



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée
A L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert CRESSELY

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Metz

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1982 0045
Cote	S/M ₃ 82/2
Loc	Magasin

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA BIRÉFRINGENCE D'ÉCOULEMENT DE SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES SOUMISES A DES GRADIENTS TRANSVERSAUX ET ÉLONGATIONNELS

Soutenue le 16 septembre 1982 devant la Commission d'examen:

Président: M. H. BