibles on ne parle plus dans ce cas de micelles. Si la courbure spontanée est très faible, on peut passer d'un arrangement en bi-couches aux vésicules (la bi-couche se ferme sur elle-même). Entre les micelles sphériques et les bi-couches, un régime intermédiaire existe et les micelles prennent la forme de long cylindre, comme un spaguetti, avec un rayon de la taille d'une molécule tensioactive et une longueur qui peut atteindre une dizaine de microns. Ce type de micelle est appelé **micelle géante**.

Afin de prévoir la forme de la micelle, on définit un paramètre p adimensionné (*packing parameter*) comme le rapport entre le volume de la partie hydrophobe v et l'aire projetée de la partie hydrophile a_0 multiplié par la longueur de la chaîne

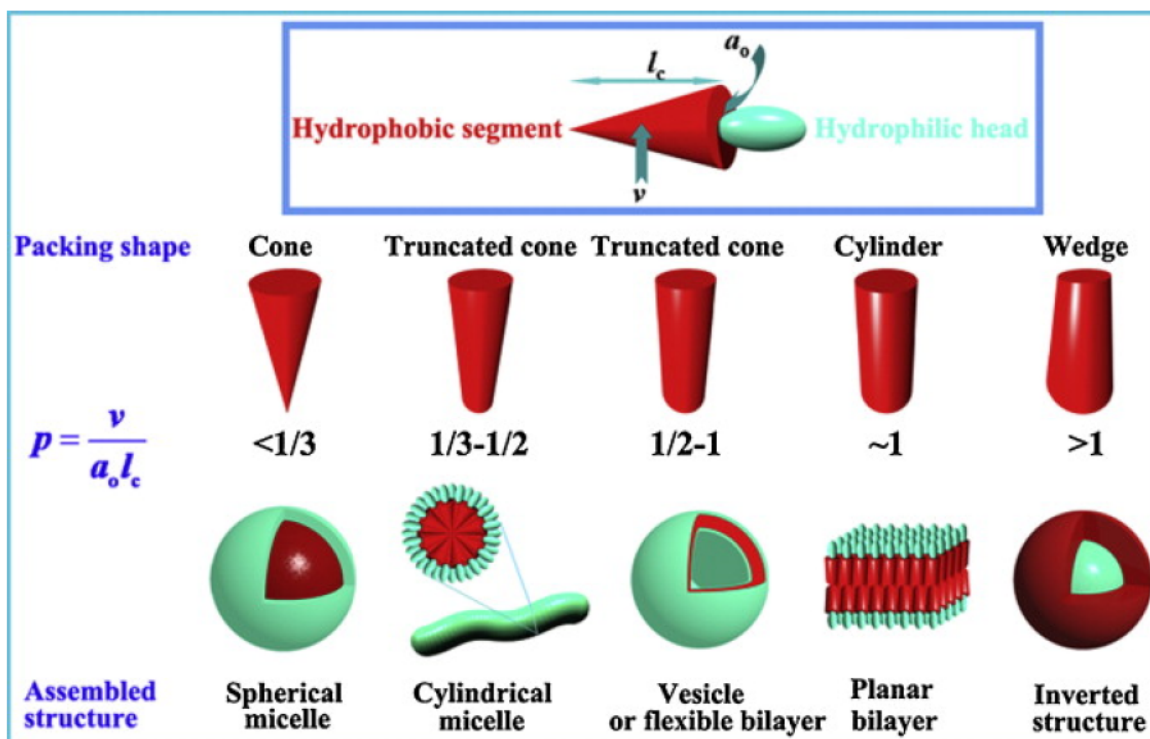


FIGURE 1.17 – Evolution de la forme de l'agrégat en fonction de la courbure spontanée de la molécule tensioactive, extrait de [3].

carbonée l_c , le schéma de l'insert de la figure 1.17 représente ces différentes grandeurs.

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (1.85)$$

Les différentes formes de micelles présentées précédemment correspondent à différentes valeurs de p .

1.3.3 Notion de micelle géante

La concentration en tensioactifs influence également la forme de la micelle. Pour une valeur de p comprise entre 1/3 et 1/2, les micelles sont allongées, elles ont une forme de bâton ou de spaghetti; à faible concentration, ces micelles ont plutôt la forme de petits bâtons. Leur longueur va grandir avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs [15].

La force ionique va également influencer la longueur des micelles "bâtons". En effet, la présence de sel va écranter la force électrostatique des tensioactifs chargés. Deux molécules tensioactives pourront plus facilement se rapprocher. L'ajout de sel va faire augmenter la longueur des micelles géantes [4].

La forme des micelles peut également évoluer sous cisaillement. Dans le régime dilué, les solutions de micelles qui ont plutôt une forme bâton, ont un caractère rhéoépaississant. Ce comportement est dû à l'allongement de la longueur des micelles avec le

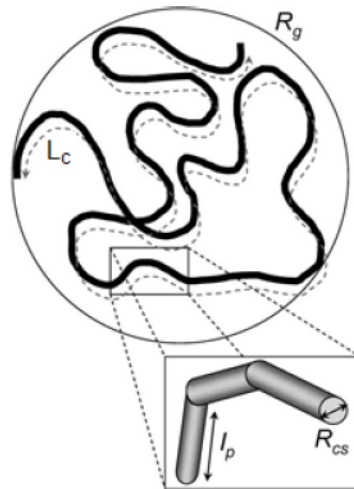


FIGURE 1.18 – Représentation schématique d'une micelle géante, extrait de [4], L_c représente la longueur totale de la micelle, l_p la longueur de persistance, R_g le rayon de giration et R_{cs} le rayon de la micelle.

cisaillement [24, 25] : les micelles passent d'une forme bâton à une forme "spaghetti".

Les micelles se cassent et se recombinent perpétuellement. On les qualifie pour cela de "polymères vivants". Les micelles géantes sont caractérisées par plusieurs paramètres de structure. La figure 1.18 présente une vue schématique d'une micelle géante avec ses principales dimensions. De façon analogue aux chaînes de polymères, on définit différentes longueurs caractéristiques.

- L_c représente la longueur totale, le contour, de la micelle. Cette longueur n'est pas constante pour toutes les micelles. On parle alors de longueur moyenne \bar{L}_c et d'une distribution en taille de micelle. Contrairement aux chaînes de polymères, la distribution en taille ne peut pas être constante à cause du caractère dynamique des micelles. Leur longueur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres [4].
- R_g représente le rayon de giration. Les chaînes vont s'agencer sous forme de pelotes : la micelle sera alors contenue dans une sphère imaginaire de rayon R_g .
- l_p désigne la longueur de persistance. La micelle est considérée comme rigide sur cette longueur. Cette longueur varie de quelques nanomètres à une fraction de micromètre.

On peut également définir un rayon de la section transverse de la micelle R_{cs} , ce rayon est égal à la longueur de la molécule tensioactive.

Si la longueur de persistance est du même ordre de grandeur que la longueur totale, la micelle est rigide et en général assez courte, c'est la forme bâton. En revanche, si la longueur totale est nettement supérieure à la longueur de persistance, la micelle est flexible et plutôt longue, comme un spaghetti.

Dans la suite, on appellera micelles géantes les micelles flexibles et ayant une longueur de persistance largement inférieure à la longueur totale.

Nous venons de voir que la longueur des micelles géantes dépend de plusieurs paramètres. On les décrit d'ailleurs avec le même langage que celui des polymères. La rhéologie des solutions de micelles géantes est assez similaire de celle des solutions de polymères. Ces deux types de solutions ont un comportement viscoélastique et peuvent donc déclencher des instabilités d'origine élastique. Le chapitre suivant est consacré à l'étude des instabilités élastiques et en particulier dans les solutions de micelles géantes.

Chapitre 2

Les instabilités élastiques : origines et caractéristiques

Sommaire

2.1	Instabilités élastiques	38
2.1.1	Expressions du nombre de Weissenberg Wi	38
2.1.2	Différence entre Wi et De	39
2.1.3	Impact de la courbure	40
2.1.4	Caractéristique d'un écoulement instable élastiquement .	41
2.2	Micelles géantes	43
2.2.1	Comportement à l'équilibre	43
2.2.2	Modèle de Cates	46
2.2.3	Comportement sous écoulement	46
2.2.3.1	Régime linéaire : modèle de Maxwell	46
2.2.3.2	Régime non linéaire : modèle de Spenley	49
2.2.3.3	Scénario de shear banding	50
2.3	Quelques exemples de dispositifs	51
2.3.1	Géométrie plan-plan modifiée	51
2.3.2	Dispositif microfluidique	52
2.3.3	Mesure rhéologique combinée à une visualisation optique	54

Nous avons vu à la section 1.2.3 que la mesure des propriétés rhéologiques pouvait être faussée par l'apparition d'instabilités qui peuvent être d'origine élastique. Ce chapitre est consacré à l'étude de ces instabilités dans les solutions de polymères et plus particulièrement dans les solutions de micelles géantes. Dans un premier temps, on s'intéressera à l'origine physique de ces instabilités et dans un deuxième temps au comportement rhéologique classique des solutions de micelles géantes. Enfin, quelques dispositifs permettant l'étude et la mise en évidence de ces instabilités seront présentés dans la dernière partie.

2.1 Instabilités élastiques

L'équipe de Giesekus en 1966 découvre l'apparition d'instabilités dans une solution de polymères dans une cellule de Couette pour un nombre de Taylor de l'ordre de 10^{-2} [26]. A cette valeur de Ta , l'instabilité ne peut pas être d'origine inertielle et pourtant ils observent la formation de rouleaux dans l'entrefer, identiques à ceux développés lors d'instabilité inertielle. C'est la première fois que des instabilités purement élastiques ont été observées.

Les travaux de Muller *et al.* dans une géométrie de Couette [2] et de Magda *et al.* dans les géométries cône-plan et plan-plan [27] prouvent expérimentalement le déclenchement d'instabilités purement élastiques : un écoulement secondaire apparaît et fait augmenter la viscosité apparente.

2.1.1 Expressions du nombre de Weissenberg Wi

Contrairement aux instabilités inertielles, la force déstabilisante, ici, n'est pas la force centrifuge ; une force élastique est à l'origine des instabilités. A la section 1.2.3.2, le nombre de Weissenberg a été défini, il compare les effets élastiques qui vont déstabiliser l'écoulement aux effets visqueux qui vont le stabiliser. Les fluides viscoélastiques développent des forces normales à l'écoulement, comme présentés à la section 1.2.3.2. On peut donc quantifier les effets élastiques avec la première différence de contraintes normales N_1 . On peut donc écrire le nombre de Weissenberg comme :

$$Wi \sim \frac{N_1}{\sigma_{shear}} \quad (2.1)$$

Les travaux de Muller *et al.* expliquent théoriquement le déclenchement de ces instabilités [28] dans une cellule de Couette. Ceux de Phan-Thien étudient théoriquement les instabilités dans une géométrie plan-plan [29] et dans une géométrie cône-plan [30]. Ils considèrent le cas d'un matériau viscoélastique suivant le modèle d'Oldroyd-B.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}^s + \underline{\underline{\sigma}}^p \quad (2.2)$$

$$\text{avec } \underline{\underline{\sigma}}^s = 2\eta_s \underline{\underline{d}} \quad (2.3)$$

$$\text{et } \underline{\underline{\sigma}}^p + \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}}^p = 2\eta_p \underline{\underline{d}} \quad (2.4)$$

Le tenseur des contraintes est divisé en deux parties : un tenseur considérant la contribution des polymères $\underline{\underline{\sigma}}^p$ et un tenseur prenant en compte la contribution du solvant $\underline{\underline{\sigma}}^s$. Le solvant est considéré comme un liquide newtonien. Le tenseur des contraintes "polymères" $\underline{\underline{\sigma}}^p$ suit l'équation de Maxwell convecté supérieur (équation 1.67). De même que le tenseur des contraintes, la viscosité est la somme de deux contributions, la viscosité du solvant η_s et la viscosité des polymères η_p . Les termes non linéaires sont tous de l'ordre de $\lambda\dot{\gamma}\sigma_p$ d'après la définition de la dérivée convectée supérieure à l'équation 1.65. Ces termes non linéaires représentent le comportement élastique du fluide. Le rapport des termes non linéaires aux termes linéaires de l'équation 2.4 compare les effets élastiques aux effets visqueux. On a donc :

$$Wi = \lambda\dot{\gamma} \quad (2.5)$$

Le nombre de Weissenberg peut donc aussi s'exprimer en comparant deux temps caractéristiques : l'un relié à l'écoulement $\frac{1}{\dot{\gamma}}$ et l'autre aux propriétés intrinsèques du fluide, le temps de relaxation λ .

$$Wi = \frac{N_1}{\sigma_{shear}} = \lambda\dot{\gamma} \quad (2.6)$$

Ce nombre permet de relier les propriétés macroscopiques (rhéologiques) à un paramètre de structure, le temps de relaxation λ . Nous verrons à la section 2.2.3.1 que ce temps de relaxation s'exprime en fonction de temps caractéristiques des micelles géantes. L'équation 2.6 permet de relier des propriétés du fluide aux mesures rhéologiques de ce dernier.

Cette relation suppose que le fluide étudié se comporte comme un fluide de Maxwell. On rappelle que le modèle de Maxwell convecté supérieur n'est que la généralisation 3D du modèle de Maxwell. Les fluides suivant ce modèle ne possèdent qu'un temps caractéristique, le temps de relaxation. La relation 2.6 est donc établie uniquement pour des fluides suivant le modèle de Maxwell.

Le nombre de Weissenberg est défini pour tous les fluides viscoélastiques, mais que devient l'expression littérale de ce nombre pour un fluide viscoélastique mais non maxwellien ?

2.1.2 Différence entre Wi et De

Au début des études sur les instabilités élastiques [2, 27, 28], le nombre défini pour comparer les effets élastiques aux effets visqueux était le nombre de Deborah De . Bird *et al.* définissent deux nombres sans dimensions quantifiant la nature non newtonienne de l'écoulement [31] : le nombre de Deborah et le nombre de Weissenberg :

$$De = \frac{\lambda}{t_{flow}} \quad Wi = \frac{\lambda}{t_{def}} \quad (2.7)$$

$t_{flow} \sim \frac{L}{V}$ est le temps caractéristique de résidence dans la géométrie de l'écoulement et $t_{def} \sim \frac{1}{\dot{\gamma}}$ est le temps caractéristique de la déformation locale d'une particule fluide.

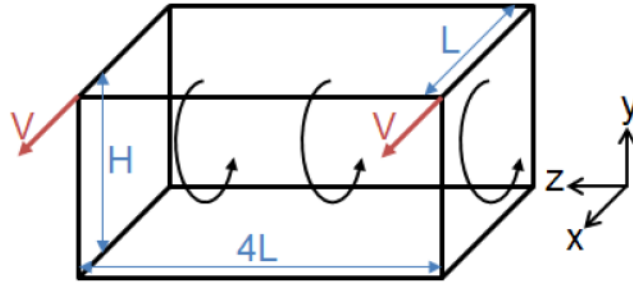


FIGURE 2.1 – Schéma de la boîte de l'écoulement 2D.

Prenons, par exemple, un écoulement 2D d'un fluide viscoélastique dans une boîte de hauteur H , de largeur L et de longueur $4L$ avec $H < L$, elle est schématisée à la figure 2.1. Dans ce cas, on a :

$$De = \lambda \frac{V}{L} \quad Wi = \lambda \frac{V}{H} = \lambda \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad (2.8)$$

Dans les premières études, le nombre de Deborah désignait en réalité le nombre de Weissenberg. On remarque tout de même que si L tend vers l'infini, on retrouve le cas du cisaillement simple, présenté à la section 1.1.3 ; dans ce cas ces deux nombres sont identiques.

2.1.3 Impact de la courbure

Les premières études [2, 28] ont montré qu'en géométrie de Couette, l'écoulement d'un fluide d'Oldroyd-B devient instable au-dessus d'une certaine vitesse de rotation Ω_c . Une structure analogue à celle des rouleaux de Taylor, rencontrée dans le cadre de la turbulence inertielle, se développe alors dans l'enterfer, comme illustré à la figure 1.14.b).

On peut écrire le nombre de Weissenberg en utilisant l'équation 1.81.

$$Wi = \lambda \frac{\Omega R_1}{R_2 - R_1} \quad (2.9)$$

Il existe également un nombre de Weissenberg critique qui permet de distinguer le régime stable du régime instable. Dans une géométrie de Couette, d'après [32], on a :

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} Wi_c^2 = 35.04 \quad (2.10)$$

Cette équation montre que le nombre de Weissenberg critique (et la vitesse de rotation critique) dépend de la courbure de la géométrie, définie par $\left(\frac{R_2 - R_1}{R_1}\right)$.

Pakdel *et al.* ont proposé de généraliser cette équation à tout dispositif dans un critère prenant en compte la courbure locale de l'écoulement [32] : c'est le critère de Pakdel-McKinley.

$$\frac{l}{\mathfrak{R}} Wi \geq M_{crit} \quad (2.11)$$

avec $l = \lambda V$ la distance caractéristique sur laquelle la perturbation relaxe le long d'une ligne de courant et \mathfrak{R} le rayon caractéristique de la courbure des lignes de courant. M_{crit} représente le critère de déclenchement des instabilités. Quand l'inégalité 2.11 devient une égalité, cela définit le nombre de Weissenberg critique.

M_{crit} est une constante qui dépend de la géométrie de l'écoulement. Dans le cas de la géométrie de Couette, on a $M_{crit} = 35.04$; et pour une géométrie cône-plan, on a $M_{crit} = 21.17$.

D'après l'équation 2.11, on remarque que plus la courbure ($\frac{1}{\mathfrak{R}}$) est grande, plus le nombre de Weissenberg critique est faible, c'est à dire qu'il est plus facile de déclencher des instabilités élastiques dans une géométrie avec un entrefer large. Sous certaines conditions, on peut aller jusqu'à déclencher de la turbulence élastique : les lignes de courant sont complètement désordonnées, on ne peut plus prédire leurs formes.

Les travaux de Pakdel *et al.* [32] proposent un scénario permettant d'expliquer le déclenchement des instabilités élastiques. Si une chaîne de polymère n'est pas alignée sur une ligne de courant dans une cellule de Couette, le cisaillement étire la chaîne non uniformément car ce dernier n'est pas uniforme sur l'entrefes. Cela amplifie le 'hoop stress' qui est la contrainte azimutale présente car le fluide est non Newtonien. Cette perturbation sur $\sigma_{\theta\theta}^p$ entraîne l'apparition d'une composante radiale sur la vitesse et cette composante radiale entraîne à son tour l'apparition d'une composante axiale de la vitesse pour satisfaire l'équation de continuité.

$$\vec{v} = v(r)\vec{u}_\theta \quad \text{devient} \quad \vec{v} = v_r\vec{u}_r + v_\theta\vec{u}_\theta + v_z\vec{u}_z \quad (2.12)$$

Ce couplage entre contrainte normale et ligne de courant courbée est une particularité des instabilités élastiques.

2.1.4 Caractéristique d'un écoulement instable élastiquement

Plusieurs études [11, 28] ont indiqué que l'apparition d'instabilités élastiques coïncide avec l'apparition de fluctuations sur la mesure, c'est à dire sur le taux de cisaillement ou la contrainte. Ces fluctuations sont beaucoup plus importantes que celles observées pour un fluide newtonien et qui, elles, sont dues au bruit de l'appareil.

Pan *et al.* [5] se sont intéressés à l'écoulement de fluides de Boger dans un canal droit en utilisant une méthode de vélocimétrie par suivi de particules. Un fluide de Boger est un fluide viscoélastique pour lequel la viscosité du solvant est élevée. Ils ont montré qu'au-delà d'un nombre de Weissenberg critique Wi_c , le signal de vitesse fluctue dans le temps, les courbes bleue et rouge de la figure 2.2 illustrent ce comportement. Pour $Wi < Wi_c$, l'amplitude du signal est proche de celle mesurée pour une solution newtonienne qui est ici un mélange d'eau et de glycerol, la courbe verte de la figure 2.2 montrent l'absence de fluctuations importantes..

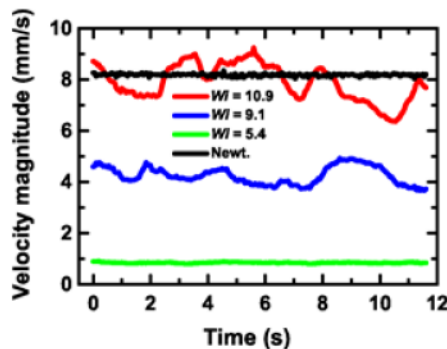


FIGURE 2.2 – Fluctuations de vitesses d’une solution de polymère en fonction du temps pour différents nombres de Weissenberg Wi , extrait de [5].

Ces fluctuations de vitesse sont une caractéristique des écoulements instables. Si le nombre de Reynolds est faible et que la solution étudiée est viscoélastique, elles sont la signature d’instabilités élastiques.

Elles ont également pour conséquence de favoriser les propriétés de mélange. R.J. Poole *et al.* ont montré que la turbulence à bas Reynolds était susceptible d’être utilisée pour former des émulsions [6]. Ils ont déposé une goutte d’huile sur un fluide aqueux dans une géométrie plan-plan et ils ont cisailé ces deux fluides immiscibles. Le principe de ce montage expérimental sera détaillé à la section 2.3.1. Si le fluide aqueux est un fluide newtonien visqueux, par exemple un mélange d’eau et de glycérol, la goutte d’huile ne se mélange pas comme illustré à la figure 2.3.a). Si la phase aqueuse est viscoélastique et que le nombre de Weissenberg est suffisant pour déclencher des instabilités élastiques, la goutte d’huile se mélange comme représenté à la figure 2.3.b). L’instabilité qui se développe au sein de l’écoulement, permet de créer une émulsion d’huile dans l’eau pour laquelle les gouttes ont une taille moyenne d’une centaine de microns.

Nous venons de voir que les solutions de polymères peuvent déclencher des instabilités élastiques sous certaines conditions. Le critère de Pakdel-McKinley permet de prédire ce déclenchement et sert également de limite entre régime stable et régime instable. Nous venons de voir que pour que ces instabilités apparaissent dans une géométrie de rhéométrie donnée, il faut que la vitesse de rotation atteigne une certaine valeur. Or un cisaillement trop fort peut endommager de manière irréversible les chaînes de polymère. En effet lorsque ces chaînes sont trop étirées, elles vont se casser ce qui va avoir pour conséquence de diminuer le temps de relaxation du système [11]. Le temps de relaxation est donc plus faible qu’il ne devrait, il faut alors augmenter la vitesse de rotation pour observer les instabilités élastiques ce qui va davantage endommager les chaînes de polymères.

La diminution de λ quand le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente est une limitation expérimentale. Il peut donc être difficile de déclencher expérimentalement ces instabilités. Les micelles géantes présentent l’avantage de pouvoir se recombinaison après cassure.

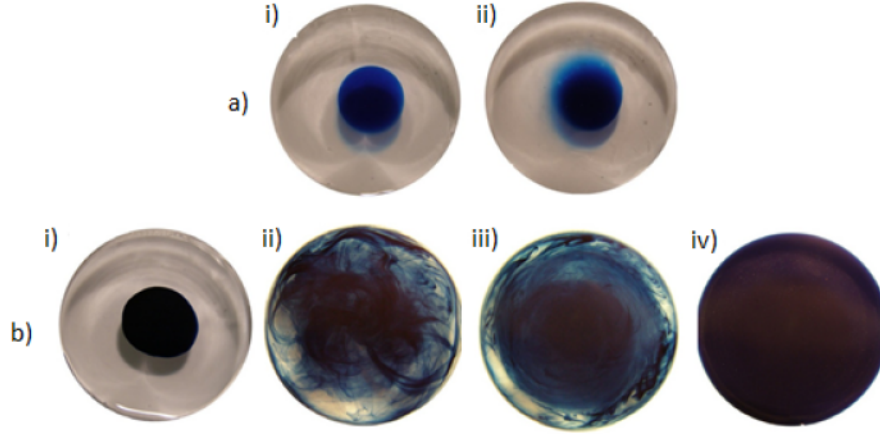


FIGURE 2.3 – Photographie d'une goutte d'huile (bleue) posée sur 2 mL de phase aqueuse (transparente) après un temps de cisaillement t , extraite de [6]. a) Photos du haut, fluide newtonien avec $Re = 4$: i) $t = 0$ s, ii) $t = 120$ s . b) Photos du bas, fluide viscoélastique avec $Re = 4.6$ et $Wi = 5.2$: i) $t = 0$ s, ii) $t = 30$ s, iii) $t = 90$ s, iv) $t = 120$ s.

2.2 Micelles géantes

2.2.1 Comportement à l'équilibre

Nous avons défini à la section 1.3.2 la notion de micelle et notamment de micelle géante. A la section 1.3.3, différentes longueurs caractéristiques ont été présentées. Les micelles géantes sont appelées "polymères vivants" car leur taille, leur structure et leur comportement sont assez similaires à ceux des polymères. Cependant, dans le cas des micelles géantes, il ne s'agit pas d'une chaîne de liaisons covalentes. Les micelles se brisent et se recombinent de façon perpétuelle, ce qui leur vaut l'appellation de "vivants". La longueur des micelles n'est donc pas fixée par une réaction chimique comme les chaînes de polymères, mais par un équilibre thermodynamique. Cet équilibre peut être influencé par la concentration en tensioactif, par la concentration en sel ou par le cisaillement comme présenté à la section 1.3.3. Cet équilibre résulte de la compétition entre l'entropie du mélange qui tend à favoriser les petits agrégats, et l'énergie de bout E_c . Cette énergie représente le coût de la création d'une interface courbée aux extrémités de la micelle. Il est possible de calculer la distribution en taille de micelle $N(L)$ ou la longueur moyenne de micelles \bar{L} en fonction de l'énergie de bout E_c , la température, et la fraction volumique en tensioactif ϕ [4].

$$\bar{L}_c \sim \phi^{1/2} \exp\left(\frac{E_c}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

$$N(L_c) \sim \exp\left(-\frac{L_c}{\bar{L}_c}\right) \quad (2.14)$$

avec k_B la constante de Boltzmann.

La distribution de taille des micelles est large. Paradoxalement, les systèmes de micelles géantes sont généralement très bien décrits en régime linéaire par le modèle de

Maxwell. Or ce modèle est caractéristique des fluides à un seul temps de relaxation, ce qui, dans le cas de polymères, correspondrait à un système très monodisperse. Mais les micelles géantes sont un système dynamique : les chaînes subissent constamment des cassures et recombinaisons. Le temps de relaxation intervenant dans le modèle de Maxwell découle d'une longueur moyenne des chaînes.

La concentration en tensioactif affecte la longueur des micelles mais elle affecte également le comportement rhéologique. On considère toujours que la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). La figure 2.4 illustre les différents arrangements qui existent en fonction de la concentration en tensioactif.

En régime dilué, les micelles géantes sont isolées ; elles n'interagissent pas les unes avec les autres. La viscosité est en générale constante, mais elle peut, pour certaines molécules, augmenter avec le cisaillement. Ce phénomène de rhéoépaississement a été observé dans plusieurs systèmes [33, 34]. Ce rhéoépaississement est dû à l'allongement des micelles sous cisaillement [24, 25], ce comportement a été présenté à la section 1.3.3.

Quand la concentration en tensioactif dépasse une valeur critique, les micelles deviennent enchevêtrées, elles interagissent les unes avec les autres. On entre dans le régime semi-dilué et les micelles créent un réseau avec une longueur caractéristique ξ . Cette longueur est la distance typique de la maille créée par les micelles géantes, on l'appelle paramètre de maille. Cet enchevêtrement a une incidence considérable sur les propriétés rhéologiques. Plus on augmente la concentration en tensioactif, plus ce paramètre de maille diminue.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente au-delà du régime semi-dilué, c'est le régime concentré. Le paramètre de maille ξ devient plus petit que la longueur de persistance [9]. Si la concentration en tensioactif continue d'augmenter, les micelles vont devenir rigides et vont s'orienter : c'est la phase nématique. Dans ce régime, le système devient anisotrope avec une distance moyenne entre micelles notée d . Si la concentration en tensioactif est encore augmentée, on entre dans la phase hexagonale : chaque micelle se trouve à un coin d'un hexagone. La distance entre les micelles est, dans ce cas, constante.

Dans le régime semi-dilué, on peut définir deux longueurs caractéristiques du réseau :

- ξ le paramètre de maille : il représente la longueur d'une "maille" créée par l'enchevêtrement des micelles.
- l_e la longueur d'enchevêtrement : elle représente la longueur de contour de la micelle entre deux noeuds d'enchevêtrement.

Souvent ces deux longueurs sont confondues. La figure 2.5 représente schématiquement la différence entre ces deux longueurs.

Quand la concentration en tensioactif augmente, ces deux longueurs diminuent.

La suite de ce chapitre ne s'intéresse qu'au régime semi-dilué car la solution de micelles géantes étudiée pendant cette thèse se situe dans ce régime.

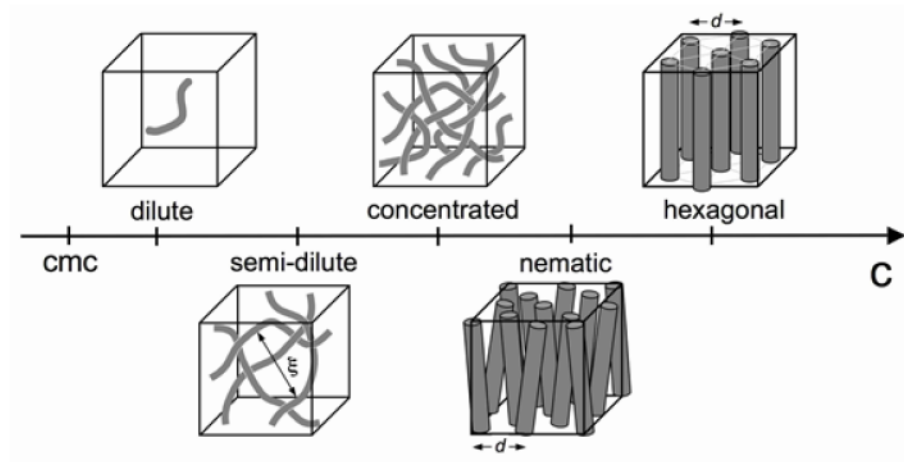


FIGURE 2.4 – Illustration des différents régimes de concentration rencontrés dans des solutions de micelles géantes quand la concentration en tensioactif augmente, extrait de [7]. ξ est le paramètre de maille de la phase enchevêtrée dans le régime semi-dilué et d est la distance moyenne entre deux micelles colinéaires dans la phase nématique et hexagonale.

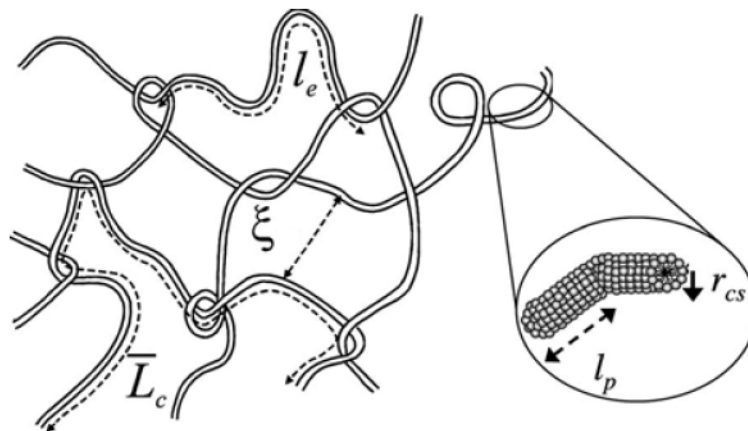


FIGURE 2.5 – Schéma illustrant les différentes longueurs caractéristiques, extrait de [8]. ξ est le paramètre de maille de la phase enchevêtrée dans le régime semi-dilué et l_e est la longueur d'enchevêtrement. \bar{L}_c est la longueur totale de la micelle, l_p est la longueur de persistance et r_{cs} est le rayon de section transverse.

2.2.2 Modèle de Cates

Les micelles géantes sont qualifiées de polymères vivants grâce à leur mécanisme de cassure et recombinaison. On peut donc définir un temps caractéristique de ce mécanisme t_{vie} ; cela représente le temps de "vie" de la micelle. Il est inversement proportionnel à la longueur des chaînes de celle-ci [35].

Dans le régime semi-dilué, on peut définir un temps de reptation t_{rep} comme pour les chaînes de polymères. En effet, une chaîne est confinée dans un tube fictif délimité par les micelles voisines. Le temps de reptation correspond au temps que va mettre la chaîne pour sortir de son "tube" initial par mouvement de reptation.

Ces deux mécanismes permettent de relaxer des contraintes engendrées sous écoulement. Le modèle de Cates fournit une description théorique des systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué en s'appuyant sur ces deux temps caractéristiques [15, 35, 36].

Le phénomène de cassure-recombinaison doit être pris en compte dès que $t_{vie} \ll t_{rep}$. Les micelles peuvent se casser lors du mouvement de reptation. Ces "nouvelles" micelles formées ne gardent pas en mémoire leur configuration initiale. Ce processus accélère la relaxation des contraintes par rapport à un mouvement de reptation seul. Le temps caractéristique du système est défini comme :

$$t_{syst} \approx \sqrt{t_{vie}t_{rep}} \quad (2.15)$$

L'unicité de ce temps illustre la dynamique globale des micelles au cours du temps.

Si le temps de cassure-recombinaison t_{vie} est très grand ($t_{vie} \gg t_{rep}$), le temps de relaxation correspond au temps de reptation des micelles. Le système tend vers celui des polymères, qui n'ont pas de mécanisme de cassure-recombinaison.

Par la suite seul le cas $t_{vie} \ll t_{rep}$ sera étudié.

2.2.3 Comportement sous écoulement

2.2.3.1 Régime linéaire : modèle de Maxwell

Grâce au modèle de Cates, un unique temps est défini pour le système des micelles géantes. La dynamique de ces systèmes est un exemple du modèle de Maxwell [9, 15] comme l'illustre la figure 2.6. Le temps caractéristique t_{syst} correspond, en fait, au temps de relaxation défini avec le modèle de Maxwell. On a alors :

$$\lambda \approx \sqrt{t_{vie}t_{rep}} \quad (2.16)$$

La figure 2.6 illustre l'évolution des modules G' et G'' avec la fréquence pour différentes températures. On divise les modules par le module élastique dans le modèle Maxwell G_0 , ce dernier est différent pour chaque température ; la pulsation est multipliée par le temps de relaxation qui est lui aussi différent pour chaque température. On remarque que toutes les courbes se superposent et correspondent au modèle de Maxwell.

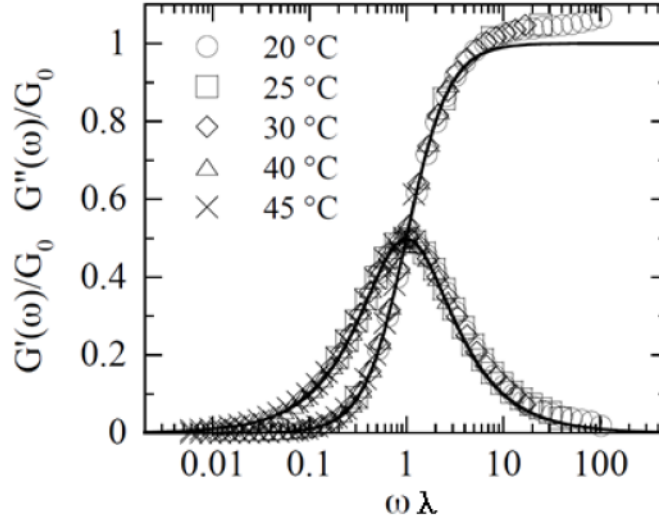


FIGURE 2.6 – Evolution de G' et G'' normalisé par le module élastique G_0 en fonction de la pulsation ω normalisée par le temps de relaxation λ , extrait de [9]. Les lignes correspondent aux prédictions du comportement de Maxwell.

Le modèle de Cates et celui de Maxwell permettent de calculer le module élastique G_0 et la viscosité à cisaillement nul η_0 en fonction de paramètres microscopiques.

$$G_0 \approx \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (2.17)$$

$$\eta_0 = \lambda G_0 \quad (2.18)$$

avec ξ le paramètre de maille et k_B la constante de Boltzmann.

Ces équations illustrent la relation structure/propriété de ces systèmes : on peut définir des paramètres microscopiques grâce à des mesures rhéologiques dans le régime linéaire.

Cependant, certains systèmes adoptent une légère déviation au modèle de Maxwell aux hautes fréquences [10], comme illustré à la figure 2.7. Le module G'' réaugmente aux hautes fréquences et passe par un minimum. Giesekus *et al.* ont proposé une adaptation au modèle 3D de Maxwell [37]. L'équation 1.67 du modèle de Maxwell convecté supérieur devient :

$$\left(\mathbb{I} + \frac{\alpha_m}{G_0} \right) \underline{\underline{\sigma}} + \lambda \overset{\nabla}{\underline{\underline{\sigma}}} = 2\eta \underline{\underline{d}} \quad (2.19)$$

avec α_m le facteur de mobilité. Ce terme est introduit pour tenir compte de l'anisotropie de la structure sous écoulement, comme par exemple l'alignement des micelles dans le sens de l'écoulement. L'expression de G' est inchangée contrairement à celle

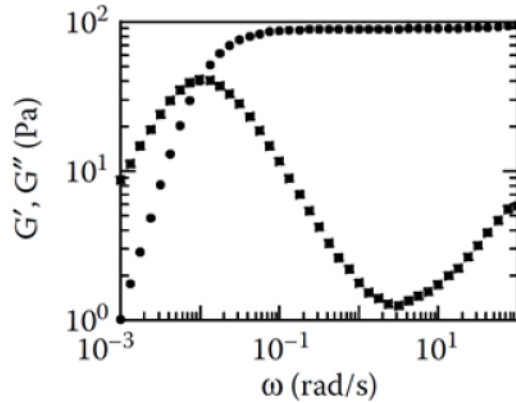


FIGURE 2.7 – Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation ω , extrait de [10].

de G'' . On a :

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2.20)$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} + G_0 \eta_\infty \omega \quad (2.21)$$

η_∞ désigne la viscosité pour un taux de cisaillement infini. On est dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant où la viscosité tend vers un plateau à très grand taux de cisaillement (cf. section 1.1.5).

Pour des faibles fréquences, le terme $G_0 \eta_\infty \omega$ tend vers 0 et est négligeable.

Cette déviation au modèle de Maxwell est attribuée à des processus de relaxation plus rapides [4] comme celle de Rouse. Le modèle de Rouse est basé sur la division d'une chaîne en sous-éléments reliés entre eux par un ressort. On peut donc définir une longueur caractéristique de ce modèle. Si cette longueur est inférieure à la longueur d'enchevêtrement l_e , ce mécanisme de relaxation entre en jeu aux fréquences élevées.

La fréquence correspondant au minimum de G'' permet d'estimer le temps de cassure/recombinaison des micelles t_{vie} car cette fréquence est $\sim \frac{1}{t_{vie}}$ [4, 38].

De plus, ce minimum de G'' peut être relié à la longueur moyenne des micelles \bar{L}_c par la relation [4] :

$$\frac{G''_{min}}{G_0} \approx \frac{l_e}{\bar{L}_c} \quad (2.22)$$

avec l_e la longueur d'enchevêtrement. On peut calculer cette longueur l_e par l'intermédiaire du paramètre du maille ξ et de la longueur de persistance l_p [4] :

$$l_e \approx \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}} \quad (2.23)$$

Grâce à cette adaptation du modèle de Maxwell, on peut estimer des paramètres de structure (ξ , l_e) grâce à des mesures rhéologiques mais on peut également calculer des propriétés microscopiques du système (\bar{L}_c , t_{vie}) grâce à ces mesures.

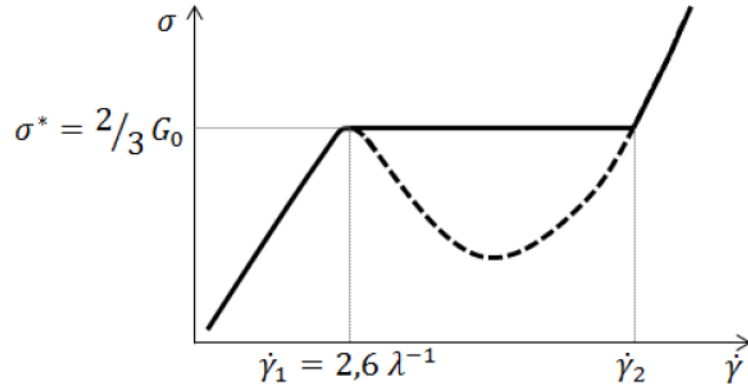


FIGURE 2.8 – Prédiction de la courbe d'écoulement par le modèle de Spenley.

2.2.3.2 Régime non linéaire : modèle de Spenley

Le comportement rhéologique dans le régime linéaire des micelles géantes a été expliqué grâce aux modèles de Cates et de Maxwell. Le comportement dans le régime non linéaire des micelles géantes a, quant à lui, été expliqué et modélisé grâce à Spenley *et al.* [39]. Ils reprennent le principe du modèle de Cates : on considère deux temps caractéristiques du système, l'un concerne le mécanisme de cassure-recombinaison, et l'autre la reptation. Si le temps de cassure-recombinaison est très faible par rapport à celui de reptation alors on regroupe ces deux temps en un seul via l'équation 2.16, ce temps est le temps de relaxation du système.

Spenley *et al.* reprennent le modèle des polymères en y ajoutant la dynamique de cassure/recombinaison : la dynamique des tubes fictifs entourant les chaînes est alors modifiée. Cela conduit à une courbe d'écoulement non monotone schématisée à la figure 2.8. A la section précédente, nous avons vu que le mécanisme de cassure-recombinaison permet de relaxer une partie des contraintes engendrées sous écoulement. La longueur des micelles va donc diminuer sous écoulement en entraînant un effet sur la rhéologie du système.

Pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$, la contrainte augmente de façon monotone jusqu'à atteindre un maximum, σ^* , à un certain taux de cisaillement $\dot{\gamma}_1$. La contrainte diminue ensuite jusqu'à atteindre un minimum et finit par réaugmenter (courbe en pointillée). La contrainte redevient égale à σ^* pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma}_2$. La zone $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$ correspond à un écoulement instable [39]. Spenley *et al.* supposent que l'écoulement se sépare en "bandes" : une région/bande où le taux de cisaillement est faible $\dot{\gamma}_1$ et l'autre où il est élevé $\dot{\gamma}_2$. C'est le **shear banding**.

Expérimentalement, la contrainte est constante entre $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$. L'existence de ce plateau de contrainte a été mise en évidence par Rheage et Hoffman avec un mélange de chlorure de cétylpyridinium et salicilate de sodium (CpCl/NaSal) [40]. Le modèle de Spenley *et al.* permet d'estimer la valeur de σ^* et de $\dot{\gamma}_1$, en les reliant

aux paramètres du modèle de Maxwell :

$$\sigma^* = \frac{2}{3}G_0 \quad (2.24)$$

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2.6}{\lambda} \quad (2.25)$$

D'un point de vue théorique, la description la plus largement employée a été proposée par Johnson et Segalman [41] puis reprise par Olmsted *et al.* [42]. La contrainte totale subie par le fluide est considérée comme la somme de deux contributions : une contribution du solvant, considéré comme newtonien, et une contribution des micelles. Olmsted *et al.* introduisent dans l'équation constitutive des termes non locaux qui permettent une description correcte en bandes de cisaillement. Ces termes non locaux permettent de sélectionner une valeur unique de la contrainte plateau.

2.2.3.3 Scénario de shear banding

Pour des faibles taux de cisaillement macroscopiques $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$, le système est enchevêtré et isotrope. L'écoulement est stable et homogène. La viscosité peut être constante ou elle diminue avec le taux de cisaillement.

A partir $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1$ l'écoulement se sépare en 2 zones : une première avec un taux de cisaillement de $\dot{\gamma}_1$ et une deuxième avec un taux de cisaillement de $\dot{\gamma}_2$. On essaye d'appliquer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ mais à cause de la séparation en 2 zones, c'est un taux de cisaillement moyen $\langle \dot{\gamma} \rangle$ qui est réellement appliqué, chaque bande ayant un cisaillement local. Le ratio entre ces deux bandes est tel que le cisaillement total correspond au cisaillement macroscopique, imposé expérimentalement :

$$\dot{\gamma} = \left(1 - \frac{e}{\delta}\right) \dot{\gamma}_1 + \frac{e}{\delta} \dot{\gamma}_2 \quad (2.26)$$

avec δ l'entrefer et e l'épaisseur de la bande cisillée à $\dot{\gamma}_2$. C'est la loi du levier qui décrit la croissance de la bande fortement cisillée. Le taux de cisaillement est continu à l'interface entre les deux bandes.

Dans la bande cisillée à $\dot{\gamma}_1$, les micelles sont enchevêtrées alors que dans la bande cisillée à $\dot{\gamma}_2$, les micelles s'alignent dans le sens de l'écoulement, la figure 2.9 schématise cette différence d'organisation. Le milieu n'est plus isotrope et l'écoulement n'est plus homogène. L'alignement des micelles dans le sens de l'écoulement va permettre de réduire la résistance à l'écoulement : l'augmentation de la contrainte, due à l'augmentation du taux de cisaillement, est compensée par l'alignement des micelles.

L'épaisseur e de cette deuxième bande va grandir jusqu'à remplir tout l'entrefer : le taux de cisaillement sera alors égal à $\dot{\gamma}_2$. Toutes les micelles sont alignées, l'organisation ne peut alors plus "absorber" une partie de la contrainte. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$, la contrainte augmente de nouveau et l'écoulement est redevenu homogène.

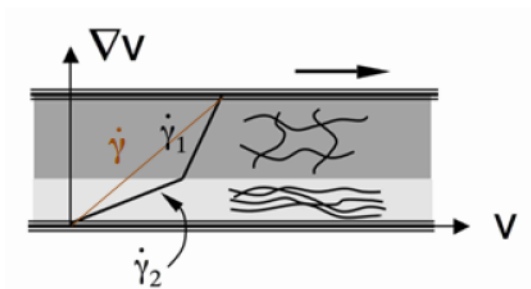


FIGURE 2.9 – Schéma du scénario de shear banding, extrait de [7].

De nombreuses expériences ont prouvé expérimentalement l'existence du plateau de contrainte, des bandes de cisaillement et de la différence d'organisation entre les deux bandes [7]. Des expériences en diffusion de lumière (Dynamic Light Scattering), ou en diffusion de rayons X (SAXS), ou en diffusion de neutrons (SANS) ont permis de prouver la différence structurale des deux bandes et notamment, l'alignement des micelles dans la bande fortement cisailée. Des expériences de vélocimétrie locale ont permis de mettre en évidence des profils de vitesses non linéaires dans la zone du plateau de contrainte, grâce à des techniques de PIV ou de vélocimétrie ultrasonore (USV). La section suivante présente quelques exemples de dispositif expérimentaux qui ont permis de mettre en évidence les instabilités élastiques et leurs caractéristiques.

2.3 Quelques exemples de dispositifs

2.3.1 Géométrie plan-plan modifiée

Nous avons vu à la section 2.1.3 que le déclenchement des instabilités était piloté par la courbure, via le critère de Pakdel-McKinley, équation 2.11. Il est plus facile de développer des instabilités élastiques quand la courbure ($\frac{l}{\mathfrak{R}}$) est grande. Pour cela on peut soit diminuer le rayon de courbure \mathfrak{R} , soit augmenter l'entrefer δ car $l = \lambda V = \lambda \dot{\gamma} \delta$.

Dans les géométries classiques d'un rhéomètre, on ne peut pas toujours diminuer le rayon de la géométrie ; on cherche donc à augmenter l'entrefer. La seule géométrie pour laquelle l'entrefer est fixé par l'utilisateur, est la géométrie plan-plan. Malheureusement, il n'est pas toujours possible expérimentalement de maintenir un fluide entre deux plans éloignés. Steinberg *et al.* proposent une adaptation de la géométrie plan-plan afin de contourner ce problème [11], la figure 2.10 présente un schéma du dispositif expérimental.

Le plan fixe inférieur est remplacé par une cuve cylindrique. Le rayon de cette cuve est R_2 , et la hauteur du fluide est notée d . Le plan supérieur mobile vient juste toucher l'interface du fluide comme dans le cas de la géométrie plan-plan classique. Le rayon de ce disque R est inférieur à celui de la cuve. Le fait de remplacer le disque inférieur par une cuve permet de pouvoir étudier des fluides peu visqueux.

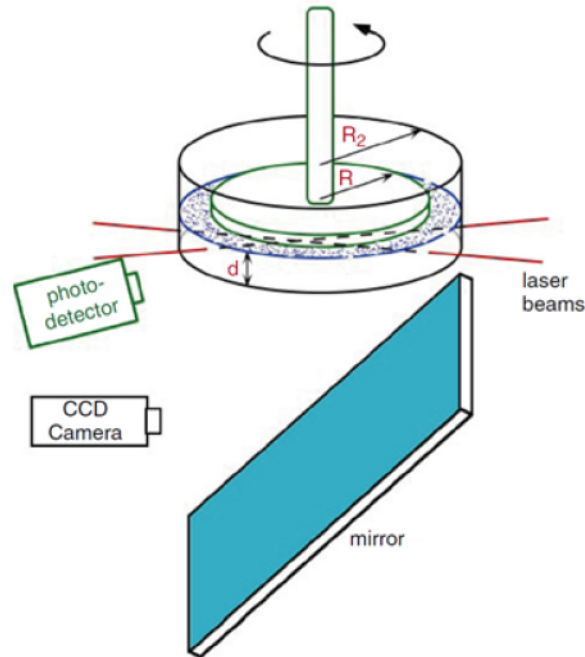


FIGURE 2.10 – Schéma du dispositif expérimental de Steinberg, extrait de [11].

Grâce à ce dispositif, des entrefers larges de 1 et 2 cm ont confirmé la dépendance du déclenchement des instabilités, c'est à dire la dépendance de Wi_c avec la hauteur de l'entrefer : plus l'entrefer est grand, plus les instabilités apparaissent vite donc pour des taux de cisaillement petits.

Nous avons vu précédemment que les instabilités élastiques dans les solutions de polymères pouvaient être difficilement observables expérimentalement à cause de la dégradation des chaînes de polymères. Un moyen d'éviter ou de limiter cette dégradation est de diminuer le taux de cisaillement critique du déclenchement de ces instabilités. Ce dispositif permet de réaliser ceci via l'augmentation de l'entrefer.

Le cylindre est transparent ce qui permet de l'éclairer avec un laser. Grâce à des traceurs, on peut mesurer la composante radiale et celle azimutale de la vitesse. Si l'écoulement est stable, la composante azimutale de la vitesse est quasi nulle. De plus, des photos sont prises en dessous du cylindre via un miroir incliné à 45° . Steinberg *et al.* ont montré l'augmentation du mélange entre deux fluides immiscibles quand une solution viscoélastique est utilisée par rapport à une solution newtonienne. Ce dispositif est identique à celui utilisé par R. J. Poole *et al.* pour créer des émulsions, présenté à la section 2.1.4.

2.3.2 Dispositif microfluidique

Un autre moyen de déclencher des instabilités élastiques plus rapidement est la diminution du rayon de la géométrie. Des dispositifs microfluidiques présentent l'avantage de pouvoir avoir de faible rayon de courbure et de rester dans un régime

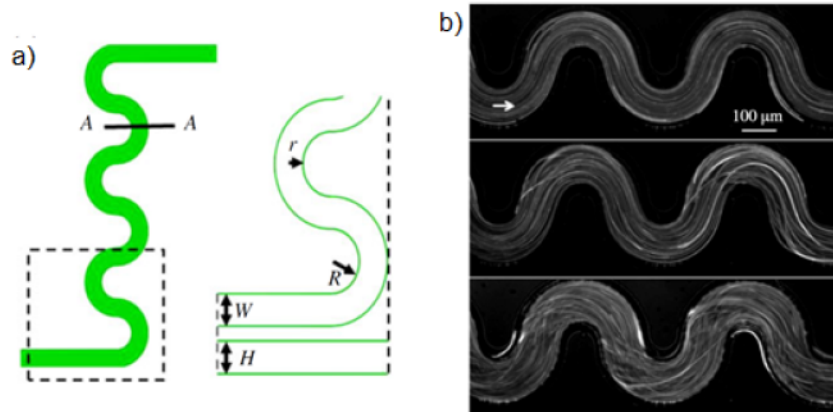


FIGURE 2.11 – a) Schéma des canaux en serpentin, définition des dimensions. b) Photos d'un écoulement d'une solution de polymères pour différents nombres de Weissenberg : de haut en bas : écoulement stable ($Wi = 0.22$), écoulement légèrement instable proche de l'apparition de l'instabilité élastique ($Wi = 0.24$), écoulement instable ($Wi = 0.25$). a) et b) sont extraits de [12].

où l'inertie est négligeable. En effet, dans des géométries classiques, les effets inertiels ne sont pas toujours négligeables ; il est alors difficiles de décorréler les effets élastiques de ceux inertiels.

Lindner *et al.* ont développé des canaux en serpentin microfluidiques, schématisé à la figure 2.11.a). Le canal est constitué d'une succession de demi-cercles de rayon R , W est la largeur du canal et H sa hauteur. La figure 2.11 illustre le déclenchement des instabilités élastiques pour une certaine valeur de Wi . Des micro-particules fluorescentes sont ajoutées à la solution de polymères. Ces particules servent de traceurs dans l'écoulement et donnent l'allure des lignes de courant. Pour la première photo, il n'y a pas d'instabilités dans les lignes de courant, qui suivent le tracé du canal. Pour la seconde, on remarque que certaines lignes de courants se croisent, les particules ne se déplacent plus seulement dans le sens de l'écoulement. C'est le début des instabilités élastiques. Pour la dernière photo, le régime instable est clairement atteint, les lignes de courant ont une allure désordonnée.

Grâce à ce dispositif, Lindner *et al.* ont permis de vérifier expérimentalement le critère de Pakdel et McKinley. Ils ont démontré que le nombre de Weissenberg critique Wi_c dépend de la courbure des serpents R/W [12]. Il est également possible d'utiliser ce dispositif expérimental comme un micro-rhéomètre [43]. En effet, grâce à une calibration du dispositif, on peut mesurer des faibles viscosités η ainsi que des temps de relaxation λ très courts.

De plus, l'observation des instabilités se fait soit grâce à des traceurs soit par analyse de l'interface. Dans ce dernier cas, le même fluide est injecté via une entrée en Y, l'un avec de la fluorescéine, l'autre sans. S'il n'y a pas d'instabilités, la fluorescéine n'apparaît que dans la moitié du canal ; l'écoulement est laminaire. Si les instabilités apparaissent alors les deux fluides se mélangent et l'on voit de la fluorescéine dans tout le canal. L'observation des instabilités élastiques est dans ce cas simple et directe.

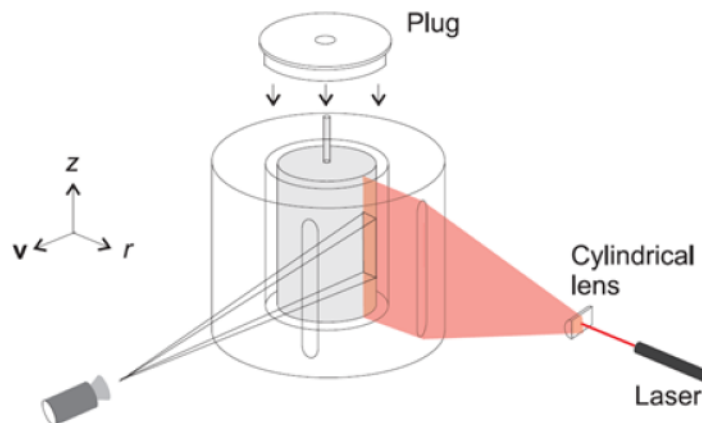


FIGURE 2.12 – Schéma du dispositif expérimental permettant une observation de l'entrefer dans le plan (\vec{v}, z) , extrait de [13].

2.3.3 Mesure rhéologique combinée à une visualisation optique

Les deux dispositifs présentés précédemment permettent d'étudier le déclenchement d'instabilités élastiques. Dans les deux cas, les fluides observés sont des solutions de polymères. Qu'en est-il du cas des solutions de micelles géantes ? Nous avons vu précédemment à la section 2.2, que la rhéologie des micelles géantes présente des comportements bien spécifiques, notamment dans le régime non linéaire. Lors du plateau de contrainte, deux bandes de cisaillement apparaissent, l'une sans organisation, l'autre avec. Cette différence d'organisation ainsi que l'interface entre les bandes peuvent être observés.

Lerouge *et al.* ont développé un montage expérimental permettant l'acquisition de mesures rhéologiques et l'observation de l'entrefer d'une cellule de Couette, la figure 2.12 représente un schéma du dispositif expérimental. Le cylindre extérieur est en Perspex ce qui permet de visualiser le fluide. L'entrefer est illuminé par une nappe laser et une acquisition d'image est effectuée perpendiculairement à cette nappe. La bande de cisaillement organisée est biréfringente ce qui permet de distinguer les deux bandes. La figure 2.13 montre une courbe d'écoulement d'une solution de micelles géantes : la contrainte est normalisée par le module élastique et le taux de cisaillement par le temps de relaxation ($Wi = \dot{\gamma}\lambda$). Wi_l et Wi_h correspondent aux valeurs des extrémités du plateau de contrainte et Wi_c est le seuil de déclenchement de la turbulence élastique. Pour cette solution, l'écoulement redevient stable et homogène après la fin du plateau de contrainte. Ce phénomène n'est pas observé pour toutes les solutions de micelles géantes.

L'insert de la figure 2.13 montre la coexistence des bandes de cisaillement mais met également en évidence la forme de l'interface entre les deux bandes comme représenté à la photo (b). Grâce à cette visualisation de l'interface, on peut regarder la dynamique de cette dernière. On remarque qu'elle n'est pas plate, elle présente

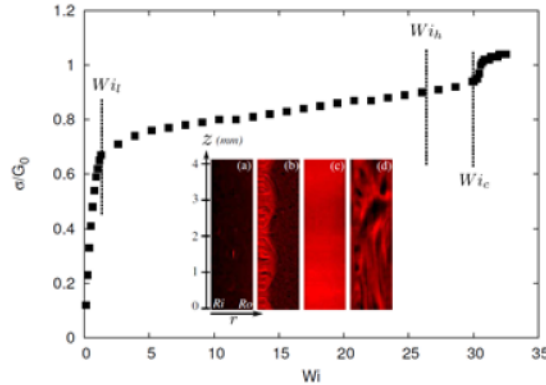


FIGURE 2.13 – Courbe d’écoulement normalisée d’une solution de micelle géante (CTAB) en cellule de Couette, extrait de [14]. L’insert : images de l’entrefer pour un nombre de Weissenberg croissant, la paroi du cylindre interne est à gauche et celle du cylindre extérieur est à droite. (a) $Wi < Wi_l$ écoulement stable et homogène, phase désorganisée; (b) $Wi_l < Wi < Wi_h$ apparition des bandes de cisaillement, la partie rouge est la bande organisée; (c) $Wi_h < Wi < Wi_c$ écoulement homogène, système organisé; (d) $Wi > Wi_c$ écoulement turbulent élastiquement.

des oscillations. Ces oscillations sont dues à la formation de rouleaux d’origine élastique dans l’entrefer, comme dans l’instabilité inertielle de Taylor-Couette (cf section 1.2.3.1).

L’observation via ce dispositif ne nécessite pas l’ajout de particules dans le fluide. L’observation peut également se faire via une lumière blanche.

Dans ce chapitre, nous avons vu les différentes caractéristiques d’un écoulement élastiquement instable. L’apparition de ces instabilités est couplée à la courbure des lignes de courant. Un critère permet de prédire si l’écoulement sera stable ou instable, et il dépend du rayon de courbure et de l’entrefer de la géométrie.

La rhéologie des solutions de micelles géantes présente des comportements spécifiques à ces solutions : plateau de contrainte et shear banding. Grâce au modèle de Cates, un seul temps de relaxation peut être défini et avec le modèle de Maxwell, un lien entre paramètres macroscopiques et microscopiques a pu être établi. La plupart des solutions de micelles géantes se comporte comme un fluide de Maxwell, des liens entre paramètres de structure et grandeurs rhéologiques sont donc constitués.

Le chapitre suivant décrit le système étudié et présente quelques résultats expérimentaux obtenus avant cette thèse.

Chapitre 3

Systeme étudié

Sommaire

3.1	La solution de micelles géantes	58
3.1.1	Le tensioactif	58
3.1.2	Composition chimique	58
3.2	Formulation des solutions	59
3.2.1	Protocole expérimental	59
3.2.2	Une autre molécule	60
3.3	Structure du matériau	61
3.3.1	Longueur de micelles	61
3.3.2	Mesures en régime linéaire	62
3.3.3	Effet de la température	64

Ce chapitre présente le système étudié ainsi que le protocole expérimental pour obtenir une solution de micelles géantes. Pour des raisons de confidentialité certains composants ne pourront être divulgués. La dernière section traitera des quelques informations sur le système connues avant le début de cette thèse.

3.1 La solution de micelles géantes

3.1.1 Le tensioactif

La molécule étudiée est un tensioactif zwitterionique, c'est à dire que la molécule porte une charge positive et une charge négative. La figure 3.1 représente la formule semi-développée de la molécule : l'érucique amidopropyle bétaïne (EAPB). La chaîne hydrophobe comporte 22 carbones et la molécule sera appelée par la suite la molécule EAPB.

Cette molécule forme des micelles géantes à faible concentration, de l'ordre du pourcent.

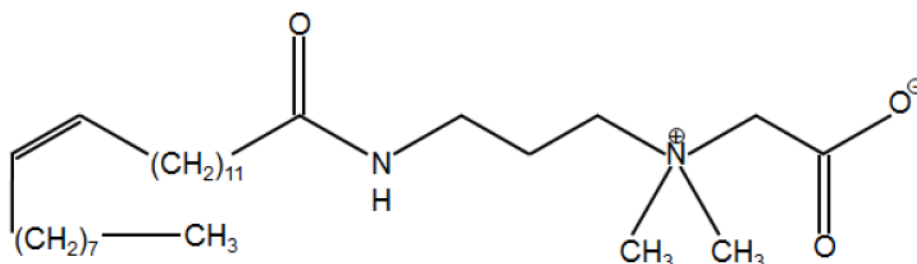


FIGURE 3.1 – Formule chimique de l'EAPB, molécule tensioactive

3.1.2 Composition chimique

La solution utilisée sert pour la fracturation hydraulique. Afin de comprendre au mieux les phénomènes mis en jeu pour cette application, la composition chimique choisie est caractéristique de celle utilisée pour cette application.

La solution utilisée est une solution industrielle pour laquelle il existe une certaine distribution en taille de chaîne de la chaîne alkyle. Pour cette solution, plus de 90% des tensioactifs sont des molécules EAPB.

De l'isopropanol est nécessaire lors de la réaction chimique pour obtenir la molécule EAPB et il sert également d'antigel et d'antibactérien. Il reste donc des traces d'isopropanol dans la solution étudiée. De plus il reste des traces de certains réactifs et autres composés permettant la synthèse de ce tensioactif. La solution étudiée est formulée à partir de cette solution industrielle.

La concentration en masse de tensioactif est de 1.5% pour la solution étudiée. L'effet de la concentration en tensioactifs n'est pas étudié lors de cette thèse.

Afin d'écranter les charges présentes sur la molécule EAPB, 2% de chlorure de potassium (KCl) sont ajoutés. La concentration totale en sel est un peu plus élevée que 2% car du sel est déjà présent dans la solution industrielle. Le sel rend les micelles plus flexibles et plus longues.

Dans la solution typique pour l'application, un polymère est ajouté. Ce polymère permet de diminuer les temps caractéristiques du fluide sans savoir si c'est un temps de relaxation ou un temps de restructuration. Un test métier confidentiel a mis en évidence l'effet du polymère sur l'écoulement du fluide. Cette diminution des temps caractéristiques permet également de réduire la sédimentation des agents de soutènement. Une faible quantité de polymère (inférieure à 0.01%) est nécessaire pour observer cet effet. L'effet de ce dernier sur la rhéologie de la solution de micelles géantes sera étudié à la section 6.1.

La solution formulée avec 1.5% de EAPB et 2% de KCl sera appelée la solution A. Si la solution ne contient pas de polymère, cela sera précisé.

Dans cette thèse, nous étudions la phase enchevêtrée (figure 3.2), on peut donc définir un paramètre de maille ξ . Nous avons défini à la section 2.2 un temps de reptation t_{rep} , un temps de cassure-recombinaison t_{vie} . Grâce au modèle de Cates, un seul temps de relaxation est déterminé par $\lambda = \sqrt{t_{rep} t_{vie}}$.

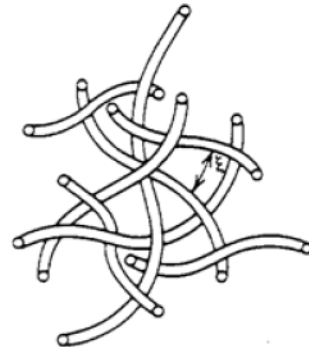


FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'une phase enchevêtrée, extrait de [15]

3.2 Formulation des solutions

3.2.1 Protocole expérimental

Les solutions étudiées sont formulées à partir de deux solutions industrielles, l'une contenant le tensioactif et l'autre contenant le polymère. Il sera alors facile de formuler des solutions sans polymère afin de voir son impact sur la rhéologie. Les solutions sont réalisées à température ambiante et agitées manuellement pendant quelques secondes. Elles sont ensuite placées à l'étuve à 60°C pendant 2 heures afin de diminuer la viscosité de la solution et donc d'accélérer l'homogénéité. Après une heure à l'étuve, on vient agiter manuellement la solution, cette opération est répétée une heure après. Après deux heures à 60°C, la solution est transparente mais il reste de nombreuses



FIGURE 3.3 – Photo d’une solution A avec des bulles d’air

bulles d’air qui semblent être piégées dans la solution, comme représenté à la figure 3.3. La solution est maintenue dans l’étuve à 60°C pendant une dizaine d’heures afin que toutes les bulles remontent à la surface. Le temps dépend du volume de solution placé à l’étuve : plus le volume est grand, plus la solution reste longtemps dans l’étuve pour éliminer toutes les bulles d’air.

La figure 3.3 représente une photo de la solution A avec des bulles d’air piégées. Les bulles sont en apparence stabilisées dans le fluide comme dans un fluide à seuil. Nous verrons à la section 5.2.4 que ce fluide n’est cependant pas un fluide à seuil malgré le piégeage de bulles d’air au sein du fluide.

3.2.2 Une autre molécule

La molécule présentée à la section 3.1.1 est celle utilisée pour la fracturation hydraulique. Afin de comprendre sa particularité, une molécule très proche a également été étudiée, la figure 3.4 représente la formule chimique de ce nouveau tensioactif.

Cette molécule tensioactive a une tête hydrophile identique, seul le nombre de carbone sur la chaîne hydrophobe change. La double liaison est toujours située en oméga-9, c’est à dire que la double liaison est située sur le 9^e carbone en partant de la fin de la chaîne. C’est le nombre de carbone entre la double liaison et le groupe amide qui change : il y a 4 carbones en moins. Cette molécule s’appelle oléique amidopropyle bétaïne (OAPB), on la nommera OAPB et la chaîne alkyle comporte donc 18 carbones.

Nous avons vu à la section 3.1.2 qu’il existait une distribution en taille de la

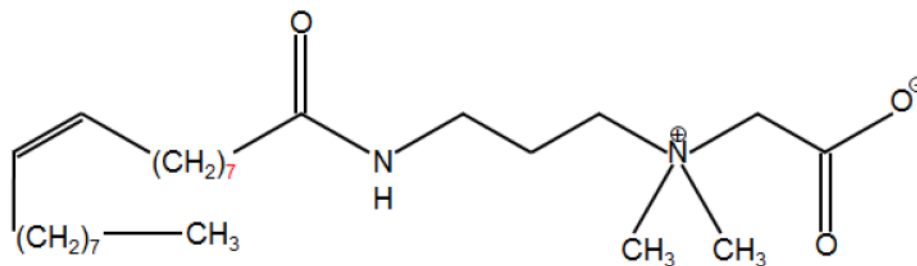


FIGURE 3.4 – Formule chimique de l'OAPB, molécule tensioactive

chaîne alkyle pour la molécule EAPB. Il existe également une distribution en taille de chaîne pour la molécule OAPB. Deux distributions sont à notre disposition : une solution où 90% des molécules tensioactives sont des OAPB, comme pour la molécule EAPB étudiée ici, et une solution où la proportion de OAPB est de l'ordre de 60%. L'effet de la distribution en taille de chaîne ainsi que l'effet de la longueur de chaîne à distribution équivalente sur la rhéologie seront étudiés à la section 6.3.

3.3 Structure du matériau

3.3.1 Longueur de micelles

La molécule EAPB a un comportement quasiment idéal pour l'application industrielle, à savoir la fracturation hydraulique. Certaines études ont été menées avant le début de cette thèse.

Afin de prouver la forme des micelles, des expériences en cryo-TEM ont été réalisées par J. Beaumont [16].

La cryo-TEM est une technique de microscopie électronique utilisant le froid pour figer l'échantillon. La température de l'échantillon est diminuée brutalement grâce à de l'azote liquide (-196°C) ou de l'éthane liquide (-184°C). L'eau présente dans l'échantillon ne cristallise pas grâce à la rapidité de cette chute de température, elle devient un solide amorphe transparent sans changement de volume. On peut donc observer des échantillons sous un microscope à transmission électronique sans avoir à déshydrater l'échantillon, et sans le dégrader.

J. Beaumont a étudié l'effet de la salinité sur les micelles. La figure 3.5 montre des clichés réalisés sans sel (photo de gauche) et avec 5% de chlorure de sodium (NaCl). La solution contient 1% massique de EAPB. Il n'est pas précisé si les solutions contiennent du polymère.

Avec ou sans sel ajouté, les micelles ont une longueur supérieure à la taille de la fenêtre, c'est à dire supérieure à 1 μm . Leur diamètre est de l'ordre de 5 nm. On peut donc considérer que les micelles sont géantes avec ou sans sel ajouté.

Dans le cas où il n'y a pas d'ajout de sel, les micelles sont toutes orientées dans le même sens, comme représentée à la figure 3.5.a. De plus, elles sont rectilignes comme si elles étaient rigides. Cette organisation fait penser à une phase nématique.

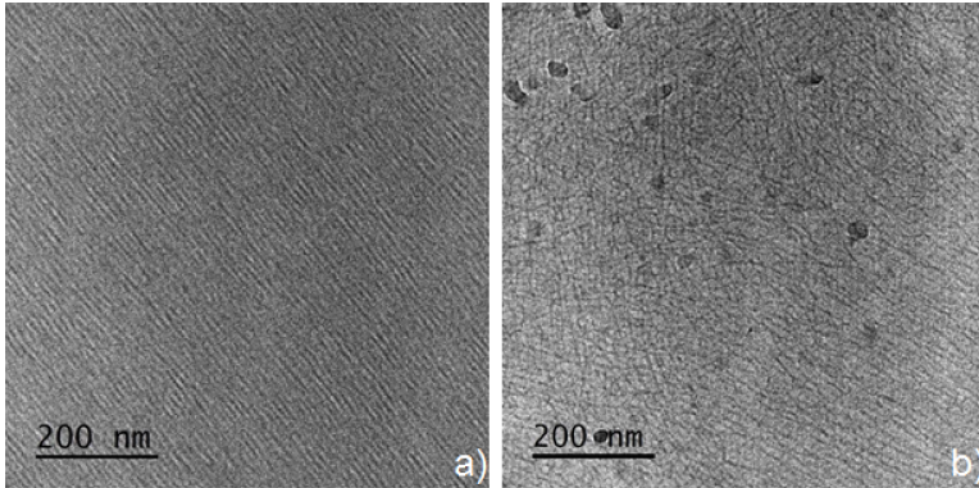


FIGURE 3.5 – Photos obtenues en cryo-microscopie électronique à transmission du surfactant EAPB à 1% (wt), extrait de [16]. a) sans sel. b) avec une concentration en sel (NaCl) de 5%(wt)

L'absence de sel pouvant écranter les charges sur la molécule EAPB ne permet pas aux micelles d'être flexibles et enchevêtrées.

En présence de sel, les micelles sont plus souples et enchevêtrées, comme représenté à la figure 3.5.b.

Dans cette thèse, l'effet du sel n'est pas étudié. On ajoute toujours du chlorure de potassium (KCl) à 2% massique afin d'écranter suffisamment les charges de la molécule EAPB et être dans le régime enchevêtré.

3.3.2 Mesures en régime linéaire

Nous avons vu à la section 2.2.3.1 que les systèmes modèles de micelles géantes se comportent comme un fluide de Maxwell dans le régime linéaire. Pour ce modèle viscoélastique, l'équation 1.60 donne les expressions de G' et G'' . La figure 3.6 montre l'évolution de G' et de G'' pour un modèle de Maxwell. L'intersection entre G' et G'' correspond à l'inverse du temps de relaxation λ .

Des expériences dans le régime linéaire, présentées à la figure 3.7, ont été réalisées sur EAPB par Chin-Fei Chang pour différentes températures [17]. On remarque qu'à 25°C le module de conservation G' est quasiment constant sur la gamme de fréquence explorée. Le module de perte G'' diminue pour des faibles fréquences puis réaugmente. Ces évolutions ne correspondent pas à celles attendues par le modèle de Maxwell. Le comportement de ce fluide est plutôt solide car G'' est inférieur à G' sur toute la gamme de fréquence. On remarque que le module de conservation correspondant au comportement solide est assez faible (≈ 5 Pa).

A 70°C, les évolutions de G' et G'' se rapprochent de celles prédites par le modèle de Maxwell. A très basse fréquence ($\omega < 5 \cdot 10^{-3}$ rad/s), les valeurs de G' et G'' sont très fluctuantes ; les mesures aux très basses fréquences nécessitent un temps d'ac-

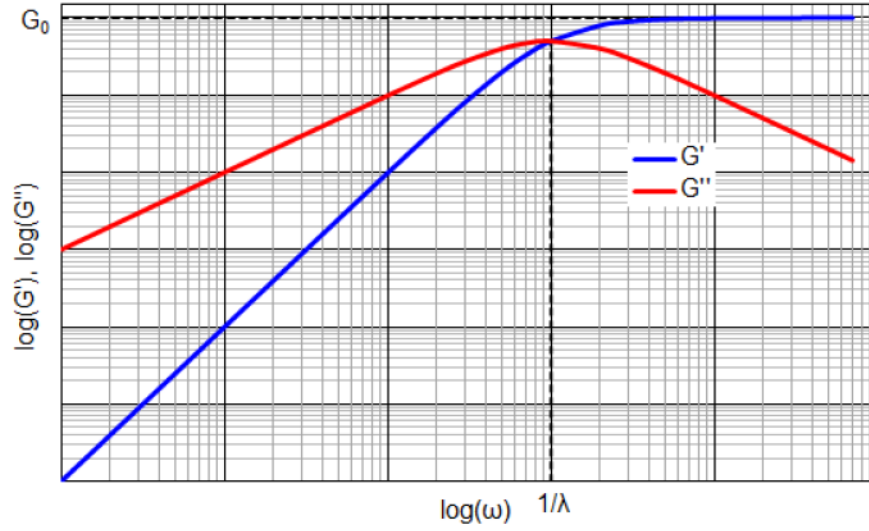


FIGURE 3.6 – Courbes du module de conservation G' et du module de perte G'' prédites par le modèle de Maxwell, en fonction de la pulsation ω en échelle log-log

quisition long, il peut être difficile d'avoir des mesures fiables dans ce domaine. En revanche l'augmentation de G'' aux fortes fréquences qui ne correspond pas au comportement de Maxwell, est un phénomène observé pour plusieurs systèmes de micelles géantes [10]. Il faut légèrement modifier le modèle de Maxwell en rajoutant un terme à l'expression de G'' (équation 1.60) qui tient compte des effets d'anisotropie du système (cf. section 2.2.3.1). On a alors :

$$G' = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (3.1)$$

$$G'' = G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} + \eta_\infty \omega \quad (3.2)$$

On peut donc conclure que ces micelles géantes adoptent un comportement de type Maxwell pour des températures élevées. A 25°C, soit le modèle de Maxwell modifié n'est pas adapté à ce fluide, soit la gamme de fréquence sondée ne permet pas d'avoir le comportement de Maxwell modifié dans sa totalité. Le comportement observé ici entre 10^{-3} et 10^{-1} rad/s présente en effet de fortes similitudes avec celui observé de 1 à 100 rad/s pour 70°C. L'augmentation de G' aux basses fréquences se situerait pour des fréquences inférieures à 0.001 Hz. Le minimum de G'' est décalé de 3 ordres de grandeur entre les deux températures, si on décale de 3 décades le temps de relaxation obtenu à 70°C, on obtient un temps de relaxation à 25°C de l'ordre de 1000 secondes. On peut quand même remarquer que le comportement de ce type de micelles géantes n'est pas conventionnel à 25°C.

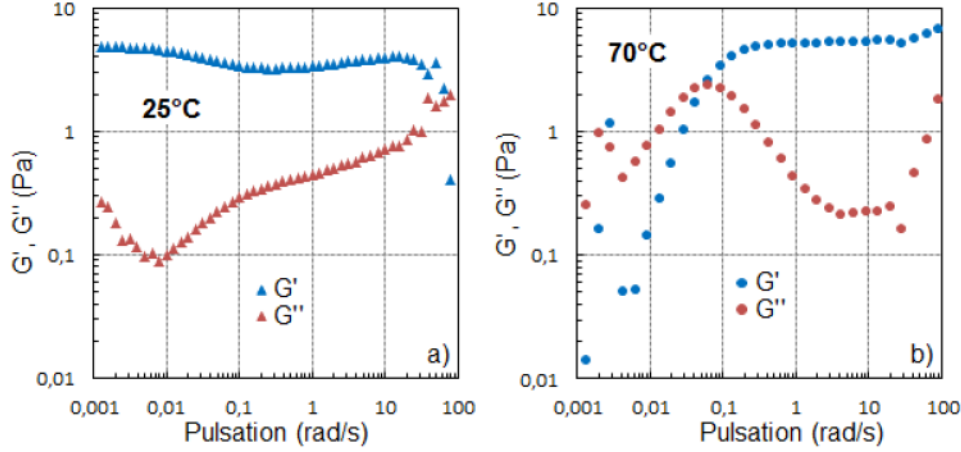


FIGURE 3.7 – Evolution du paramètre de conservation G' et du module de perte G'' avec la fréquence, extrait du rapport de [17]. a) à 25°C, b) à 70°C

3.3.3 Effet de la température

Des expériences dans le régime linéaire ont été effectuées pour différentes températures : les résultats pour deux températures ont été présentés à la section précédente. Nous avons vu à la section 2.2.3.1 que pour des systèmes micellaires adoptant un comportement de Maxwell modifié, on pouvait relier le module élastique G_0 au paramètre de maille ξ , et à la longueur moyenne des micelles \bar{L}_c :

$$\xi = \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

$$\bar{L}_c = l_e \frac{G_0}{G''_{min}} \quad (3.4)$$

Ces équations sont utilisées pour calculer le paramètre de maille ξ et la longueur moyenne des micelles \bar{L}_c du système étudié pendant cette thèse. L'évolution de ces paramètres avec la température est représentée à la figure 3.8.

On remarque que la longueur moyenne des micelles a une évolution non conventionnelle. La longueur moyenne des micelles devrait diminuer avec la température d'après l'équation 2.14 ; or elle est globalement constante entre 25°C et 60°C (figure 3.8). Sur cette gamme, on n'est pas sûr que l'équation 3.4 puisse s'appliquer. En effet, nous avons vu à la section précédente que le comportement de Maxwell n'est clairement identifiable qu'à partir de 70°C. Cela pourrait expliquer l'allure inattendue de la courbe représentant l'évolution de la longueur moyenne des micelles avec la température.

L'évolution du paramètre de maille ξ avec la température n'est pas évidente. Cela est dû au fait que dans l'expression de ξ la température intervient au dénominateur mais également au numérateur car G_0 augmente lui aussi avec la température ($G_0 \sim k_B T$ [4]), donc ξ peut être constant.

Nous venons de voir que la température avait un effet important sur le comportement des micelles géantes dans le domaine linéaire. L'effet est aussi important

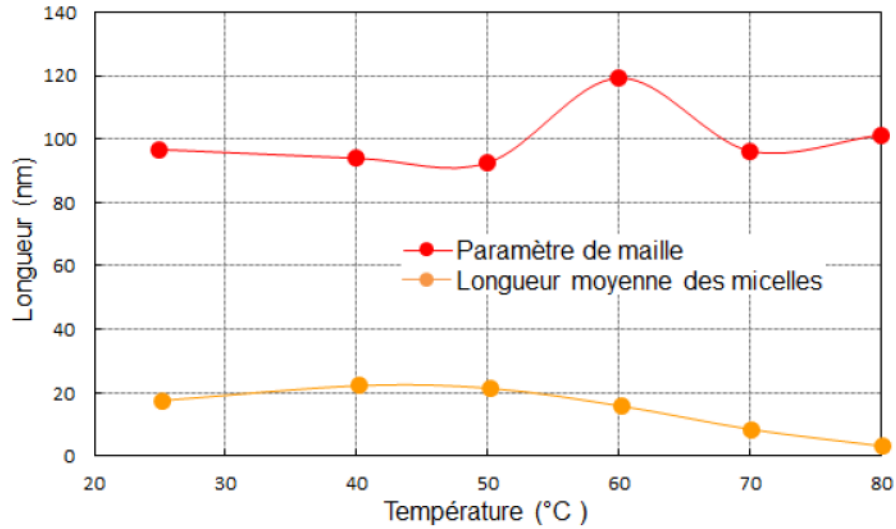


FIGURE 3.8 – Evolution du paramètre de maille ξ et de la longueur moyenne des micelles \bar{L} avec la température, extrait de [17].

pour des expériences dans le régime non linéaire, lors d'écoulements. L'évolution de la viscosité apparente avec la température n'est pas du tout triviale. En théorie, la viscosité devrait diminuer avec la température. On remarque à la figure 3.9 que l'évolution de la viscosité observée expérimentalement est non monotone : elle passe par deux maxima et deux minima. La viscosité est mesurée ici pour un taux de cisaillement constant de 100 s^{-1} . L'axe des ordonnées des inserts représente la valeur absolue de l'écart à la viscosité moyenne à différentes températures. L'échelle est identique à tous les inserts. Ces graphes représentent l'évolution de cette valeur absolue dans le temps pour différentes températures, ce qui permet de voir les fluctuations au cours du temps de la viscosité. On remarque que l'augmentation de la viscosité entre 30 et 60°C coïncide avec l'augmentation des fluctuations. Le premier maximum de viscosité à 60°C correspond à des fluctuations très importantes de viscosité (supérieures à 20%). On remarque également que la diminution de la viscosité entre 60 et 80°C coïncide avec la diminution des fluctuations.

Il est donc difficile de conclure quoique ce soit de la seule donnée de la viscosité moyenne. Les fluctuations donnent quant à elles probablement une information sur le caractère plus ou moins instable des écoulements.

Nous venons de voir dans ce chapitre que le système étudié ne semble pas adopter un comportement classique pour une solution de micelles géantes. Il faut dépasser une certaine température (70°C) pour observer un comportement attendu : le comportement est alors celui d'un fluide de Maxwell pour les basses fréquences, et avec la modification apportée par Giesekus *et al.* pour les hautes fréquences. Le chapitre suivant présente le rhéomètre utilisé pour faire la majorité des mesures rhéologiques ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place lors des mesures.

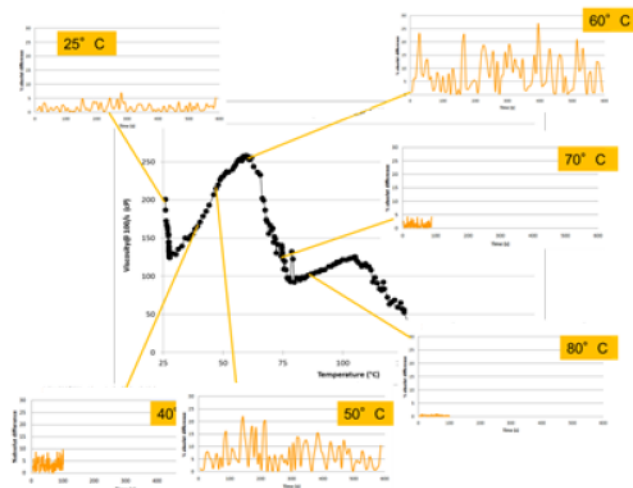


FIGURE 3.9 – Evolution de la viscosité η en fonction de la température pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, extrait de [17].

Chapitre 4

Méthode

Sommaire

4.1	Présentation de l'appareil et des géométries	68
4.2	Fonctionnement de l'appareil	68
4.3	Mise en place de l'échantillon	71

Ce chapitre présente le rhéomètre utilisé pour faire la grande majorité des mesures rhéologiques. Les différentes géométries utilisées pour faire ses mesures seront également présentées avec leurs caractéristiques et le protocole pour mettre correctement l'échantillon en place pour chaque géométrie. La dernière section expose l'objectif des mesures et les expériences types mises en place.

4.1 Présentation de l'appareil et des géométries

L'appareil utilisé est un rhéomètre Malvern Kinexus ultra+. La figure 4.1 représente une photo de l'appareil en entier avec une géométrie cône-plan installée, la photo de droite montre cette géométrie avec un échantillon. La cuve sert de petit réservoir d'eau, elle permet de limiter l'évaporation de l'échantillon étudié avec un couvercle adapté qui n'est pas sur la photo.

Plusieurs géométries sont à notre disposition. Les résultats présentés dans cette thèse sont obtenus à partir de trois géométries :

- une géométrie cône-plan avec un angle de 4° et un rayon de 2 cm, la surface est sablée afin de limiter un éventuel glissement aux parois,
- une géométrie de Couette avec un rayon interne de 16.82 mm et un rayon extérieur de 18.5 mm, la surface est sablée, on appellera par la suite cette géométrie le grand Couette,
- une géométrie de Couette avec un rayon interne de 12.5 mm et un rayon extérieur de 13.75 mm, la surface est sablée, on appellera par la suite cette géométrie le petit Couette.

4.2 Fonctionnement de l'appareil

Nous avons vu à la section 1.2.1 que les rhéomètres fonctionnent soit à déformation imposée, soit à contrainte imposée. Ce rhéomètre est un rhéomètre à contrainte imposée. Un taux de cisaillement (expériences en continu) ou une déformation (expériences en oscillatoire) peuvent être imposés grâce à une boucle de rétroaction : le rhéomètre impose une contrainte, puis compare à haute fréquence le cisaillement mesuré à celui imposé par l'utilisateur et réajuste la contrainte imposée. Plusieurs modes de rétroaction peuvent être choisis par l'utilisateur :

- Le mode automatique : la rétroaction est gérée automatiquement par le rhéomètre (la vitesse de la boucle évolue avec le temps de l'action). Ce mode convient pour la plupart des fluides : il suffit de vérifier que le cisaillement mesuré se stabilise "rapidement" à la valeur du cisaillement imposé par l'utilisateur.
- Le mode manuel : l'utilisateur choisit la "rapidité" de la boucle de rétroaction, cette "vitesse" est alors constante pendant toute l'action. Le mode manuel 5 correspond à la boucle de rétroaction la plus rapide et a contrario, le mode manuel 120 correspond à la boucle de rétroaction la plus lente.



FIGURE 4.1 – Photos illustrant le rhéomètre utilisé et une des géométries utilisées (cône-plan).

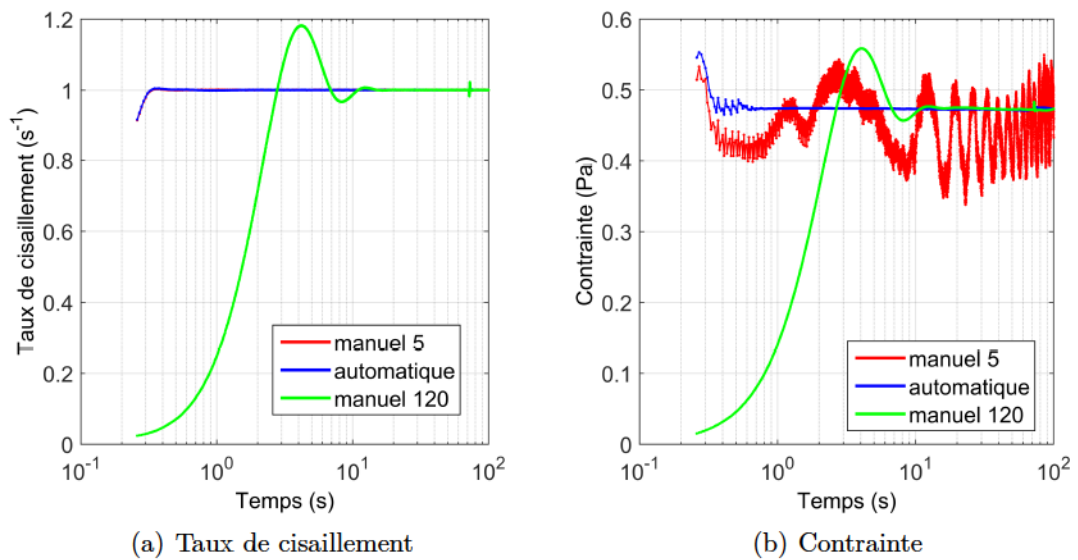


FIGURE 4.2 – Effet de la rétroaction sur les mesures avec un fluide newtonien avec une géométrie cône-plan, $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$.

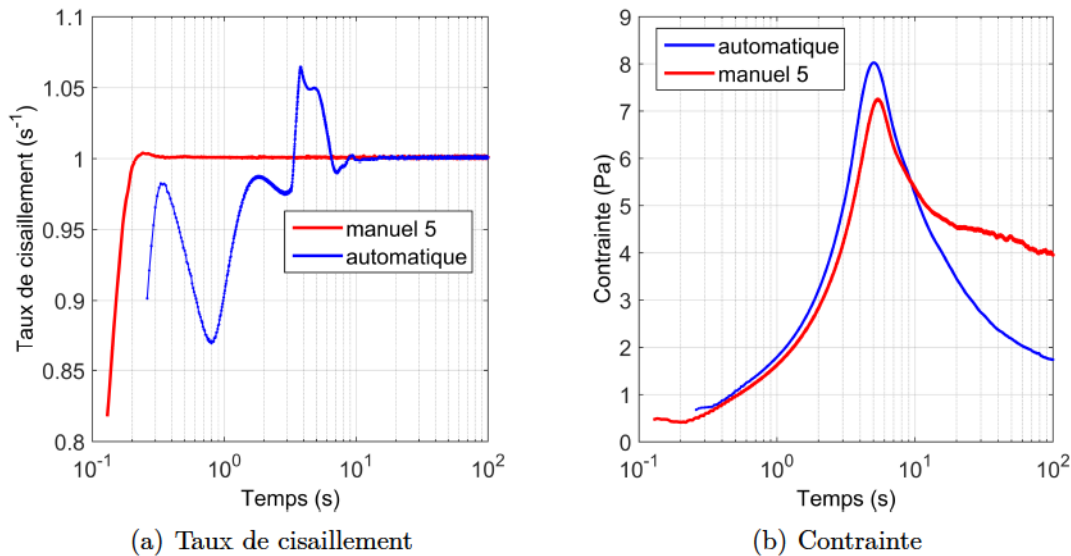


FIGURE 4.3 – Effet de la rétroaction sur les mesures avec un fluide viscoélastique, géométrie cône-plan

La figure 4.2 illustre l'effet du mode de rétroaction choisi sur le taux de cisaillement et la contrainte mesurés pour un liquide newtonien (huile silicone). Un taux de cisaillement de 1 s^{-1} est appliqué pendant 2 minutes; la géométrie utilisée est la géométrie cône-plan (décrite à la section 4.1). Le mode manuel 5 permet d'atteindre rapidement le régime stationnaire pour le taux de cisaillement (après 0.4 s le taux de cisaillement est constant) contrairement au mode manuel 120 (il faut attendre 15 s pour que le taux de cisaillement soit constant) (figure 4.2(a)). Il en est de même pour la contrainte (figure 4.2(b)). En revanche, la contrainte mesurée avec le mode manuel 5 est très bruitée contrairement à celle mesurée avec le mode manuel 120. Le mode automatique réunit l'avantage du mode manuel 5 et celui du mode manuel 120 sans leurs inconvénients. Le mode automatique permet d'atteindre rapidement le régime stationnaire sans avoir une contrainte bruitée.

Malheureusement avec le fluide étudié dans cette thèse, ce mode automatique n'est pas optimal (figure 4.3). Un taux de cisaillement de 1 s^{-1} est appliqué pendant 3 minutes pour le mode automatique, et pendant 5 minutes pour le mode manuel 5. La géométrie utilisée est toujours la géométrie cône-plan. On remarque qu'avec le mode automatique, le taux de cisaillement devient constant au bout de 15 secondes (figure 4.3(a)) : le rhéomètre a du mal à imposer un taux de cisaillement constant. La contrainte mesurée possède un "overshoot" (figure 4.3(b)), la contrainte est maximale à $t=5 \text{ s}$ et ce maximum est 4 fois supérieur à la contrainte finale. Cependant, on ne peut pas conclure que ce pic est dû au fluide car le taux de cisaillement n'est pas constant à $t=5 \text{ s}$.

Avec le mode manuel 5, le taux de cisaillement est constant à partir de 0.4 s. L'overshoot est toujours présent et il apparaît au même instant. La hauteur de ce pic est

quasiment identique mais nous verrons à la section 5.5.3 que la hauteur de ce pic dépend de l'histoire subie par l'échantillon. Grâce à l'utilisation du mode manuel 5, la valeur du pic mesurée est bien une caractéristique du fluide étudié car le taux de cisaillement est constant.

Par la suite, nous utiliserons toujours le mode manuel 5 pour la rétroaction avec ce fluide. Le mode de rétroaction ne sera alors plus précisé.

4.3 Mise en place de l'échantillon

Nous avons vu à la section 3.2.1 que les bulles d'air restent longtemps piégées dans le fluide à température ambiante. Pour les éliminer, la solution est placée quelques heures à 60°C. Il faut donc éviter de réintroduire des bulles lors de la mise en place de l'échantillon.

Pour la géométrie cône-plan, il est assez facile d'enlever les éventuelles bulles d'air introduites lors de la mise en place de l'échantillon. Aucune bulle d'air n'est piégée quand la partie supérieure (le cône) descend pour venir au contact du fluide.

En revanche, il est plus difficile de ne pas introduire de bulles d'air dans les géométries de Couette. Il est moins facile de les éliminer lors de la mise en place du fluide dans le cylindre extérieur. De plus, si le cylindre interne descend trop vite, de l'air peut être piégé dans le fluide. Pour éviter ce phénomène, le cylindre interne est descendu en contrôlant la vitesse de descente via la mesure de la force normale. On impose une force normale assez faible (une fraction de Newton), la vitesse de descente est alors faible et le fluide remplit progressivement la géométrie sans piéger d'air.

Nous venons de présenter l'appareil et les géométries utilisées pour réaliser les expériences rhéologiques. Nous venons de voir que le mode de rétroaction peut gêner l'analyse des résultats expérimentaux. Les états stationnaires semblent long à s'établir, la présence d'un overshoot de contrainte semble indiquer que l'écoulement est instable pour ce taux de cisaillement. La présence d'overshoot lors d'expérience à cisaillement imposé a déjà été observée dans des solutions de micelles géantes [7, 44]. Son apparition semble avoir comme conséquence le déclenchement d'instabilités élastiques. Dans notre cas, la présence d'un pic de contrainte traduit la déstabilisation de l'écoulement, il est possible que les instabilités ainsi déclenchées, soient d'origine élastique.

Nous verrons que l'histoire de l'échantillon ainsi que son âge ont une incidence sur les mesures rhéologiques. Toutes ces influences nous amènent à établir des protocoles spécifiques et adaptés à chaque expérience et à chaque information recherchée. On détaillera ces protocoles au fur et à mesure dans le chapitre suivant qui présente les résultats rhéologiques obtenus pour la solution A.

Chapitre 5

Rhéologie d'une solution de micelles géantes

Sommaire

5.1	Une solution étonnante	74
5.1.1	Un fluide à seuil ?	74
5.1.2	Solution de micelles ou suspension de blobs ?	81
5.2	Tests standards	84
5.2.1	Rampe de cisaillement	84
5.2.2	Cisaillement constant	87
5.2.3	Contrainte constante	90
5.2.4	Fluide à seuil ?	93
5.2.5	Dépendance à l'histoire, reproductibilité	95
5.3	Modèle viscoélastique	99
5.3.1	Modèle de Maxwell	99
5.3.2	Modèle de Maxwell-Jeffrey	102
5.3.3	Un modèle viscoélastique adapté	104
5.4	Expériences à contrainte imposée	107
5.4.1	Confrontation avec le modèle	107
5.4.2	Effet du temps de repos	109
5.5	Expérience à cisaillement imposé	112
5.5.1	Faible cisaillement	112
5.5.2	Cisaillement dans la zone instable	114
5.5.3	Effet du temps de repos	116
5.5.4	Effet de la géométrie utilisée	122
5.6	Expériences de rhéologie linéaire oscillatoire	125
5.7	Visualisation optique sous cisaillement	126
5.7.1	Principe de l'expérience	127
5.7.2	Expérience à cisaillement imposé	127
5.7.3	Expérience à contrainte imposée	129
5.8	Discussion sur les instabilités	131

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour la solution A (cf. section 3.1.2). Pour rappel, cette solution est composée de 1.5% de tensioactifs (molécule EAPB), de 2% de KCl et d'un polymère et d'isopropanol. Plusieurs solutions ont été réalisées avec cette composition chimique, ce qui peut expliquer quelques différences sur les valeurs obtenues.

5.1 Une solution étonnante

5.1.1 Un fluide à seuil ?

La figure 3.3 représente une photo d'un flacon contenant la solution A avec plusieurs bulles d'air qui semblent piégées. D'ailleurs, nous avons vu à la section 3.2.1 qu'elles étaient éliminées de la solution en la plaçant plusieurs heures dans une étuve. Ce fluide semble en apparence avoir un comportement de fluide à seuil. De plus, quand on agite un flacon contenant ce fluide, son interface n'est pas plate, comme illustré à la figure 5.1. Ce comportement fait également penser à celui d'un fluide à seuil.

Il a été observé que si le fluide est resté au repos, il est alors possible de retourner un petit flacon contenant le fluide sans que ce dernier ne coule. Afin de vérifier s'il coule ou non, une série de photos sur plusieurs jours est réalisée ; 3 photos à différents instants de ce flacon sont représentées à la figure 5.2. La première photo correspond au flacon qui vient d'être retourné, la deuxième représente le flacon 11 heures plus tard et la dernière le flacon 4 jours après avoir été retourné. Après 4 jours la majorité du fluide est en bas du flacon mais il reste du fluide en haut à gauche du flacon sur la dernière image ; le fluide n'a pas fini de couler.

L'essentiel de la phénoménologie observée sur ce matériau, c'est à dire son apparence de fluide à seuil, provient en réalité de sa viscosité très élevée. Cette expérience ne permet cependant pas d'exclure l'existence d'un seuil de quelques Pascal puisqu'il reste une épaisseur de 1 mm de matériau n'ayant pas coulé au bout de 4 jours. Nous quantifierons plus précisément la borne supérieur sur ce seuil, s'il existe, dans la suite.

Nous avons vu que l'interface de fluide n'était pas plate après une légère agi-



FIGURE 5.1 – Photo de l'interface non plate après une légère agitation du flacon.

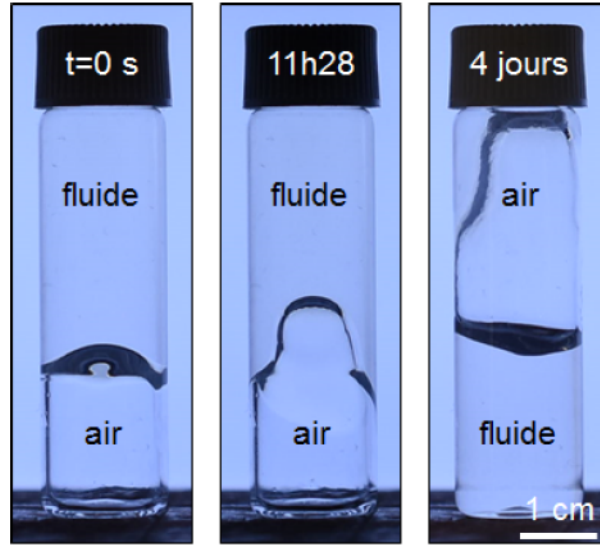


FIGURE 5.2 – Photo d'un flacon retourné contenant la solution A à plusieurs instants. La photo de gauche représente le flacon qui vient d'être retourné, celle du milieu le même flacon 11h28 plus tard et celle de droite le représente 4 jours plus tard.

tation de ce dernier comme représentée à la figure 5.1. Afin d'étudier l'évolution de la forme de l'interface après une "sollicitation", un flacon est posé sur son côté et une série de photo est prise de ce flacon sur le côté. La figure 5.3 illustre l'évolution de cette interface entre deux instants, la photo de gauche montre le flacon qui vient d'être mis sur le côté et celle de droite ce même flacon 4 jours et demi plus tard. Au début, l'interface fluide/air n'est pas plate, elle est inclinée sur la gauche de l'image, puis cette interface s'aplanie au cours du temps. Mais même après plus de 4 jours, l'interface n'est pas parfaitement plate. La cinétique d'écoulement de ce fluide est extrêmement lente pour un liquide mais il ne s'agit probablement pas d'un fluide à seuil. Au vu des fluctuations d'altitude de l'interface au bout de 4 jours, qu'on peut évaluer à une centaine de microns, on peut affirmer que le seuil de ce matériau, s'il existe, est inférieur au Pa.

On peut donc penser de même que les bulles d'air ne sont pas piégées mais que leur déplacement doit être très lent. Afin d'étudier le déplacement des bulles au cours du temps, des photos ont été prises sur plusieurs jours.

Pour étudier le mouvement de bulles et des gouttes, on vient injecter à l'aide d'une aiguille, des bulles d'air et des gouttes d'huile colorée, de différents diamètres. L'huile utilisée est le dodécane, colorée grâce à du Sultan III qui se présente sous forme de poudre fine. Il y a très peu de colorant ajouté à l'huile, on considère que sa masse volumique qui est de 750 kg.m^{-3} , est donc inchangée. L'utilisation d'huile permet de diminuer la différence de densité entre les deux liquides par rapport aux bulles, et de tester ainsi la résistance à des efforts gravitaires moindres. On utilise du Sultan III car ce colorant reste dans la phase organique, il n'y a pas de diffusion du colorant dans la solution A.

Tous les flacons ont été placés à l'étuve afin d'éliminer toutes les bulles et de par-

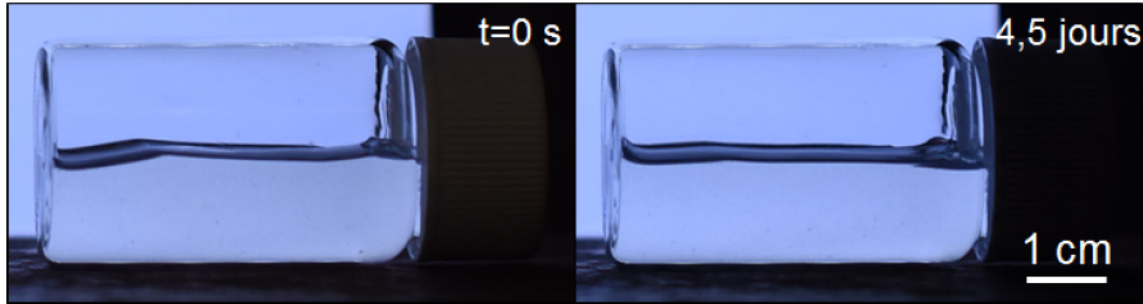


FIGURE 5.3 – Photo d'un flacon posé sur le côté contenant la solution A à plusieurs instants. La photo de gauche représente le flacon qui vient d'être posé sur le côté et celle de droite le représente 4.5 jours plus tard.

tir d'une histoire commune. Les bouchons des flacons ont une membrane plastique que l'on vient percer avec l'aiguille pour introduire une bulle d'air ou une goutte d'huile. Cette membrane permet l'introduction de bulles ou de gouttes avec le flacon "à l'envers" afin de voir si ce changement d'introduction provoque une différence de mouvement des bulles ou des gouttes, autrement dit si l'histoire de cisaillement du fluide, induit ici par l'aiguille, joue un rôle.

On s'intéresse d'abord au déplacement d'une bulle d'air injectée par le haut, si cette dernière bouge, elle explorera un fluide qui a été cisailé par l'introduction de l'aiguille. La figure 5.4 représente, à gauche, 3 photos du flacon avec la solution A et une bulle d'air pris à différents instants. La 4^e photo est une superposition des 3 premières, le diamètre de la bulle est de 3.7 mm. La bulle se déplace très lentement verticalement, mais elle se déplace également horizontalement ce qui est plus inhabituel. Cependant le déplacement vertical est extrêmement long, entre la 1^{re} et la 3^e photo, la bulle s'est déplacée de 17.7 mm en 9 jours. Il est donc normal qu'à l'oeil, on ne voie pas les bulles bouger car la cinétique est trop lente.

On s'intéresse au déplacement de la bulle entre les deux premières photos car le déplacement horizontal entre ces deux instants est quasi nul. Des photos sont prises toutes les 10 secondes et on vient détecter la position du centre de la bulle via le logiciel ImageJ. L'évolution de la position de la bulle est représentée par l'image de droite de la figure 5.4. La position de la bulle sur la 1^{re} image est choisie comme origine. Le déplacement vertical de la bulle n'est pas linéaire, la vitesse de remontée n'est donc pas constante. De plus, on observe un saut de déplacement au tout début : la bulle parcourt 1 mm en 12 minutes, soit une vitesse moyenne de 1.4 $\mu\text{m/s}$. Entre la 1^{re} heure et la 11^e heure, la bulle se déplace de 2.7 mm, la vitesse moyenne durant cette période est de 74 nm/s. Entre la 2^e et la 3^e photo, le déplacement de la bulle est de 13.5 mm, la vitesse moyenne est alors de 19 nm/s. On peut donc conclure que la bulle remonte de moins en moins vite au fil du temps mais que malgré tout la bulle n'est jamais piégée.

On peut proposer une interprétation de ces résultats en anticipant sur notre étude rhéologique de ce matériau. Lors de sa remontée, la bulle rencontre un fluide qui a été cisailé par l'introduction de l'aiguille. Ceci conduit à une faible viscosité du maté-

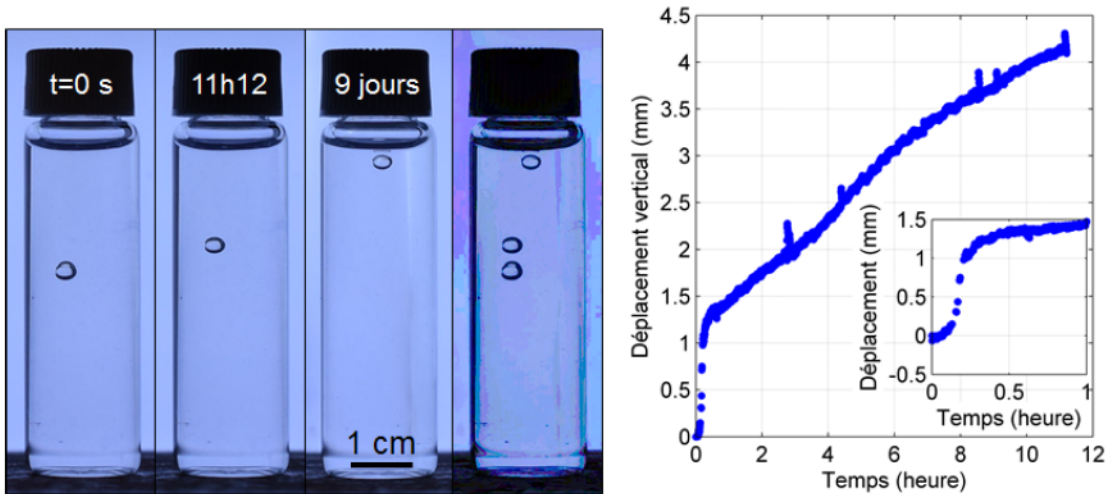


FIGURE 5.4 – A gauche : 4 photos d'un flacon contenant la solution A où une bulle d'air a été injectée par le haut. De gauche à droite : la photo représente la bulle qui vient d'être introduite dans la solution, puis le même flacon 11h12 plus tard, puis 9 jours plus tard, celle de droite représente la superposition des 3 photos précédentes. A droite : l'évolution de la position verticale de la bulle en fonction du temps pour les 11 premières heures, la position initiale de la bulle a été choisie comme origine. L'insert représente un zoom sur le déplacement lors de la 1^{re} heure.

riau, qui présente ensuite des propriétés de vieillissement lorsqu'il est laissé au repos. La brusque augmentation de viscosité, dont la signature est la brusque chute de vitesse de la bulle, semble indiquer une reformation d'un réseau, qui se renforce par la suite continûment (la viscosité augmente ensuite lentement au cours du temps).

Ainsi, l'introduction de l'aiguille par le haut cisaille le fluide où la bulle va remonter ; si la bulle est injectée par le bas, la bulle remontera en revanche dans un fluide qui n'a pas été cisailé par l'aiguille. L'introduction d'une bulle d'air avec un flacon renversé est possible grâce à des bouchons avec une membrane plastique. Les 2 photos de gauche de la figure 5.5 montrent une bulle d'air injectée par le bas à deux instants différents ; la troisième photo est une superposition des deux photos précédentes. Le diamètre de la bulle est de 2.6 mm, elle est donc plus petite que la précédente. Là encore, la bulle ne reste pas piégée mais elle a un déplacement lent. Le graphe de droite de la figure 5.5 représente l'évolution de la position verticale de la bulle au cours du temps, la position de la bulle sur la 1^{re} photo a été choisie comme origine. Le déplacement n'est toujours pas linéaire au cours du temps mais on n'observe pas de saut de déplacement comme lors de la précédente expérience. La vitesse de déplacement diminue au cours de la remontée, il est donc difficile d'extraire une viscosité.

On se propose néanmoins d'évaluer une valeur de viscosité aux temps longs, à partir de la vitesse moyenne de la bulle après 6 heures, qui vaut 56 nm/s. La loi de Stokes pour des bulles sphériques s'écrit $F = 4\pi R\eta V$ avec V la vitesse de crépage et F la somme des forces. Pour une bulle d'air, les seules forces qui s'exercent sont le

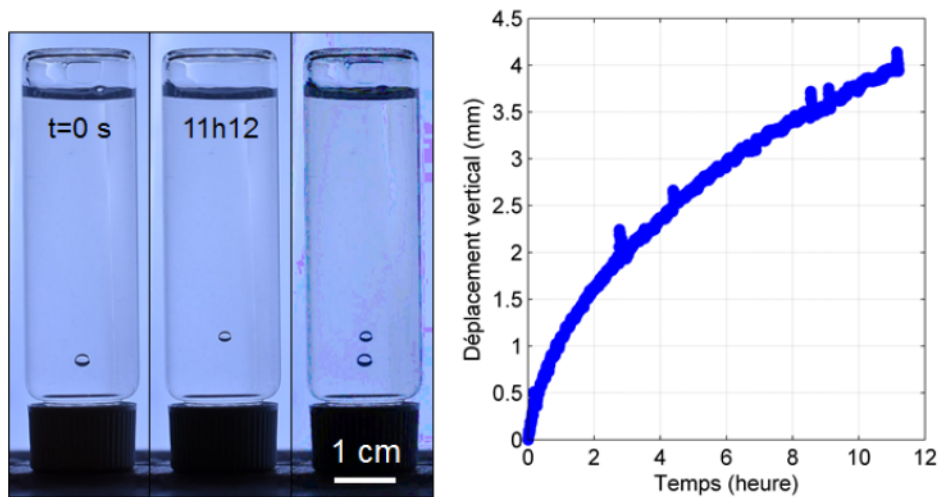


FIGURE 5.5 – A gauche : 3 photos d'un flacon contenant la solution A où une bulle d'air a été injectée par le bas. La photo de gauche représente la bulle qui vient d'être introduite dans la solution, celle du milieu le même flacon 11h12 plus tard et celle de droite représente la superposition des deux photos précédentes. A droite : l'évolution de la position verticale de la bulle en fonction du temps, la position initiale de la bulle a été choisie comme origine.

pois et la poussée d'Archimède, on a alors $F = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho g$. La densité de l'air étant négligeable par rapport à celle du fluide, on peut calculer la vitesse de crémage :

$$V = \frac{\rho g R^2}{3\eta} \quad (5.1)$$

Grâce à cette équation, on peut calculer une viscosité apparente qui vaut 100000 Pa.s; on verra lors de l'étude rhéologique que de tels ordres de grandeurs sont tout à fait pertinents.

On peut noter que la taille de la bulle diminue entre les deux photos, or il n'y aucune raison que le volume d'air injecté diminue. Une explication serait que la bulle se déplace dans la profondeur du flacon et que par conséquent elle apparaisse plus petite. Tout comme lors de l'expérience avec la bulle injectée par le haut, les bulles ne se déplacent donc probablement pas uniquement verticalement. Il semble y avoir des chemins préférentiels pour que la bulle remonte même si ces derniers sont plus longs, tout se passe comme s'il y avait des "fractures" dans le fluide où localement la viscosité serait plus faible.

Des gouttes d'huile colorées ont également été injectées dans la solution A, toujours en transperçant une membrane plastique sur le bouchon. Mais il est difficile d'introduire une goutte d'huile sans aucune bulle d'air car lors du retrait de l'aiguille de l'air passe à travers le trou dans la membrane. De plus l'huile injectée ne forme pas une goutte circulaire comme illustré à la photo de gauche de la figure 5.6. Sur cette photo, on voit que de petites bulles d'air ont été injectées en même temps que l'huile; elles se sont rassemblées en haut de la goutte d'huile colorée sur la deuxième photo. Durant les 11 premières heures, la goutte d'huile ne semble avoir que très peu

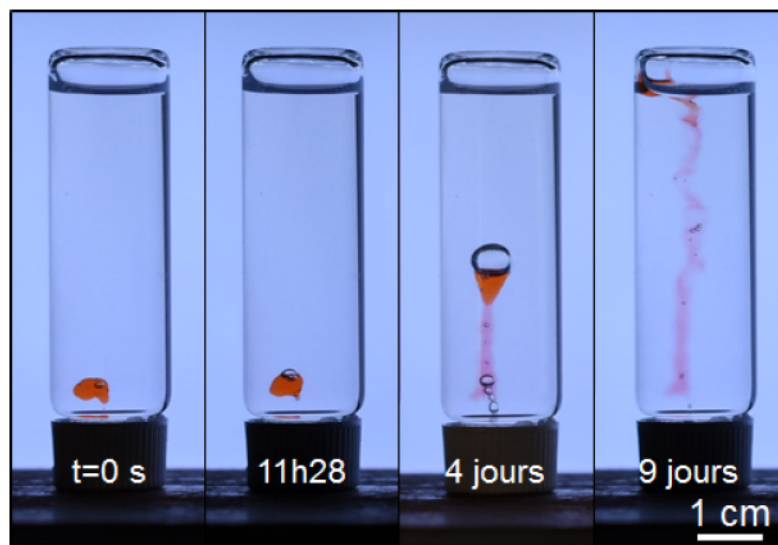


FIGURE 5.6 – Photos d'un flacon contenant la solution A où une goutte d'huile a été injectée par le bas à plusieurs instants. De gauche à droite : début de l'expérience après injection de la goutte, 11h28 après l'injection, 4 jours plus tard et 9 jours plus tard. Des bulles d'air apparaissent dans le flacon

bougé, au bout de 4 jours l'huile est remontée entraînée dans le sillage d'une grosse bulle d'air. On peut d'ailleurs voir de petites bulles qui sont en train de remonter la trace d'huile laissée par la goutte lors de sa remontée. Des bulles sont présentes dès le début de l'expérience mais on ne les voit pas car elles sont situées au niveau du bouchon. Elles sont alors remontées par gravité et elles entraînent le déplacement de l'huile. Au bout de 9 jours, la goutte d'huile est arrivée à l'interface fluide/air, on peut observer une trainée d'huile dans toute la longueur du flacon. Cette dernière permet de montrer que la remontée de la goutte et de la bulle n'est pas verticale et suit un chemin préférentiel. En revanche on ne peut conclure sur les propriétés du déplacement d'une goutte d'huile dans la solution A.

Une deuxième expérience est réalisée cette fois sans que des bulles d'air soient introduites dans le flacon, deux photos de cette expérience sont représentées à la figure 5.7. La photo de gauche représente le début de l'expérience, après l'injection de l'huile ; on peut remarquer que la forme de la goutte n'est pas du tout sphérique et présente une forme très irrégulière. Ceci est la signature du caractère viscoélastique du matériau ; si le matériau est un solide viscoélastique (à seuil), cette forme peut persister si le seuil est plus élevé que la contrainte capillaire, alors que cela n'est pas possible si le matériau est un liquide viscoélastique. La photo de droite représente l'état du flacon 9 jours plus tard, la forme de la goutte est maintenant sphérique, mais elle ne semble s'être que peu déplacée. Par rapport aux expériences avec des bulles d'airs la différence de densité $\Delta\rho$ est divisée par 4 et la goutte est également plus petite que les bulles d'air. Le diamètre de la goutte sur la dernière photo est de 1.7 mm. La vitesse de déplacement est donc diminuée d'au moins un facteur 4 par rapport à celles obtenues avec les bulles d'air.

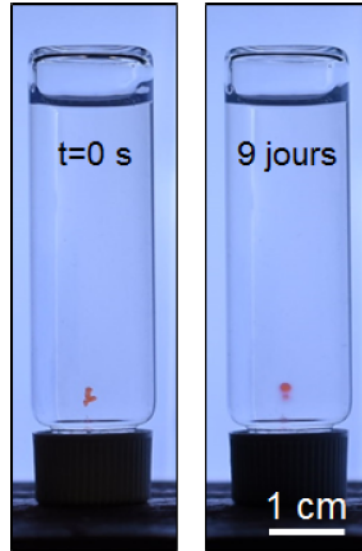


FIGURE 5.7 – Photos d'un flacon contenant la solution A où une goutte d'huile a été injectée par le bas à plusieurs instants. A gauche : début de l'expérience après injection de la goutte, à droite : 9 jours plus tard.

On peut calculer la contrainte seuil σ_y pour piéger des bulles ou des gouttes d'après [45], grâce à un critère, le paramètre de seuil Y : défini comme :

$$Y = \frac{3\sigma_y}{2\Delta\rho g R} \quad (5.2)$$

Le paramètre de seuil critique vaut $1/2$, on peut donc calculer la contrainte seuil minimale pour piéger une goutte d'huile d'un diamètre de 1.7 mm. Elle vaut, si elle existe, 0.7 Pa. Notre expérience semble montrer qu'initialement le matériau est essentiellement un liquide viscoélastique dont le seuil s'il existe, est inférieur au Pa ce qui permet la relaxation de la goutte et sa légère remontée. Il semble en revanche que le vieillissement du matériau sur plusieurs jours le conduise à acquies soit une viscosité supérieure à 500000 Pa.s (ce qui donne une vitesse de remontée inférieure à 100 $\mu\text{m}/\text{jour}$), soit un seuil de l'ordre de 1 Pa.

En conclusion, la dynamique de ce fluide est extrêmement lente. Il semble en revanche difficile de lui associer des propriétés rhéologiques bien définies car son comportement semble dépendre de l'histoire de cisaillement et présente des caractéristiques d'un vieillissement au repos. Nous avons notamment vu que la vitesse de déplacement de bulles d'air n'est pas constante au cours de la remontée. De plus, le mouvement des bulles n'est pas uniquement vertical, il y a également un déplacement selon le diamètre du flacon.

Ce déplacement non vertical laisse supposer qu'il existe des zones où la résistance est plus faible, c'est à dire que localement la viscosité est plus faible ce qui suggère une certaine hétérogénéité de la structure du matériau, à mettre en lien avec son histoire de cisaillement.

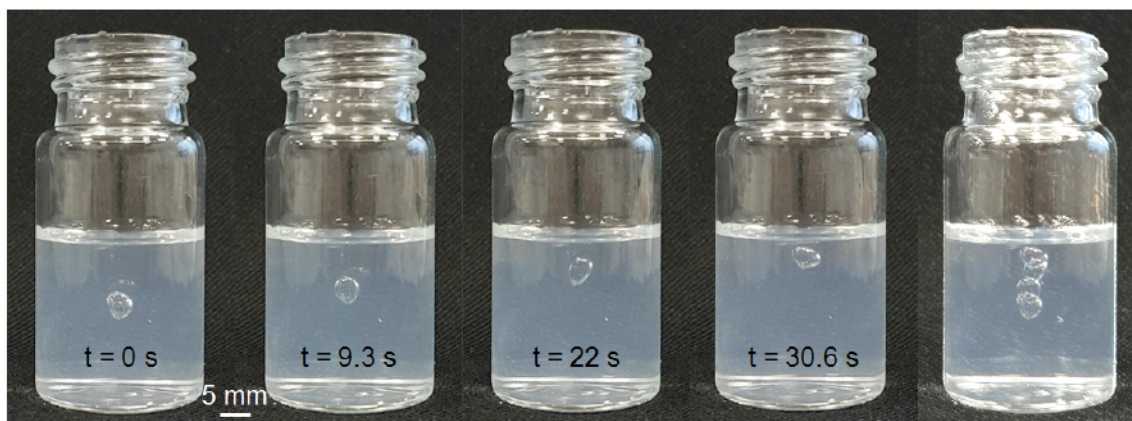


FIGURE 5.8 – Photos d’une bulle d’air injectée dans la solution A à l’aide d’une aiguille par le haut à différents instants. La photo de droite est une superposition des photos de gauche.

5.1.2 Solution de micelles ou suspension de blobs ?

D’autres expériences où l’on injecte une bulle d’air dans la solution ont été réalisées. Les bulles créées sont plus grosses qu’auparavant et l’injection ne se fait plus au travers d’une membrane incorporée au bouchon. L’aiguille est directement introduite dans le fluide, n’étant plus maintenue par la membrane, l’introduction de celle-ci est beaucoup moins verticale que lors des premières expériences. Une fois l’aiguille mise en place dans le fluide on la déplace légèrement afin de cisailier volontairement le fluide.

La figure 5.8 représente une bulle d’air injectée à l’aide d’une aiguille par le haut à différents instants, la photo de droite est la superposition des images. On remarque que la bulle remonte à la surface mais elle se déforme au cours du temps, la forme de la bulle s’adapte à l’environnement fluide qui l’entoure. De plus il semble que la remontée de la bulle ne soit pas rectiligne comme si il existait des zones où la viscosité était moins élevée. L’acquisition des images n’a pas été faite avec une caméra fixe, il est donc difficile de faire du traitement d’image sur cet essai. On peut cependant extraire une vitesse de déplacement de la bulle dont le rayon est de 2 mm, cette vitesse est de 250 $\mu\text{m/s}$. On remarque que cette vitesse est largement supérieure à celle que l’on a obtenue pour les précédentes expériences

Une expérience identique est réalisée avec une caméra fixe et une taille de bulle plus petite. La photo de gauche de la figure 5.9 représente la bulle d’air après l’injection, celle du milieu représente la bulle d’air qui est remontée à l’interface fluide/air. La photo de droite de la figure 5.9 est l’analyse des images durant le déplacement de la bulle. Les différences d’une image à l’autre apparaissent lors de cette analyse. On peut donc observer la trajectoire empruntée par la bulle pour remonter à la surface, cette trajectoire n’est pas rectiligne. Il semble que lors de l’injection de la bulle d’air, l’aiguille cisaille localement le fluide et crée ainsi une trajectoire où la viscosité est

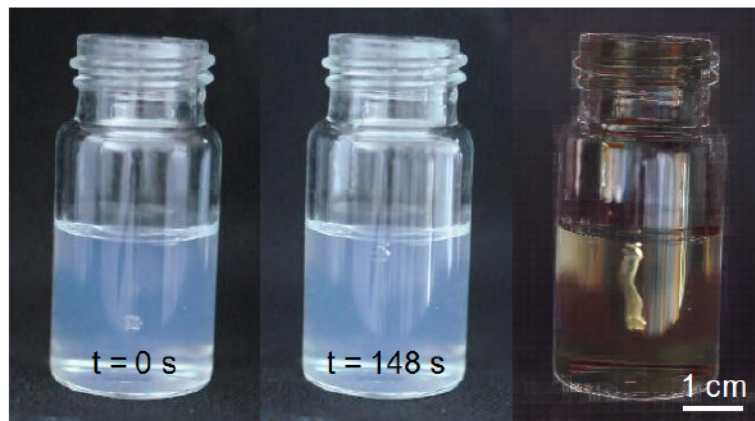


FIGURE 5.9 – Photos d'une bulle d'air injectée dans la solution A à l'aide d'une aiguille par le haut. La photo gauche représente la bulle après injection, celle de droite représente la bulle qui est arrivée à l'interface. La photo de droite est l'analyse d'image montrant la trajectoire de la bulle.

inférieure. L'introduction de l'aiguille n'étant pas rectiligne, cela pourrait expliquer la trajectoire étrange de la bulle lors de la remontée. En revanche la déformation de la bulle est moins évidente à cause de sa petite taille.

On peut également extraire la vitesse de crémage de l'analyse d'images, on obtient une vitesse de $74 \mu\text{m/s}$ avec un rayon de bulle d'air de 1 mm . De même que pour l'expérience précédente, on extrait une viscosité apparente de $52 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Cette viscosité est identique à celle obtenue pour la première expérience. On rappelle en revanche que les viscosités évaluées dans la section précédente pouvaient atteindre $100000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ce qui montre l'impact énorme du cisaillement sur le comportement du matériau. Cette viscosité est à prendre avec précaution car premièrement la vitesse de déplacement n'est pas constante comme nous avons pu le voir à la section précédente et deuxièmement la vitesse de remontée est très dépendante de l'expérience et des sollicitations qu'a subi le fluide.

Ces deux expériences semblent indiquer que lors de l'introduction de l'aiguille le fluide est "fracturé" et qu'il est alors beaucoup plus facile pour les bulles de remonter par cette dernière. On a l'impression que le fluide a un aspect de gelée, qu'il est composé de "morceaux". Il semble qu'il existe une structuration du fluide à une échelle intermédiaire entre la taille des bulles, qui est d'environ 1 mm , et la longueur des micelles qui est d'une centaine de nanomètres. Pour cela on étudie un échantillon sous un microscope afin de voir s'il existe ou non une structure "en morceaux" du fluide.

L'échantillon est observé avec un microscope, à un grossissement $10X$ (figure 5.10). Une goutte de la solution A est placée entre une lame et une lamelle. Sur cette photo, on observe des "amas de fluide" de formes et de tailles très disparates : il semble que le fluide s'organise en blocs, comme des "morceaux de fluide". Il est surprenant de voir une "organisation" d'un système micellaire à ce grossissement.

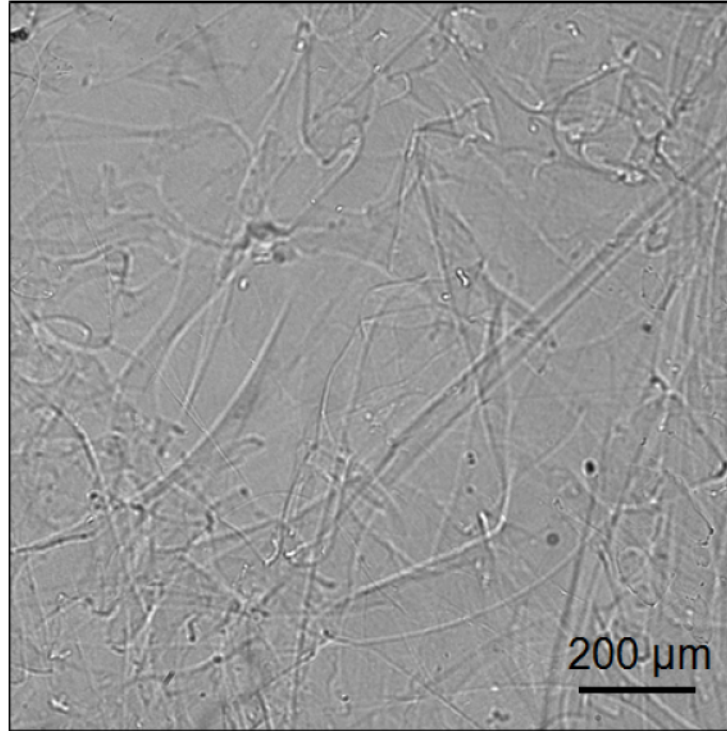


FIGURE 5.10 – Image de la solution au microscope avec un grossissement X10 au repos

Ces blobs peuvent avoir une taille proche du millimètre. L'observation se fait avec un fluide au repos.

Nous avons essayé d'observer au microscope le comportement du fluide sous cisaillement. La lamelle est déplacée manuellement afin de mimer un cisaillement en essayant de ne pas écraser le fluide. Après l'arrêt du cisaillement, le fluide continue à se déplacer ce qui correspond au relâchement de l'énergie élastique emmagasinée lors du cisaillement. Lors de ce retour au repos, on observe un déplacement des blobs les uns par rapport aux autres ainsi qu'une évolution de la forme des blobs. La figure 5.11 représente des photos prises à différents instants après l'arrêt du cisaillement. Afin de faciliter l'observation de la relaxation du fluide, on s'intéresse aux déplacements de deux blobs signalés par deux flèches sur la photo de gauche. Les contours de ces deux blobs sont surlignés afin de faciliter leur visualisation. Le blob vert se déplace vers le coin droit en haut de l'image et sa forme évolue avec le temps. On remarque que le blob bleu se déplace vers le coin droit en haut au début mais il poursuit son mouvement dans le sens opposé.

Il semble que lors du retour au repos, les blobs se réorganisent afin de relaxer l'énergie élastique emmagasinée. Leurs formes et leurs positions évoluent au cours de ce repos. Ce mécanisme permet vraisemblablement la relaxation du fluide avec une échelle de longueur supérieure par rapport à celle du mécanisme de relaxation défini par le modèle de Cates (temps de reptation, temps de recombinaison). Au vu de la taille des blobs, un entrefer d'au moins 1 mm semble pertinent.

Maintenant que nous avons vu quelques caractérisations qualitatives, les sec-

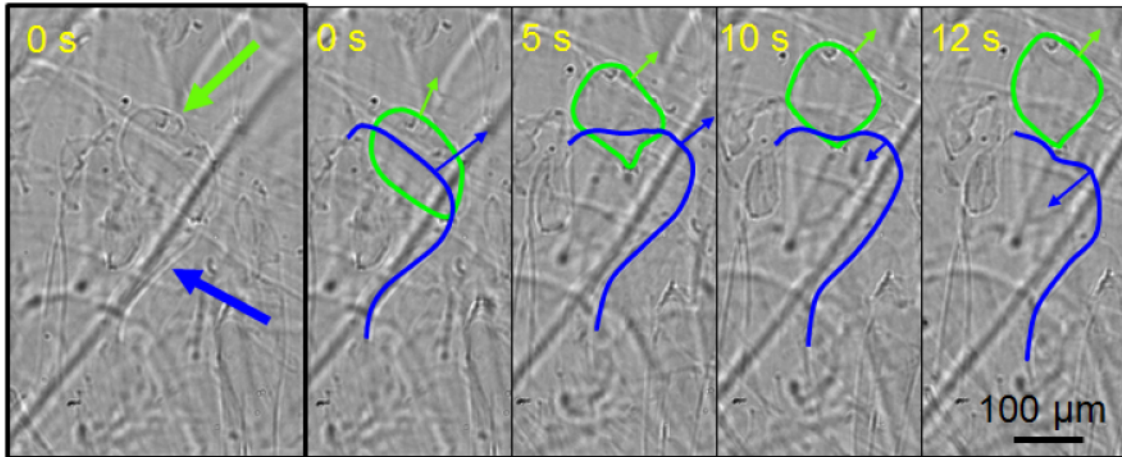


FIGURE 5.11 – Images de la solution au microscope avec un grossissement X10 après un cisaillement. L'image de gauche représente une photo prise après l'arrêt du cisaillement à un instant t , défini comme origine. Les deux flèches signalent des blobs dont le déplacement est observé sur les images de droite. Les petites flèches illustrent le déplacement de chaque blob.

tions suivantes présentent les résultats rhéologiques pour cette solution A.

5.2 Tests standards

Cette section présente la réponse d'un échantillon à des expériences typiques de rhéologie non linéaire : rampe de cisaillement, contrainte constante imposée, taux de cisaillement constant imposé. Des expériences plus systématiques seront présentées dans la section 5.4 une fois les protocoles adéquats bien identifiés.

5.2.1 Rampe de cisaillement

L'une des premières expériences que l'on réalise, est une rampe de cisaillement : le taux de cisaillement est augmenté ou diminué de manière continue au cours du temps. Si l'augmentation ou la diminution du taux de cisaillement est lente, on considère que l'expérience se fait dans le régime stationnaire. Cette expérience permet d'obtenir la courbe d'écoulement, c'est à dire l'évolution de la contrainte ou de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ; ces courbes permettent alors d'identifier un caractère rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou newtonien.

Ici, lorsque les rampes sont réalisées, l'évolution du taux de cisaillement est logarithmique, c'est à dire que $\log(\dot{\gamma}) = at + b$, avec a et b des constantes. La durée d'une rampe est une donnée importante afin de s'assurer que l'évolution du taux de cisaillement ne soit pas trop rapide. La figure 5.12 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour plusieurs solutions et plusieurs géométries.

Avant la rampe en cisaillement, un pré-cisaillement est appliqué afin d'atteindre le régime stationnaire. En effet à cause du caractère viscoélastique de la solution, l'éta-

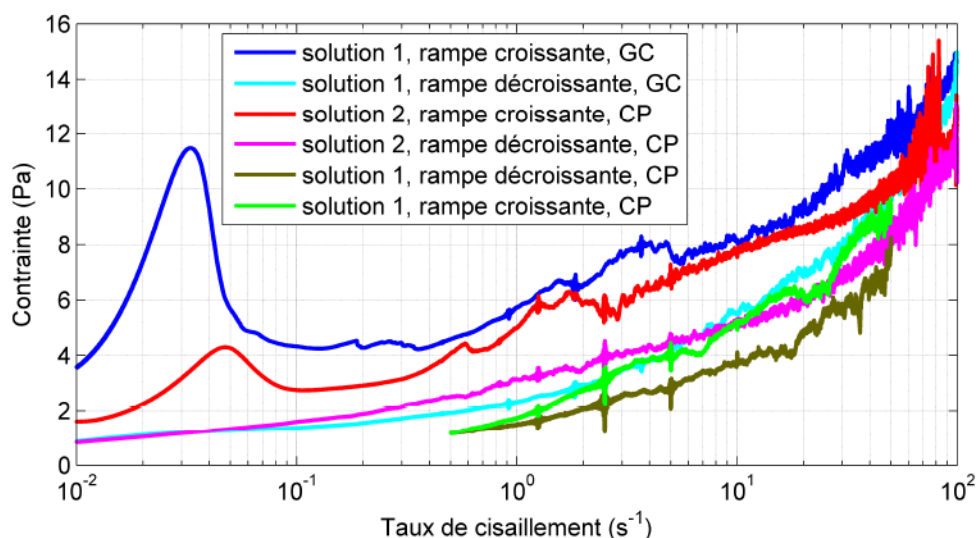


FIGURE 5.12 – Evolution de la contrainte lors de rampes en cisaillement. Les courbes bleues ont été obtenues avec la géométrie grand Couette et les autres sont obtenues avec la géométrie cône-plan

blissement du régime stationnaire peut prendre plusieurs minutes. La figure 5.13 illustre l'évolution de la contrainte avec le temps lors des pré-cisaillements.

Le premier échantillon est étudié dans la géométrie grand Couette et ses résultats sont représentés par les courbes bleues sur la figure 5.12. On lui applique un pré-cisaillement de 0.01 s^{-1} pendant 5 minutes avant une rampe croissante en cisaillement allant de 0.01 s^{-1} à 100 s^{-1} (courbe bleue foncée) ; puis on lui applique une rampe décroissante allant de 100 s^{-1} à 0.01 s^{-1} (courbe bleue claire). La durée de chaque rampe est de 40 minutes pour un taux de cisaillement qui varie de 4 décades. On observe une hystérésis importante entre les deux rampes ainsi que des fluctuations importantes pour des taux de cisaillement supérieurs à 1 s^{-1} . De plus on observe un pic de contrainte lors de la rampe croissante ; ce comportement est inattendu.

Si on s'intéresse à l'évolution de la contrainte lors du pré-cisaillement, représentée par la courbe bleue à la figure 5.13, on remarque que la contrainte augmente avec le temps. Le régime stationnaire n'est pas atteint lors du pré-cisaillement ; cela pourrait expliquer le pic de contrainte et les fluctuations observées à la figure 5.12. La durée du pré-cisaillement qui est de 5 minutes, n'est pas suffisante pour établir le régime stationnaire.

On réalise alors une deuxième expérience avec un pré-cisaillement plus long, le taux de cisaillement de 0.01 s^{-1} est imposé pendant 30 minutes, suivi d'une rampe croissante puis d'une rampe décroissante. La gamme des taux de cisaillement explorée ainsi que la durée de la rampe sont identiques à ceux de la première expérience. Les courbes rouge et rose de la figure 5.12 représentent respectivement la rampe croissante et la rampe décroissante subies par ce deuxième échantillon placé dans la

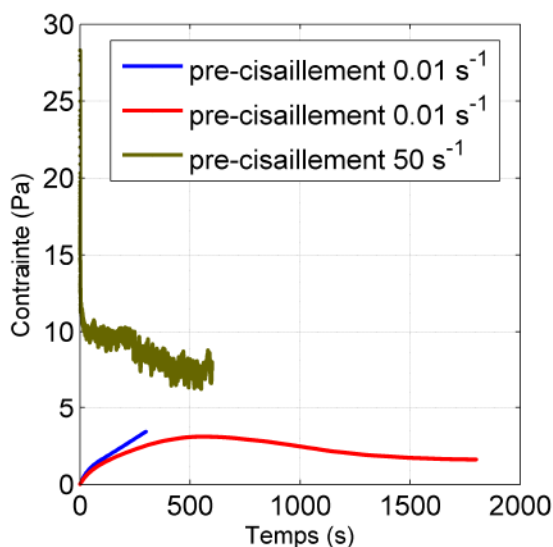


FIGURE 5.13 – Evolution de la contrainte lors des pré-cisaillements imposés avant les rampes en cisaillement. La courbe bleue est obtenue avec la géométrie grand Couette, les deux autres sont obtenues avec la géométrie cône-plan.

géométrie cône-plan. On observe toujours une forte hystérésis entre les deux rampes ainsi que des fluctuations de contrainte importantes pour des taux de cisaillement supérieur à 1 s^{-1} . Le pic de contrainte lors de la rampe croissante est également présent même s'il est moins important que celui du premier échantillon. Hormis ce pic, les courbes du premier et du deuxième échantillon sont quasiment identiques compte tenu des fluctuations.

Si on s'intéresse au pré-cisaillement de 0.01 s^{-1} , représenté par la courbe rouge à la figure 5.13, on constate que la contrainte passe par un maximum à $t = 500 \text{ s}$, puis diminue. Il semble que la contrainte se stabilise mais elle continue de diminuer : le régime stationnaire n'est toujours pas atteint après 30 minutes.

Il semble que le régime stationnaire soit long à s'établir pour un taux de cisaillement de 0.01 s^{-1} ; on décide alors d'inverser l'ordre des rampes afin que le taux de cisaillement appliqué avant la première rampe soit élevé. Pour cela on réalise une rampe décroissante de 50 s^{-1} à 0.5 s^{-1} , représentée par la courbe verte foncée à la figure 5.12, suivi d'une rampe croissante, représentée par la courbe verte claire à la figure 5.12, sur la même gamme de taux de cisaillement. On décide de ne pas sonder des taux de cisaillement trop faibles pour rester dans le régime stationnaire. Le pré-cisaillement appliqué avant la rampe décroissante est de 50 s^{-1} , et est imposé pendant 10 minutes. On observe toujours une hystérésis entre les deux rampes même si elle est moins importante dans ce cas de figure. Les fluctuations sont toujours aussi importantes sur la contrainte mesurée.

La contrainte du pré-cisaillement, représentée par la courbe verte à la figure 5.13, est très fluctuante. Elle semble se stabiliser pour les 200 dernières secondes autour de 7.5 Pa . Il n'est pas évident que le régime stationnaire soit atteint lors de ce

pré-cisaillement mais on peut voir que même pour un cisaillement constant les fluctuations sont importantes, elles sont de l'ordre de 10% sur les 200 dernières secondes.

L'analyse de ces expériences n'est pas facile car l'établissement des régimes stationnaires est long. Les expériences de rampe en cisaillement ne sont pas adaptées à ce type de fluide. On peut s'interroger sur l'origine des fluctuations, observées même lors de l'application d'un taux de cisaillement constant. De plus la présence d'un pic de contrainte lors de l'application d'un taux de cisaillement constant semble indiquer que le fluide soit dans le régime instable sur la gamme de taux de cisaillement explorée [44].

5.2.2 Cisaillement constant

Afin de sonder l'origine des fluctuations observées lors des rampes, on impose un taux de cisaillement constant de 1 s^{-1} pendant 1h40 en utilisant la géométrie grand Couette. La contrainte qui est représentée à la figure 5.14, passe par un maximum à 5 secondes, puis elle semble se stabiliser pendant quelques secondes aux alentours des 12 Pa avant de continuer à diminuer. Il faut attendre plus d'une heure pour que la contrainte se stabilise à 7 Pa. On remarque tout de même que les fluctuations sont importantes.

On rappelle que le mode manuel 5 utilisé pour contrôler la rétroaction, ajoute du bruit sur la mesure de la contrainte. On ne peut donc pas conclure que ces fluctuations soient dues aux instabilités élastiques. Cependant la présence d'un pic de contrainte aux temps courts semble indiquer qu'à ce taux de cisaillement, l'écoulement soit instable. En effet la présence de pic de contrainte lors d'expérience à cisaillement imposé est un phénomène observé pour d'autres solutions de micelles géantes [7, 44]. L'écoulement est donc instable pour un taux de cisaillement de 1 s^{-1} ; Berret *et al.* obtiennent également des instabilités à des taux de cisaillement comparables pour une solution de CPCL. Cependant la contrainte stationnaire est de l'ordre de 150 Pa, soit un ordre de grandeur supérieur à la contrainte stationnaire mesurée pour notre système.

Nous avons vu à la section 2.1.1 que le nombre de Weissenberg Wi qui compare les forces élastiques aux forces visqueuses, pouvait s'exprimer en comparant la première différence de contrainte normale N_1 et la contrainte de cisaillement. La géométrie cône-plan permet d'obtenir N_1 en la reliant à la mesure d'une force normale F_N via la relation $N_1 = \frac{2F_N}{\pi R^2}$.

Une expérience où le taux de cisaillement est constant, a donc été réalisée avec la géométrie cône-plan afin d'avoir une mesure de N_1 , dans le but de calculer le nombre de Weissenberg. La figure 5.15 représente l'évolution de la contrainte en fonction du temps, pour un taux de cisaillement de 10 s^{-1} appliqué pendant 1h20. On observe toujours un pic de contrainte mais contrairement à l'expérience précédente où la contrainte était maximale à 5 secondes, il apparaît à 0.5 s pour ce taux de cisaillement. Si on traçait la contrainte en fonction de la déformation, on obtiendrait une contrainte maximale à une déformation de 500% pour les deux taux de cisaillement. Il semble donc que le pic de contrainte n'apparait pas à un temps fixe mais à une

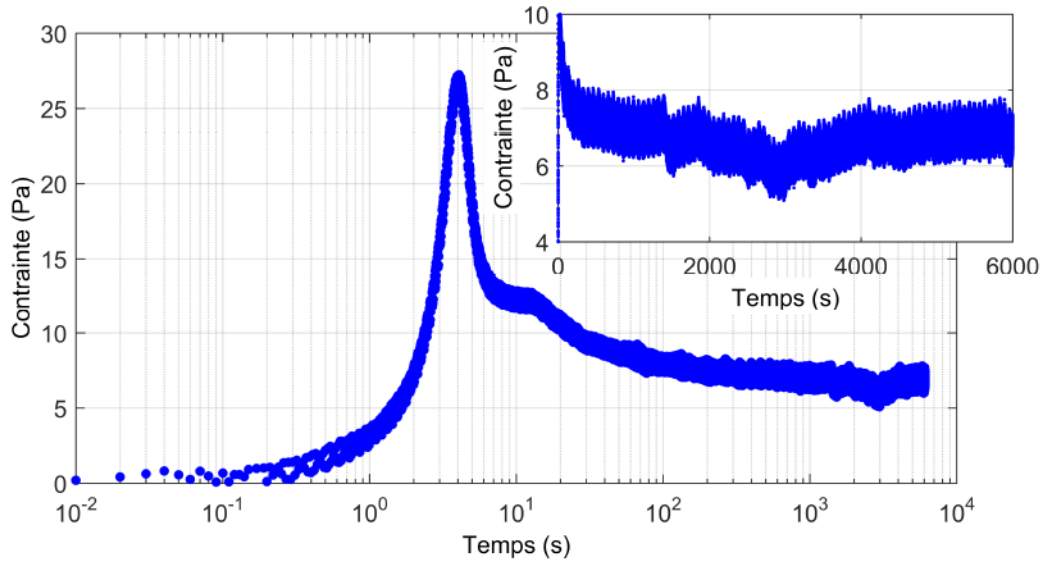


FIGURE 5.14 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 1 s^{-1} avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur la contrainte mesurée.

déformation donnée.

La contrainte semble se stabiliser aux alentours des 4000 secondes, le régime stationnaire est toujours long à atteindre. La contrainte moyenne dans le régime stationnaire est de 4.5 Pa, cette valeur est inférieure à celle obtenue avec la géométrie grand Couette. En plus des géométries différentes employées pour faire les mesures, deux solutions différentes ont été utilisées. Mais ces différences ne peuvent pas expliquer le fait que la contrainte soit du même ordre de grandeur pour deux valeurs différentes de taux de cisaillement. Ces résultats semblent indiquer que les taux de cisaillement de 1 s^{-1} et de 10 s^{-1} soient dans la zone de shear banding et donc que l'écoulement soit bien instable entre ces deux valeurs de taux de cisaillement.

On s'intéresse maintenant à la première différence de contrainte normale N_1 dont l'évolution temporelle est représentée dans l'insert de la figure 5.16. On observe également un pic sur N_1 au même instant que le pic de contrainte observé à la figure 5.15, mais contrairement à la contrainte, la première différence de contrainte normale ne se stabilise pas. Les fluctuations de N_1 peuvent être dues à l'écoulement instable élastiquement. La figure 5.16 représente l'évolution temporelle du nombre de Weissenberg Wi , défini par le rapport de N_1 et de la contrainte de cisaillement σ_{shear} . Le nombre de Weissenberg se calcule dans le régime stationnaire mais contrairement à la contrainte, la première différence de contrainte normale N_1 ne se stabilise pas, il est donc difficile de calculer une valeur précise du nombre de Weissenberg. L'écoulement est instable à cause du pic de contrainte observé à la figure 5.15, si on calcule le nombre de Weissenberg à cet instant, il est égal à 10. Si on moyenne le rapport N_1 et σ_{shear} sur les 1000 dernières secondes, on obtient un Wi moyen de 41 avec un écart type de 8. La valeur du nombre de Weissenberg n'est pas fiable, en revanche on peut conclure que l'ordre de grandeur du nombre de Weissenberg est de 10 sur

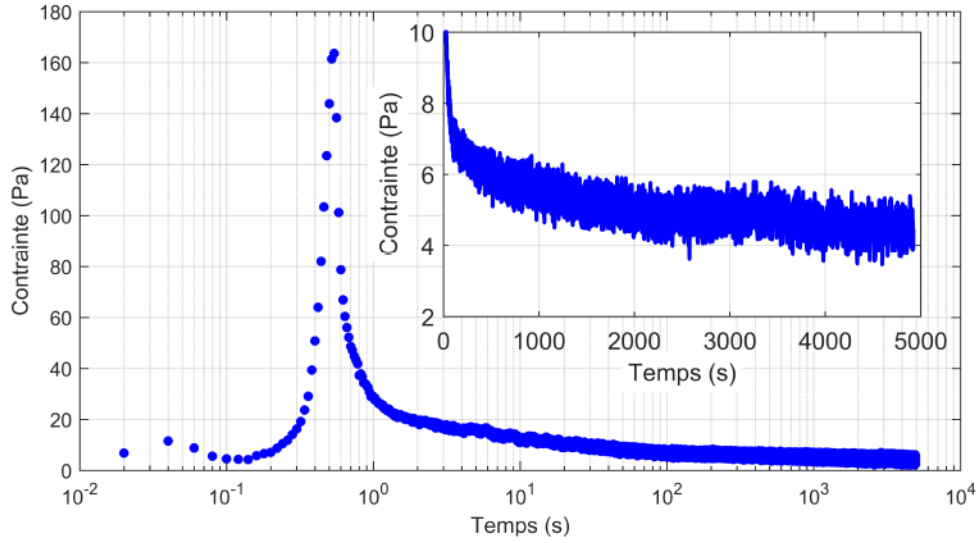


FIGURE 5.15 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 10 s^{-1} avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur la contrainte mesurée.

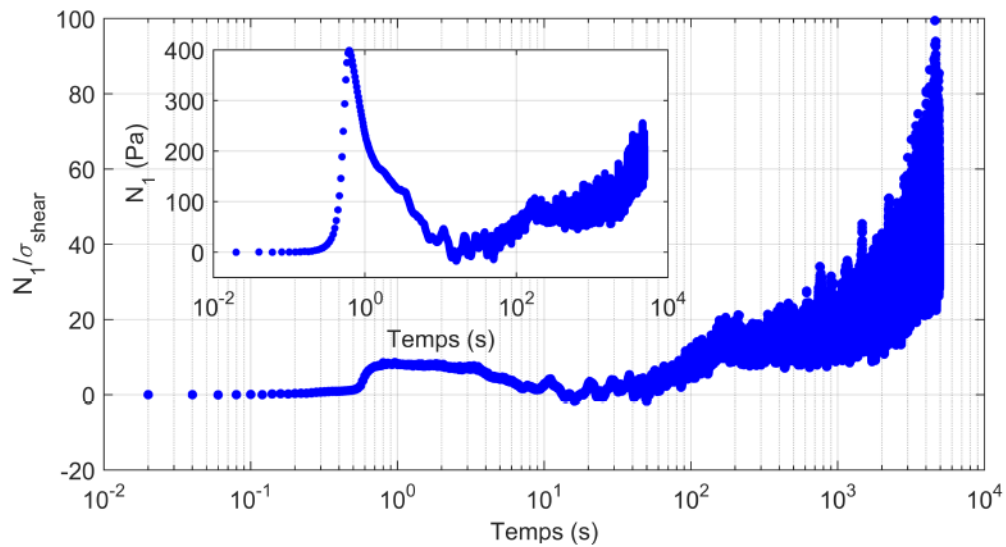


FIGURE 5.16 – Evolution du nombre de Weissenberg Wi , défini comme le rapport de N_1 par σ_{shear} , en fonction du temps pour un taux de cisaillement imposé de 10 s^{-1} avec la géométrie cône-plan. L'insert représente l'évolution de N_1 en fonction du temps.

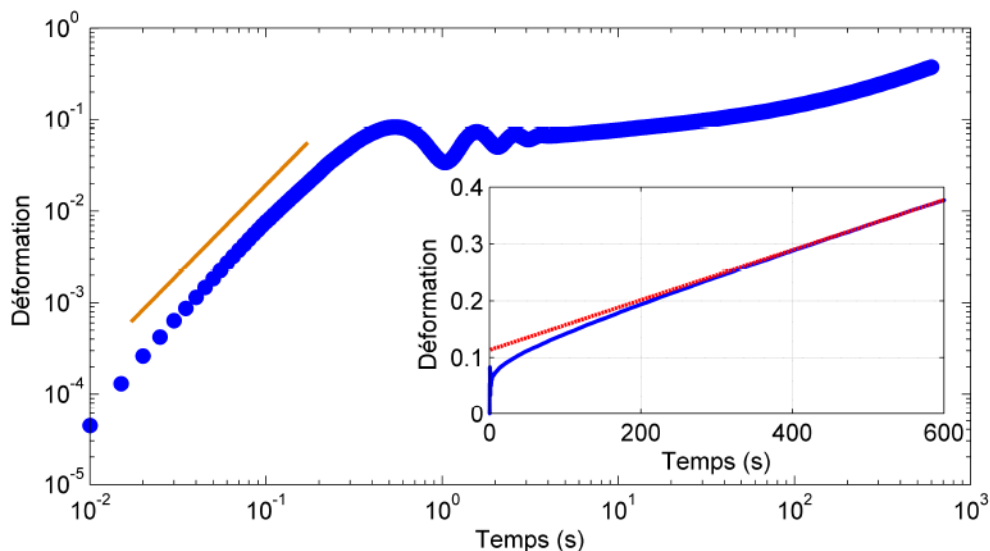


FIGURE 5.17 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa avec la géométrie cône-plan. L'insert représente les résultats avec une échelle linéaire.

cette expérience.

On note la présence d'un pic de contrainte pour des taux de cisaillement de 1 s^{-1} et de 10 s^{-1} , on obtient une contrainte stationnaire du même ordre de grandeur pour ces deux taux de cisaillement ainsi qu'un nombre de Weissenberg élevé pour $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$; tous ces éléments indiquent que l'écoulement est instable pour cette gamme de taux de cisaillement.

Nous venons de présenter des expériences à taux de cisaillement constant la section suivante présente des résultats obtenus pour une contrainte constante appliquée.

5.2.3 Contrainte constante

Nous venons de voir que les contraintes stationnaires obtenues lors des expériences à cisaillement imposé sont de l'ordre du Pascal, on choisit donc d'appliquer des contraintes inférieures à 1Pa afin d'être en dessous de la contrainte plateau et d'essayer de sonder le comportement du fluide en régime stable. Ici on applique une contrainte constante de 0.5 Pa pendant 10 minutes avec la géométrie cône-plan. La figure 5.17 représente l'évolution temporelle de la déformation pendant cette expérience.

Au tout début, c'est à dire pour $t < 0.3 \text{ s}$, la déformation est proportionnelle au carré du temps car en échelle log-log, l'évolution de la déformation suit une pente de 2 :

$$\gamma \propto t^2 \iff \log(\gamma) \propto 2 * \log(t) \quad (5.3)$$

Cette évolution est due à l'inertie de l'appareil, il faudra donc en tenir compte dans les différents modèles viscoélastiques, présentés à la section 5.3.

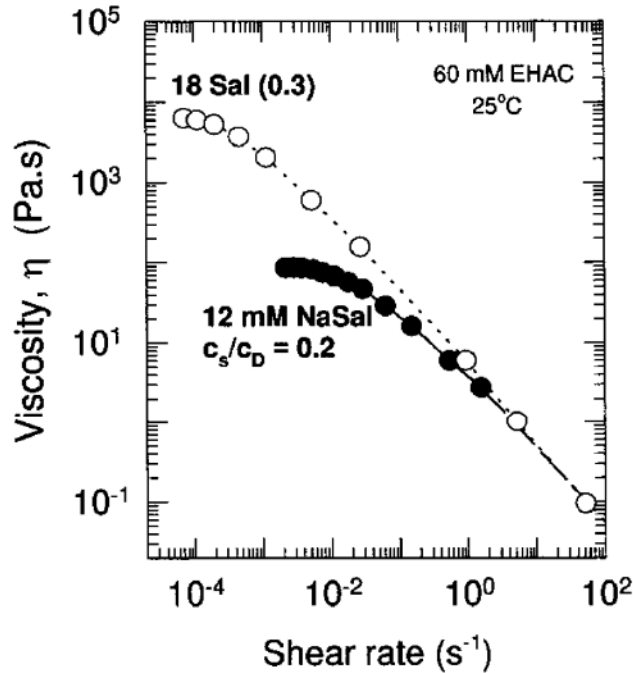


FIGURE 5.18 – Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour la molécule EHAC, pour différentes concentrations en sel, extrait de [18].

On observe ensuite des oscillations amorties aux temps courts avec une pseudo fréquence de l'ordre de 1 Hz. Ce comportement confirme le caractère élastique de la solution. Aux temps longs, c'est à dire pour $t > 400$ s, la déformation finit par augmenter linéairement avec le temps. Mais il faut attendre environ 400 secondes pour atteindre le régime stationnaire : là encore, le régime stationnaire est long à s'établir. On peut alors extraire un taux de cisaillement grâce à la pente de la déformation dans le régime stationnaire, on obtient donc $\dot{\gamma} = 4.7 * 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $\eta = 1100 \text{ Pa.s}$. Cette viscosité est très élevée pour une solution liquide. Kaler *et al.* ont étudié un tensioactif, appelé erucyl bis-(hydroxyethyl)methylammonium chloride (EHAC), dont la chaîne alkyle est identique à la molécule EAPB, étudiée dans cette thèse. Ils obtiennent également des viscosités élevées, de l'ordre de 1000 Pa.s, pour des taux de cisaillement de l'ordre de 10^{-4} [18], ces données sont représentées à la figure 5.18. En revanche, l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement n'est pas représentée mais la décroissance de la viscosité avec le taux de cisaillement semble suivre une pente -1 en échelle log-log ce qui suggère l'existence d'un plateau de contrainte, qu'on peut évaluer à 10 Pa environ.

Entre l'évolution linéaire de la déformation et les oscillations amorties, la déformation augmente avec le temps mais la pente de la courbe diminue au cours du temps. Il existe une zone de transition entre les oscillations amorties et le régime stationnaire, durant laquelle, le taux de cisaillement diminue. Cette zone est inhabituelle, il semble que le fluide relaxe sous écoulement durant cette transition. Malgré cette zone intermédiaire inhabituelle, le comportement observé est celui d'un

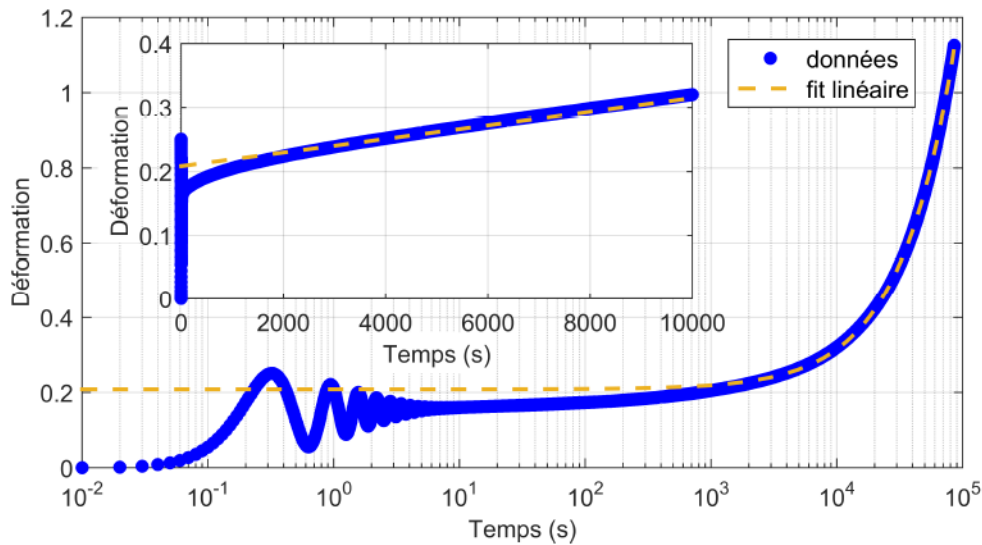


FIGURE 5.19 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa pendant plusieurs heures, avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur les résultats avec une échelle linéaire.

fluide viscoélastique. Lors de cette expérience le régime stationnaire semble atteint et l'écoulement ne semble pas être instable. Ces données sont comparées à différents modèles viscoélastiques dans la section 5.3.

Lors de cette expérience, le fluide n'est pas au repos avant d'appliquer cette contrainte de 0.5 Pa. Afin de savoir si cela a une influence sur l'établissement du régime stationnaire, on applique la même contrainte pendant presque 24 heures avec la géométrie grand Couette à un échantillon initialement au repos. La déformation, obtenue lors de cette nouvelle expérience, est représentée à la figure 5.19. On remarque que l'histoire de l'échantillon n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe : on observe toujours des oscillations amorties, une zone de transition et l'établissement d'un régime linéaire. Cependant, la déformation augmente linéairement avec le temps après 2000 secondes, il faut donc attendre plus de 30 minutes pour que le régime stationnaire soit établi. On extrait un taux de cisaillement dans le régime stationnaire ainsi qu'une viscosité, on obtient alors $\dot{\gamma} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $\eta = 45000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. La viscosité est encore plus importante que pour la première expérience. L'instauration de ce régime est beaucoup plus longue quand le fluide est initialement au repos. Il est possible que le fluide présente un vieillissement et que le "non-repos" du fluide facilite l'établissement du régime stationnaire. On peut également supposer que le régime stationnaire n'était pas complètement atteint lors de la première expérience car pendant la zone de transition la déformation augmente presque "linéairement" avec le temps.

On se rend compte que le régime stationnaire est toujours long à s'établir pour des expériences à contrainte ou à taux de cisaillement imposé mais contrairement

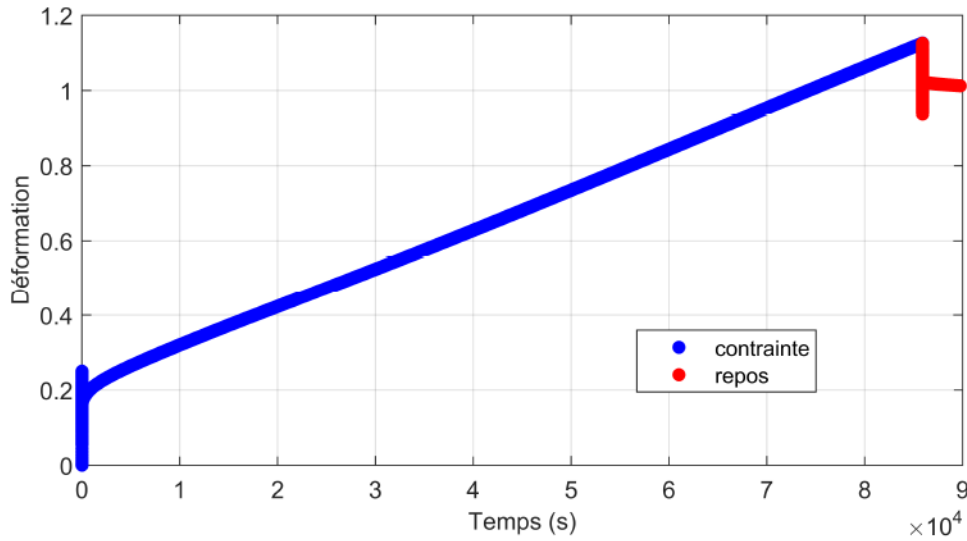


FIGURE 5.20 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa puis un repos, géométrie grand Couette

aux expériences à cisaillement imposé, l'écoulement ne semble pas être instable. On remarque tout de même que les valeurs de viscosité obtenues sont extrêmement élevées, on peut s'interroger sur l'exactitude de ces mesures. Il est possible que ces valeurs importantes soient dues à un comportement de fluide à seuil. En effet, quand la contrainte imposée est en dessous de la contrainte seuil, la viscosité diverge. La section suivante tente d'apporter une réponse.

5.2.4 Fluide à seuil ?

On reprend les résultats obtenus à la section précédente, représentés à la figure 5.19 : une contrainte de 0.5 Pa est appliquée pendant près de 24 heures. Après cette sollicitation, on laisse le fluide relaxer et revenir au repos en imposant une contrainte nulle pendant plus d'une heure. En imposant une contrainte nulle, le rotor peut tourner librement et cela permet d'enregistrer le déplacement éventuel effectué par le rotor. Si le fluide est un fluide à seuil et que la contrainte imposée est inférieure à la contrainte seuil, la déformation cumulée des deux actions sera quasi nulle (un petit fluage existe toujours sous le seuil). L'ensemble de ces deux actions sont représentées à la figure 5.20, on représente la déformation cumulée en fonction du temps.

Lors de ce repos, la déformation diminue d'une dizaine de pourcent mais la déformation cumulée est conséquente, de l'ordre de 100%. Le fluide ne revient pas à son état initial, il a été significativement déformé de manière irréversible. On peut donc conclure qu'à cette contrainte le fluide coule et que la contrainte seuil, si elle existe, est inférieure à 0.5 Pa. L'établissement du régime stationnaire est simplement long.

Des contraintes inférieures sont appliquées, avec une géométrie cône-plan, suivies d'un repos, mais les contraintes ne sont imposées que pendant une dizaine de

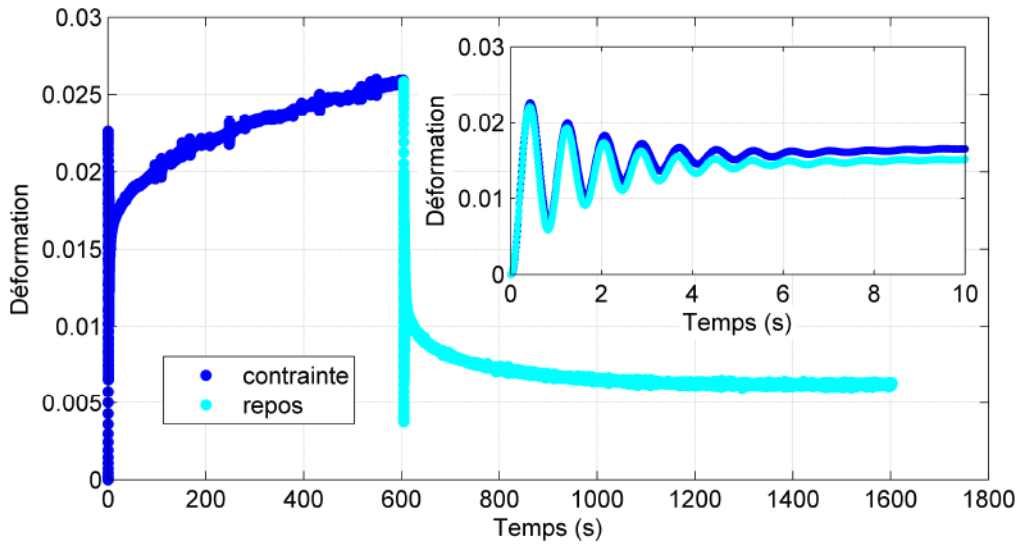


FIGURE 5.21 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.05 Pa puis un repos, géométrie CP

minutes. On ne peut donc pas affirmer que le régime stationnaire soit atteint mais on peut tout de même statuer si le fluide a coulé de façon irréversible ou non.

On applique une contrainte de 0.05 Pa pendant 10 minutes et on enregistre le retour au repos pendant 16 minutes, la déformation cumulée de ces actions est représentée à la figure 5.21. On observe une forte diminution de la déformation cumulée lors du repos mais elle se stabilise autour de 0.7%.

L'insert de la figure 5.21 représente l'évolution de la déformation lors de la contrainte imposée et lors du repos. La déformation au début de chaque action est prise comme origine et on représente la valeur absolue de la déformation mesurée lors du repos. On observe que les oscillations amorties lors de la sollicitation sont identiques à celle du repos. Elles représentent la partie élastique du fluide et le chargement du fluide. On observe donc ici que les caractéristiques viscoélastiques sont inchangées avec une viscosité apparente, calculée sur les 100 dernières secondes du palier de contrainte, de l'ordre de 5000 Pa.s, cette valeur est cohérente avec les valeurs obtenues pour des plus fortes contraintes. Il semble donc que le seuil de ce fluide, s'il existe est inférieur à 50 mPa.

Il semble que le seuil de ce matériau soit inférieur à 50 mPa ce qui est faible ; comparons cette contrainte à celle qu'il faudrait pour piéger une bulle d'air. Sikorski *et al.* définissent un paramètre de seuil Y par [45] :

$$Y = \frac{3\sigma_y}{2\Delta\rho g R} \quad (5.4)$$

avec σ_y la contrainte seuil et R le rayon de la bulle, de la particule ou de la goutte. Le paramètre seuil critique Y_c vaut 0.5 pour une bulle, on obtient alors une contrainte seuil minimale qui vaut :

$$\sigma_y = \frac{1}{3}\rho g R \quad (5.5)$$

Une bulle d'air de rayon de 1 mm est piégée dans un fluide à seuil si la contrainte seuil est supérieure ou égale à 3 Pa. On comprend pourquoi les bulles observées dans la section 5.1 remontaient toujours.

Or, on montre que le fluide s'écoule pour des contraintes supérieures à 50 mPa. Si le seuil est inférieur à cette contrainte, des bulles peuvent être piégées si leur dimension est de 15 μm , elles ne sont donc pas visibles à l'oeil nu.

Nous venons de voir que pour des contraintes faibles, le fluide coule car une déformation non nulle est obtenue après le retour au repos du fluide. On peut donc penser que lors des expériences à contraintes imposées, présentées à la section 5.2.3, le fluide est bien mis en écoulement et possède une viscosité de l'ordre de 1000 Pa.s. La réponse du fluide semble être dans le régime stable car les résultats obtenus sont compatibles avec un comportement de fluide viscoélastique classique. Cependant nous avons vu à la section 5.2.3 que pour une même contrainte appliquée, la viscosité était très différente d'un essai à l'autre ; elle dépend notamment de l'histoire de l'échantillon. La section suivante présente différentes expériences à contrainte imposée et s'interroge sur la reproductibilité des mesures.

5.2.5 Dépendance à l'histoire, reproductibilité

Plusieurs essais ont été réalisés avec différents échantillons en imposant une contrainte constante de 0.1 Pa, cependant les courbes ne se superposent pas, comme illustré à la figure 5.22. Pour ces différentes courbes, les échantillons sont plus ou moins vieux, c'est à dire qu'ils sont installés depuis un certain temps dans la géométrie, ce temps est appelé l'âge de l'échantillon. L'échantillon le plus vieux, qui correspond à la courbe rouge de la figure 5.22, a des oscillations amorties plus longues et la déformation augmente moins vite par rapport à celles des deux autres échantillons. Les deux autres échantillons, représentés par la courbe verte et bleue, ont un âge similaire, on remarque que malgré cela, les courbes sont différentes. Le temps pour atteindre le régime stationnaire n'est pas identique pour les trois échantillons, il semble qu'il soit plus long quand l'échantillon est vieux.

Cependant, on constate que l'allure des courbes sont identiques, on observe des oscillations amorties, puis une zone de transition où la déformation augmente non linéairement avec le temps et enfin une zone stationnaire où la déformation augmente linéairement avec le temps.

La figure 5.22 représente la déformation mesurée suite à une contrainte de 0.1 Pa pour des échantillons différents pour lesquels ni leurs âges, ni leurs histoires ne sont contrôlés au cours de cette expérience. Afin de savoir si l'histoire a un effet sur la mesure, on réalise plusieurs expériences avec différentes histoires sur un même échantillon, les différents essais sont présentés à la figure 5.23. On commence par imposer une contrainte constante de 0.1 Pa sur un échantillon qui est installé depuis 10 minutes dans la géométrie cône-plan, la déformation mesurée est représentée par la courbe noire de la figure 5.23. On observe une allure classique pour ce type de fluide.

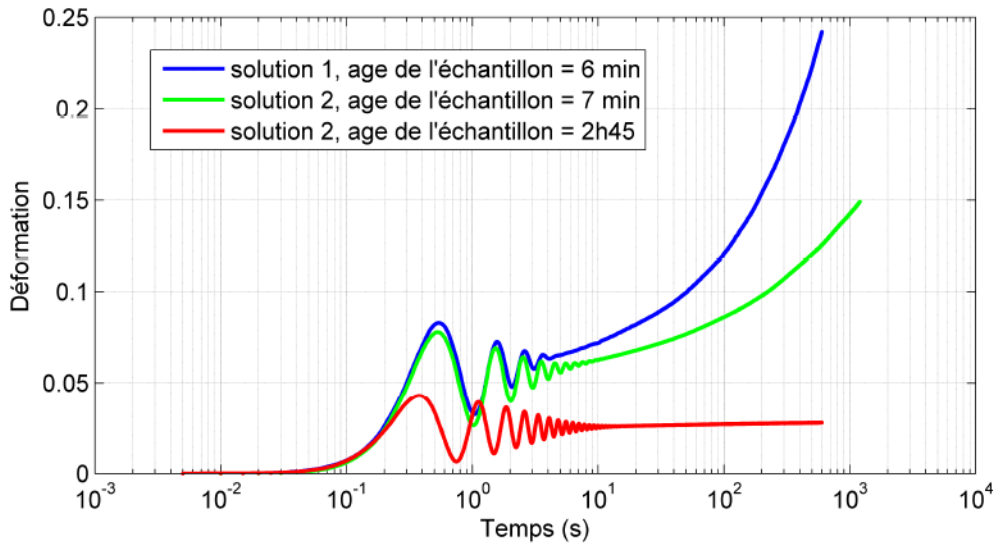


FIGURE 5.22 – Evolution de la déformation pour différents échantillons pour une contrainte appliquée de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.

On applique un pré-cisaillement de 5 s^{-1} pendant 5 minutes et un repos de 10 minutes avant d'imposer une contrainte de 0.1 Pa. L'évolution de la déformation lors de la contrainte imposée est représentée par la courbe bleue de la figure 5.23. L'allure de cette courbe est celle attendue mais on observe un effet de l'histoire sur la déformation mesurée. L'amplitude des oscillations amorties a diminué et la fréquence a augmenté pour l'expérience avec une histoire contrôlée, on observe également une diminution de la déformation pour la deuxième expérience.

Deux autres expériences ont été réalisées sur ce même échantillon en changeant la valeur du pré-cisaillement appliquée ainsi que le temps de repos imposé, elles sont représentées par les courbes rouge et verte de la figure 5.23. On remarque qu'aucune courbe ne se superpose, le pré-cisaillement appliqué ainsi que le temps de repos semblent avoir un effet sur la déformation mesurée. Cependant, l'écart est faible pour les expériences où l'histoire est contrôlée.

Ici deux effets se superposent : l'effet de l'histoire et le vieillissement de l'échantillon. Pour la 1^{re} expérience, celle sans pré-cisaillement, l'échantillon est vieux de 10 minutes, pour la 2^e expérience, représentée par la courbe bleue, l'échantillon est installé depuis 35 minutes, pour la 3^e, symbolisée par la courbe rouge, il est présent depuis 1h25 dans la géométrie, et pour la dernière expérience, désignée par la courbe verte, cela fait 5h que l'échantillon est installé. Il est difficile de savoir si l'effet observé est dû à l'histoire ou au vieillissement de l'échantillon.

Afin de séparer les deux effets, une même séquence est appliquée à un même échantillon, on va ainsi pouvoir voir l'effet de l'âge de l'échantillon sur la déformation mesurée lors d'une contrainte imposée. Un taux de cisaillement de 5 s^{-1} est appliqué pendant 5 minutes, suivi d'un repos de 5 minutes, puis une contrainte de 0.1 Pa est imposée pendant 10 minutes. Cette séquence est répétée trois fois sur un même

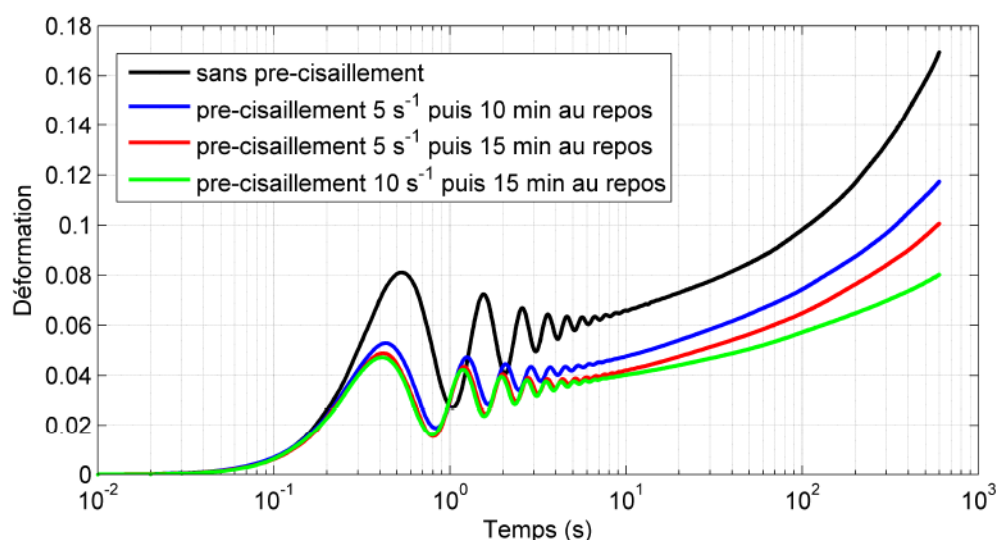


FIGURE 5.23 – Evolution de la déformation pour différentes histoires avec un seul échantillon. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.

échantillon dont l'âge a augmenté, les évolutions de la déformation à une contrainte imposée pour les trois essais sont regroupées à la figure 5.24. Une différence est observée entre le 1^{er} essai et les deux autres, en revanche le 2^e et le 3^e essais sont identiques. L'âge de l'échantillon semble avoir un effet sur la mesure mais cet effet devient négligeable quand l'échantillon a atteint un certain "âge".

Nous avons vu à la figure 5.22 que pour deux échantillons avec un âge similaire mais une histoire non contrôlée, les courbes sont différentes. Nous avons vu à la figure 5.24 que pour un même échantillon avec une histoire identique, l'âge de l'échantillon influe sur la déformation mesurée. En conclusion il semble qu'il faille à la fois contrôler l'histoire de l'échantillon ainsi que son âge pour obtenir des résultats reproductibles ; une expérience dans ce sens est représentée à la figure 5.25. L'échantillon 1 est installé depuis 2 minutes dans la géométrie cône-plan et l'échantillon 2 depuis 4 minutes. Un pré-cisaillement de 5 s^{-1} est appliqué pendant 5 minutes, suivi d'un repos de 5 minutes, une contrainte de 0.1 Pa est ensuite imposée pendant 10 minutes. Les deux courbes se superposent.

On peut s'interroger sur l'effet de la géométrie utilisée sur la mesure expérimentale. A la section 5.2.3, des résultats obtenus avec la géométrie cône-plan et avec la géométrie grand Couette ont été présentés, l'allure de la courbe est identique pour les deux géométries. Il est plus difficile de comparer directement des mesures obtenues avec deux géométries différentes à cause du couplage viscoélasticité / inertie de l'appareil car l'inertie dépend de la géométrie utilisée.

Nous venons de voir qu'il est possible d'obtenir des courbes identiques en contrôlant tous les paramètres influençant la mesure. Il est cependant difficile de dissocier les effets liés au vieillissement de l'échantillon de ceux liés à une histoire

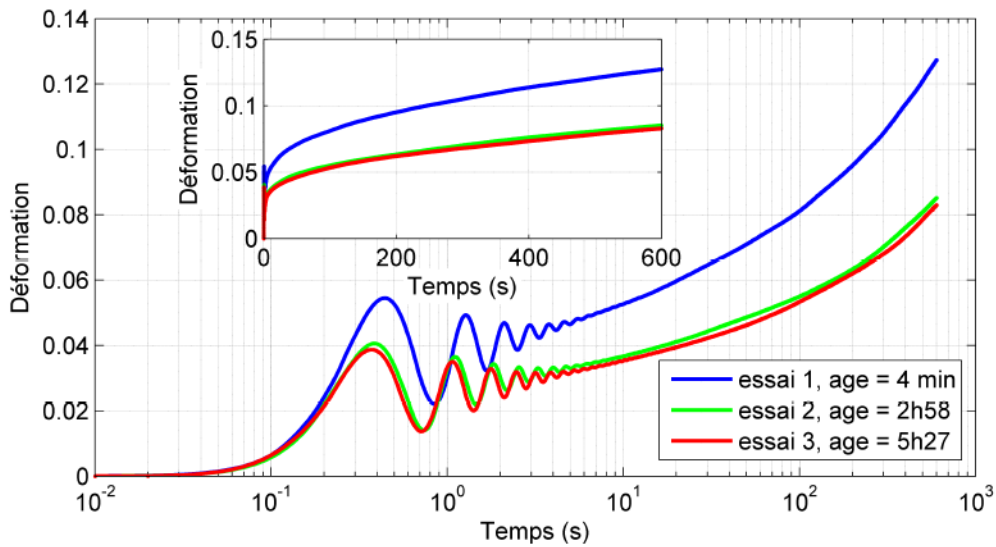


FIGURE 5.24 – Evolution de la déformation pour un même échantillon avec une histoire identique mais un âge différent. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.

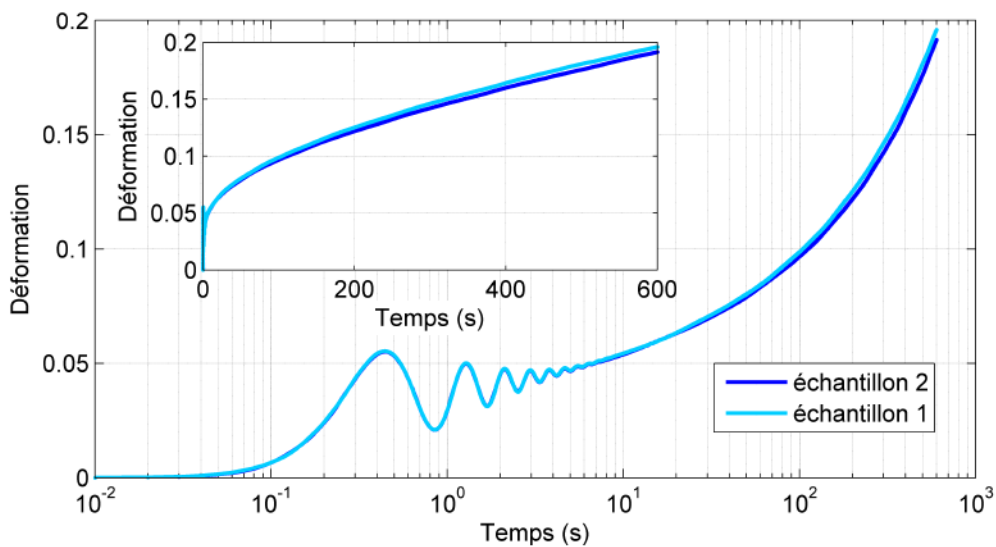


FIGURE 5.25 – Evolution de la déformation pour deux échantillons avec la même histoire et le même âge. On applique une contrainte de 0.1 Pa avec la géométrie cône-plan.

différente. Malgré l'influence de tous ces paramètres, les allures de courbes sont toujours identiques, à savoir des oscillations amorties suivies d'une zone de transition où le taux de cisaillement diminue jusqu'à atteindre le régime stationnaire où ce dernier est alors constant. La section suivante compare des données expérimentales à différents modèles viscoélastiques.

5.3 Modèle viscoélastique

5.3.1 Modèle de Maxwell

Le premier modèle viscoélastique que nous testons est le modèle de Maxwell, présenté à la section 1.1.6.3. Nous avons vu à la section 2.2.3.1 que les solutions de micelles géantes sont un exemple de fluide ayant un comportement de type Maxwell. En plus de la viscoélasticité, nous avons vu que l'inertie de l'appareil était à prendre en compte lors de l'analyse des résultats.

L'inertie de l'appareil se divise en deux termes : le premier est l'inertie du moteur permettant la rotation du rotor, elle est inhérente à l'appareil utilisé, et le deuxième est lié à l'inertie du rotor qui va elle dépendre de la géométrie utilisée. Le terme d'inertie peut s'écrire comme :

$$I \frac{\partial \Omega}{\partial t} = T_{app} - T_{eff} \quad (5.6)$$

avec I le moment d'inertie, Ω la vitesse angulaire, T_{app} le couple appliqué par l'utilisateur et T_{eff} le couple effectivement appliqué à l'échantillon. Il existe donc une certaine différence entre la contrainte imposée et la contrainte effective lorsque la contrainte est brutalement appliquée. On peut écrire que $\sigma = F_\sigma T$ et $\dot{\gamma} = F_\gamma \Omega$ avec F_σ et F_γ des constantes reliant respectivement la contrainte au couple et le taux de cisaillement à la vitesse angulaire. On rappelle que ces équations sont des approximations pour certaines géométries. L'équation 5.6 peut alors s'écrire comme :

$$\beta \ddot{\gamma} = \sigma_{app} - \sigma_{eff} \quad (5.7)$$

avec $\beta = I \frac{F_\sigma}{F_\gamma}$. Pour un fluide newtonien où $\sigma_{eff} = \eta \dot{\gamma}$, la différence entre la contrainte imposée et la contrainte effective devient négligeable pour $t = 3 \frac{\beta}{\eta}$.

Pour le modèle de Maxwell, on a alors un système d'équations :

$$\begin{cases} \sigma_{eff} + \frac{\eta}{G} \dot{\sigma}_{eff} = \eta \dot{\gamma} \\ \beta \ddot{\gamma} = \sigma_{app} - \sigma_{eff} \end{cases} \quad (5.8)$$

On établit une équation différentielle de σ_{eff} en dérivant l'équation de Maxwell :

$$\ddot{\sigma}_{eff} + \frac{G}{\eta} \dot{\sigma}_{eff} + \frac{G}{\beta} \sigma_{eff} = \sigma_{app} \quad (5.9)$$

On obtient alors une équation différentielle du 2^e ordre de la contrainte effective. Sous certaines conditions, les équations différentielles du second ordre peuvent générer des oscillations amorties. C'est donc le couplage entre l'inertie de l'appareil et la viscoélasticité qui génère des oscillations amorties.

On obtient alors une expression pour la contrainte effective σ_{eff} , on peut alors calculer le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la déformation γ :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{app} \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) + \frac{G}{2\eta\omega} \sin(\omega t) \right) \right] \quad (5.10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma_{app}}{\eta} \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) + \frac{1}{\omega} \left(\frac{G}{2\eta} - \frac{\eta}{\beta} \right) \sin(\omega t) \right) \right] \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{\sigma_{app}}{\eta} \left(t - \frac{\beta}{G} \left(\frac{G}{\eta} - \frac{\eta}{\beta} \right) \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{G}{2\eta\omega} \frac{G/\eta - 3\eta/\beta}{G/\eta - \eta/\beta} \sin(\omega t) \right) \right] \right) \end{aligned} \quad (5.12)$$

avec $\omega = \sqrt{\frac{G^2}{4\eta^2} - \frac{G}{\beta}}$.

Ces équations supposent qu'un échelon de contrainte est appliqué à un fluide au repos, donc la contrainte passe de 0 à σ_{app} . Si plusieurs contraintes sont appliquées par échelon, la contrainte passe de σ_{av} à σ_{app} , avec σ_{av} la contrainte appliquée à l'échelon précédent. Les équations deviennent alors :

$$\sigma_{eff} = \Delta\sigma \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) + \frac{G}{2\eta\omega} \sin(\omega t) \right) \right] + \sigma_{av} \quad (5.13)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta\sigma}{\eta} \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) + \frac{1}{\omega} \left(\frac{G}{2\eta} - \frac{\eta}{\beta} \right) \sin(\omega t) \right) \right] + \frac{\sigma_{av}}{\eta} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{\Delta\sigma}{\eta} \left(t - \frac{\beta}{G} \left(\frac{G}{\eta} - \frac{\eta}{\beta} \right) \left[1 - e^{-\frac{Gt}{2\eta}} \left(\cos(\omega t) \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{G}{2\eta\omega} \frac{G/\eta - 3\eta/\beta}{G/\eta - \eta/\beta} \sin(\omega t) \right) \right] \right) + \frac{\sigma_{av}}{\eta} t \end{aligned} \quad (5.15)$$

avec $\Delta\sigma = \sigma_{app} - \sigma_{av}$.

On compare maintenant ce modèle en tenant compte de l'inertie de l'appareil à nos données expérimentales, présentées à la figure 5.17. La contrainte imposée est de 0.5 Pa mais le fluide n'est pas au repos, une précédente contrainte constante de 0.4 Pa a été appliquée. On a alors $\Delta\sigma = 0.1$ Pa, $\sigma_{app} = 0.5$ Pa et $\sigma_{av} = 0.4$ Pa. Tous les paramètres sont laissés libres afin d'obtenir une courbe de fit la plus proche possible de nos mesures. La constante β contient la valeur du moment d'inertie ainsi que les constantes permettant d'obtenir la contrainte et le taux de cisaillement à partir respectivement du couple et de la vitesse angulaire. Seul le moment d'inertie de l'appareil n'est pas introduit dans le programme car les constantes F_σ et F_γ sont fixées par la géométrie utilisée. Ce paramètre d'inertie est laissé libre afin que le modèle coïncide au mieux avec les données expérimentales, il nous servira également

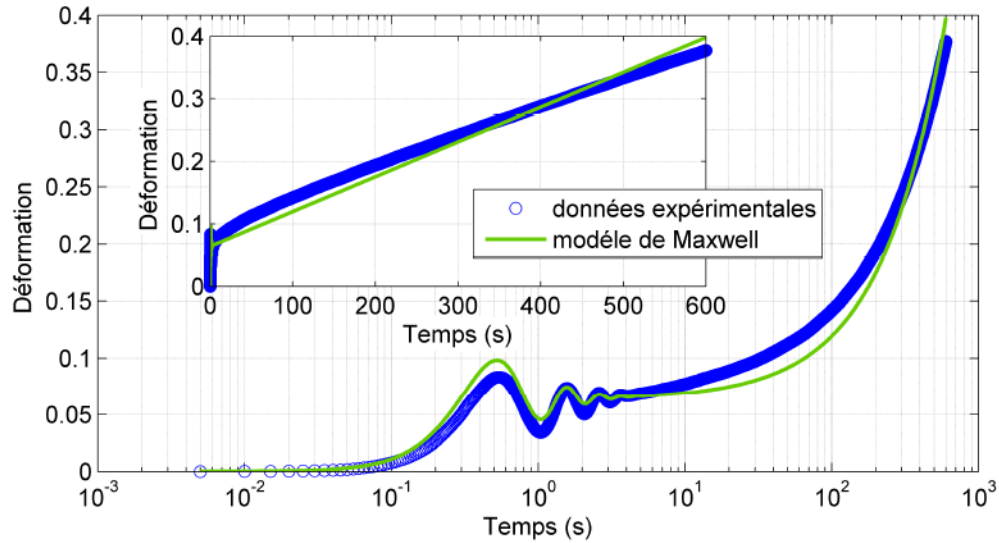


FIGURE 5.26 – Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell

à vérifier que le fit est correct en comparant la valeur obtenue via le modèle et celle fournie par le constructeur.

On cherche à obtenir les paramètres du modèle de Maxwell, à savoir le module élastique G , la viscosité η et la constante β qui provient de l'inertie. La figure 5.26 illustre la comparaison entre le modèle de Maxwell représenté par la courbe verte et les données expérimentales en bleu. Les oscillations amorties sont assez bien décrites par le modèle de Maxwell, en revanche la suite de la courbe ne correspond pas au modèle de Maxwell. L'insert de la figure 5.26 représente l'évolution de la déformation en échelle linéaire. Pour le modèle de Maxwell, la déformation augmente linéairement avec le temps après les oscillations amorties. Ce modèle n'arrive pas à modéliser la zone de transition, il n'est donc pas adapté à ce fluide.

Les valeurs du modèle qui sont obtenues, valent $\eta = 915$ Pa.s, $G = 2500$ Pa, $\beta = -620$ kg/m et $\omega = 6.02$ rad/s. La valeur de la viscosité est assez proche de celle que l'on a calculé à la section 5.2.3 en considérant la pente de la déformation dans le régime linéaire comme taux de cisaillement, on avait obtenu une viscosité de 1100 Pa.s. La fréquence des oscillations amorties est bien modélisée, on peut donc considérer que les valeurs de ω et de η sont correctes. En revanche la valeur de β n'est pas physique car c'est le terme provenant de l'inertie de l'appareil et il ne peut pas être négatif. L'équation reliant ω à G et η est :

$$\omega = \sqrt{\frac{G^2}{4\eta^2} - \frac{G}{\beta}} \quad (5.16)$$

En injectant dans cette équation les valeurs obtenues pour la pulsation ω et la viscosité η , si on veut avoir $\beta > 0$, il faudrait avoir un module élastique supérieur à 10 000 Pa.

Ce résultat est surprenant car en général les solutions de micelles géantes adoptent un

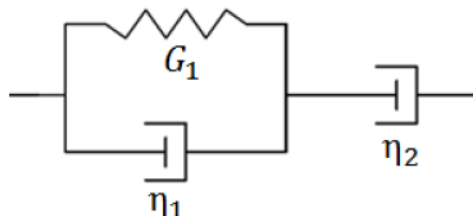


FIGURE 5.27 – Schéma du modèle de Maxwell-Jeffrey

comportement de Maxwell. On cherche donc un autre modèle viscoélastique capable de concorder avec nos mesures.

5.3.2 Modèle de Maxwell-Jeffrey

Le modèle de Maxwell-Jeffrey, schématisé à la figure 5.27, se compose d'un Kelvin-Voigt associé en série à un piston, représentant un liquide. Ce modèle est un modèle général pour tout type de matériau, il réunit l'ensemble des matériaux liquides ou solides :

- si $\eta_2 \rightarrow 0$, on retrouve le modèle de Kelvin-Voigt qui correspond au solide viscoélastique,
- si $\eta_1 \rightarrow 0$, on retrouve le modèle de Maxwell qui correspond au liquide viscoélastique.

Le modèle de Maxwell-Jeffrey correspond à un développement au 1^{er} ordre en temps de tout modèle viscoélastique [19].

On obtient l'équation différentielle suivante :

$$\eta_1 \eta_2 \ddot{\gamma} + G_1 \eta_2 \dot{\gamma} = (\eta_1 + \eta_2) \dot{\sigma}_{eff} + G_1 \sigma_{eff} \quad (5.17)$$

Cette équation est du premier ordre, elle ne permet donc pas de générer des oscillations amorties. Il faut effectivement rajouter l'effet de l'inertie de l'appareil dans le modèle viscoélastique, ici encore c'est le couplage entre l'inertie de l'appareil et la viscoélasticité qui les génère.

Baravian *et al.* donnent les solutions analytiques de la contrainte, du taux de cisaillement et de la déformation pour l'équation différentielle précédente en tenant compte de l'inertie de l'appareil [46]. On obtient alors les équations suivantes :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{app} \left[1 - e^{-At} \left(\cos(\omega t) + \frac{\beta G_1 - \eta_1 \eta_2}{2\beta\omega(\eta_1 + \eta_2)} \sin(\omega t) \right) \right] \quad (5.18)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma_{app}}{\eta_2} \left[1 - e^{-At} \left(\cos(\omega t) + \frac{1}{\beta\omega} (\beta A - \eta_2) \sin(\omega t) \right) \right] \quad (5.19)$$

$$\gamma = \sigma_{app} \left(\frac{t}{\eta_2} - B + e^{-At} \left[B \cos(\omega t) + \frac{A}{\omega} \left(B - \frac{1}{A\eta_2} \right) \sin(\omega t) \right] \right) \quad (5.20)$$

avec $A = \frac{\beta G_1 + \eta_1 \eta_2}{2\beta(\eta_1 + \eta_2)}$, $B = \frac{\beta(\eta_1 + \eta_2)}{\eta_2 G_1} \left(\frac{2A}{\eta_2} - \frac{1}{\beta} \right)$ et $\omega = \sqrt{\frac{\eta_2 G_1}{\beta(\eta_1 + \eta_2)} - A^2}$.

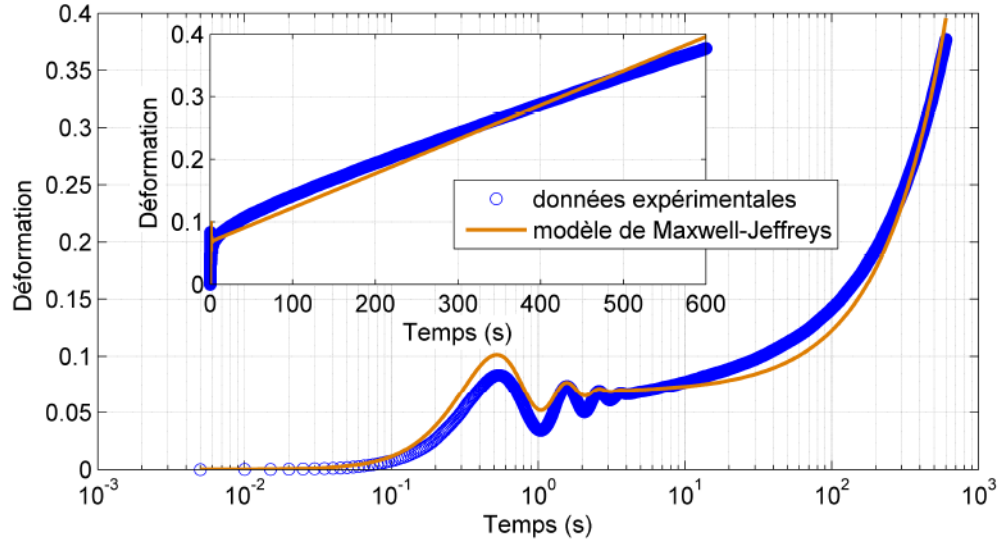


FIGURE 5.28 – Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell-Jeffrey

De même que pour le modèle de Maxwell, il faut adapter ces équations pour le cas où la contrainte ne part pas de 0. On note σ_{av} la contrainte imposée avant celle que nous analysons, c'est à dire 0.4 Pa dans notre cas ; on note σ_{app} la contrainte appliquée qui vaut 0.5 Pa ici. $\Delta\sigma$ est la hauteur de l'échelon appliqué, il vaut ici 0.1 Pa. Les équations 5.18, 5.19 et 5.20 deviennent :

$$\sigma_{eff} = \Delta\sigma \left[1 - e^{-At} \left(\cos(\omega t) + \frac{\beta G_1 - \eta_1 \eta_2}{2\beta\omega(\eta_1 + \eta_2)} \sin(\omega t) \right) \right] + \sigma_{av} \quad (5.21)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta\sigma}{\eta_2} \left[1 - e^{-At} \left(\cos(\omega t) + \frac{1}{\beta\omega} (\beta A - \eta_2) \sin(\omega t) \right) \right] + \frac{\sigma_{av}}{\eta_2} \quad (5.22)$$

$$\gamma = \Delta\sigma \left(\frac{t}{\eta_2} - B + e^{-At} \left[B \cos(\omega t) + \frac{A}{\omega} \left(B - \frac{1}{A\eta_2} \right) \sin(\omega t) \right] \right) + \frac{\sigma_{av} t}{\eta_2} \quad (5.23)$$

On compare maintenant nos données expérimentales à ce modèle : on cherche les meilleurs paramètres permettant à l'équation 5.23 de se rapprocher au maximum des données expérimentales. La courbe orange de la figure 5.28 représente la meilleure solution obtenue avec le modèle de Maxwell-Jeffrey. On obtient alors les valeurs des paramètres du modèle : $G_1 = 1.47$ Pa, $\eta_1 = 0.106$ Pa.s, $\eta_2 = 915$ Pa.s, $\omega = 6.02$ rad/s et $\beta = 0.00387$ kg/m. La viscosité stationnaire η_2 et la pulsation ω sont identiques à celles obtenues avec le modèle de Maxwell. Cependant, ici, la valeur de β est physiquement acceptable. Ce modèle semble mieux correspondre à nos données mais, une fois les oscillations amorties terminées, la déformation augmente linéairement avec le temps. Comme pour le modèle de Maxwell, les oscillations amorties sont bien représentées mais la zone de transition entre ces oscillations et le régime linéaire n'est pas prise en compte par le modèle de Maxwell-Jeffrey.

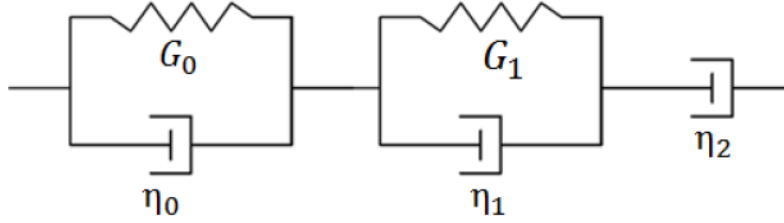


FIGURE 5.29 – Schéma du modèle de Maxwell-Jeffrey modifié

5.3.3 Un modèle viscoélastique adapté

Baravian *et al.* proposent un modèle permettant de prendre en compte la zone de transition [19], on l'appellera le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié, il est schématisé à la figure 5.29. Il est composé de l'association en série de deux modèles de Kelvin-Voigt et d'un piston liquide. La zone de transition correspond à des effets viscoélastiques retardés [19]. En utilisant le principe de séparation des échelles de temps, ils rajoutent à l'équation 5.20 un terme provenant de la résolution de l'équation de Kelvin-Voigt (équation 1.51).

On obtient alors :

$$\gamma = \sigma_{app} \left(\frac{t}{\eta_2} - B + e^{-At} \left[B \cos(\omega t) + \frac{A}{\omega} \left(B - \frac{1}{A\eta_2} \right) \sin(\omega t) \right] \right) + \frac{\sigma_{app}}{G_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{G_0 t}{\eta_0}\right) \right) \quad (5.24)$$

Baravian *et al.* comparent le modèle de Maxwell-Jeffrey et le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié à des données expérimentales obtenues avec un xanthane [19], cette comparaison est représentée à la figure 5.30. Ils ne représentent pas la déformation mais la fonction de transfert J qui correspond au rapport entre la déformation mesurée et l'échelon de contrainte imposé. Ils observent que le modèle de Maxwell-Jeffrey n'est pas adapté contrairement au modèle de Maxwell-Jeffrey modifié. Ils comparent également la prise en compte ou non de l'inertie de l'appareil, ils concluent que sans inertie le modèle modélise l'ensemble de la courbe excepté les oscillations amorties.

De même que pour les deux autres modèles viscoélastiques, il faut réécrire l'équation précédente dans le cas où l'échelon de contrainte imposé ne part pas de 0. On reprend les mêmes notations décrites pour les modèles précédents, à savoir $\Delta\sigma = \sigma_{app} - \sigma_{av}$ est l'échelon appliqué et vaut 0.1 Pa, et σ_{av} est la contrainte appliquée avant celle étudiée et vaut 0.4 Pa.

On obtient alors :

$$\gamma = \Delta\sigma \left(\frac{t}{\eta_2} - B + e^{-At} \left[B \cos(\omega t) + \frac{A}{\omega} \left(B - \frac{1}{A\eta_2} \right) \sin(\omega t) \right] \right) + \frac{\Delta\sigma}{G_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{G_0 t}{\eta_0}\right) \right) + \left(\frac{t}{\eta_2} + \frac{1}{G_0} \right) \sigma_{av} \quad (5.25)$$

On compare la déformation expérimentale à cette fonction, en laissant libre tous les paramètres du modèle. La figure 5.31 représente les données expérimentales et

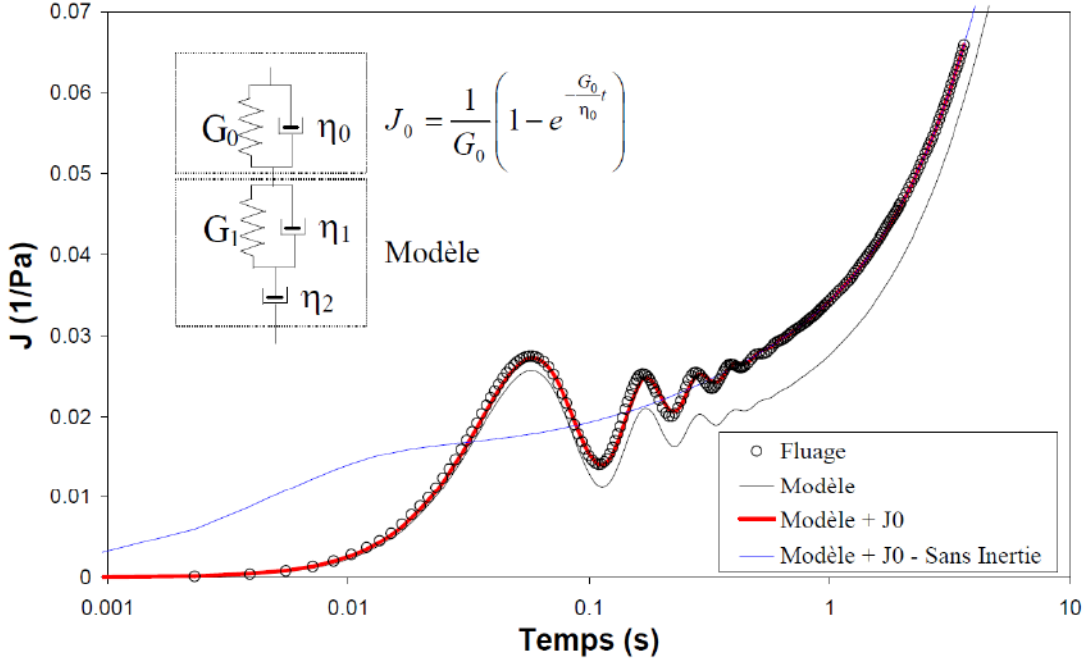


FIGURE 5.30 – Evolution de la fonction de transfert J en fonction du temps, la fonction de transfert est égale à la déformation divisée par l'échelon de contrainte appliqué, extrait de [19]. Les ronds représentent les données expérimentales obtenues avec un xanthane, la courbe noire le modèle de Maxwell-Jeffrey, la courbe rouge le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié et la courbe bleue le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié sans tenir compte de l'inertie de l'appareil.

le modèle viscoélastique. Contrairement aux deux autres modèles, celui-ci arrive à modéliser la zone de transition entre les oscillations amorties et le régime linéaire comme on le constate sur l'insert de la figure 5.31. En tenant compte de l'inertie, ce modèle permet de modéliser les oscillations amorties ; au temps long, il permet également d'obtenir le comportement d'un liquide dans le régime stationnaire.

On obtient les valeurs suivantes pour les différents paramètres :

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 92.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}, & G_1 &= 1.78 \text{ Pa}, & \eta_2 &= 1056 \text{ Pa}, & \beta &= 0.0479 \text{ kg/m}, & (5.26) \\ \eta_0 &= 62.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}, & G_0 &= 2.45 \text{ Pa}, & \omega &= 6.02 \text{ rad/s} \end{aligned}$$

La valeur du paramètre β est cohérente avec l'inertie réelle de l'appareil.

La valeur de la viscosité stationnaire η_2 correspond à celle obtenue en extrayant le taux de cisaillement de la pente dans le régime linéaire. On remarque que les modules élastiques G_0 et G_1 sont du même ordre de grandeur et qu'ils sont assez faibles. On obtient 3 viscosités de 3 ordres de grandeurs bien distincts.

Il est évident qu'il existe plusieurs temps de relaxation, on peut définir deux temps de relaxation solides extraits des deux Kelvin-Voigt.

$$\lambda_{s1} = \frac{\eta_1}{G_1} = 52 \text{ ms}, \quad \lambda_{s0} = \frac{\eta_0}{G_0} = 25.5 \text{ s} \quad (5.27)$$

L'ordre de grandeur λ_{s1} se rapproche de la période des oscillations amorties. On peut également définir un temps de relaxation liquide en divisant la viscosité η_2 par un

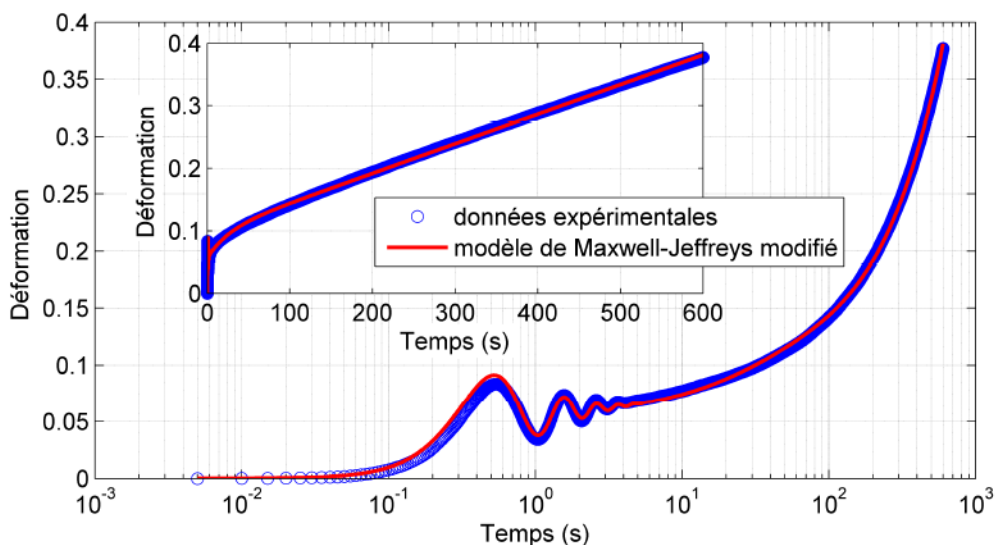


FIGURE 5.31 – Comparaison entre les données expérimentales obtenues en appliquant une contrainte constante de 0.5 Pa et le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié

module élastique. Plusieurs choix peuvent être fait concernant le module élastique : on peut choisir G_0 ou G_1 , on peut également choisir leur moyenne arithmétique ou leur moyenne géométrique. Cependant comme les valeurs de G_0 et G_1 sont proches, tous ces choix sont approximativement identiques., on obtient alors un temps de relaxation liquide λ_l qui est de l'ordre de 10 minutes.

Grâce à ce modèle viscoélastique, on peut prédire l'évolution de la déformation quand un échelon de contrainte est imposé. Ces résultats, obtenus par l'application d'un échelon de contrainte, sont donc dans le régime stable. Le cisaillement mesuré lors de cette expérience est très faible, de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} , cela confirme donc le caractère instable de l'écoulement pour des taux de cisaillement 10 000 fois supérieurs à cette valeur. De plus, le plateau de contrainte est égal à $2/3$ du module élastique du modèle de Maxwell pour des solutions se comportant comme un fluide de Maxwell. Même si le modèle de Maxwell n'est pas valide pour notre fluide, si on applique cette théorie, on obtient une contrainte plateau d'une valeur de 1 Pa. Il semble donc que ce fluide ait une contrainte plateau de 1 Pa, ce qui est faible pour une solution de micelles géantes au regard de la littérature. La viscosité trouvée dans le régime stable est très importante ce qui est en accord avec les vitesses de déplacements obtenues lors des expériences où des bulles d'air ont été injectées dans le fluide. Le taux de cisaillement critique qui sépare le régime stable de l'instable est donc extrêmement bas, inférieur à 10^{-3} s^{-1} . L'originalité de ce fluide est double car il ne se comporte pas comme un fluide de Maxwell et les valeurs caractéristiques de la courbe d'écoulement sont inférieures de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celles obtenues dans la littérature. La section suivante présente des résultats obtenus lors d'expérience à contrainte imposée, les contraintes imposées seront inférieures à 1 Pa afin de rester dans la branche stable de l'écoulement.

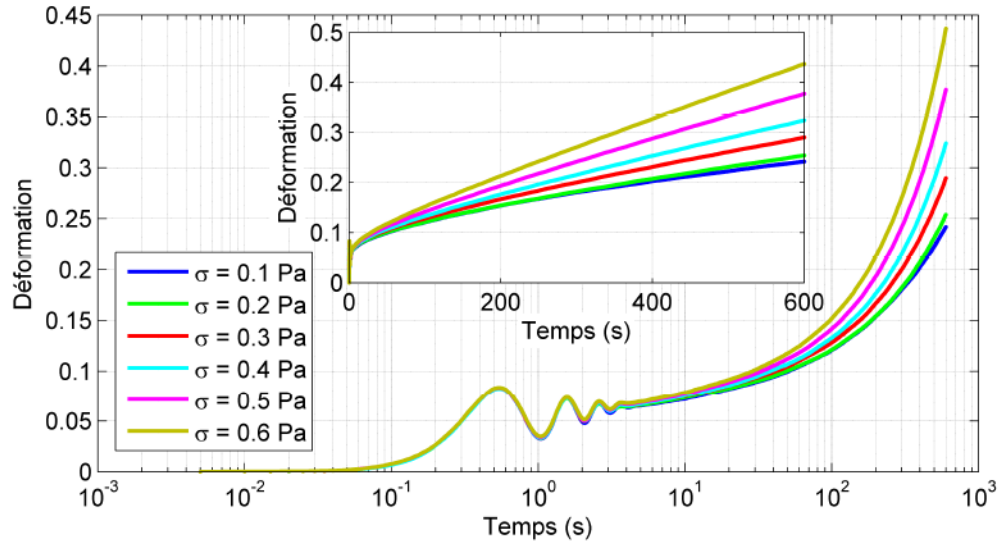


FIGURE 5.32 – Evolution de la déformation pour différentes contraintes imposées avec la géométrie cône-plan, l'échelon appliqué pour toutes les contraintes est toujours de 0.1 Pa.

5.4 Expériences à contrainte imposée

5.4.1 Confrontation avec le modèle

Une série de contrainte est appliquée sur le même échantillon avec une géométrie cône-plan et l'histoire de ce dernier n'est pas contrôlée. Les contraintes imposées varient de 0.1 à 0.6 Pa avec un saut d'une contrainte à l'autre qui vaut toujours 0.1 Pa. Les déformations mesurées pour toutes ces contraintes sont représentées à la figure 5.32.

On observe que les oscillations amorties sont identiques pour toutes les contraintes imposées, cela est en accord avec le modèle. En effet, d'après l'équation 5.25, les oscillations amorties qui sont contenues dans les termes en $\cos(\omega t)$ et $\sin(\omega t)$, dépendent de $\Delta\sigma$ et non de σ_{app} . Les oscillations amorties dépendent donc de l'échelon de contrainte appliqué et ce dernier est identique pour toutes les contraintes appliquées, il vaut 0.1 Pa.

En revanche, la pente de la déformation dans le régime stationnaire dépend de la contrainte appliquée et non de l'échelon ; là encore, ce comportement est prédit par le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié. Deux termes de l'équation 5.25 évoluent linéairement avec le temps, le premier dépend de l'échelon de contrainte $\Delta\sigma$ et le second de σ_{av} ; en regroupant ces deux termes, l'évolution linéaire avec le temps dépend uniquement de σ_{app} .

La zone de transition est elle aussi différente en fonction de la contrainte appliquée. Il semble que pour les faibles contraintes, la zone de transition soit grande et que par conséquent le régime stationnaire soit plus long à s'établir. D'après le modèle

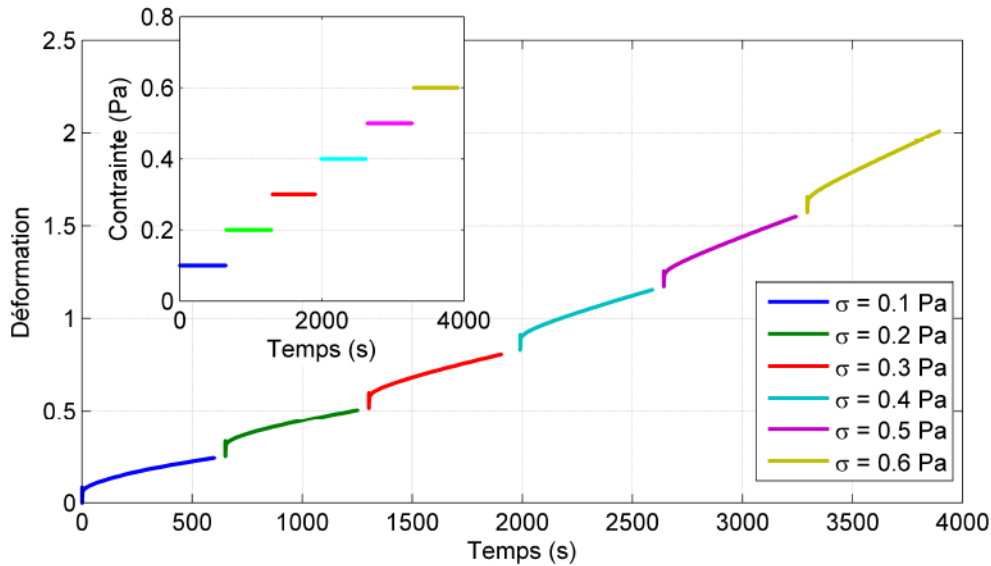


FIGURE 5.33 – Evolution de la déformation cumulée pour toutes les contraintes imposées avec la géométrie cône-plan, l'échelon appliqué pour toutes les contraintes est toujours de 0.1 Pa.

viscoélastique choisi, la zone de transition ne dépend que de l'échelon de contrainte $\Delta\sigma$. Une explication possible serait que lors de la première contrainte appliquée, le régime stationnaire ne soit pas encore établi après 10 minutes d'expérience et que l'établissement du régime stationnaire dépendent de l'histoire du matériau. En effet le modèle viscoélastique de Maxwell-Jeffrey modifié ne prend pas en compte cette dépendance liée à l'histoire de l'échantillon, à savoir ici un état de départ au repos ou déjà en écoulement.

La figure 5.33 représente la déformation cumulée sur toutes les contraintes appliquées, on peut observer que l'établissement du régime stationnaire est beaucoup plus long pour la première contrainte appliquée par rapport aux autres.

Le modèle viscoélastique est appliqué pour toutes les contraintes : les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont regroupées dans le tableau 5.1. On observe que le paramètre β , qui représente l'inertie de l'appareil, est constant pour toutes les contraintes appliquées, cela montre la cohérence de la modélisation car l'inertie du moteur et de la géométrie sont inchangées pour toute cette expérience. Les paramètres du modèle viscoélastique sont également indépendants de la contrainte appliquée, sauf pour la viscosité η_2 qui correspond au régime stationnaire. Cette viscosité augmente avec la contrainte, c'est une conséquence du non établissement du régime stationnaire pour les faibles contraintes ; le taux de cisaillement est surestimé et la viscosité sous-estimée. Cette dernière devient constante pour les 3 dernières contraintes appliquées.

Nous avons vu à la section 5.2.5 qu'il était difficile d'obtenir des résultats reproductibles pour des expériences à contrainte imposée. Il ne serait pas surprenant

σ	ω	β	G_1	η_1	G_0	η_0	η_2
0.1	6.01	0.0480	1.78	0.0895	1.93	88.2	433
0.2	5.99	0.0482	1.78	0.0952	2.23	78.2	763
0.3	6.01	0.0480	1.78	0.0917	2.24	70.5	931
0.4	5.99	0.0488	1.80	0.0933	2.35	66.4	1043
0.5	6.02	0.0479	1.78	0.0924	2.45	62.4	1056
0.6	6.00	0.0480	1.78	0.0946	2.48	58.1	1047

TABLE 5.1 – Tableau regroupant les valeurs obtenues pour les paramètres du modèle viscoélastique

que les valeurs de certains paramètres du modèle viscoélastique dépendent de l'histoire de l'échantillon ainsi que de son âge. Malgré tout, les effets de ces différents paramètres ne changent pas l'ordre de grandeur de l'amplitude et de la fréquence des oscillations amorties. De plus l'ordre de grandeur de la viscosité stationnaire est identique pour tous les essais réalisés. On peut donc considérer que les ordres de grandeur obtenus pour les paramètres viscoélastiques sont fiables.

La section suivante s'intéresse à l'effet du temps de repos sur les expériences à contraintes imposées et notamment sur l'établissement du régime stationnaire.

5.4.2 Effet du temps de repos

Nous avons vu à la section 5.2.5 que les résultats obtenus lors d'expérience à contrainte imposée dépendent de l'histoire de l'échantillon et de l'âge de l'échantillon. Afin de pouvoir étudier l'effet du temps de repos sur la mesure, il faut si possible décorrélérer l'effet du vieillissement de l'effet du temps de repos. Pour cela une même séquence est appliquée plusieurs fois sur un même échantillon, la figure 5.34 schématise la séquence appliquée plusieurs fois. On applique un pré-cisaillement de 5 s^{-1} pendant 5 minutes suivi d'un repos de temps variable ; on impose ensuite deux contraintes constantes de 0.1 Pa puis de 0.2 Pa pendant 10 minutes. On reprend ensuite cette suite d'actions dès le début, c'est à dire dès le pré-cisaillement, en changeant le temps de repos appliqué après ce pré-cisaillement. Le 1^{er} repos est appliqué pendant 5 minutes, le 2^e pendant 15 minutes et le 3^e pendant 45 minutes. Les essais sont réalisés avec la géométrie grand Couette afin de minimiser l'évaporation.

Les évolutions de la déformation pour les différentes contraintes appliquées sont présentées à la figure 5.35. On remarque que les résultats sont identiques pour le 2^e et le 3^e essai sauf pour le 1^{er} graphe en haut à gauche. On peut tout de même considérer que le vieillissement de l'échantillon n'a plus d'effet sur la mesure à partir du 2^e essai.

La figure 5.36 présente les résultats obtenus pour le deuxième essai et pour une contrainte imposée de 0.2 Pa. On observe un effet sur la déformation mesurée, ce dernier est seulement dû aux différents temps de repos appliqués. On remarque que les oscillations amorties durent plus longtemps quand le temps de repos augmente. On observe également une augmentation de la fréquence et une di-

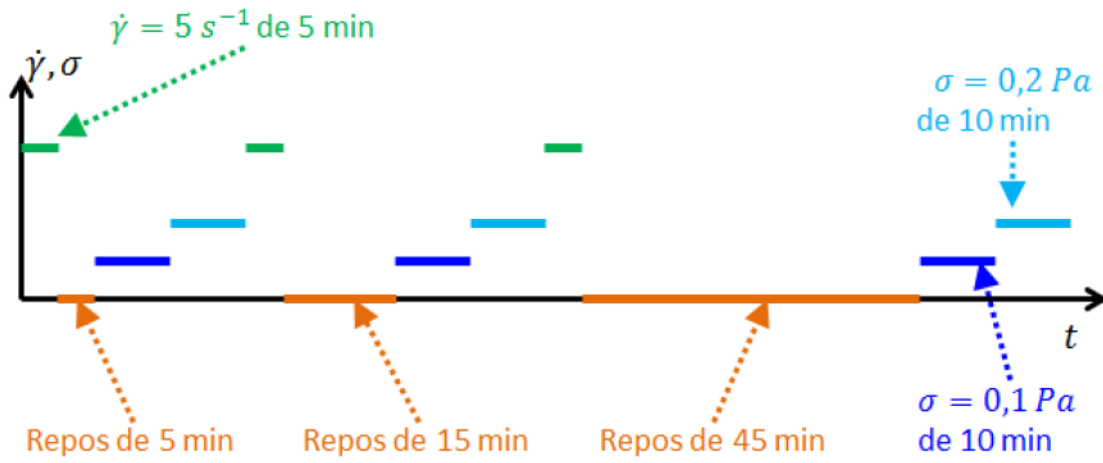


FIGURE 5.34 – Schéma de la séquence répétée sur un même échantillon.

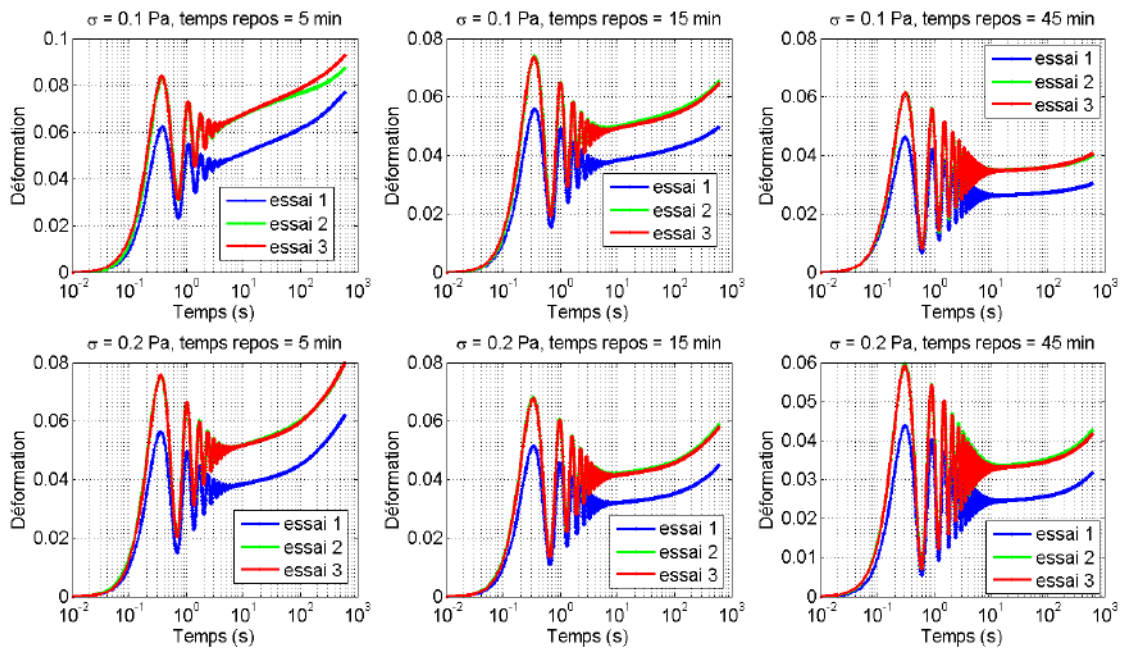


FIGURE 5.35 – Evolution de la déformation pour les 3 essais réalisés.

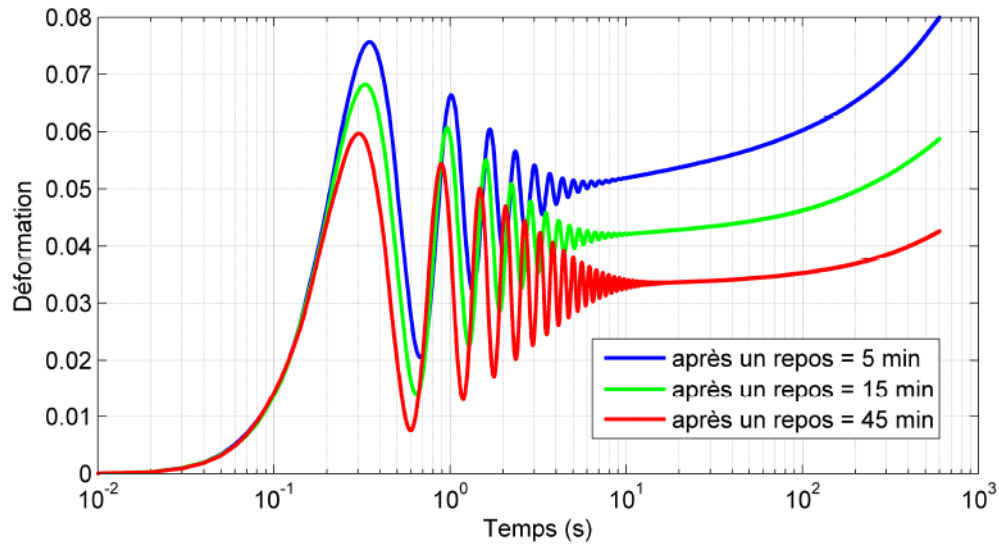


FIGURE 5.36 – Evolution de la déformation pour différents temps de repos appliqués avant les contraintes imposées. On applique une contrainte de 0.2 Pa avec la géométrie grand Couette.

minution de l'amplitude avec le temps de repos : l'amortissement est moins efficace. Une fois les oscillations amorties finies, la déformation augmente plus lentement quand le temps de repos augmente. On peut donc conclure que l'échantillon est de plus en plus "solide" quand le temps de repos augmente. Le régime stationnaire semble aussi plus long à atteindre quand le temps de repos augmente.

Ces résultats semblent indiquer que le fluide se restructure ou se réorganise lors du repos ; cette restructuration ou réorganisation est lente pour un système micellaire, mais rappelons-nous que ce fluide n'est pas un fluide de Maxwell. Avec le modèle viscoléastique de Maxwell-Jeffrey modifié, on obtient un temps de relaxation liquide de l'ordre de la dizaine de minutes. Il n'est donc pas surprenant de voir des effets des temps longs sur les mesures. Cette structuration aux temps longs donne un fluide de plus en plus solide.

Le modèle n'est pas appliqué sur ce type d'expérience car son application nécessite l'établissement d'un régime stationnaire. On peut tout de même observer que la déformation initiale du matériau diminue d'un tiers lorsque le temps de repos passe de 5 minutes à 45 minutes. On peut alors en déduire que le module élastique G_1 du premier Kelvin-Voigt, qui correspond au temps de relaxation le plus court, augmente d'environ 50% lorsque le temps de repos passe de 5 minutes à 45 minutes.

Nous venons de voir que le temps de repos influence également les résultats, tout comme l'âge de l'échantillon et l'histoire. L'influence de tous ces paramètres rend la comparaison des résultats très difficiles.

5.5 Expérience à cisaillement imposé

Cette section s'intéresse aux expériences réalisées à cisaillement imposé. Nous avons vu à la section 4.2 que le mode de rétroaction permettant l'application d'un taux de cisaillement, avait une influence sur les mesures. Afin d'avoir une vitesse de rotation et un taux de cisaillement qui soient rapidement stationnaires, on impose un mode de rétroaction, appelé mode manuel 5, ayant la fréquence de rétroaction la plus élevée.

Il a également été constaté que lors d'expériences à taux de cisaillement imposé, un pic de contrainte apparaît, comme illustré à la figure 5.14. Ce pic est caractéristique des instabilités élastiques [7] et il apparaît pour des taux de cisaillement de 1 s^{-1} . Nous avons vu lors des expériences à contrainte imposée que lorsque le régime stationnaire est atteint, on peut extraire un taux de cisaillement qui est inférieur à 10^{-3} s^{-1} . Si l'on veut étudier le régime stable de ce fluide en imposant un taux de cisaillement, il faut alors que ce dernier soit extrêmement faible. La section suivante présente des résultats obtenus dans cette gamme de taux de cisaillement.

5.5.1 Faible cisaillement

Les expériences présentées dans cette section ont toutes été réalisées avec la géométrie grand Couette afin de limiter l'évaporation de l'échantillon car les temps d'expériences sont extrêmement longs.

Nous avons vu que l'histoire de l'échantillon a une influence non négligeable sur les résultats obtenus, on décide donc d'appliquer un pré-cisaillement de 5 s^{-1} pendant 20 minutes, suivi d'un repos d'une heure à tous les échantillons.

Une série de cisaillements faibles est appliqué avec pour chaque expérience un nouvel échantillon de la solution A ; les évolutions de la contrainte dans le temps pour ces différents taux de cisaillement sont regroupées à la figure 5.37. Pour le taux de cisaillement de 10^{-5} s^{-1} , la contrainte augmente durant les deux premières heures avant de se stabiliser autour de 0.07 Pa , comme illustré sur l'insert de la figure 5.37. Ce comportement où la contrainte augmente jusqu'à se stabiliser est un comportement typique d'un fluide viscoélastique. Lors du régime transitoire, le fluide se charge et emmagasine de l'énergie élastique qu'il restituera lors de son repos. On confirme au passage l'absence de seuil observable.

Pour des taux de cisaillement inférieurs ou égaux à $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la contrainte augmente puis se stabilise ; à part pour le taux de cisaillement de 10^{-4} s^{-1} , aucun pic n'est observé sur la contrainte mesurée. Le pic observé sur la courbe bleue n'est pas considéré comme un signe de déclenchement d'instabilités élastiques car la contrainte stationnaire est en-dessous de la contrainte plateau déterminée à la section précédente et qui vaut 1 Pa . Ce pic correspond très certainement à une petite relaxation due à un chargement trop "rapide" du fluide.

Pour le taux de cisaillement de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la contrainte augmente jusqu'à 2.3 Pa avant de diminuer lentement pour enfin se stabiliser autour de 1 Pa . Il semble que ce taux de cisaillement correspond au déclenchement des instabilités élastiques car le régime stationnaire est très long à s'établir. De plus, le "pic" observé fait penser à celui obtenu pour des cisaillements plus élevés, comme illustré à la section 5.2.2 et

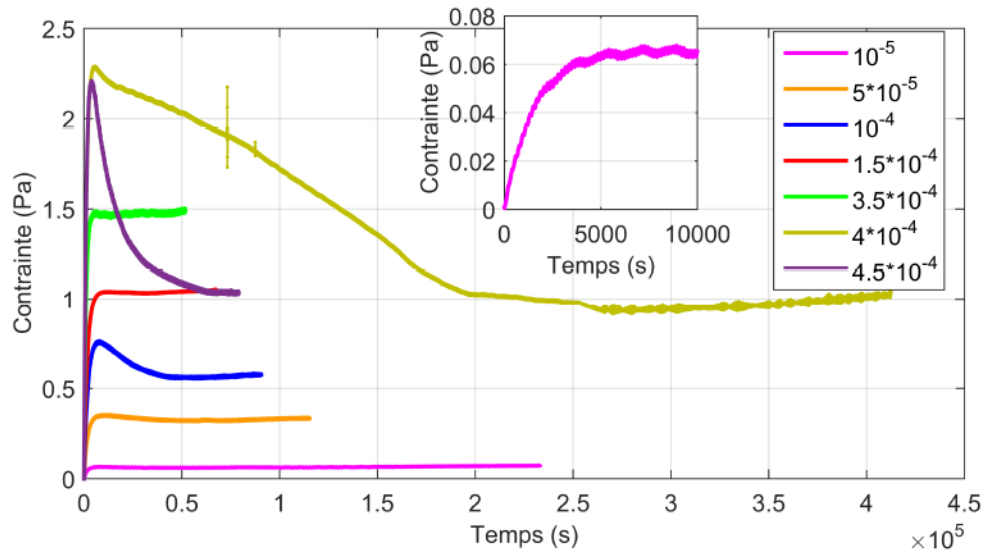


FIGURE 5.37 – Evolution de la contrainte avec le temps pour différents taux de cisaillement appliqués. L’insert représente l’évolution de la contrainte pour le taux de cisaillement de 10^{-5} s^{-1} sur les 10000 premières secondes.

qui est caractéristique des instabilités élastiques [7]. Enfin la contrainte stationnaire vaut 1 Pa et cette même valeur correspond à la contrainte stationnaire pour un autre taux de cisaillement de $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

On impose un taux de cisaillement supérieur à $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ afin de vérifier si ce dernier correspond bien au cisaillement critique de déclenchement des instabilités. Pour un taux de cisaillement de $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la contrainte a une évolution similaire à celle du cisaillement critique : elle augmente jusqu’à 2.2 Pa avant de diminuer et de se stabiliser autour de 1 Pa. Cependant, la chute de contrainte est plus rapide pour ce dernier cisaillement. Cela confirme le déclenchement des instabilités élastiques pour des taux de cisaillement extrêmement faibles.

L’évolution des contraintes stationnaires en fonction des taux de cisaillement appliqués est représentée par les cercles verts à la figure 5.38. On remarque que pour les 5 taux de cisaillement les plus faibles, la contrainte augmente linéairement avec le taux de cisaillement. Dans cette gamme de taux de cisaillement, le fluide se comporte comme un fluide newtonien avec un viscosité de 6000 Pa.s. Pour les deux taux de cisaillement les plus élevés, la contrainte stationnaire est identique, et on voit se dessiner le début d’un plateau de contrainte.

Le carré bleu représenté à la figure 5.38, correspond à la contrainte maximale pour $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; on remarque que ce point est situé sur la même droite symbolisant le comportement newtonien du fluide.

Ces résultats sont cohérents avec ceux prédits par le modèle viscoélastique : on retrouve une contrainte plateau de 1 Pa, une viscosité de l’ordre de 1 kPa.s, et un taux de cisaillement critique inférieur à 10^{-3} s^{-1} . L’originalité de ce fluide ressort sur le graphe représenté à la figure 5.38 par les valeurs extrêmes obtenues.

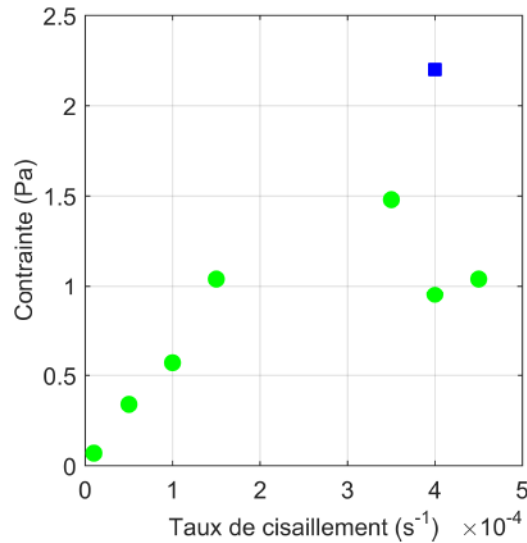


FIGURE 5.38 – Evolution de la contrainte en fonction des taux de cisaillement appliqués. Les points verts sont les contraintes stationnaires et le carré bleu correspond à la contrainte maximale du taux de cisaillement de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Au regard des temps de mesure longs pour ces expériences, on peut s'interroger sur l'effet du vieillissement du fluide sur les mesures. Après un taux de cisaillement de $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, qui se situe dans la branche stable de l'écoulement, on applique un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} , qui se situe dans la région instable, pour voir si on retrouve un pic de contrainte, synonyme d'apparition d'instabilités élastiques. La contrainte mesurée pour ce cisaillement "élevé" est représentée à la figure 5.39. Le pic attendu est bien obtenu, le vieillissement du fluide n'a pas influencé la réponse pour ce taux de cisaillement. Cela confirme les résultats précédemment obtenus.

La section suivante présente toujours des expériences à cisaillement imposé, mais les valeurs imposées se situent dans la zone instable de l'écoulement.

5.5.2 Cisaillement dans la zone instable

Une série de cisaillements est appliquée sur un même échantillon avec la géométrie grand Couette. On effectue tout d'abord un pré-cisaillement suivi d'un repos afin d'avoir une histoire contrôlée et identique à celles des expériences présentées à la section précédente. Ensuite, on commence par augmenter les taux de cisaillement appliqués entre 0.01 à 100 s^{-1} puis on diminue ensuite les taux de cisaillement en appliquant les mêmes valeurs que lors de la montée. Chaque taux de cisaillement constant est appliqué pendant 1 heure, par conséquent cette expérience est longue ; c'est pour cela que la géométrie grand Couette est utilisée afin de minimiser l'effet de l'évaporation.

On calcule la contrainte moyenne sur les 10 dernières minutes de chaque palier

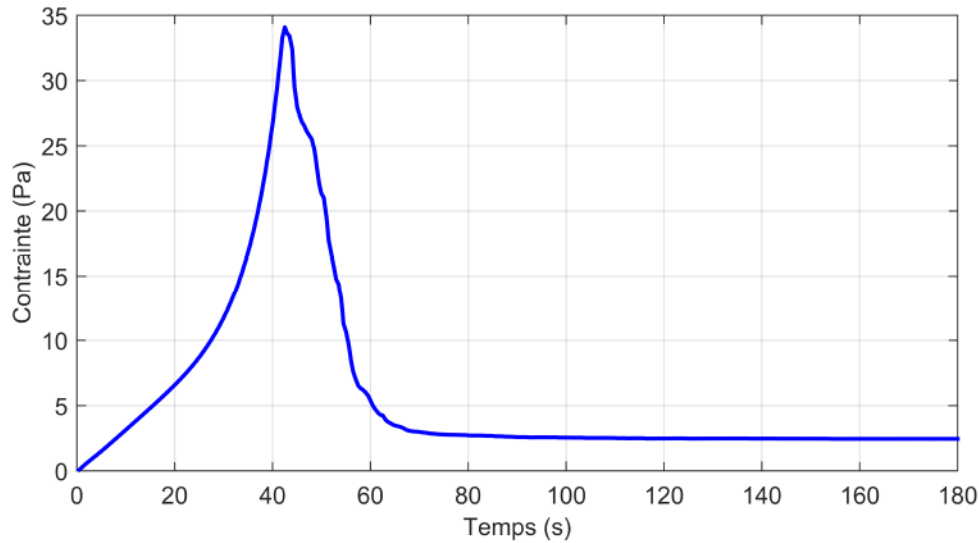


FIGURE 5.39 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} imposé à la suite d'un taux de cisaillement faible.

ainsi que l'écart type à cette moyenne, l'évolution de la contrainte moyenne en fonction du taux de cisaillement appliqué est représentée à la figure 5.40.

On observe une légère hystérésis entre l'aller et le retour, notamment entre les taux de cisaillement de 1 à 100 s^{-1} . Sur la dernière décade, on peut remarquer que les fluctuations sont beaucoup plus importantes par rapport aux autres ; pour les taux de cisaillement les plus faibles, les barres d'erreur sont trop faibles pour être visibles. Lors du retour, pour les taux de cisaillement les plus faibles, la contrainte n'est pas stabilisée après 1 heure d'expérience. Cela pourrait expliquer la différence entre les deux courbes. Il faut aussi se souvenir que l'histoire de l'échantillon influence les résultats ; la différence observée sur les mesures entre l'augmentation du taux de cisaillement et sa diminution pourrait simplement être due à une histoire différente.

On ajoute à ces résultats, ceux obtenus pour des très faibles cisaillements, présentés à la section 5.5.1 ; la figure 5.41 regroupe l'ensemble des résultats à cisaillement imposé. Les points verts correspondent aux expériences présentées à la section 5.5.1, chaque point est obtenu avec un nouvel échantillon ; contrairement aux points bleus qui ont été obtenus avec un seul échantillon. Une 2^e différence existe entre ces deux séries de données : pour les points verts, le fluide était au repos avant que le cisaillement soit appliqué, alors que pour les points bleus, le fluide n'est pas au repos, hormis pour le 1^{er} point, quand un cisaillement lui est imposé.

On observe un premier plateau de contrainte à 1 Pa , il s'étend entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, soit sur deux décades. Ce premier plateau de contrainte est du même ordre de grandeur que les 2 modules élastiques obtenus via le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié à la section 5.4.1. Pour rappel, ces deux modules élastiques valent environ 2 Pa .

Nous avons vu au chapitre 2, que pour des solutions de micelles géantes se comportant comme un fluide de Maxwell, la contrainte plateau est égale au $2/3$ du module

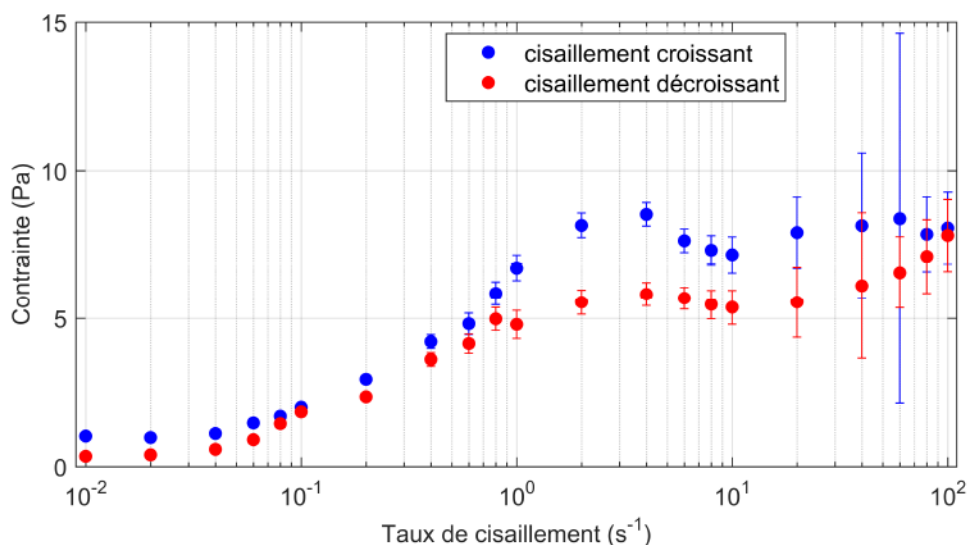


FIGURE 5.40 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette.

élastique et le taux de cisaillement critique, c'est à dire correspondant au début du plateau de contrainte, est égal à $2.6/\lambda$, avec λ le temps de relaxation. Si on applique ces conclusions à notre système tout en sachant qu'il n'est pas un fluide de Maxwell, on obtient une contrainte plateau de 1.33 Pa et un temps de relaxation liquide qui vaudrait 6500 s, soit un peu moins de 2 heures.

La contrainte plateau est celle prédite par le modèle de Spenley; concernant le temps de relaxation, il n'est pas unique pour notre fluide, il est donc plus difficile de conclure par rapport au modèle de Spenley. Cependant on se rappelle que les temps pour atteindre le régime stationnaire sont longs; par exemple quand un taux de cisaillement de 1 s^{-1} est appliqué avec la géométrie grand Couette, il faut attendre plus d'une heure pour atteindre le régime stationnaire, ces résultats ont été présentés à la section 5.2.2. Il n'est donc pas forcément incohérent d'avoir un temps de relaxation de 2 heures.

On semble distinguer une deuxième plateau pour les taux de cisaillement élevé autour de 10 Pa. L'origine de ce 2^e plateau reste un mystère car il n'a jamais été observé pour des solutions de micelles géantes.

Nous avons vu à la section 5.4.2 que le temps de repos avait une influence sur les résultats obtenus lors des expériences à contrainte imposée. La section suivante s'intéresse à cet effet sur les expériences à cisaillement imposé.

5.5.3 Effet du temps de repos

Seul l'effet du temps de repos sur des expériences à cisaillement imposé, situé dans la zone instable, ont été étudié. A cause des valeurs très faibles des cisaillements situés dans la zone stable, l'étude de l'impact du temps de repos sur ces cisaillements nécessiterait des temps d'expérience gigantesques.

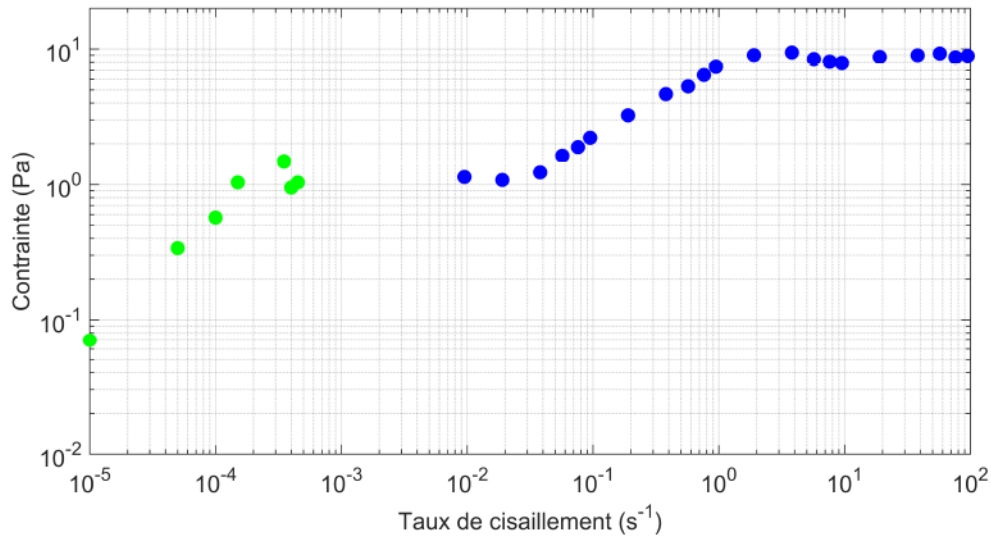


FIGURE 5.41 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé, avec la géométrie grand Couette. Les points verts ont été obtenus avec un échantillon nouveau pour chaque point, les points bleus ont été obtenus avec un même échantillon.

Les premières expériences ont été réalisées avec la géométrie cône-plan, la section suivante présentera l'influence de la géométrie utilisée sur les mesures.

On impose toujours un même taux de cisaillement de 1 s^{-1} pendant 10 minutes, chacun d'eux étant séparé par un repos de plus en plus long. L'évolution temporelle de la contrainte de ces différents cisaillements est représentée à la figure 5.42. Le premier cisaillement imposé est nommé aléatoire sur cette figure car l'histoire (stockage, mise en place) avant ce cisaillement n'est pas contrôlée.

On observe un pic de contrainte aux alentours des 5 secondes pour tous les cisaillements imposés. Ce pic est synonyme du déclenchement des instabilités élastiques, ce qui est en accord avec la courbe d'écoulement obtenue à la section précédente. On observe ensuite que la hauteur du pic augmente avec le temps de repos qui est appliqué avant le cisaillement de 1 s^{-1} . Une fois ce pic passé, toutes les contraintes semblent tendre vers une valeur stationnaire de 5 Pa ; malheureusement si on regarde de plus près cette gamme de contrainte, on s'aperçoit que la contrainte continue de diminuer, elle ne s'est pas stabilisée après 10 minutes. Au regard des temps caractéristiques obtenus pour ce fluide, il n'est pas étonnant de constater qu'il faille plus de 10 minutes pour atteindre le régime stationnaire.

Le temps de repos n'a pas d'influence sur la contrainte mesurée aux temps longs, il a seulement une incidence sur la hauteur du pic car ce dernier apparaît toujours au même instant. La figure 5.43 représente à gauche l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos, et à droite l'évolution de la déformation à laquelle la contrainte est maximale, en fonction du temps de repos. Le premier cisaillement appliqué, nommé aléatoire, n'est pas représenté sur ces deux graphes. La déformation caractéristique, c'est à dire à laquelle la contrainte est maximale, est

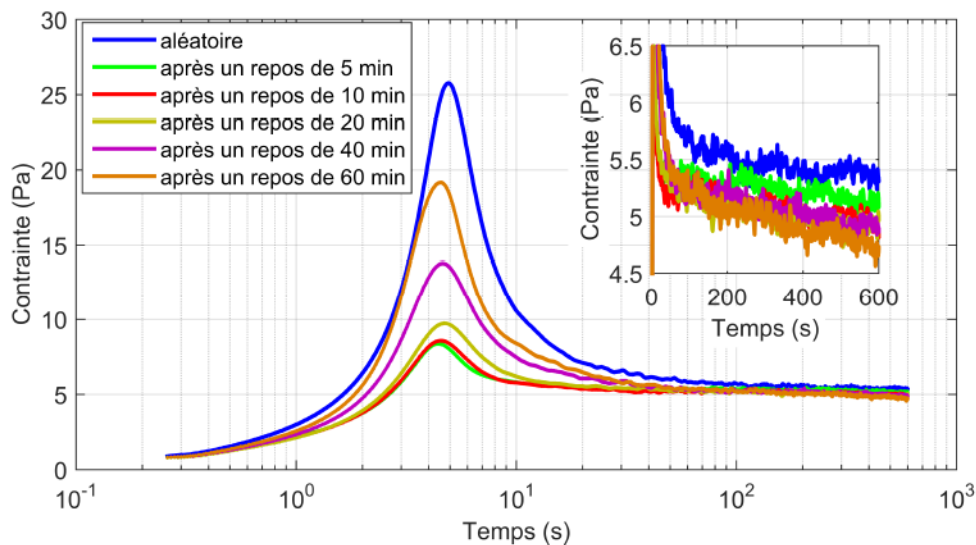


FIGURE 5.42 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposés, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les contraintes "stationnaires".

indépendante du temps de repos car la variation observée entre 4.35 et 4.65 ne peut pas être considérée comme significative. La contrainte maximale augmente avec le temps de repos, elle ne se stabilise pas sur la gamme de temps de repos explorée. Il semble que suite au premier cisaillement, la microstructure du fluide soit détruite, l'organisation du réseau des micelles et/ou la taille des micelles sont modifiées lors de ce dernier. Une fois au repos, le fluide retrouve sa structure préférentielle et se restructure. La structure du fluide est cassée à chaque nouveau cisaillement appliqué mais il faut une contrainte de plus en plus importante au fur et à mesure que le temps de repos augmente. Même après un repos d'une heure, le fluide ne semble pas s'être restructuré totalement car la hauteur de pic est inférieure à celle du premier cisaillement imposé. Il aurait certainement fallu imposer des temps de repos plus longs pour dépasser ce premier pic. On peut conclure que plus le temps de repos est long, plus la contrainte qu'il faut exercer sur le fluide pour casser sa structure, est importante. Donc la restructuration du fluide lors des repos est très lente car il n'y a pas de stabilisation de la hauteur du pic en fonction du temps de repos, comme illustré sur le graphique de gauche de la figure 5.43.

On réalise le même type d'expérience en diminuant le taux de cisaillement imposé afin d'observer l'évolution de la position temporelle du pic de contrainte; des temps de repos plus longs sont également appliqués. On impose un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} pendant 10 minutes sur un nouvel échantillon, les repos imposés varient de 5 à 135 minutes. La figure 5.44 représente l'évolution de la contrainte dans le temps pour les cisaillements appliqués et les différents temps de repos imposés. On observe encore un pic de contrainte pour ce taux de cisaillement, ce qui est en accord avec la courbe d'écoulement obtenue à la section 5.5.2. Tout comme à l'expérience précédente, la hauteur du pic augmente avec le temps de repos mais il

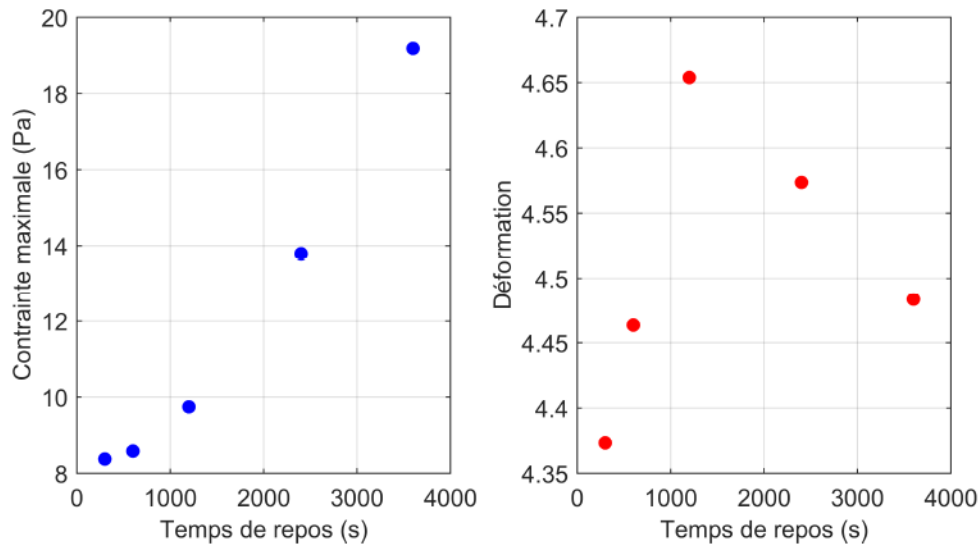


FIGURE 5.43 – A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 1 s^{-1} .

apparaît cette fois-ci aux alentours des 50 secondes. La contrainte semble se stabiliser aux temps longs mais si on zoome sur les 400 dernières secondes, on remarque que la contrainte n'est pas stabilisée, elle continue de diminuer. Tout comme pour l'expérience précédente, le seul effet du temps de repos est sur la hauteur du pic de contrainte.

Le graphe de gauche de la figure 5.45 représente l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos, celui de droite illustre l'évolution de la déformation caractéristique où ce pic apparaît. Le premier cisaillement appliqué n'est pas représenté sur ces graphes. La contrainte maximale augmente avec le temps de repos, sans se stabiliser, mais cette fois le pic le plus haut n'est pas celui du premier cisaillement. On retrouve une déformation caractéristique qui ne dépend pas du temps de repos, elle est même identique à celle obtenue pour l'expérience précédente.

Le scénario de restructuration du fluide lors du repos est également valable pour le taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} , plus le fluide reste au repos, plus il se structure, plus il faut une contrainte importante pour déstabiliser l'écoulement. Lors de la montée de la contrainte, l'écoulement essaie de s'établir avec un écoulement stable mais la structure ne résiste pas et elle se casse. L'écoulement devient alors instable. On observe également que la structuration du matériau au repos est lente, on note une évolution même après un repos de 135 minutes.

Nous avons vu sur les expériences à contrainte imposée que le vieillissement avait un effet sur les résultats, afin de s'assurer que l'augmentation du pic est bien due à l'augmentation du temps de repos et non au vieillissement, on choisit d'appliquer les repos dans le sens décroissant. On applique un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} sur un nouvel échantillon en commençant par imposer le temps de repos le plus

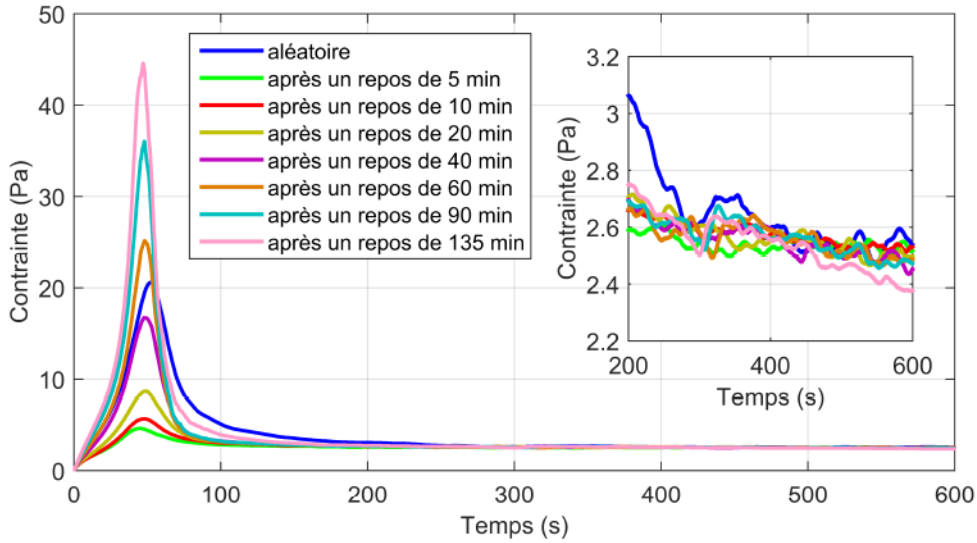


FIGURE 5.44 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposé, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes.

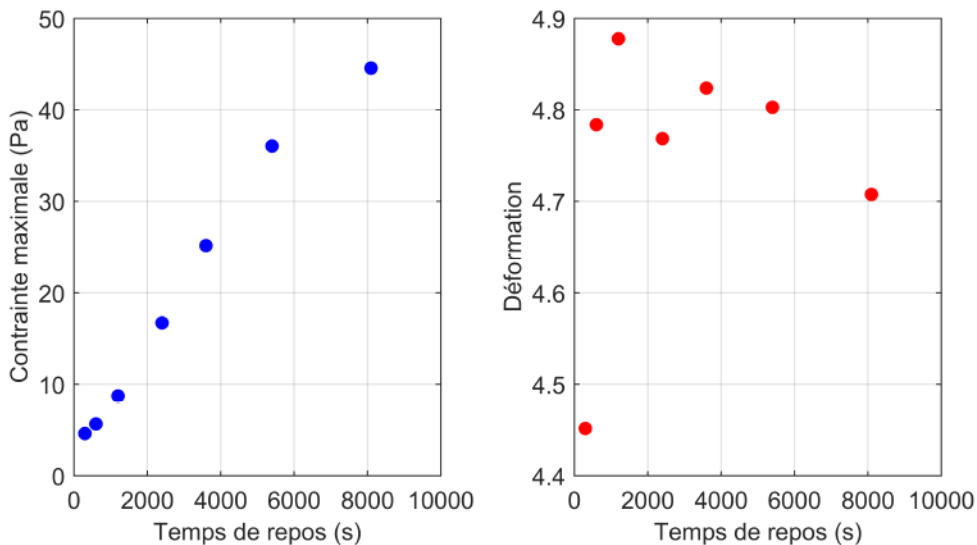


FIGURE 5.45 – A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 0.1 s^{-1} .

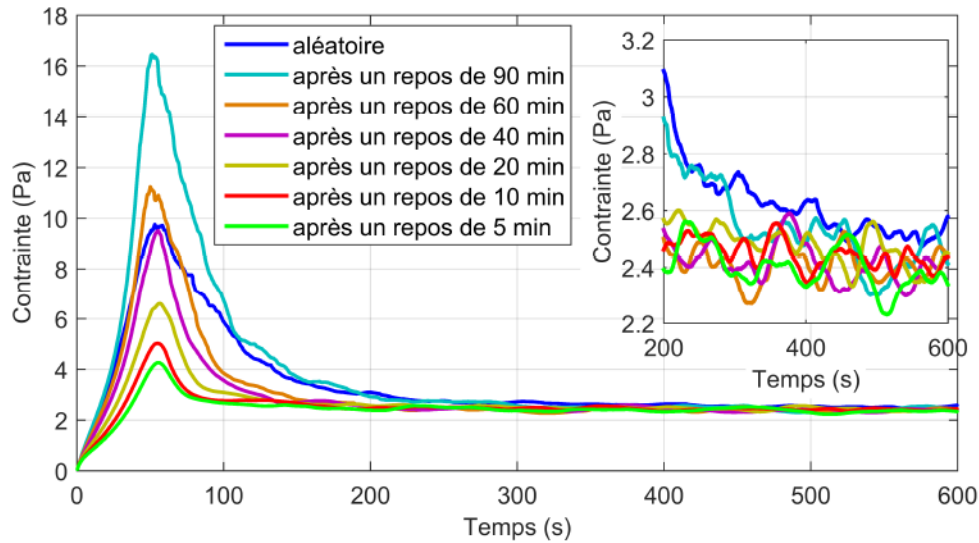


FIGURE 5.46 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposés dans le sens décroissant, avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes.

long. L'évolution de la contrainte pour tous les cisaillements imposés est représentée à la figure 5.46.

On observe une diminution de la hauteur du pic de contrainte quand le temps de repos diminue. Cet effet n'est donc pas dû au vieillissement du fluide. On retrouve les mêmes résultats que les expériences précédentes : le pic apparaît toujours au même instant et au temps long, toutes les courbes se superposent. Il n'y a toujours pas de régime stationnaire établi après 10 minutes, la contrainte à "temps long" est identique à celle obtenue pour l'expérience où le temps de repos était augmenté.

La figure 5.47 représente l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos, à gauche, et celle de la déformation caractéristique à droite. En comparaison à l'expérience où les temps de repos étaient appliqués de façon croissante, les contraintes maximales sont inférieures. Cet effet peut être dû soit à l'histoire différente entre les deux expériences, soit au vieillissement qui est différent entre ces dernières.

Le pic observé confirme le caractère instable de l'écoulement mais il nous renseigne également sur le temps nécessaire au matériau pour se restructurer. Ce temps est très long, c'est en accord avec le temps de relaxation de 2 heures obtenu via le modèle de Spenley à la section précédente.

Nous avons imposé différents taux de cisaillement dans la gamme instable, un pic est toujours observé mais ce dernier apparaît de plus en plus tôt quand le taux de cisaillement augmente. En fait le pic n'apparaît pas pour un temps précis, mais pour une déformation typique de 500%.

La section suivante présente l'effet de la géométrie sur les expériences à cisaille-

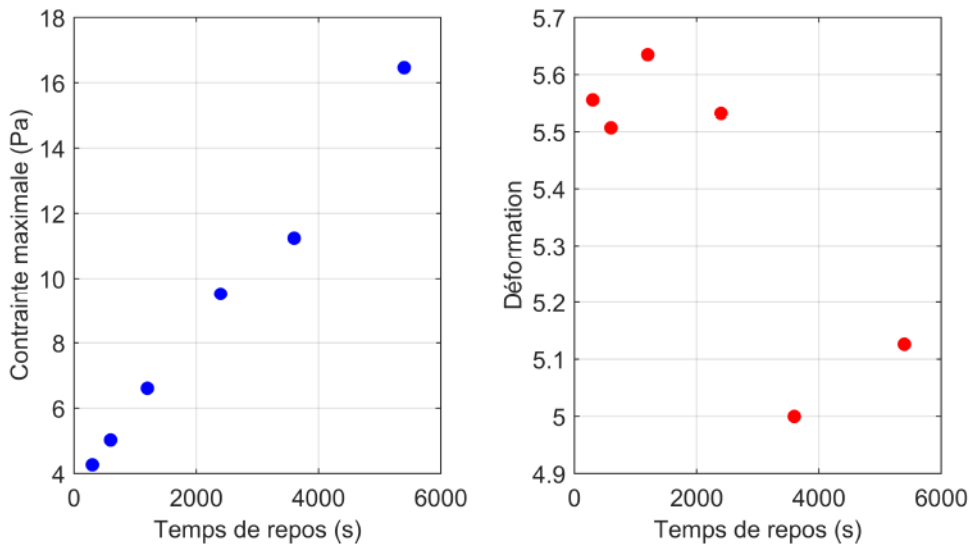


FIGURE 5.47 – A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos précédant les cisaillements. A droite : évolution de la déformation correspondant au pic de contrainte en fonction du temps de repos. Le taux de cisaillement imposé est de 0.1 s^{-1} et les temps de repos sont appliqués dans le sens décroissant.

ment imposé et notamment sur les expériences où on s'intéresse à l'effet du temps de repos sur les résultats.

5.5.4 Effet de la géométrie utilisée

On réalise le même type d'expérience que celles réalisées à la section précédente mais on utilise la géométrie grand Couette cette fois-ci. On impose plusieurs fois un taux de cisaillement de 1 s^{-1} pendant 5 minutes, chaque cisaillement étant séparé par un repos dont le temps augmente au cours de l'expérience. Comme précédemment le premier cisaillement est noté aléatoire car l'histoire avant cette sollicitation est inconnue.

L'évolution des contraintes mesurées, pour les différents temps de repos imposés, est représentée à la figure 5.48. Tout comme avec la géométrie cône-plan, on observe un pic de contrainte qui apparaît aux alentours de 5 secondes, ce dernier augmente avec le temps de repos. La contrainte diminue et tend vers une contrainte de 5 Pa pour tous les temps de repos appliqués. Là encore, le temps de repos ne semble avoir un effet que sur la hauteur du pic de contrainte. Dans les similarités, l'apparition du pic se fait toujours à une déformation caractéristique de 500%.

Si on regarde la forme du pic, on remarque que celle-ci est différente de la forme observée en géométrie cône-plan. Pour la courbe aléatoire, le pic n'en est plus vraiment un car la contrainte maximale s'étend sur 15 secondes. Pour les temps de repos de 5 et 10 minutes, le pic avec la géométrie de Couette semble aussi plus large par rapport à celui obtenu avec la géométrie cône-plan. Mais la plus grande différence apparaît pour les 3 temps de repos les plus longs ; après le pic la contrainte diminue mais on observe une pseudo stabilisation de cette dernière pendant quelques secondes

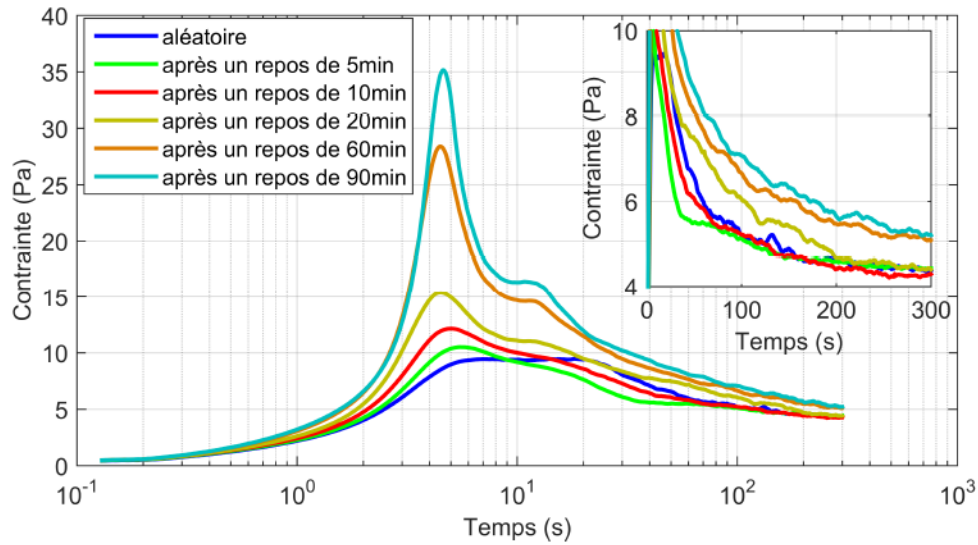


FIGURE 5.48 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, avec différents temps de repos imposés dans le sens croissant, avec la géométrie grand Couette. L'insert représente un zoom sur les contraintes "stationnaires".

avant de rediminuer. Pour mieux comparer l'effet de la géométrie sur les mesures, la figure 5.49 représente l'évolution de la contrainte pour un même temps de repos pour les deux géométries étudiées. Il est assez clair que le pic obtenu avec la géométrie cône-plan est plus étroit, et la contrainte atteint plus vite sa valeur "stationnaire". La contrainte maximale est plus élevée avec la géométrie grand Couette mais cet effet n'est pas forcément dû à la géométrie, il est possible que cela soit dû au vieillissement du fluide.

La forme du pic obtenu pour les temps de repos longs avec la géométrie de Couette a également été observé par Lerouge *et al.* [20], comme illustré à la figure 5.50. Ils obtiennent une pseudo stabilisation de la contrainte avant une deuxième diminution. Ce petit plateau de contrainte dure de moins en moins longtemps quand le taux de cisaillement augmente, on remarque aussi que la valeur de cette contrainte augmente avec le taux de cisaillement. Pour le taux de cisaillement le plus élevé, la contrainte reste constante quelques secondes à environ 200 Pa et se stabilise à 150 Pa. Dans notre cas, la différence entre les deux contraintes est plus importante : pour le temps de repos le plus élevé, la contrainte se stabilise quelques secondes aux alentours des 16 Pa, et après 5 min d'expérience la contrainte vaut 5 Pa.

On voit que la géométrie utilisée impacte la forme du pic dans le régime instable, mais les comportements sont identiques. Il faudra juste s'assurer au chapitre suivant de comparer des expériences réalisées avec la même géométrie. La section suivante présente des résultats de rhéologie linéaire.

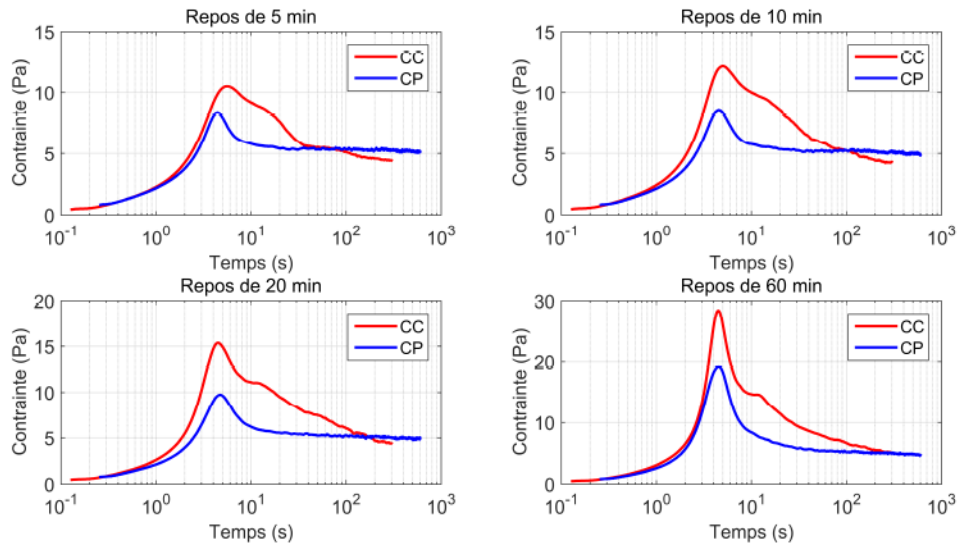


FIGURE 5.49 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, pour 2 géométries différentes. CP désigne la géométrie cône-plan et CC la géométrie grand Couette

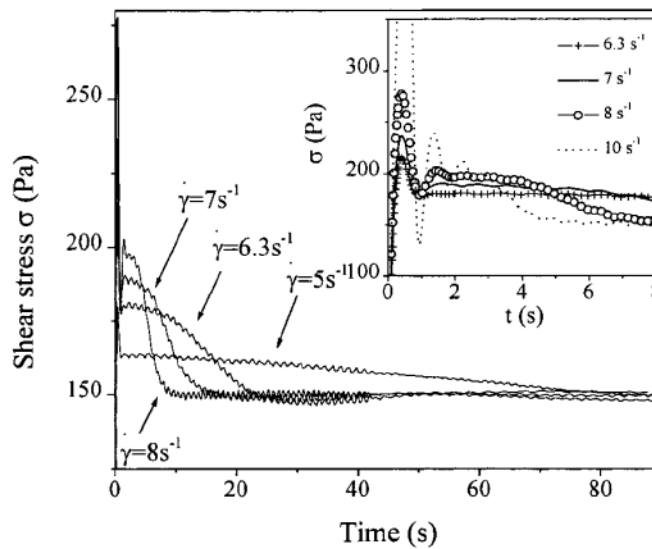


FIGURE 5.50 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents taux de cisaillement, extrait de [20]

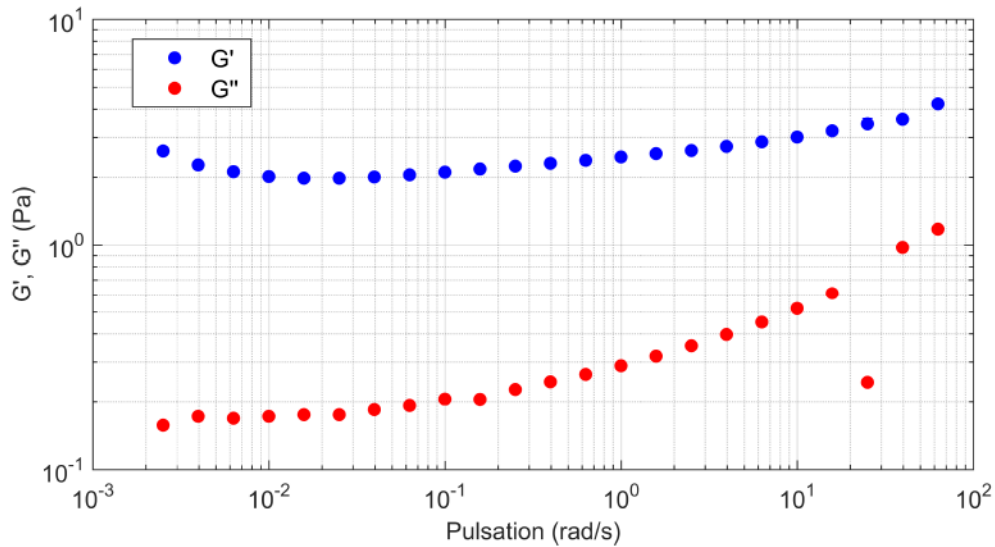


FIGURE 5.51 – Evolution de la G' et G'' en fonction de la pulsation. Données obtenues avec ARES G2 et une géométrie de Couette

5.6 Expériences de rhéologie linéaire oscillatoire

Nous avons vu que lors d'expériences à contrainte imposée, des oscillations libres de la déformation apparaissent, elles sont provoquées par le couplage viscoélasticité et inertie du rhéomètre. Compte tenu de ces oscillations qui ont une fréquence d'environ 1 Hz, il est impossible d'obtenir des résultats en rhéologie linéaire avec un rhéomètre à contrainte imposée quand la fréquence d'oscillations est proche de 1 Hz. Pour contourner ce problème, des expériences ont été réalisées sur un rhéomètre ARES G2 qui fonctionne à déformation imposée. Ces résultats ont été obtenus au sein du laboratoire Matière et Systèmes Complexes à l'université Paris Diderot avec l'aide d'Alain Ponton.

Les expériences sont effectuées avec une géométrie de Couette. On applique une déformation de 10% en diminuant la fréquence d'oscillation. Nous ne maîtrisons pas le temps passé par le logiciel pour effectuer une mesure à fréquence donnée et seule une visualisation des oscillations appliquées et des mesures est possible. Une expérience dure, en général, plusieurs heures. La figure 5.51 présente l'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' en fonction de la pulsation. On observe un module de conservation quasiment constant sur la gamme de fréquence explorée, il vaut environ 2 Pa. Les modules élastiques obtenus en appliquant le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié aux données expérimentales valaient environ 2 Pa. Les mesures en oscillatoires sont cohérentes avec les valeurs obtenues par le modèle viscoélastique.

Le module de perte augmente avec la fréquence, il est inférieur au module de conservation sur toute la gamme de fréquence.

La figure 5.52 représente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la

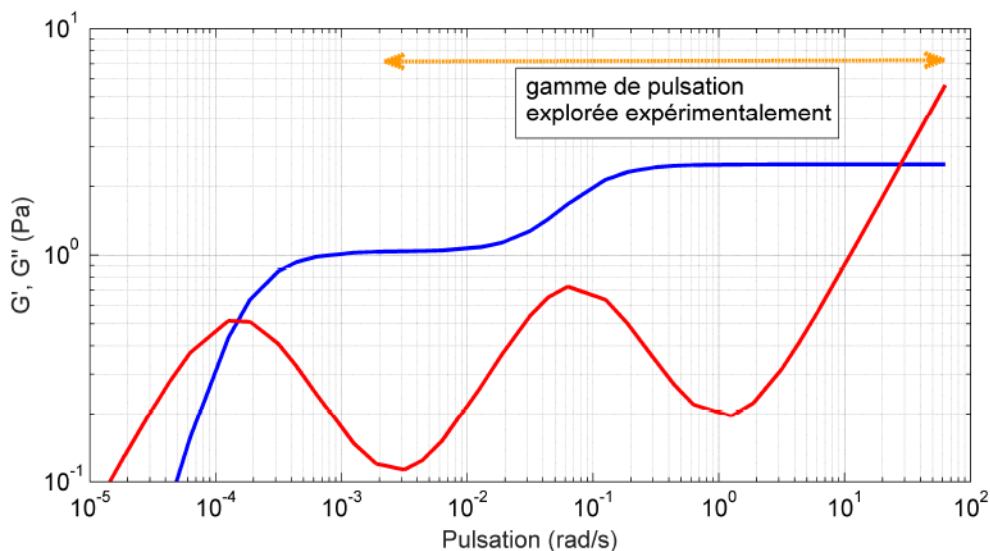


FIGURE 5.52 – Evolution de G' et G'' en fonction de la pulsation, courbes données par le modèle de Maxwell-Jeffrey. La flèche représente la gamme de pulsation explorée expérimentalement

pulsation prédits par le modèle de Maxwell-Jeffrey modifié. On choisit les paramètres obtenus à la section 5.4.1 pour avoir des expressions de G' et G'' qui ne dépendent que de la pulsation. Les courbes théoriques ne correspondent pas vraiment à celles obtenues expérimentalement. Cependant le module de conservation expérimental aux hautes fréquences est identique à celui prédit par le modèle viscoélastique. De plus sur la gamme de fréquence étudiée expérimentalement, G' est bien supérieur à G'' . Il faudrait descendre à beaucoup plus basse fréquence (en dessous de 10^{-4} rad/s) pour avoir une signature du comportement liquide du matériau. On n'observe pas de deuxième plateau de G' sur les mesures expérimentales. Ceci semble indiquer que le modèle proposé est encore trop simple pour rendre compte de tous les phénomènes de relaxation dans le système. Il faut cependant garder à l'esprit que le système a le temps de vieillir pendant les mesures de G' et G'' : une étude plus approfondie tenant compte de cette spécificité de notre système devrait être menée pour apporter une conclusion franche.

La section suivante présente des expériences de visualisation optique couplées à des mesures rhéologiques.

5.7 Visualisation optique sous cisaillement

Les expériences présentées dans cette section ont été réalisées au sein du laboratoire Matière et Systèmes Complexes à l'Université Paris Diderot avec l'aide de Sandra Lerouge.

5.7.1 Principe de l'expérience

Lerouge *et al.* ont développé un montage expérimental permettant l'acquisition de mesures rhéologiques couplées à l'observation des écoulements dans une cellule de Couette. Le rhéomètre utilisé est un Anton Paar, il fonctionne à contrainte imposée. Le principe de cette expérience a été expliqué à la section 2.3.3. Les mesures où l'on vient illuminer l'entrefer avec une nappe laser sont difficilement exploitables pour la solution A car le régime stable est très bas et il n'apparaît pas de structure bien définie lors du régime instable. On peut cependant faire une analyse qualitative à savoir valider l'existence d'un régime stable en imposant des faibles contraintes et celle d'un régime instable en imposant des cisaillements "élevés". La cellule de Couette est fermée au dessus par un bouchon limitant l'évaporation de l'échantillon et permettant de faire des acquisitions longues.

La figure 5.53 représente une photo de l'entrefer illuminé par une nappe laser pour une contrainte imposée de 0.1 Pa. La première photo est prise juste avant d'imposer la contrainte, le fluide est donc au repos. Les trois autres photos sont prises lorsque la contrainte de 0.1 Pa est appliquée. On remarque qu'il n'y a pas de changement de luminosité entre les 4 images, l'écoulement est donc bien stable. La figure 5.54 représente une série de photos obtenues pour un taux de cisaillement imposé de 10 s^{-1} . La première photo est prise juste avant que le cisaillement soit appliquée, la 2^e, la 3^e et la 4^e photos sont prises lors de l'écoulement et la dernière photo est prise 15 secondes après l'arrêt du cisaillement. On remarque que l'entrefer apparaît plus rouge lors de la sollicitation, le fluide diffuse la lumière, le trait rouge de gauche est moins net sur les 4 dernières photos. On ne voit cependant pas d'interface entre une phase organisée et une phase isotrope.

A cause de la diffusion de la lumière par la solution, ce type d'expérience n'est pas forcément adapté. Un autre type d'expérience est possible avec ce montage expérimental. On va introduire des particules d'iriodin® dans la solution et illuminer la géométrie avec de la lumière blanche. Ces particules présentent l'avantage de réfléchir différemment la lumière en fonction de leur orientation. On ne regarde plus l'entrefer mais l'ensemble de la géométrie. Avec cette expérience, on ne peut plus voir si des bandes apparaissent mais on peut différencier un écoulement stable d'un écoulement instable. La section suivante présente les résultats obtenus pour une expérience à cisaillement imposé.

5.7.2 Expérience à cisaillement imposé

Un échantillon est installé dans la cellule de Couette et il est au repos depuis 11 heures. On vient lui appliquer un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} pendant 10 minutes. L'évolution de la contrainte lors de ce cisaillement est représentée à la figure 5.55. Le pic de contrainte est très important car le fluide est resté très longtemps au repos, on observe également que le régime stationnaire n'est pas atteint après 10 minutes d'expérience.

La figure 5.56 représente des photos prises à différents instants lorsque le cisaillement est appliqué. La première photo correspond à l'échantillon juste avant d'être

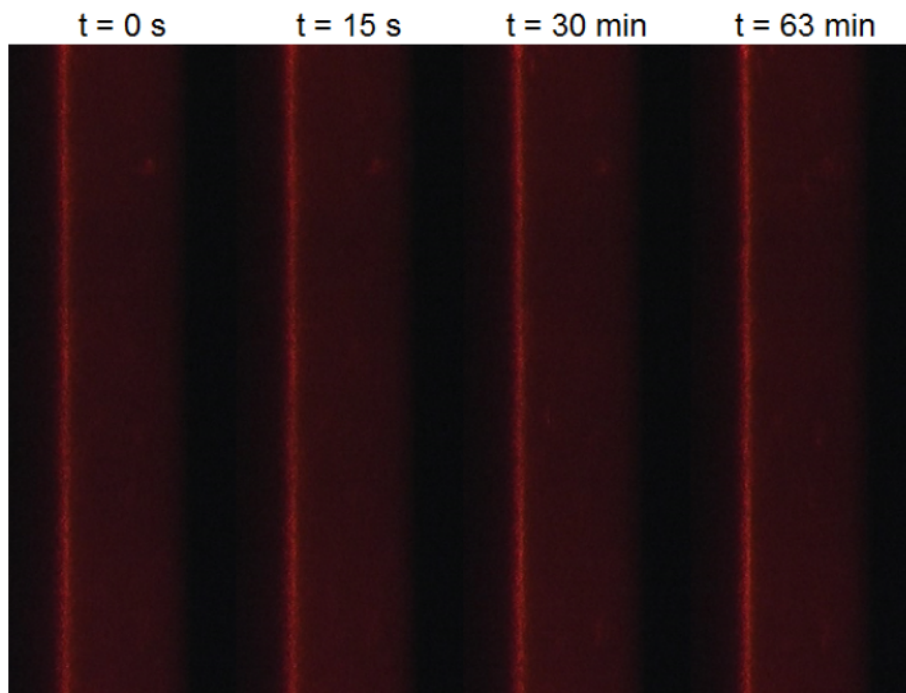


FIGURE 5.53 – Photos à différents instants de l'entrefer illuminé par une nappe laser, on applique une contrainte de 0.1 Pa.

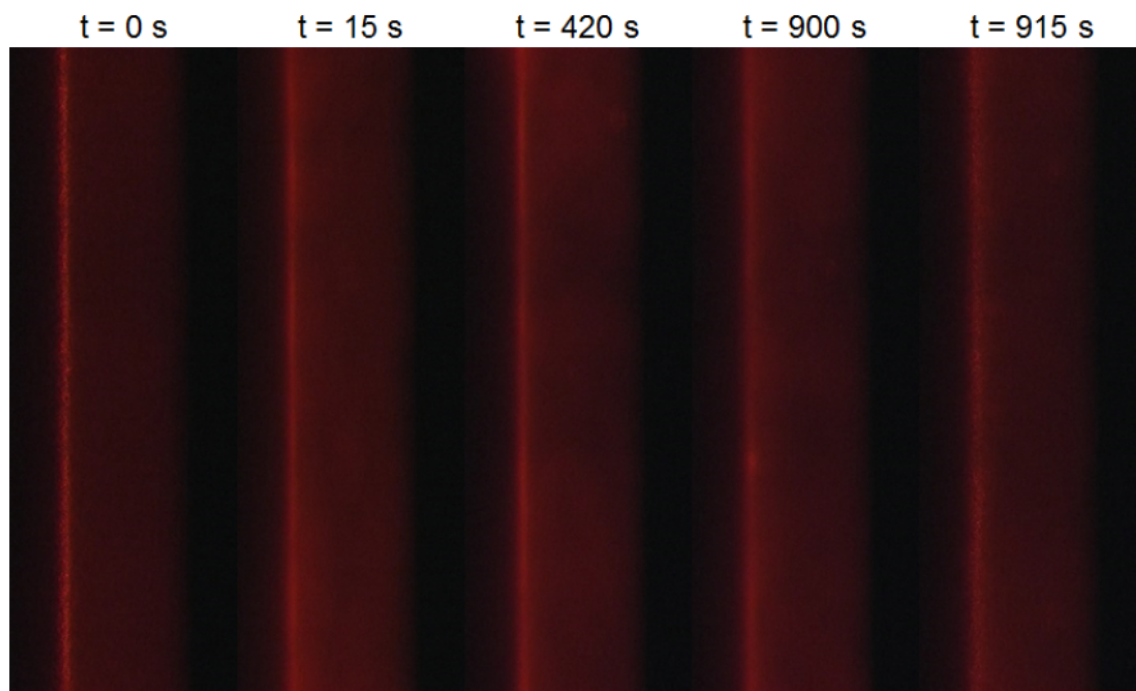


FIGURE 5.54 – Photos à différents instants de l'entrefer illuminé par une nappe laser, on applique un taux de cisaillement de 10 s^{-1} .

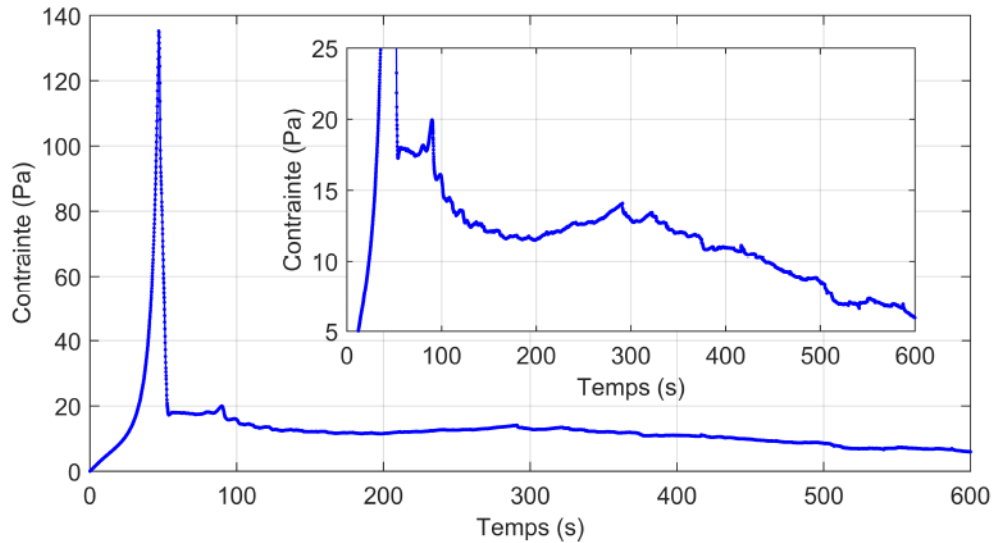


FIGURE 5.55 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, avec une géométrie de Couette. L'échantillon est resté au repos dans la géométrie pendant 11 heures.

sollicité. On remarque que le niveau de gris de la géométrie n'est pas homogène, il existe une certaine granularité. La 2^e photo correspond à l'instant où la contrainte est maximale, on observe un changement d'apparence de la géométrie, la luminosité a augmenté. La 3^e photo correspond à la fin du pic de contrainte, on retrouve une certaine granularité sur la photo. Le fluide se fracture durant cette chute, les zones sombres sur cette photo et sur les suivantes correspondent aux zones où le fluide s'est fracturé et l'écoulement est plus rapide dans ces zones. Une fois le pic de contrainte passé, le cisaillement n'est plus uniforme dans l'entrefer, on peut voir le fluide s'écouler principalement au centre des photos.

Grâce à ces photos, le scénario d'un fluide qui se fracture sous cisaillement est validé. Le pic de contrainte est relié à un changement d'apparence sur les images. Cela permet de valider définitivement qu'à un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} , l'écoulement est initialement stable, jusqu'au pic de contrainte où il devient définitivement instable.

La section suivante présente des expériences à contrainte imposée.

5.7.3 Expérience à contrainte imposée

On applique une série de contraintes à un échantillon. Afin de contrôler l'histoire, un pré-cisaillement et un repos sont appliqués, on reprend le protocole mis en place à la section 5.2.5. On applique des contraintes de 0.5 à 5 Pa en augmentant la contrainte de 0.5 Pa à chaque fois. Le déplacement est faible pour les premières contraintes appliquées, on ne voit pas de différence à l'œil nu sur les photos enregistrées.

Grâce au logiciel ImageJ, on trace un trait dans la hauteur de la cellule de Couette et

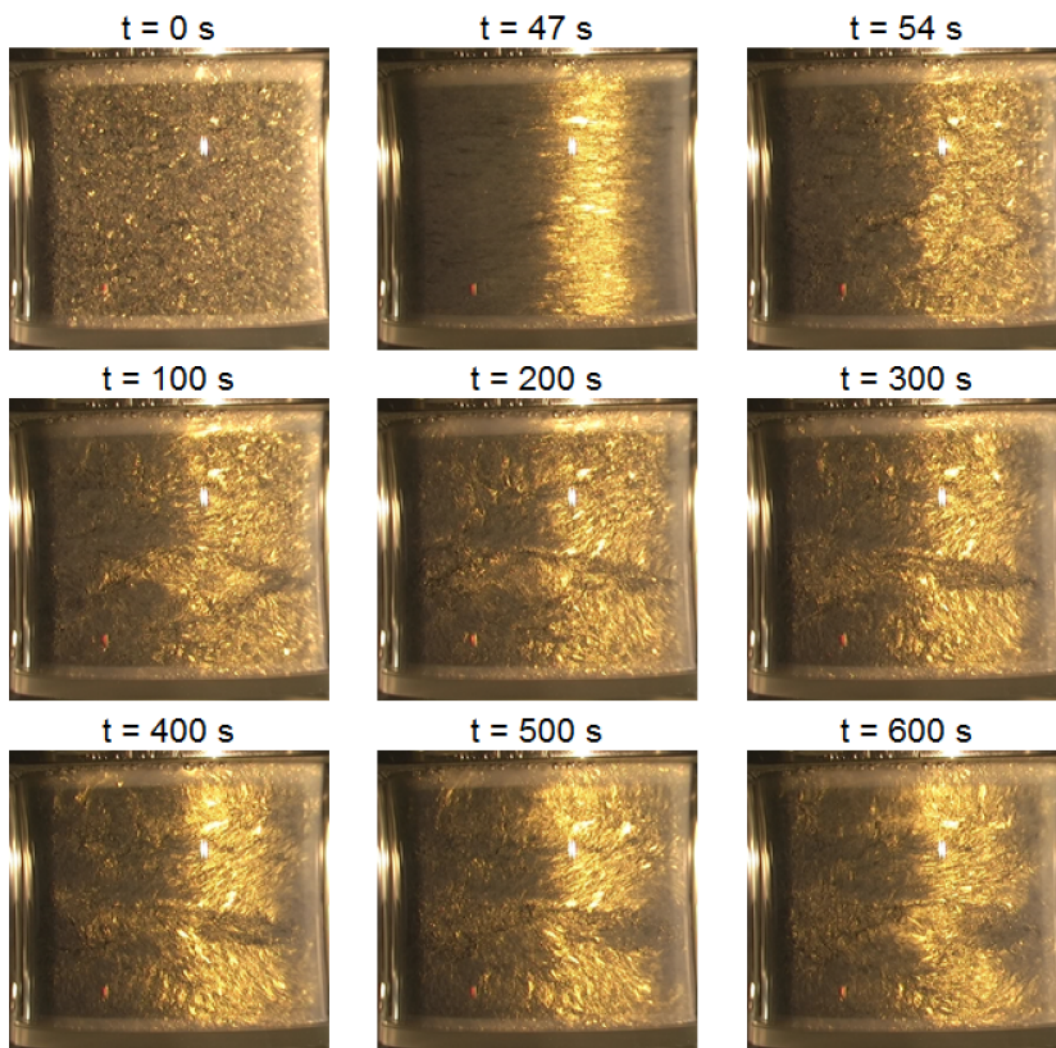


FIGURE 5.56 – Photos de la géométrie contenant la solution A avec de l'iriodin® à différents instants, un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} est imposé pendant 10 minutes.

on vient tracer un diagramme temporelle de cette ligne. Les images de la figure 5.57 représentent cette analyse, le temps est selon l'axe des abscisses. A cause de la granulosité des images avec cette solution, l'intensité lumineuse n'est pas constante selon le trait vertical. Même quand le fluide est au repos, des traits plus lumineux apparaissent sur ces images. Malgré cela, si l'écoulement est stable un pixel lumineux le restera tout au long de la contrainte imposée, il en est de même pour les pixels sombres.

On remarque que l'image correspondant à une contrainte appliquée de 0.5 Pa, est "homogène" : les pixels lumineux restent lumineux lors de cette contrainte. On peut donc conclure que l'écoulement est stable pour cette contrainte imposée. A l'inverse l'image correspondant à $\sigma = 5$ Pa, les pixels changent de luminosité au cours de la sollicitation. Les particules d'iriodin® changent d'orientation au cours de l'écoulement, ce dernier est instable. On peut remarquer que dès $\sigma = 1.5$ Pa, les pixels changent de luminosité au cours de l'écoulement. La contrainte plateau, pour laquelle les écoulements deviennent instables, se situe donc entre 1 et 1.5 Pa, ce résultat est en accord avec celui obtenu avec la courbe d'écoulement.

Nous ne sommes malheureusement pas capables de détecter les rouleaux caractéristiques des instabilités élastiques mais on peut séparer les écoulements stables des écoulements instables.

La section suivante présente une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de ce chapitre.

5.8 Discussion sur les instabilités

Nous avons mis en évidence que cette solution de micelles géantes ne se comporte pas comme un fluide de Maxwell grâce aux expériences à contrainte imposée. Un modèle viscoélastique a été développé qui correspond aux mesures expérimentales. Les modules élastiques obtenus sont de l'ordre de 2 Pa, ce qui est faible. La viscosité au temps long est de l'ordre de 1 kPa.s : le fluide a donc une très faible élasticité et une viscosité très importante. Les mesures en rhéométrie oscillatoire sont qualitativement en accord avec ce modèle viscoélastique : le module de conservation expérimental et celui prédit par le modèle sont quasiment identiques ; et G' est supérieur à G'' jusqu'à de très basses fréquences.

Nous avons cependant vu que les résultats dépendent de l'histoire subie par l'échantillon, de son âge et du temps de repos. A cause de tous ces paramètres, il est très difficile d'obtenir des mesures reproductibles. Néanmoins, l'allure des courbes est toujours identique et on retrouve toujours les mêmes ordres de grandeur de modules et de viscosités.

Grâce aux expériences à cisaillement imposé, une courbe d'écoulement a pu être construite. Pour des taux de cisaillement inférieurs à $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, l'écoulement est stable et la viscosité est constante sur la gamme de cisaillement explorée : elle vaut 6000 Pa.s. On observe un plateau de contrainte à 1 Pa qui s'étale sur deux décades en cisaillement. Le modèle de Spenley prédit la courbe d'écoulement pour

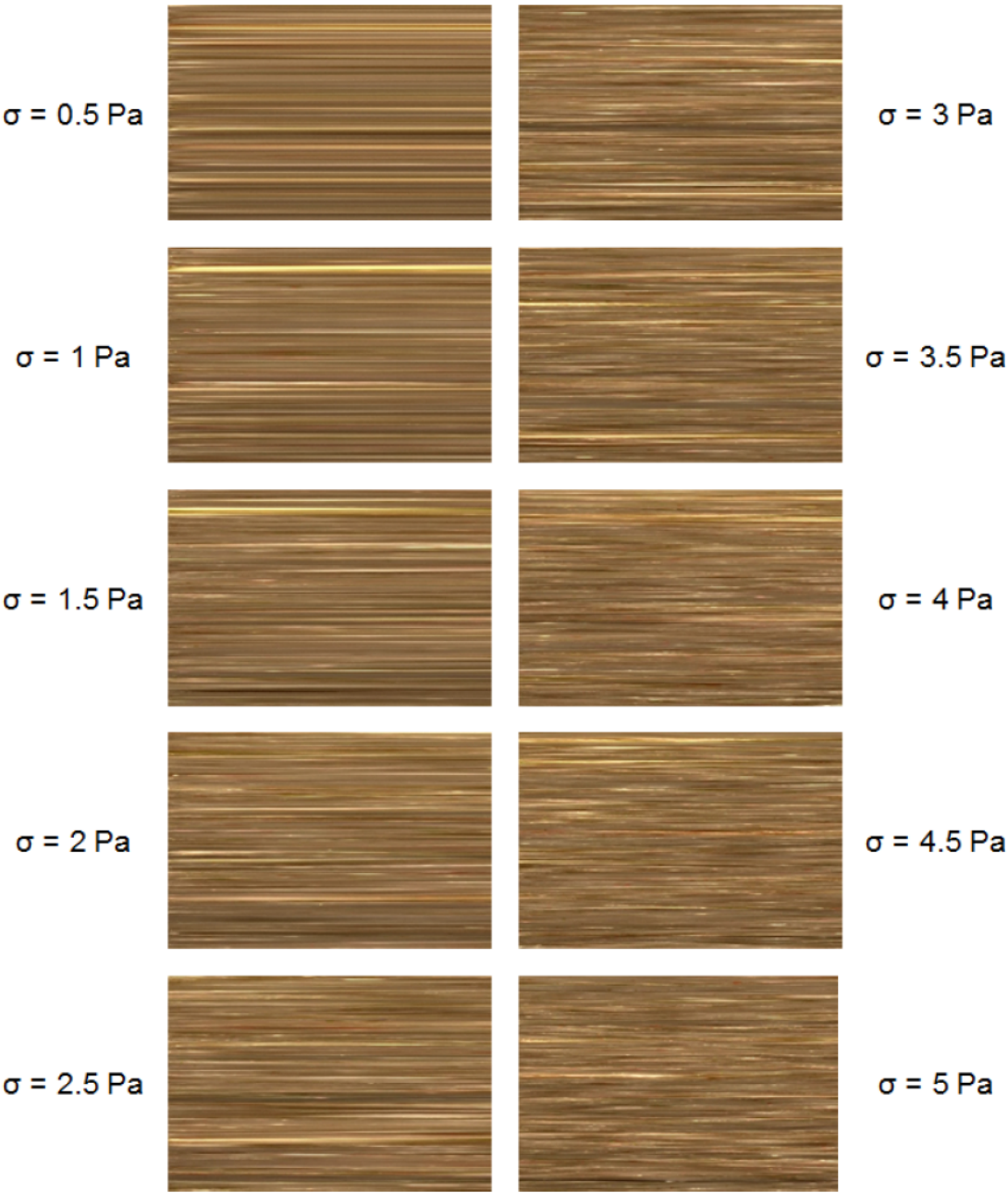


FIGURE 5.57 – Coupe transversale pour différentes contraintes appliquées

des fluides de Maxwell, avec un seul temps de relaxation. Malgré tout si on applique cette théorie à notre système, la contrainte plateau prédite par le modèle de Spenley serait de 1.3 ce qui est cohérent avec nos mesures.

Ce modèle permet également d'extraire un temps de relaxation liquide qui vaudrait ici 6500 s. Ce temps est très long pour un système micellaire mais nous avons vu que les états stationnaires étaient très longs à s'établir, il n'est donc pas aberrant d'obtenir un temps de relaxation élevé.

De plus, grâce aux expériences avec visualisations optiques, nous avons vu que l'écoulement devenait instable pour une contrainte de 1.5 Pa.

Ce fluide viscoélastique possède une faible élasticité avec une forte viscosité, les instabilités élastiques sont donc très vites déclenchées ce qui rend l'étude du régime stable et de la transition entre ces deux régimes très difficile.

Quand on impose un taux de cisaillement dans la zone instable, un pic de contrainte apparaît ce qui est caractéristique de l'apparition d'instabilités élastiques. Ce pic apparaît à une déformation caractéristique et non pour un temps caractéristique. Ce pic coïncide avec une fracturation du fluide. Quand la contrainte augmente, le fluide subit et supporte la sollicitation jusqu'à une certaine déformation ; la contrainte diminue et on peut voir l'apparition de fracture lors de la chute. Peut-être faut-il y voir une analogie avec la fracturation observée dans certains fluides de Maxwell [47] où la contrainte caractéristique, tout comme celle pour le déclenchement d'instabilités élastiques, est de l'ordre du module élastique du matériau. Le pic augmente avec le temps de repos du fluide, mais on n'observe pas de stabilisation de sa hauteur sur la gamme de repos sondée.

Il reste cependant encore des zones d'ombres et notamment sur ce deuxième plateau de contrainte observé sur la courbe d'écoulement. A quoi ce plateau correspond-il ?

De plus, il n'est pas évident d'observer le shear-banding avec cette solution. Lors des expériences avec visualisation optique, une interface a été observée mais elle n'a pas une forme stable dans le temps et de plus elle est encore présente lors du repos. Il serait intéressant de faire des mesures de SAXS ou de DLS sur ce fluide afin d'obtenir une information sur l'orientation des micelles dans l'entrefer ainsi que les paramètres microscopiques du système tels que la longueur de persistance des micelles.

De plus, rappelons que dans le système étudié dans ce chapitre, un polymère est présent. Quelle est l'organisation de ce polymère avec celle des micelles ? A-t-on deux maillages différents : l'un avec les micelles géantes et l'autre avec les chaînes de polymère ? Ou est-ce que les chaînes de polymère sont autour des micelles, à l'intérieur des mailles et permettent une meilleure résistance à l'écoulement ?

Le chapitre suivant s'intéresse à l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur les expériences typiques présentées dans ce chapitre. L'effet du polymère sera notamment regardé.

Chapitre 6

Influence des paramètres physico-chimiques

Sommaire

6.1	Influence du polymère	136
6.1.1	Sur les expériences à contrainte imposée	136
6.1.2	Sur les expériences à cisaillement imposé	137
6.2	Influence de la température	142
6.2.1	Sur les expériences à contrainte imposée	142
6.2.2	Sur les expériences à cisaillement imposé	142
6.3	Une molécule tensioactive assez similaire	145
6.3.1	Oléil avec une distribution large	146
6.3.1.1	Effet de la concentration en tensioactif	146
6.3.1.2	Expérience à contrainte imposée	148
6.3.1.3	Expérience à cisaillement imposé	148
6.3.2	Oléil avec une distribution resserrée	150
6.3.2.1	Courbe d'écoulement	150
6.3.2.2	Expérience à contrainte imposée	153
6.3.2.3	Expérience à cisaillement imposé	155
6.3.2.4	Effet du polymère	158
6.4	Comparaison des deux longueurs de chaîne	159

Nous avons étudié au chapitre précédent le comportement rhéologique de la solution A, cette solution est composée de différents éléments ayant chacun une influence sur la rhéologie du matériau. Nous avons vu que le comportement de cette solution de micelles géantes n'est pas conventionnel pour ce type de solution, des comportements caractéristiques ont été mis en évidence : le modèle de Maxwell n'est pas adapté à cette solution, le régime instable apparaît pour des taux de cisaillement très faibles, la contrainte plateau est également faible et le pic de contrainte qui est caractéristique du déclenchement d'instabilités élastiques apparaît à une déformation typique et sa hauteur augmente avec le temps de repos.

Ce chapitre est consacré à l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur ces caractéristiques rhéologiques. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'effet du polymère sur les résultats rhéologiques.

6.1 Influence du polymère

Nous avons vu à la section 3.1.2 qu'un polymère est ajouté à la formulation de la solution A, ce dernier est rajouté pour faire diminuer les temps caractéristiques du fluide. Nous avons la possibilité de formuler des solutions sans ce polymère, tous les autres composés restent constants par rapport à la solution A.

Les mêmes expériences rhéologiques que celles du chapitre 5 sont réalisées sur cette solution sans polymère. La première série d'expérience réalisée est celle consistant à appliquer des contraintes constantes.

6.1.1 Sur les expériences à contrainte imposée

On impose une contrainte constante de 0.1 Pa avec la géométrie grand Couette pendant 55 heures afin d'obtenir le temps pour atteindre le régime stationnaire et pour voir si cette solution composée uniquement de micelles géantes se comporte comme un fluide de Maxwell. La figure 6.1 représente l'évolution de la déformation au cours de temps. On remarque que l'état stationnaire est extrêmement long à s'établir, il faut attendre 22 heures. En comparaison avec l'expérience présentée à la section 5.2.3 où une contrainte de 0.5 Pa était imposée pendant 24 heures à la solution A avec polymère, le régime stationnaire est beaucoup plus long à s'établir pour la solution sans polymère. Pour rappel, il fallait attendre 30 minutes pour atteindre le régime stationnaire dans le cas de la solution avec le polymère. Le fait que le régime stationnaire soit plus long à s'établir sans polymère est en accord avec les raisons de l'utilisation industrielle.

On peut extraire un taux de cisaillement à partir de la pente dans le régime stationnaire, on obtient alors $\dot{\gamma} = 0.68 * 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, soit une viscosité de 147000 Pa.s. Cette valeur est énorme, il est cependant difficile de la comparer à la viscosité obtenue pour la solution A avec polymère car plusieurs viscosités ont été obtenues en fonction des expériences réalisées.

L'insert de la figure 6.1 représente l'évolution de la déformation sur les 100 premières secondes avec l'échelle de temps en logarithme. On observe des oscillations amorties ainsi qu'une zone de transition entre ces dernières et le régime stationnaire, la présence d'oscillations amorties traduit le couplage entre la viscoélasticité du fluide

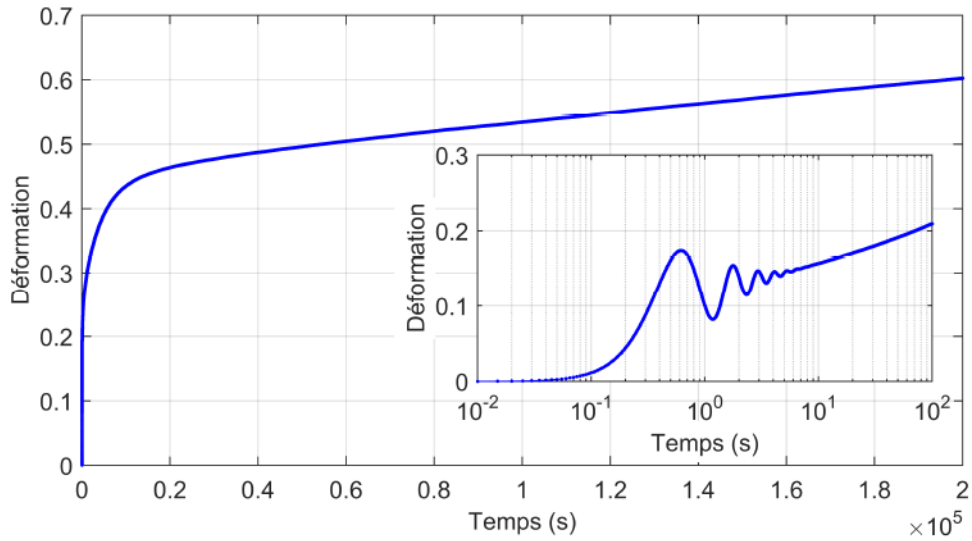


FIGURE 6.1 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.1 Pa, expérience effectuée avec la géométrie grand Couette. L’insert représente l’évolution de la déformation lors des 100 premières secondes.

et l’inertie de l’appareil. La présence d’une zone de transition entre les oscillations amorties et le régime stationnaire permet de conclure que ce fluide n’est pas un fluide de Maxwell. En effet, avec le modèle de Maxwell, la déformation augmente linéairement avec le temps une fois les oscillations amorties finies ; il n’y a pas de zone de transition. Le polymère n’a pas d’effet sur la forme de la courbe, l’état stationnaire est juste plus long à s’établir quand il n’est pas présent.

6.1.2 Sur les expériences à cisaillement imposé

On s’intéresse maintenant à l’effet du polymère sur les expériences à cisaillement imposé. On applique une série de cisaillement croissant puis décroissant entre 0.01 et 100 s^{-1} sur un même échantillon. Pour rappel, cette gamme de cisaillement correspond à la zone instable pour la solution A avec polymère. Chaque taux de cisaillement est imposé pendant une heure avec la géométrie grand Couette. Afin de contrôler son histoire un pré-cisaillement élevé suivi d’un repos sont appliqués avant la série de paliers de cisaillement.

On calcule la contrainte moyenne sur les 10 dernières minutes de chaque palier. La figure 6.2 représente l’évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement. On observe une différence entre les contraintes mesurées lors de l’augmentation du taux de cisaillement et celle mesurée lors de la diminution. Pour les premiers cisaillements imposés lors de la phase croissante, le régime stationnaire n’est pas atteint ce qui explique la grande différence entre les deux sens pour les faibles taux de cisaillement.

On semble distinguer deux plateaux de contrainte : le premier à 1 Pa et le deuxième à 4 Pa. On observait également ces deux plateaux pour la solution avec le polymère.

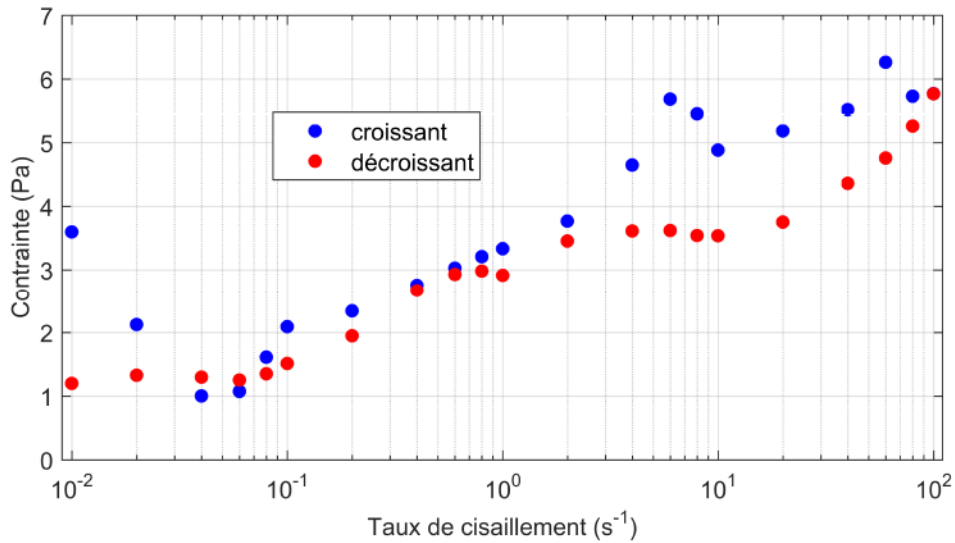


FIGURE 6.2 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette.

On regroupe les données obtenues précédemment avec celles obtenues à la section 5.5.2 à la figure 6.3. Le polymère ne semble pas avoir d'effet sur le premier plateau de contrainte, en revanche le deuxième plateau est plus faible sans polymère. L'origine et l'explication de ce second plateau de contrainte reste cependant un mystère.

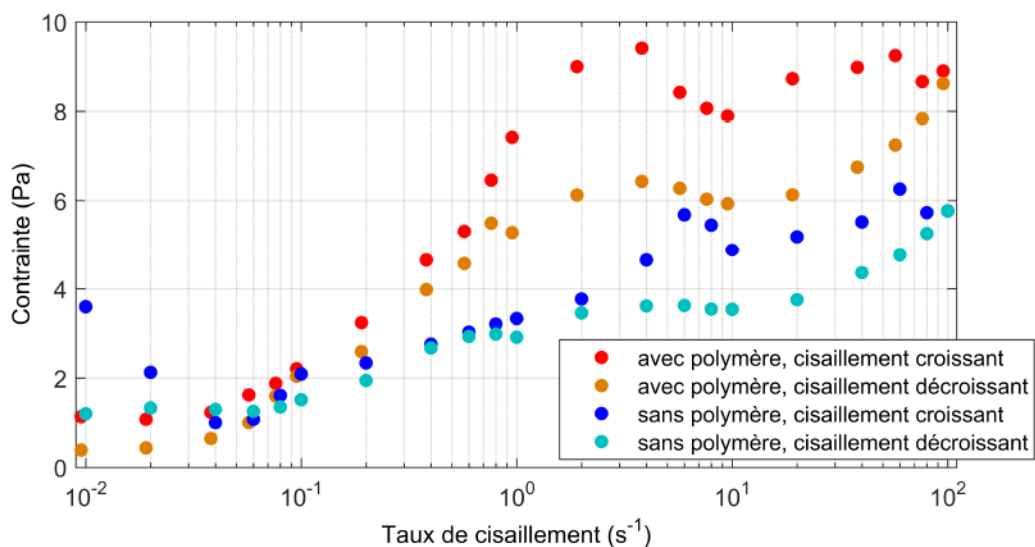


FIGURE 6.3 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé pour la solution avec et sans polymère. Chaque cisaillement est imposé pendant 1 heure, avec la géométrie grand Couette.

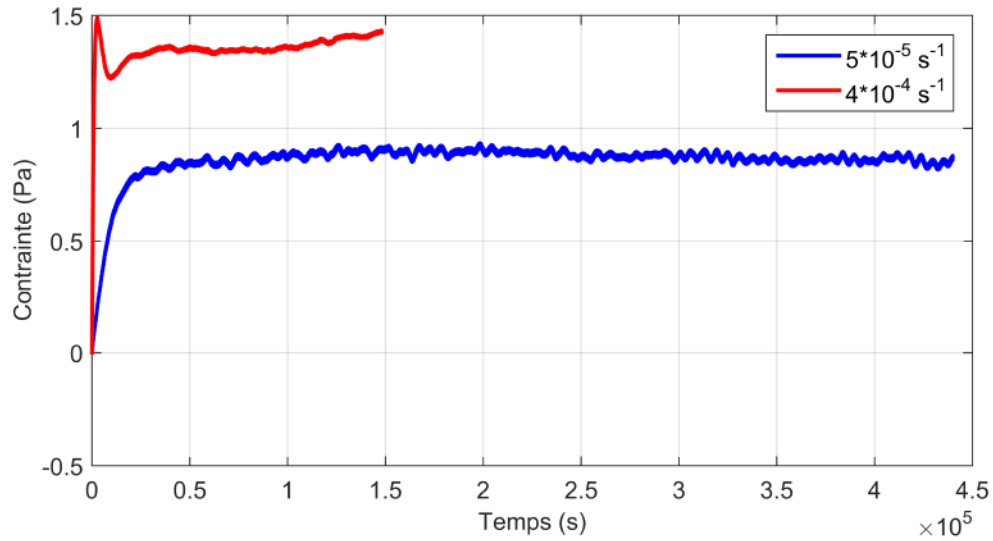


FIGURE 6.4 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour deux taux de cisaillement différents, expériences avec la géométrie grand Couette.

Nous avons trouvé au chapitre précédent que le régime instable débutait pour un taux de cisaillement de $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Des cisaillements très faibles sont imposés afin de sonder le régime stable de la solution sans polymère. L'évolution de la contrainte en fonction du temps est représentée à la figure 6.4. Pour $\dot{\gamma} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, on retrouve un comportement classique du fluide viscoélastique, à savoir une augmentation de la contrainte puis une stabilisation. Pour $\dot{\gamma} = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, contrairement au fluide avec polymère, on semble distinguer un petit pic de contrainte. Le fluide serait-il déjà dans le régime instable pour ce taux de cisaillement ?

Afin de vérifier cela, on calcule la contrainte moyenne stationnaire pour ces deux cisaillements et on vient les ajouter aux données de la figure 6.2, on obtient alors la courbe présentée à la figure 6.5. On remarque que la contrainte obtenue pour $\dot{\gamma} = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ est identique à celle obtenue pour 0.01 s^{-1} lors de la diminution du cisaillement. Le taux de cisaillement critique est donc inférieur à $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, qui était celui de la solution avec polymère. Le taux critique pour la solution sans polymère est compris entre 5×10^{-5} et $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, l'absence de polymère semble décaler le régime stable vers des taux de cisaillement encore plus faibles.

Si on applique le modèle de Spenley à ces fluides, on peut donc conclure que le temps de relaxation liquide augmente sans polymère dans la solution. Là encore ce résultat est en accord avec l'utilisation industrielle du polymère.

Nous venons de voir que sans polymère dans la solution, le régime stationnaire est plus long à atteindre et le régime stable est décalé vers des taux de cisaillement encore plus faibles. Quel est son effet sur les expériences où le temps de repos influence la taille de pic de contrainte lors des cisaillements imposés ?

On impose un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} pendant 10 minutes, chaque cisaillement

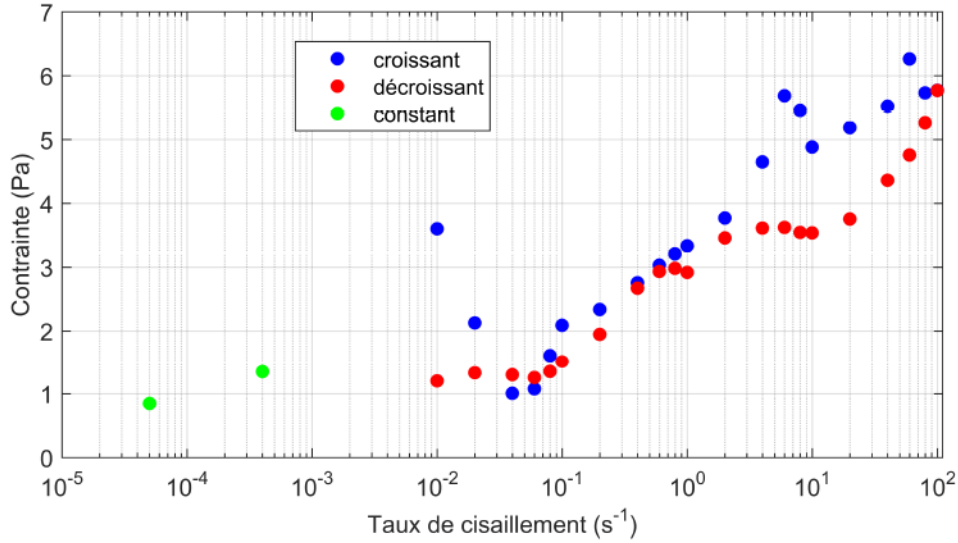


FIGURE 6.5 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la géométrie grand Couette. Les points verts correspondent aux deux cisaillements très faibles imposés chacun sur un nouvel échantillon.

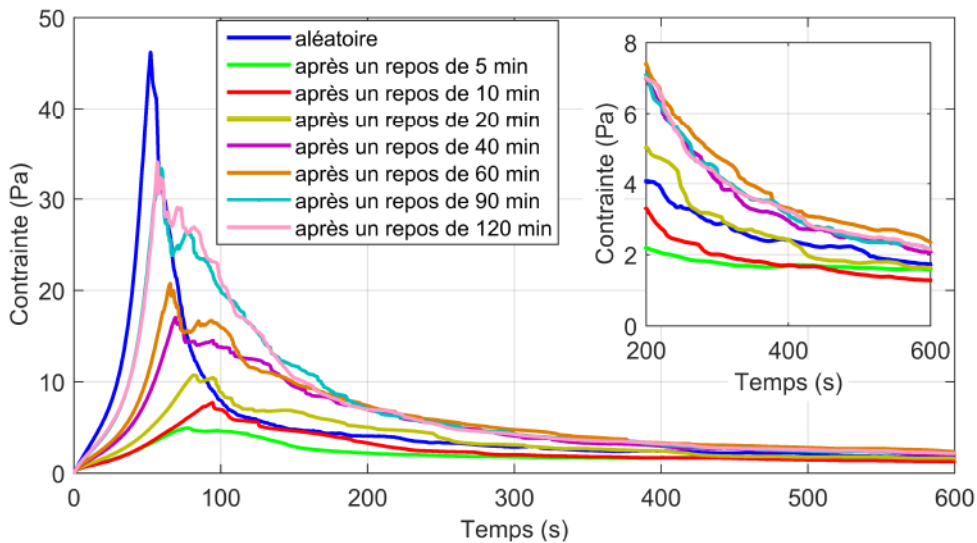


FIGURE 6.6 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur les 400 dernières secondes.

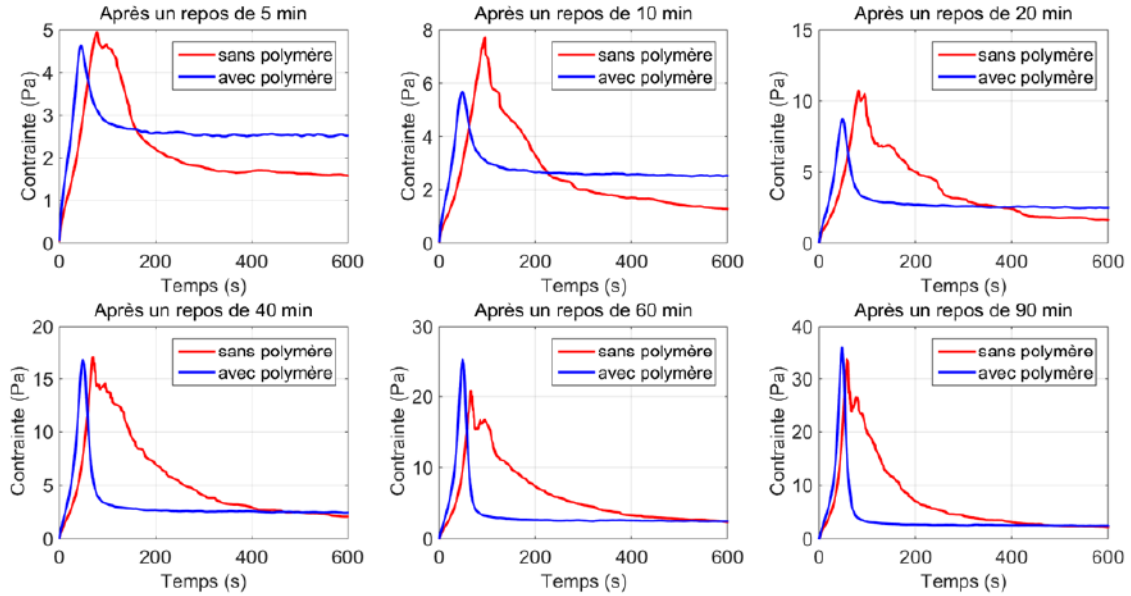


FIGURE 6.7 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences sur la solution avec et sans polymère effectuées avec la géométrie cône-plan.

est séparé par un repos dont le temps augmente au fur et à mesure de l'expérience. La figure 6.6 représente l'évolution de la contrainte pour ces cisaillements appliqués à la solution A sans polymère; le premier cisaillement est nommé aléatoire car l'histoire de l'échantillon n'est pas contrôlée. On observe toujours la présence d'un pic de contrainte dont la hauteur augmente avec le temps de repos. Ce pic traduit le déclenchement d'instabilités élastiques à ce cisaillement. En revanche il semble que le pic se décale vers des temps plus courts quand le temps de repos augmente. Ce déplacement n'a pas été observé pour la solution avec polymère.

Les contraintes aux temps longs ne dépendent pas du temps de repos car elles semblent toutes tendre vers une même valeur mais le régime stationnaire n'est pas atteint et cela d'autant moins que le temps de repos est long.

La forme de pic semble différente de celle obtenue pour la solution avec polymère à la section 5.5.3. Une expérience identique à celle-ci a été réalisée avec polymère, nous allons comparer les courbes deux à deux.

La figure 6.7 compare les contraintes obtenues pour les deux solutions, avec et sans polymère. On remarque que sans polymère le pic est beaucoup plus large, le retour au régime stationnaire est plus long. Le pic apparaît un peu plus tard pour la solution sans polymère, la déformation critique est plutôt de l'ordre de 8 mais la déformation critique n'est pas constante avec le temps de repos.

Le polymère ne semble pas avoir d'effet sur la contrainte maximale car les différences observées ne sont pas significatives.

En conclusion sur l'effet du polymère sur la rhéologie, on observe que ce dernier n'a pas d'influence sur la forme générale des différentes courbes obtenues. Le

fluide sans polymère n'est pas un fluide de Maxwell, le régime stable est situé dans des zones de cisaillement très faibles. Il semble que ce régime soit décalé vers des cisaillements encore plus faibles sans polymère. Dans toutes les expériences réalisées, les états stationnaires sont beaucoup plus longs à s'établir sans polymère.

Toutes ces expériences sont en accord avec les raisons de l'utilisation industrielle de ce polymère qui est censé diminuer les temps caractéristiques du fluide. En revanche avec ou sans polymère, cette solution de micelles géantes n'est pas un fluide de Maxwell. L'ajout du polymère semble "simplifier" l'étude rhéologique de cette solution de micelles géantes.

La section suivante présente l'effet de la température sur la solution A avec le polymère.

6.2 Influence de la température

La température est un paramètre important lors de l'application industrielle car au sein des roches pétrolières la température est beaucoup plus élevée que 25°C. Cependant il n'est pas possible de réaliser des expériences aux températures des réservoirs car il faudrait pouvoir imposer une pression afin que le fluide ne s'évapore pas. On choisit d'augmenter la température tout en restant dans une gamme où l'évaporation du fluide n'est pas trop importante, on effectue des mesures à 40°C.

6.2.1 Sur les expériences à contrainte imposée

On impose une contrainte constante de 0.5 Pa sur la solution A avec polymère à une température constante de 40°C. L'évolution de la déformation lors de cette sollicitation est représentée à la figure 6.8.

On observe toujours des oscillations amorties qui sont synonymes d'un couplage entre la viscoélasticité du fluide et l'inertie de l'appareil. Mais contrairement à 25°C, une fois les oscillations amorties finies, la déformation augmente linéairement avec le temps, il n'y a pas de régime intermédiaire entre les oscillations amorties et le régime stationnaire. Ce comportement est compatible avec le modèle de Maxwell. La température a un effet sur le temps de relaxation solide du 2^e Kelvin-Voigt car on n'observe plus la zone de transition qui correspond aux effets viscoélastiques retardés. Le temps associé à ces effets a tellement diminué avec la température qu'on ne les observe plus à 40°C.

On extrait un taux de cisaillement dans le régime stationnaire qui vaut $\dot{\gamma} = 1.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, soit une viscosité de 4900 Pa.s. Cette viscosité est élevée, elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors des expériences à 25°C.

6.2.2 Sur les expériences à cisaillement imposé

On s'intéresse maintenant à l'effet de la température sur les expériences à cisaillement imposé et notamment sur celles où l'effet du temps de repos sur le pic de contrainte est observé.

On impose un taux de cisaillement de 0.1 s⁻¹ pendant 10 minutes, chaque cisaillement

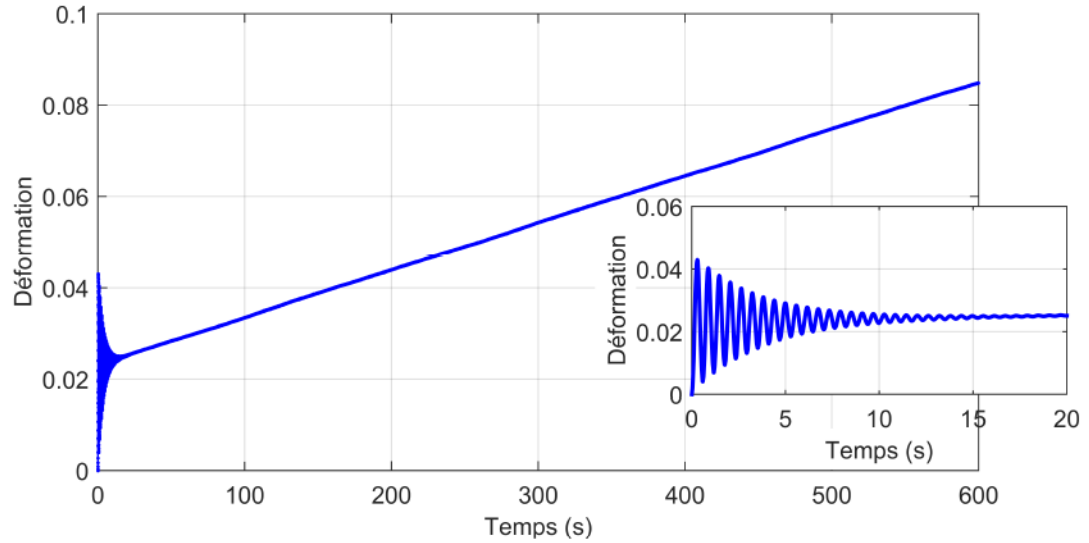


FIGURE 6.8 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 0.5 Pa, expérience effectuée avec la géométrie grand Couette à 40°C. L'insert représente l'évolution de la déformation lors des 20 premières secondes.

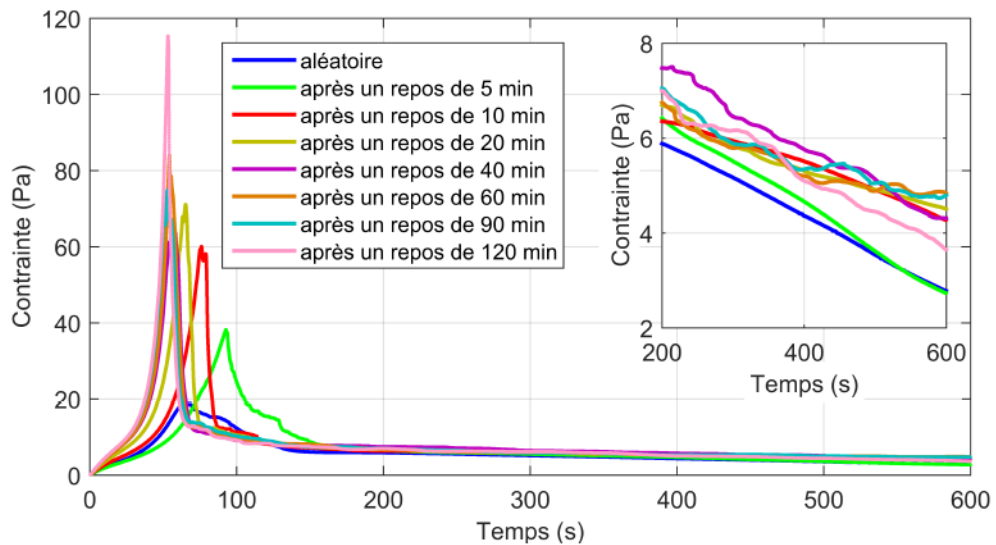


FIGURE 6.9 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences à 40°C avec la géométrie cône-plan. L'insert représente un zoom sur le 400 dernières secondes.

étant séparé d'un repos dont la durée augmente. La figure 6.9 représente l'évolution de la contrainte pour différents temps de repos, à une température de 40°C. Le premier cisaillement est nommé aléatoire car l'histoire de l'échantillon est inconnue.

Le pic de contrainte est toujours présent et il augmente avec le temps de repos mais il n'apparaît pas pour une déformation constante. La déformation caractéristique commence par diminuer quand le temps de repos augmente, puis elle est constante pour les 3 derniers temps de repos imposés.

Le temps de repos est toujours sans effet sur la contrainte aux temps longs, si on zoome sur cette région, on constate que la contrainte continue de diminuer, le régime stationnaire n'est pas atteint après 10 minutes d'expérience.

On retrouve des pics assez resserrés comme pour la solution avec polymère à 25°C. La température n'a pas vraiment d'effet sur la forme du pic

La figure 6.10 compare les résultats obtenus précédemment à ceux obtenus à la section 5.5.3. La hauteur des pics est beaucoup plus grande à 40°C et pour les temps de repos les plus courts, le pic apparaît plus tard à 40°C. La structure du fluide semble plus résistante à 40°C car il faut une contrainte plus élevée pour la casser.

On remarque que la contrainte aux temps longs à 40°C est supérieure à celle à 25°C. Cela ne signifie pas que la viscosité intrinsèque augmente avec la température, en effet la viscosité mesurée n'est qu'une viscosité apparente en raison du caractère instable de l'écoulement. De plus les régimes stationnaires ne sont pas atteints pour les deux températures, il est donc possible que la contrainte à 40°C devienne inférieure à celle de 25°C. Néanmoins cette observation est importante pour l'application et correspond à certaines observations effectuées en laboratoire d'application. On peut

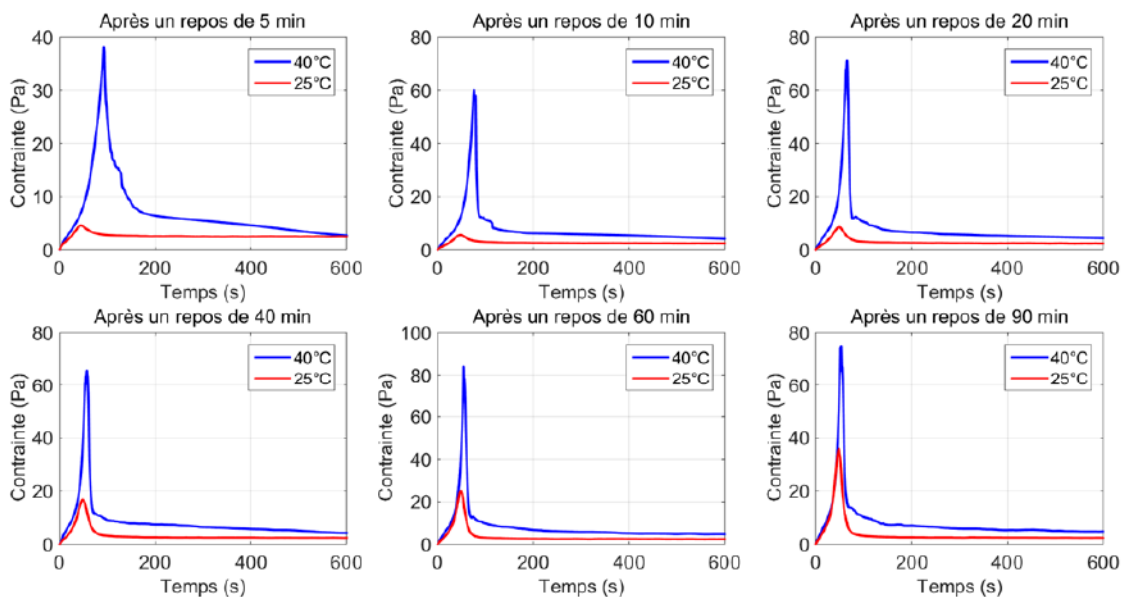


FIGURE 6.10 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} et pour différents temps de repos, expériences sur la solution avec polymère effectuées à 25°C et 40°C avec la géométrie cône-plan.

la rationaliser en rappelant que la contrainte caractéristique des écoulements en régime instable est pilotée par le module élastique du matériau, et non par sa viscosité dont on attend une forte décroissance avec la température.

En conclusion, la température influence les temps de relaxation du fluide et en particulier celui associé au 2^e Kelvin-Voigt ; on n'observe plus les effets viscoélastiques retardés. Le temps de relaxation solide $\frac{\eta_0}{G_0}$ diminue avec la température : la viscosité η_0 diminue et/ou le module élastique G_0 augmente. Il serait intéressant de voir où se situe la limite régime stable / régime instable à 40°C. On retrouve un comportement compatible avec le modèle de Maxwell à cette température. Cependant le régime stable se situe encore à des cisaillements faibles car à 0.1 s⁻¹ l'écoulement est nettement instable. Il semble cependant plus simple d'étudier le fluide à 40°C.

Nous venons de voir que la température et la présence ou l'absence de polymère ont un impact sur la rhéologie de la solution A. Pour rappel, la solution A est une solution de micelles géantes avec comme tensioactif la molécule EAPB, présentée à la section 3.1.1. La section suivante s'intéresse à la rhéologie d'une solution de micelles géantes mais avec un nouveau tensioactif, la molécule OAPB, présentée à la section 3.2.2

6.3 Une molécule tensioactive assez similaire

Cette partie étudie le comportement rhéologique d'une nouvelle molécule tensioactive, la molécule OAPB. Cette molécule est très proche de la molécule EAPB, étudiée précédemment, la molécule OAPB possède 4 carbones de moins sur sa chaîne alkyle, elle a été présentée à la section 3.2.2. Nous allons nous intéresser dans cette partie à l'influence d'une chaîne plus courte sur le comportement rhéologique.

Il existe une distribution sur la taille de la chaîne alkyle pour les deux molécules. Pour la molécule EAPB, servant à la formulation de la solution A, cette distribution est très resserrée car plus de 90% des molécules tensioactives sont des molécules EAPB. Pour la molécule OAPB, deux distributions en taille de chaînes sont à notre disposition : la première est de l'ordre de 60%, les solutions formulées à partir de cette molécule et de cette distribution seront appelées solution B ; la deuxième distribution est de 90%, les solutions formulées seront nommées solution C. Nous allons donc pouvoir étudier d'un côté l'effet de la distribution de la chaîne sur la rhéologie et de l'autre, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle avec une distribution similaire sur la rhéologie.

Nous avons vu à la section 3.1.2 que de l'isopropanol était présent en faible quantité lors de la formulation de la solution A. Malheureusement l'alcool présent lors de la fabrication de la solution B n'est pas de l'isopropanol mais du propylène glycol. Dans la solution C, on retrouve bien l'isopropanol dans la formulation. Cette différence d'alcool peut avoir une incidence sur la rhéologie et rend notre analyse plus difficile. Dans toutes les solutions, 2% de KCl est ajouté afin d'écranter les charges.

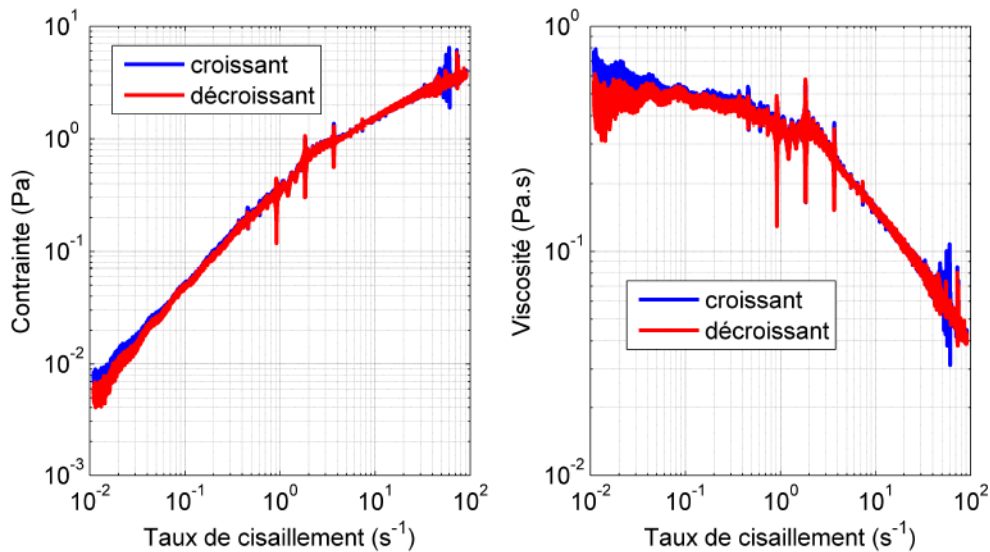


FIGURE 6.11 – A gauche : évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, à droite : évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Expérience à 1.5% de tensioactifs de la solution B, effectuée avec le petit Couette.

6.3.1 Oléil avec une distribution large

Dans cette partie, la rhéologie de la solution B est présentée. Pour rappel, la solution B est formulée à partir de la molécule OAPB ayant une distribution large. Le polymère n'est pas ajouté à cette solution.

6.3.1.1 Effet de la concentration en tensioactif

On commence par formuler une solution à 1.5% de tensioactifs, pour rappel, ce n'est plus de l'isopropanol mais du propylène glycol qui est présent comme "2^e solvant". On réalise une rampe de cisaillement en augmentant puis en diminuant le taux de cisaillement de façon continue. Les taux de cisaillement appliqués varient de 0.01 à 100 s⁻¹ en 40 minutes, l'augmentation ou la diminution du cisaillement est lente afin de rester dans un état stationnaire tout au long de l'expérience. Les expériences sont réalisées avec le petit Couette.

La figure 6.11 représente à gauche l'évolution de la contrainte avec le taux de cisaillement et à droite l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. On remarque qu'il n'y a pas d'hystérésis entre l'augmentation et la diminution du taux de cisaillement. Pour les plus faibles taux de cisaillement, la contrainte mesurée se situe dans les limites de détection de l'appareil. Avec la géométrie petit Couette, les fluctuations dues à l'appareil sont de l'ordre de 1 mPa, une contrainte de 0.01 Pa est alors mesurée avec 10% d'erreur.

On observe un comportement rhéofluidifiant classique, il n'y a pas de plateau de contrainte et donc a priori pas de shear banding.

Les viscosités obtenues pour ce fluide sont très inférieures à celles obtenues

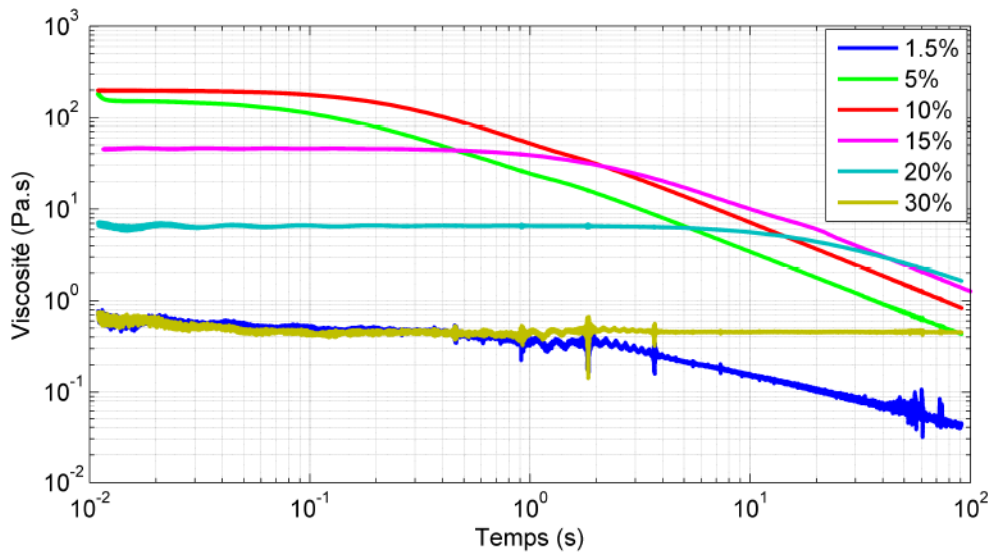


FIGURE 6.12 – Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en tensioactifs de la solution B, expériences effectuées avec le petit Couette.

pour la solution A. On décide d'augmenter la quantité de tensioactif dans la solution B pour voir si on retrouve des viscosités du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la solution A. Plusieurs concentrations massiques sont étudiées et les résultats sont regroupés à la figure 6.12. On réalise la même expérience où une rampe de cisaillement croissante puis décroissante est appliquée avec la géométrie petit Couette. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différentes concentrations en tensioactifs est représentée à la figure 6.12.

Pour toutes les concentrations sauf celle de 30%, les fluides sont rhéofluidifiants, le fluide ayant une concentration de 30% en tensioactif est une fluide newtonien sur la gamme étudiée. L'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement n'est pas représentée mais aucun plateau de contrainte n'est détecté pour toutes les concentrations.

Ce fluide n'a pas un comportement rhéologique particulier. Il est difficile de conclure sur l'effet de la concentration sur la rhéologie car il n'y a pas que la concentration en tensioactif qui est modifiée. La proportion de propylène glycol dans la solution augmente quand la concentration en tensioactif augmente. Il n'est pas possible de réaliser des expériences avec un ratio propylène glycol / eau constant dans le cadre de notre étude.

On choisit d'étudier plus en détail le fluide ayant une concentration massique en tensioactifs de 10% car à cette concentration la viscosité η_0 est la plus élevée, elle reste cependant d'un ordre de grandeur inférieure à celle de la solution A. On va réaliser le même type d'expériences que celles présentées au chapitre 5 sur cette solution B à 10%. Des expériences à contrainte imposée sont présentées à la section suivante, on s'intéressera également à l'effet du temps de repos sur les expériences à cisaillement imposé.

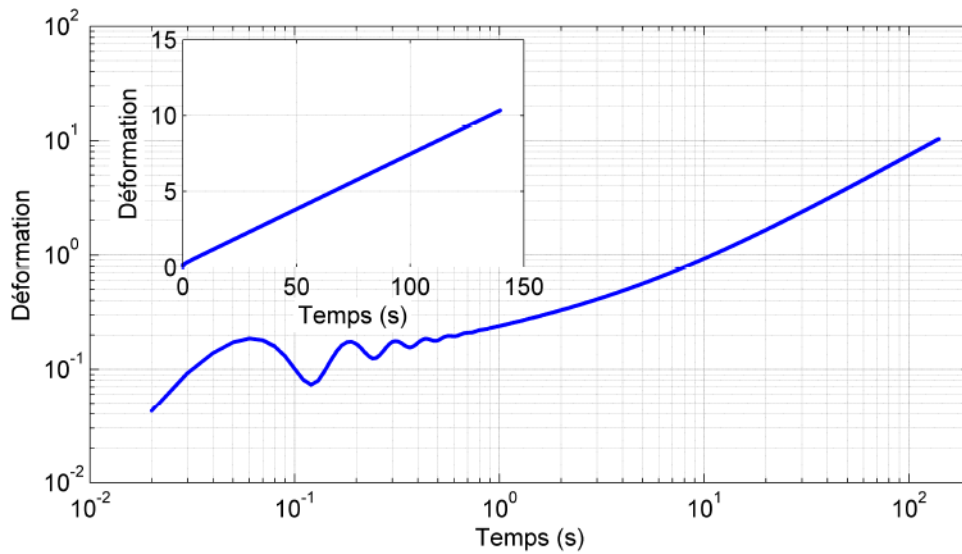


FIGURE 6.13 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour une contrainte imposée de 10 Pa, expériences effectuées avec le petit Couette à 10% de tensioactifs de la solution B.

6.3.1.2 Expérience à contrainte imposée

Une contrainte de 10 Pa est imposée avec la géométrie petit Couette pendant 140 secondes. La figure 6.13 montre l'évolution de la déformation au cours du temps lors de cette sollicitation. On observe des oscillations amorties au temps courts, ce comportement traduit un couplage entre la viscoélasticité du fluide et l'inertie de l'appareil. Une fois les oscillations terminées, la déformation augmente linéairement avec le temps, le régime stationnaire est atteint juste après les oscillations amorties. Il n'y a pas de zone de transition, ce comportement est compatible avec celui du modèle de Maxwell.

On retrouve un comportement classique d'un fluide de Maxwell mais avec une viscosité qui dépend du taux de cisaillement.

6.3.1.3 Expérience à cisaillement imposé

On impose maintenant des cisaillements constants séparés par des repos dont le temps augmente au fur et à mesure de l'expérience. On commence par imposer un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} pendant 5 minutes, le premier cisaillement appliqué est nommé aléatoire.

La figure 6.14 représente l'évolution de la contrainte au cours du temps pour les différents temps de repos. On retrouve le comportement classique d'un fluide viscoélastique à savoir une augmentation de la contrainte puis une stabilisation à une valeur constante. Le temps de repos est sans effet sur la contrainte mesurée. Ce fluide ne présente pas de plateau de contrainte sur sa courbe d'écoulement, les instabilités élastiques n'apparaissent donc pas, par conséquent il est normal de ne pas observer de pic de contrainte avec ce fluide.

6.3. UNE MOLÉCULE TENSIOACTIVE ASSEZ SIMILAIRE

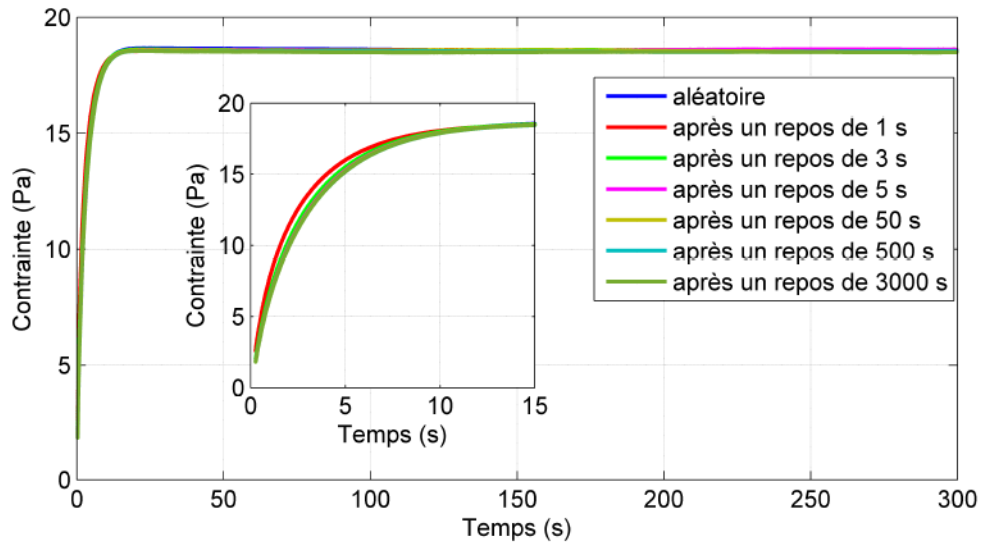


FIGURE 6.14 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos imposés, on applique un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} avec le petit Couette, solution B à 10% de tensioactifs.

On réalise la même expérience en imposant un taux de cisaillement de 1 s^{-1} , la figure 6.15 présente l'évolution de la contrainte pour les différents repos appliqués. On observe un petit pic de contrainte, il y a donc un léger écart au comportement de Maxwell qui peut être dû au vieillissement du fluide. On observe un léger effet

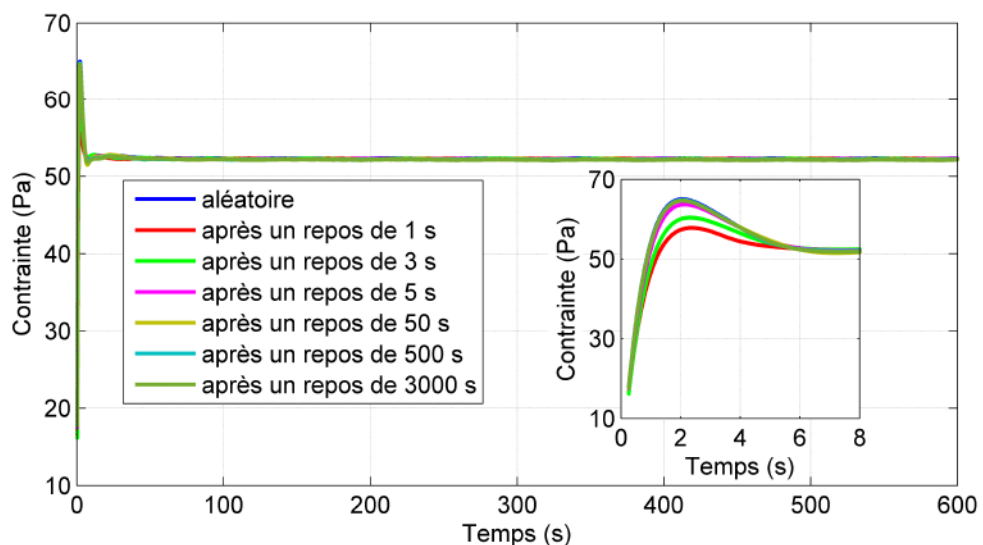


FIGURE 6.15 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos imposés, on applique un taux de cisaillement de 1 s^{-1} avec le petit Couette, solution B à 10% de tensioactifs.

du temps de repos sur la contrainte mesurée mais cet effet n'est plus visible pour des temps de repos supérieurs à 5 s.

En conclusion, la solution B à 10% est un fluide rhéofluidifiant et viscoélastique classique. L'écoulement reste stable dans la gamme de cisaillement sondée, il n'y a a priori ni shear banding ni déclenchement d'instabilités élastiques.

On remarque que ce comportement est très éloigné de celui observé pour la solution A.

La section suivante présente la rhéologie de la solution C. Cette solution est formulée à partir de la molécule OAPB ayant une distribution étroite en taille de chaîne. Deux différences existent entre les solutions B et C : la distribution en taille de chaîne change et l'alcool présent n'est pas le même.

6.3.2 Oléil avec une distribution resserrée

Cette section étudie la rhéologie de la solution C, la concentration massique en tensioactif est fixée à 1.5%, l'alcool présent est l'isopropanol. Le polymère n'est pas ajouté lors de la formulation de la solution C.

6.3.2.1 Courbe d'écoulement

On commence par imposer une rampe de cisaillement croissante puis décroissante, avec la géométrie petit Couette. Le taux de cisaillement varie de 0.01 à 100 s^{-1} en 40 minutes. La figure 6.16 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement.

On observe de nouveau une hystérésis entre l'augmentation et la diminution du cisaillement. De plus un plateau de contrainte apparaît à 2-3 Pa, une fois le plateau de contrainte passé, la contrainte mesurée a des fluctuations importantes. Avec cette solution, des instabilités élastiques sont déclenchées. On remarque que dans la zone stable, c'est à dire pour des taux de cisaillements situés avant l'apparition du plateau de contrainte, les deux sens des rampes se superposent.

Si on compare cette solution à la solution B à 1.5%, le comportement rhéologique est très différent. Dans le cas de la solution B, les instabilités élastiques ne sont pas déclenchées sur la gamme de cisaillement explorée. Il est très probable que cette modification de comportement rhéologique soit due au changement de la distribution en taille de chaînes. La solution ayant une pureté en tensioactif plus élevée présente un plateau de contrainte et elle peut donc générer des instabilités élastiques.

Il est assez peu probable que cette différence de comportement soit due à la différence d'alcool car ce dernier est présent en très faible quantité pour les deux solutions à 1.5%. Mais pour s'en assurer, il faudrait réaliser des expériences avec le même alcool ; malheureusement cela n'a pas pu être réalisé lors de cette thèse.

Afin d'obtenir une contrainte plateau plus précise, des taux de cisaillements constants sont appliqués sur un même échantillon, avec la géométrie petit Couette.

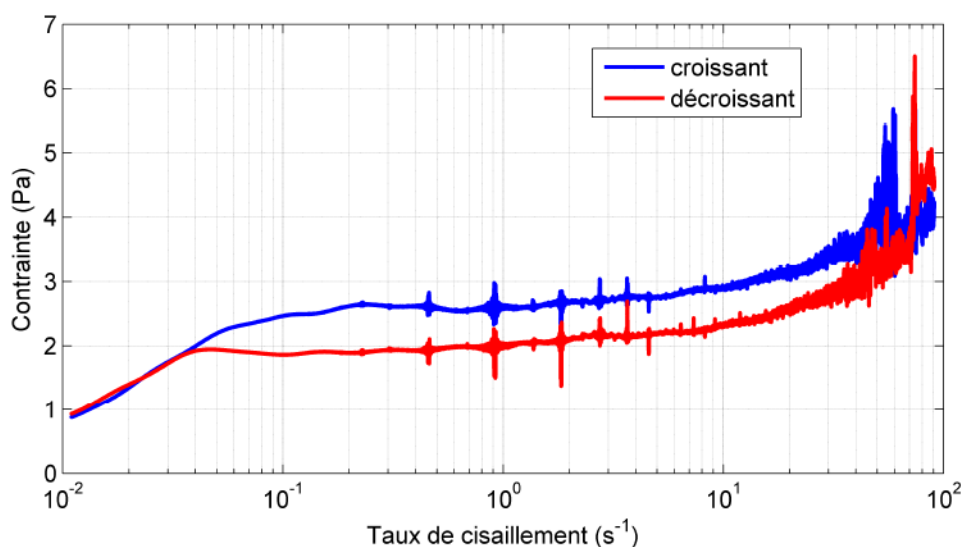


FIGURE 6.16 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement en augmentant puis en diminuant le cisaillement, expériences à 1.5% de tensioactifs de la solution C, effectuées avec le petit Couette.

Chaque taux de cisaillement est imposé pendant une heure, on commence par augmenter les taux de cisaillement entre 0.01 et 100 s^{-1} , puis on applique les mêmes valeurs mais de façon décroissante cette fois-ci. La contrainte est moyennée sur les 10 dernières minutes pour chaque palier, la figure 6.17 représente l'évolution de cette contrainte moyenne en fonction du taux de cisaillement imposé.

Il n'y a pas de différence entre la phase croissante et la phase décroissante. On retrouve bien un plateau de contrainte qui apparaît à 2 Pa, il s'étend entre 0.05 et 5 s^{-1} . On retrouve un comportement classique pour une solution de micelles géantes.

On compare les résultats obtenus lors des paliers de cisaillement à ceux obtenus lors des rampes en cisaillement, l'ensemble de ces résultats sont regroupés à la figure 6.18. Seul les paliers croissants sont représentés afin d'alléger le graphe car les contraintes mesurées lors des paliers croissants sont identiques à celles mesurées lors des paliers décroissants.

Les contraintes mesurées lors des paliers de cisaillements se superposent à celles mesurées lors de la rampe décroissante. Le plateau de contrainte est donc à 2 Pa.

Les conclusions faites lors des rampes de cisaillement restent valables car le comportement obtenu lors des rampes est identique à celui obtenu lors des paliers de cisaillement.

On peut se demander si cette solution C se comporte comme un fluide de Maxwell, qui est le modèle de prédilection pour les solutions de micelles géantes. La section suivante présente des expériences à contrainte imposée.

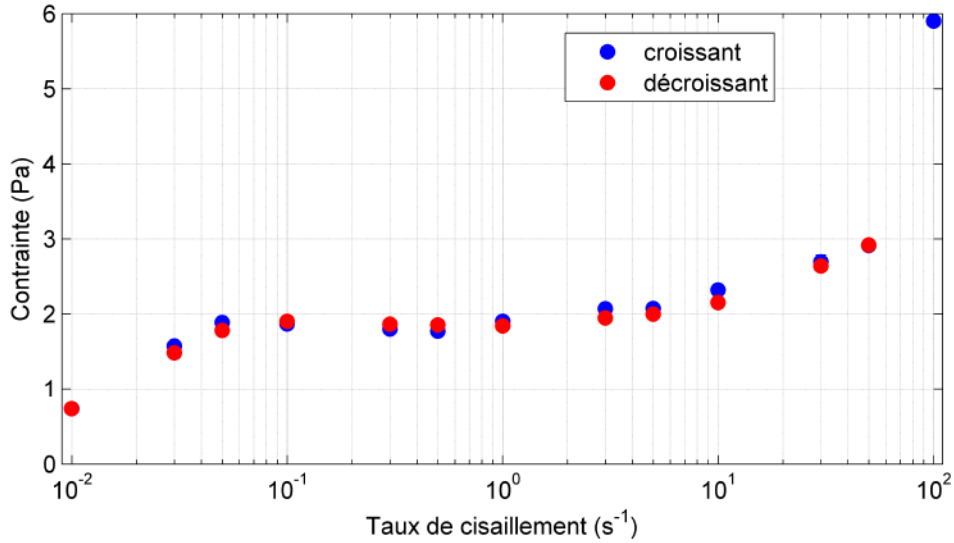


FIGURE 6.17 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la solution C à 1.5% de tensioactifs, chaque taux de cisaillement est appliqué pendant 1 heure avec la géométrie petit Couette.

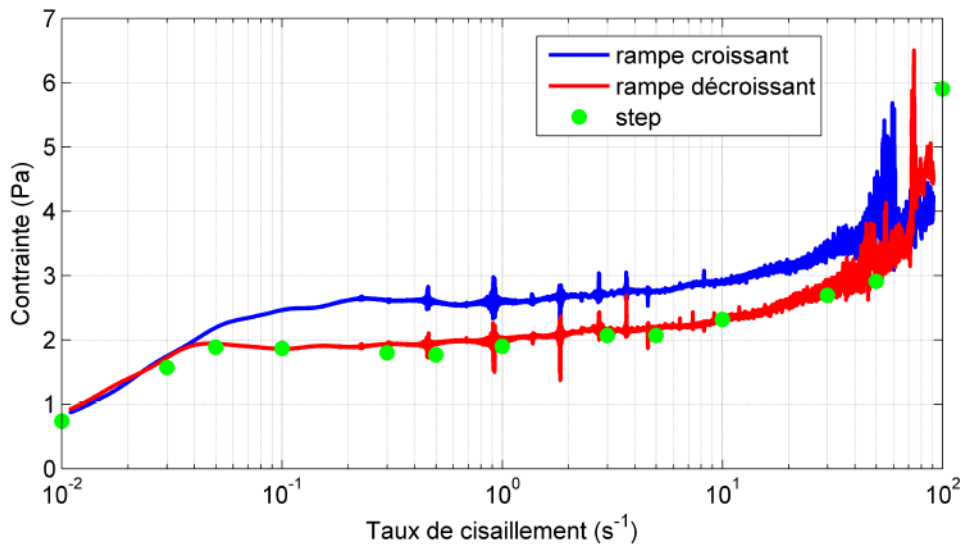


FIGURE 6.18 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la solution C à 1.5% de tensioactifs, comparaison entre les rampes de cisaillement et les steps de cisaillement, expériences réalisées avec la géométrie petit Couette.

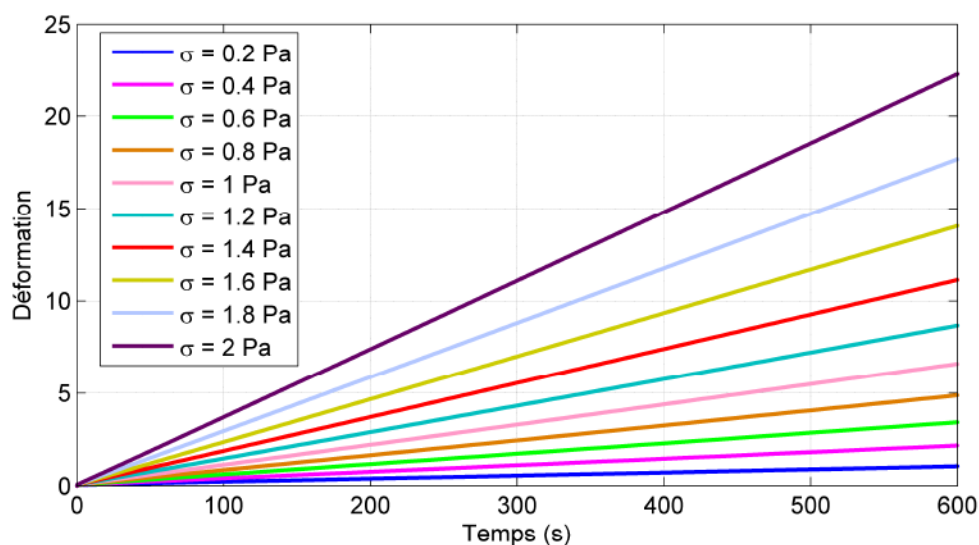


FIGURE 6.19 – Evolution de la déformation en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées avec la géométrie petit Couette, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.

6.3.2.2 Expérience à contrainte imposée

On réalise une expérience où la contrainte est imposée par palier, la contrainte varie de 0.2 à 2 Pa en étant augmentée de 0.2 Pa entre chaque palier. Toutes les contraintes sont imposées pendant 10 minutes avec la géométrie petit Couette. La figure 6.19 représente l'évolution temporelle de la déformation pour l'ensemble des contraintes appliquées.

La déformation augmente linéairement avec le temps, il n'y a pas de régime transitoire comme c'était le cas pour la solution A. La figure 6.20 représente l'évolution de la déformation lors des 6 premières secondes. On retrouve des oscillations amorties, il y a donc un couplage entre la viscoélasticité et l'inertie de l'appareil. Mais une fois ces oscillations amorties terminées, la déformation augmente linéairement avec le temps. Ce comportement est compatible avec celui du modèle de Maxwell.

On remarque cependant que les oscillations amorties sont différentes pour chaque contrainte appliquée ce qui n'est pas prévu par le modèle. Pour rappel les oscillations amorties ne dépendent que de la différence de contrainte appliquée. Il faudrait ajuster ces données avec le modèle de Maxwell afin de s'assurer que ce modèle convient bien.

A partir de l'évolution temporelle de la déformation, on peut extraire un taux de cisaillement grâce à la pente dans le régime stationnaire. La figure 6.21 représente l'évolution de la contrainte imposée en fonction du taux de cisaillement calculé. Le fluide n'est pas un liquide newtonien car la viscosité diminue avec le taux de cisaillement, la viscosité aux faibles cisaillements η_0 vaut 100 Pa.s. Par rapport à la solution A formulée avec la molécule EAPB, la viscosité η_0 a diminué de presque 2 ordres de grandeur.

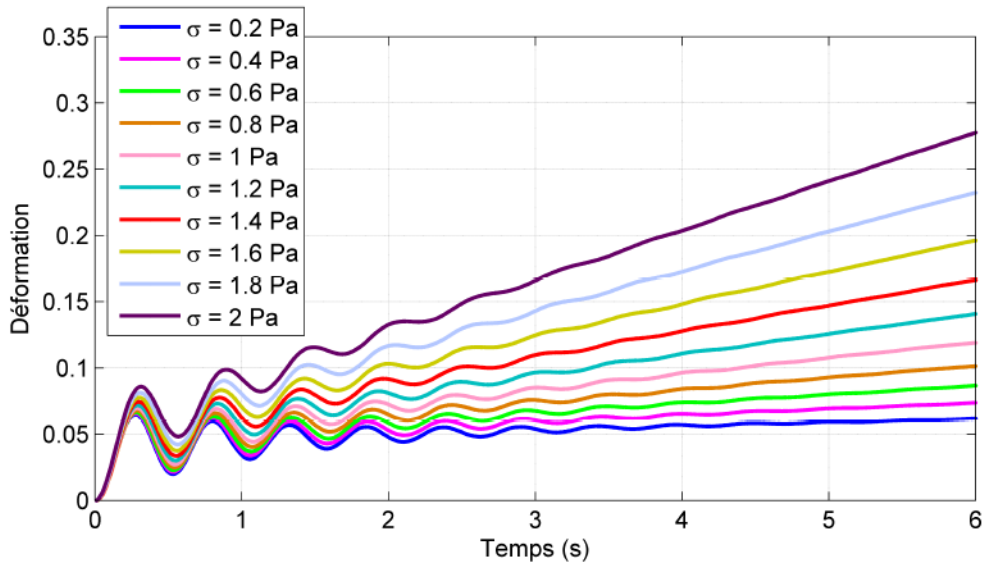


FIGURE 6.20 – Evolution de la déformation aux temps courts pour différentes contraintes appliquées avec la géométrie petit Couette, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.

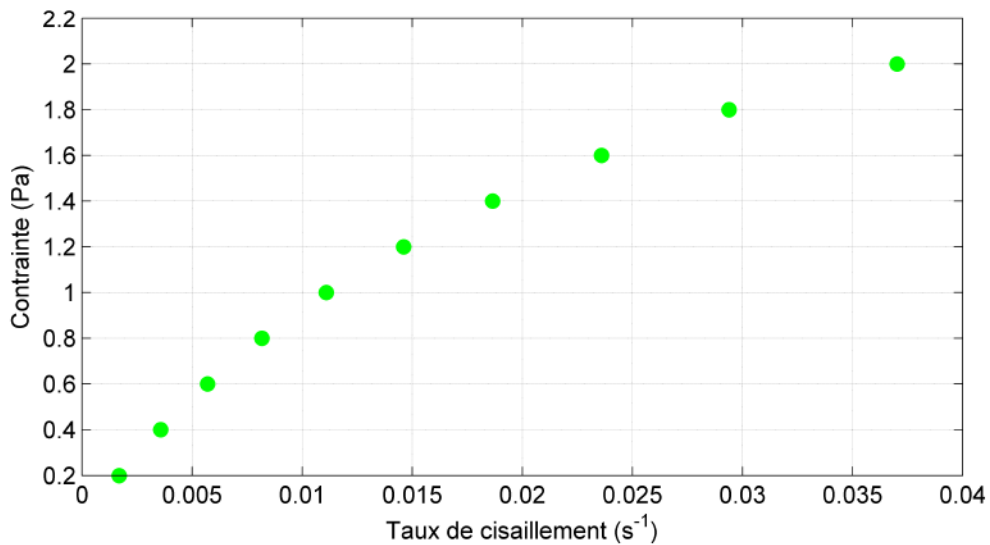


FIGURE 6.21 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs.

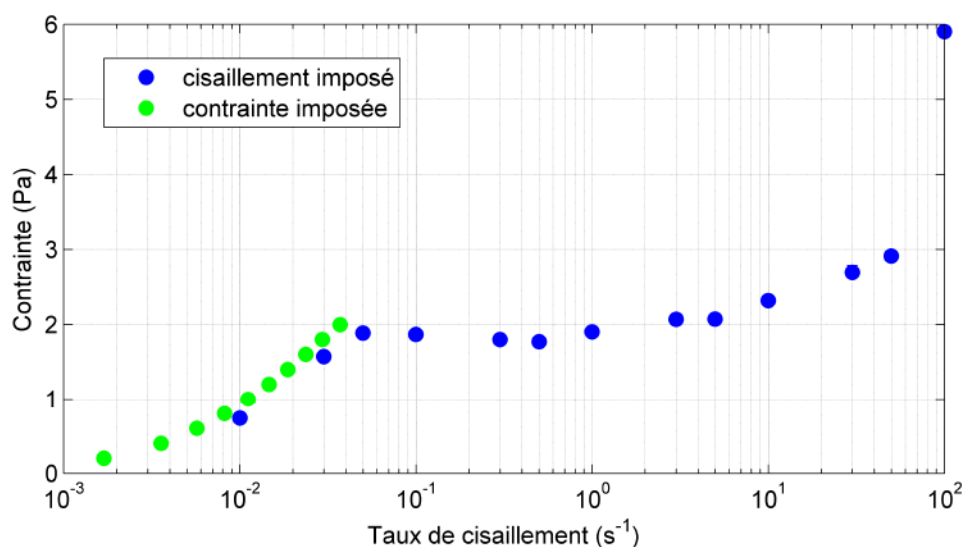


FIGURE 6.22 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, expériences avec la solution C à 1.5% de tensioactifs. Les points bleus ont été obtenus en imposant un cisaillement constant, les verts en imposant une contrainte constante.

On réunit à la figure 6.22 les mesures obtenues à la section précédente en imposant des taux de cisaillements constants et celles obtenues en imposant des contraintes. Les résultats se superposent et grâce aux expériences à contrainte imposée, le régime stable est mieux caractérisé.

La solution C avec la molécule OAPB a un comportement classique pour une solution de micelles géantes. Le modèle de Maxwell semble valide pour cette solution, on peut donc appliquer le modèle de Spenley à cette solution. Le plateau de contrainte vaut 2 Pa et donc d'après l'équation 2.25, le module élastique G_0 vaut 3 Pa. Le taux de cisaillement correspondant au début du plateau vaut 0.05 s^{-1} et d'après l'équation 2.25, le temps de relaxation du système est égal à 52 secondes.

La section suivante s'intéresse à l'effet du temps de repos sur le pic de contrainte dans le régime instable.

6.3.2.3 Expérience à cisaillement imposé

On impose des taux de cisaillement constants de 0.1 s^{-1} pendant 10 minutes, chaque cisaillement est séparé par un repos de plus en plus long. La figure 6.23 représente l'évolution de la contrainte lors de ces différents cisaillements. On observe un petit pic de contrainte, ce pic apparaît pour une déformation de 2.5. Il est difficile de conclure sur l'effet du temps de repos car le pic est trop faible pour que l'effet soit significatif. On peut même s'interroger sur le caractère instable de l'écoulement. Selon la courbe d'écoulement, ce taux de cisaillement est dans la gamme du plateau de contrainte.

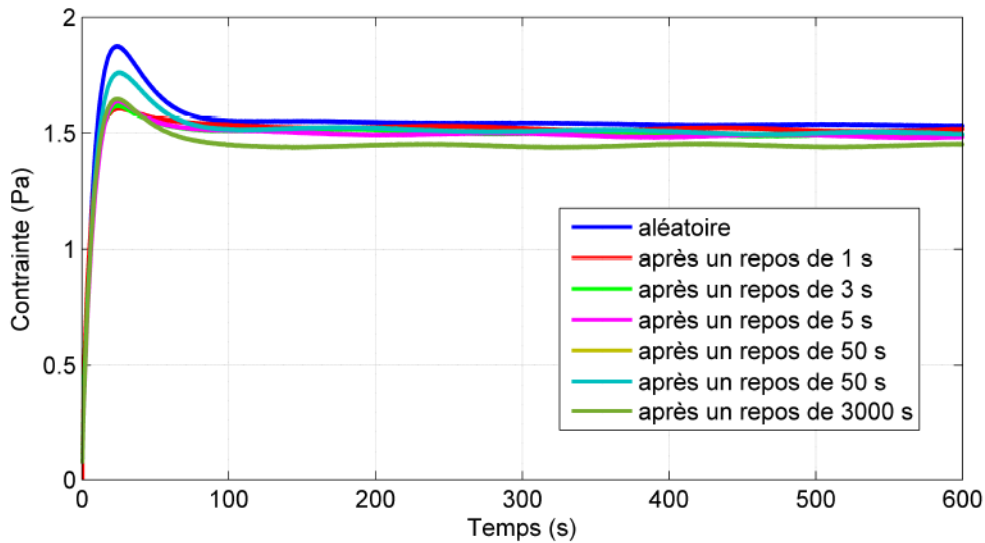


FIGURE 6.23 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos pour la solution C à 1.5% de tensioactifs. Un taux de cisaillement de 0.1 s^{-1} est imposé.

On est cependant au début du plateau, il peut être normal d'obtenir un pic faible pour un cisaillement proche du cisaillement critique.

Une seconde hypothèse est que le taux de cisaillement critique n'est pas de 0.05 s^{-1} mais plutôt de 0.1 s^{-1} .

On réalise la même expérience avec un taux de cisaillement de 1 s^{-1} , ce taux de cisaillement est situé à environ la moitié du plateau de contrainte. Normalement à ce taux de cisaillement, l'écoulement est instable et un pic de contrainte devrait apparaître.

La figure 6.24 représente l'évolution de la contrainte lors de ces cisaillements. Pour ce taux de cisaillement, on observe un pic de contrainte pour tous les temps de repos appliqués, il apparaît pour une déformation de 2.5. On retrouve la même déformation critique qu'à l'expérience précédente. Cela tend à confirmer le caractère instable de l'écoulement lors de l'expérience précédente où la faible hauteur du pic doit être due au fait qu'on se trouve au début de plateau de contrainte.

On retrouve le fait que le pic augmente avec le temps de repos mais pour des temps de repos supérieurs à 50 secondes, il semble que la hauteur du pic n'augmente plus. On rappelle que le temps de relaxation, estimé via le modèle de Spenley, pour ce fluide est de 52 secondes. Il est donc normal que la hauteur du pic n'augmente plus pour des temps de repos supérieurs à 50 secondes. Le fluide a complètement relaxé, il s'est restructuré, il n'y a plus de différence entre un fluide laissé au repos pendant 50 secondes et un fluide laissé au repos pendant 1 heure.

Le graphique de gauche de la figure 6.25 représente l'évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos. On observe bien que la hauteur du pic aug-

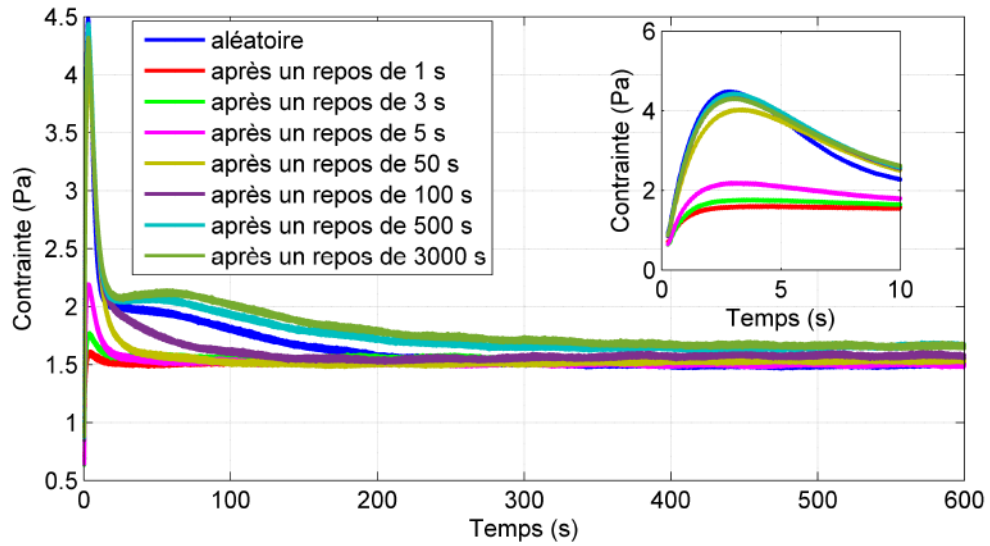


FIGURE 6.24 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différents temps de repos pour la solution C à 1.5% de tensioactifs. Un taux de cisaillement de 1 s^{-1} est imposé.

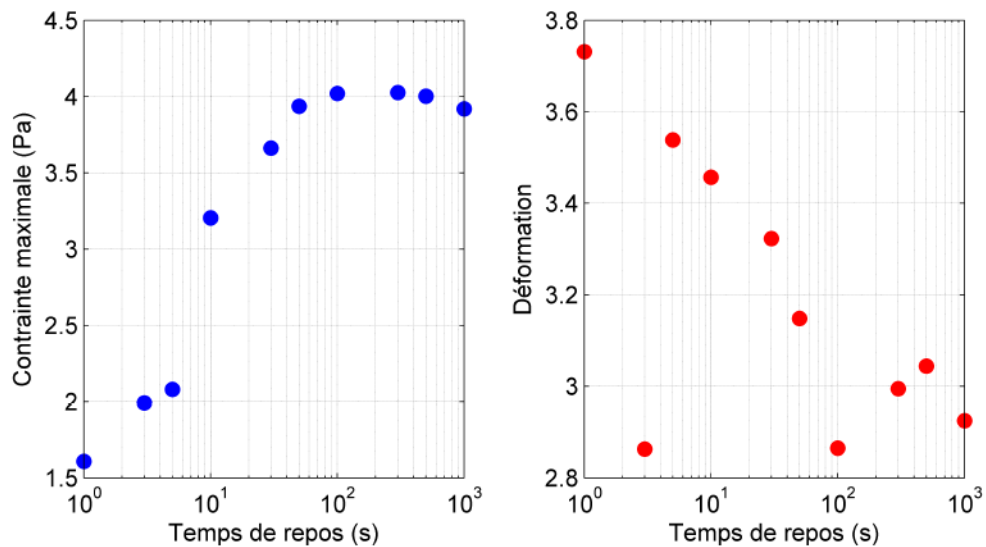


FIGURE 6.25 – A gauche : évolution de la contrainte maximale en fonction du temps de repos, à droite : évolution de la déformation caractéristique en fonction du temps de repos. Expérience à partir de la solution à 1.5% de tensioactifs.

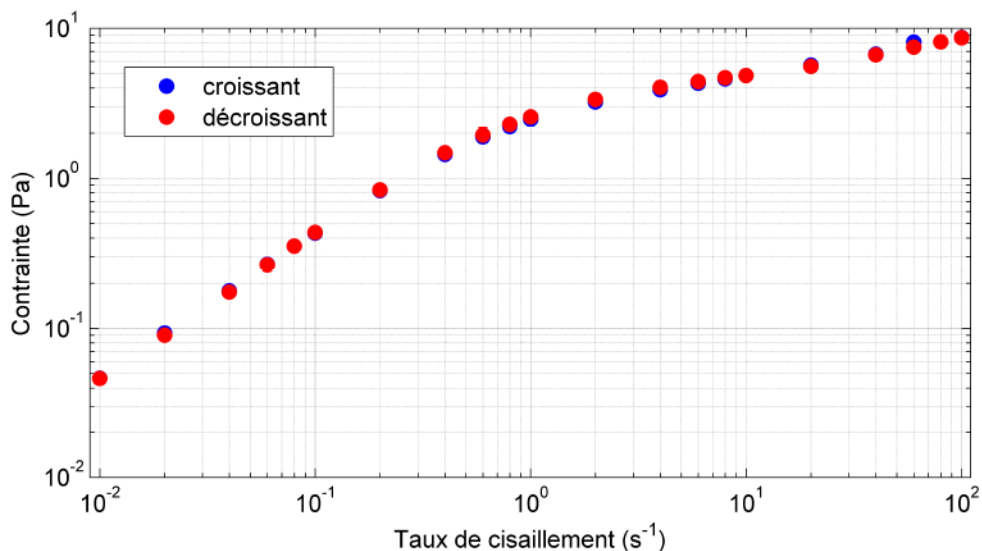


FIGURE 6.26 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la molécule OAPB avec la distribution la plus étroite avec le polymère.

mente jusqu'à atteindre une hauteur constante. Le graphe de droite de la figure 6.25 représente l'évolution de la déformation où la contrainte est maximale. La déformation caractéristique est plus fluctuante par rapport à la solution A, cependant l'ordre de grandeur est analogue et il est identique à celui de la solution A.

6.3.2.4 Effet du polymère

Nous avons à la section 3.1.2 qu'un polymère été ajouté lors de la formulation de la solution A. Nous avons vu au début de ce chapitre que le polymère influençait la rhéologie de la solution A et notamment qu'en l'absence de polymère, les temps caractéristiques du fluide augmentaient. Quelle est l'influence de ce polymère sur la solution C, formulée avec la molécule OABP ayant une distribution en longueur de chaînes étroite ?

On ajoute donc ce polymère à la solution C, le rapport de la quantité du polymère sur la quantité de tensioactif est identique à celui de la solution A. On impose une série de cisaillement constant sur un même échantillon avec la géométrie petit Couette. Chaque taux de cisaillement est imposé pendant 1 heure, on commence par augmenter les cisaillements imposés avant de les diminuer. On calcule la contrainte moyenne sur les 10 dernières minutes, la figure 6.26 représente l'évolution de cette contrainte en fonction du taux de cisaillement imposé.

Il n'y a pas de différence entre les cisaillements imposés de façon croissante et ceux imposés de façon décroissante. On observe un comportement rhéofluidifiant classique, il n'y a plus de plateau de contrainte. Les instabilités élastiques ne se déclenchent donc pas pour la solution C avec polymère.

La figure 6.27 compare la solution C avec et sans polymère. On observe clai-

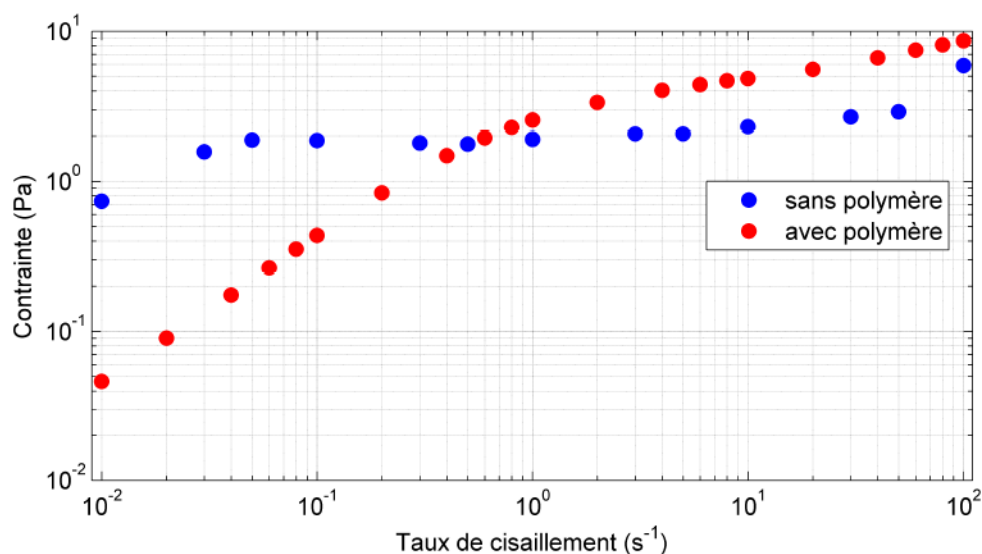


FIGURE 6.27 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour la molécule OAPB avec et sans le polymère.

rement que ces deux fluides ont un comportement rhéologique très différent. Le polymère modifie la structure et l'organisation des micelles géantes. Grâce à ces solutions, il apparaît clairement que l'effet du polymère sur la microstructure du fluide et donc sur la rhéologie n'est pas négligeable.

Il serait intéressant de voir où se situent les chaînes de polymère dans le réseau formé par les micelles géantes.

6.4 Comparaison des deux longueurs de chaîne

Nous avons vu que la distribution en taille de la chaîne alkyle avait un impact très important sur la rhéologie et notamment sur l'apparition ou non d'instabilités élastiques. Avec une distribution étalée, le comportement est celui d'un fluide rhéofluidifiant et viscoélastique, l'écoulement est stable, il n'y a pas de déclenchement d'instabilités élastiques. Avec une distribution étroite, on observe un écoulement stable suivi d'une zone où un plateau de contrainte apparaît, des instabilités élastiques sont donc déclenchées.

Nous avons vu que l'ajout du polymère à la solution C changeait radicalement sa rhéologie. Avec le polymère, l'écoulement est stable sur toute la gamme de cisaillement sondé. L'ajout du polymère semble donc stabiliser l'écoulement.

On compare maintenant les deux solutions pouvant déclencher les instabilités élastiques, à savoir la solution C sans polymère et la solution A avec polymère. Idéalement, il aurait fallu comparer les deux solutions sans polymère mais le régime stable de la solution A sans polymère n'a pas été complètement identifié et étudié. L'alcool présent dans la formulation de ces solutions est l'isopropanol et la distribu-

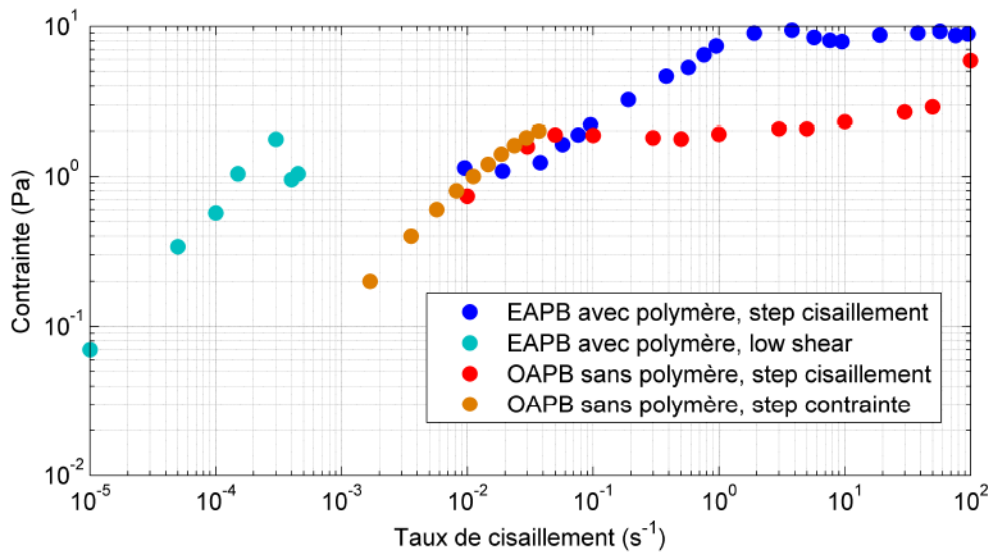


FIGURE 6.28 – Comparaison de la courbe d’écoulement de EAPB avec polymère et OAPB sans polymère.

tion en taille de chaînes est quasiment identique pour les deux solutions.

La figure 6.28 compare les courbes d’écoulement obtenues pour les deux solutions, la courbe d’écoulement de la solution OAPB sans polymère est celle présentée à la figure 6.22, celle de la solution EAPB avec polymère a été présentée à la figure 5.41 à la section 5.5.2. La longueur de la chaîne alkyle influence la rhéologie : le régime stable est décalé vers des cisaillements beaucoup plus faibles quand la longueur de la chaîne alkyle augmente. Le plateau de contrainte est quasiment identique entre les deux solutions. Ces deux solutions n’obéissent pas à la même loi de comportement : la solution OAPB sans polymère semble être un fluide de Maxwell alors que la solution EAPB n’est pas un fluide de Maxwell. De plus, pour la solution EAPB avec polymère, un deuxième plateau de contrainte est observé aux taux de cisaillement élevé, ce deuxième plateau n’existe pas pour la solution OAPB. L’apparition de ce deuxième plateau reste inexplicée, il est possible que cela soit liée à un deuxième temps de relaxation de fluide.

Conclusion

Au cours de cette thèse, la rhéologie d'une solution de micelles géantes a été étudiée. Nous avons vu que le modèle de Maxwell, qui permet habituellement de prédire le comportement de ce type de solution, n'est pas en accord avec les données expérimentales. Un modèle viscoélastique compatible avec les mesures expérimentales a été développé, nommé modèle de Maxwell-Jeffrey modifié. Contrairement au modèle de Maxwell qui ne possède qu'un seul temps de relaxation, ce modèle permet de définir plusieurs temps de relaxation, aussi bien des temps solides que des temps liquides.

L'originalité de ce fluide est double car en plus de ne pas être un fluide de Maxwell, les grandeurs caractéristiques de son écoulement ont des valeurs non conventionnelles. Le régime stable se situe dans une gamme de cisaillement extrêmement faibles, le cisaillement critique séparant le régime stable du régime instable vaut $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On peut donc associer un temps de relaxation à ce cisaillement qui vaut environ 2 heures. Il est très inhabituel d'obtenir un temps de relaxation aussi long pour un système micellaire.

Grâce au modèle viscoélastique on obtient des valeurs pour les modules élastiques et pour les viscosités. La viscosité stationnaire est très élevée car elle est de l'ordre de $10000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; alors que les modules élastiques sont de l'ordre de 1 Pa . On a donc un fluide viscoélastique avec une viscosité très importante et une faible élasticité. Cela est cohérent avec la valeur du plateau de contrainte qui vaut 1 Pa . La faible valeur du plateau de contrainte couplée à une forte viscosité a pour conséquence un régime instable élastiquement qui apparaît pour des taux de cisaillement faibles.

La gamme très étendue du régime instable est probablement la clé, dont l'origine microscopique reste à comprendre, de l'utilisation industrielle de ce matériau pour le transport homogène des agents de soutènement.

Nous avons vu que l'apparition des instabilités élastiques était associée à un pic de contrainte lors des expériences à cisaillement imposé. Ce pic apparaît pour une déformation critique, et sa hauteur dépend du temps de repos que le fluide a subi. On s'attend à ce que cette hauteur cesse d'augmenter une fois que le temps de relaxation du fluide sera inférieur au temps de repos appliqué; malheureusement cette stabilisation n'a pas été observée avec ce fluide, les temps de repos appliqués n'étaient pas assez longs.

Grâce à des expériences de rhéologies couplées à une visualisation optique, le pic de contrainte a pu être associée à une évolution de la structure du fluide sous écoulement. Lors de l'augmentation de la contrainte, le fluide emmagasine de l'énergie élastique et l'écoulement est stable; puis quand la contrainte est maximale le fluide commence à se fracturer ce qui entraîne une chute de contrainte. Le régime instable

CONCLUSION

et le déclenchement des instabilités élastiques semblent provoquer la fracturation du fluide.

Il serait intéressant d'effectuer des mesures en SAXS ou DSL pour voir si l'orientation et la taille des micelles évoluent sous écoulement et lors des fractures.

Lors de la formulation de cette solution, un polymère est ajouté, ce dernier influence la rhéologie du fluide. Les temps caractéristiques sont augmentés quand on enlève le polymère, ce qui est cohérent avec l'utilisation industrielle. Il serait intéressant de voir où se situent les chaînes de polymères dans le réseau des micelles géantes.

La température a également un effet considérable sur la rhéologie du fluide et notamment sur la contrainte nécessaire pour fracturer le fluide. Plus la température augmente, plus la contrainte nécessaire au déclenchement des instabilités élastiques et à la fracturation du fluide est grande.

L'âge de l'échantillon ainsi que son histoire ont un impact sur les mesures, il est donc très difficile d'obtenir des résultats identiques d'une expérience à l'autre. Cependant les ordres de grandeurs des différents paramètres sont eux constants.

Un deuxième tensioactif, la molécule OAPB, a été étudié au cours de cette thèse. Cette nouvelle molécule est très proche de la première molécule étudiée car la seule différence se situe sur la chaîne alkyle qui comporte 4 carbones de moins.

Grâce à cette molécule, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la distribution de la taille de chaîne sur la rhéologie. Pour obtenir un plateau de contrainte et donc l'apparition d'instabilités élastiques, il faut avoir une distribution en taille de chaîne étroite : plus la molécule tensioactive est pure, plus le comportement est atypique. Nous avons également pu voir l'effet du polymère sur cette deuxième molécule : l'ajout du polymère a simplifié la rhéologie du fluide. Avec le polymère, il n'y a plus de plateau de contrainte et l'écoulement est stable sur toute la gamme de cisaillement sondée.

Si on compare les deux molécules ayant une distribution en taille de chaîne identique, on observe que le régime stable est décalé vers des taux de cisaillement plus faibles quand la chaîne alkyle est plus grande. De plus, seule la molécule ayant la chaîne alkyle la plus longue possède des effets viscoélastiques retardés. La taille de la chaîne alkyle a donc un effet important sur la rhéologie. La taille de la chaîne alkyle du tensioactifs doit avoir un effet sur la longueur des micelles et cela a des conséquences sur la rhéologie ; pour rappel, les deux tensioactifs possèdent la même instaturation sur la chaîne alkyle, située en $\Omega 9$.

Ces dernières observations donnent donc un levier de formulation pour piloter la gamme des instabilités élastiques.

Bibliographie

- [1] Earth energy attitude, 2012.
- [2] Susan J Muller, Ronald G Larson, and Eric SG Shaqfeh. A purely elastic transition in taylor-couette flow. *Rheologica Acta*, 28(6) :499–503, 1989.
- [3] Jianxiang Zhang, Xiaodong Li, and Xiaohui Li. Stimuli-triggered structural engineering of synthetic and biological polymeric assemblies. *Progress in Polymer Science*, 37(8) :1130–1176, 2012.
- [4] Cécile A Dreiss. Wormlike micelles : where do we stand ? recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, 3(8) :956–970, 2007.
- [5] L Pan, A Morozov, C Wagner, and PE Arratia. Nonlinear elastic instability in channel flows at low reynolds numbers. *Physical review letters*, 110(17) :174502, 2013.
- [6] RJ Poole, B Budhiraja, AR Cain, and PA Scott. Emulsification using elastic turbulence. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 177 :15–18, 2012.
- [7] Sandra Lerouge and Jean-François Berret. Shear-induced transitions and instabilities in surfactant wormlike micelles. In *Polymer Characterization*, pages 1–71. Springer, 2009.
- [8] Beth A Schubert, Eric W Kaler, and Norman J Wagner. The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, 19(10) :4079–4089, 2003.
- [9] Jean-François Berret. Rheology of wormlike micelles : equilibrium properties and shear banding transitions. In *Molecular gels*, pages 667–720. Springer, 2006.
- [10] Raoul Zana and Eric W Kaler. *Giant micelles : properties and applications*. CRC Press, 2007.
- [11] Alexander Groisman and Victor Steinberg. Elastic turbulence in curvilinear flows of polymer solutions. *New Journal of Physics*, 6(1) :29, 2004.
- [12] J Zilz, RJ Poole, MA Alves, D Bartolo, B Levaché, and A Lindner. Geometric scaling of a purely elastic flow instability in serpentine channels. *Journal of Fluid Mechanics*, 712 :203–218, 2012.

-
- [13] Sandra Lerouge, Marc-Antoine Fardin, Médéric Argentina, Guillaume Grégoire, and Olivier Cardoso. Interface dynamics in shear-banding flow of giant micelles. *Soft Matter*, 4(9) :1808–1819, 2008.
- [14] Marc-Antoine Fardin, Diego Lopez, J Croso, Guillaume Grégoire, Olivier Cardoso, GH McKinley, and S Lerouge. Elastic turbulence in shear banding worm-like micelles. *Physical review letters*, 104(17) :178303, 2010.
- [15] ME Cates and SJ Candau. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(33) :6869, 1990.
- [16] Julien Beaumont. *Ecoulements de fluides viscoélastiques en géométries confinées : application à la récupération assistée des hydrocarbures*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Colin, Annie et Bodiguel, Hugues Physique-chimie Bordeaux 1 2013.
- [17] Chin-Fei Chang. *Understanding the peak and valley in the viscosity-temperature profile of VES systems used in oilfield applications*. PhD thesis.
- [18] Srinivasa R Raghavan and Eric W Kaler. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails. *Langmuir*, 17(2) :300–306, 2001.
- [19] C Baravian. Effets inertiels en rhéométrie instationnaire. *Rhéologie*, 9 :11–21, 2006.
- [20] Sandra Lerouge, Jean-Paul Decruppe, and Jean-François Berret. Correlations between rheological and optical properties of a micellar solution under shear banding flow. *Langmuir*, 16(16) :6464–6474, 2000.
- [21] Christopher W Macosko and Ronald G Larson. *Rheology : principles, measurements, and applications*. 1994.
- [22] GI Taylor. Gi taylor, philos. trans. r. soc. london, ser. a 223, 289 (1923). *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 223 :289, 1923.
- [23] Luc Petit, Jean-Pierre Hulin, and Étienne Guyon. *Hydrodynamique physique 3e édition (2012)*. EDP sciences, 2012.
- [24] J-F Berret, R Gamez-Corrales, Y Séréro, F Molino, and P Lindner. Shear-induced micellar growth in dilute surfactant solutions. *EPL (Europhysics Letters)*, 54(5) :605, 2001.
- [25] R Oda, V Weber, P Lindner, DJ Pine, E Mendes, and F Schosseler. Time-resolved small-angle neutron scattering study of shear-thickening surfactant solutions after the cessation of flow. *Langmuir*, 16(11) :4859–4863, 2000.
- [26] Hanswalter Giesekus. Zur stabilität von strömungen viskoelastischer flüssigkeiten. *Rheologica Acta*, 5(3) :239–252, 1966.

-
- [27] JJ Magda and RG Larson. A transition occurring in ideal elastic liquids during shear flow. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 30(1) :1–19, 1988.
- [28] Ronald G Larson, Eric SG Shaqfeh, and Susan J Muller. A purely elastic instability in taylor-couette flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 218 :573–600, 1990.
- [29] N Phan-Thien. Coaxial-disk flow of an oldroyd-b fluid : exact solution and stability. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 13(3) :325–340, 1983.
- [30] N Phan-Thien. Cone-and-plate flow of the oldroyd-b fluid is unstable. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 17(1) :37–44, 1985.
- [31] CF Bird, RC Armstrong, and O Hassager. Dynamics of polymeric liquids, vol. 1 fluid mechanics wiley. *New York*, 1987.
- [32] Peyman Pakdel and Gareth H McKinley. Elastic instability and curved streamlines. *Physical Review Letters*, 77(12) :2459, 1996.
- [33] R Gamez-Corrales, J-F Berret, LM Walker, and J Oberdisse. Shear-thickening dilute surfactant solutions : equilibrium structure as studied by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, 15(20) :6755–6763, 1999.
- [34] R Oda, P Panizza, M Schmutz, and F Lequeux. Direct evidence of the shear-induced structure of wormlike micelles : Gemini surfactant 12- 2- 12. *Langmuir*, 13(24) :6407–6412, 1997.
- [35] ME Cates. Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles (and other reversibly breakable polymers). *Journal of Physical Chemistry*, 94(1) :371–375, 1990.
- [36] ME Cates. Reptation of living polymers : dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20(9) :2289–2296, 1987.
- [37] Hanswalter Giesekus. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 11(1-2) :69–109, 1982.
- [38] Matthew W Liberatore, Florian Nettesheim, Paula A Vasquez, Matthew E Helgeson, Norman J Wagner, Eric W Kaler, L Pamela Cook, Lionel Porcar, and Y Thomas Hu. Microstructure and shear rheology of entangled wormlike micelles in solution. *Journal of Rheology*, 53(2) :441–458, 2009.
- [39] NA Spenley, ME Cates, and TCB McLeish. Nonlinear rheology of wormlike micelles. *Physical review letters*, 71(6) :939, 1993.
- [40] Hoffmann Rehage and H Hoffmann. Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research. *Molecular Physics*, 74(5) :933–973, 1991.

-
- [41] MW Johnson Jr and D Segalman. A model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 2(3) :255–270, 1977.
- [42] PD Olmsted, O Radulescu, and C-YD Lu. Johnson–segalman model with a diffusion term in cylindrical couette flow. *Journal of Rheology*, 44(2) :257–275, 2000.
- [43] Josephine Zilz, Christof Schäfer, Christian Wagner, Robert J Poole, Manuel A Alves, and Anke Lindner. Serpentine channels : micro-rheometers for fluid relaxation times. *Lab on a Chip*, 14(2) :351–358, 2014.
- [44] Jean-François Berret. Transient rheology of wormlike micelles. *Langmuir*, 13(8) :2227–2234, 1997.
- [45] Darek Sikorski, Hervé Tabuteau, and John R de Bruyn. Motion and shape of bubbles rising through a yield-stress fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 159(1-3) :10–16, 2009.
- [46] C Baravian and Daniel Quemada. Using instrumental inertia in controlled stress rheometry. *Rheologica acta*, 37(3) :223–233, 1998.
- [47] Hervé Tabuteau, Serge Mora, Grégoire Porte, Manouk Abkarian, and Christian Ligoure. Microscopic mechanisms of the brittleness of viscoelastic fluids. *Physical review letters*, 102(15) :155501, 2009.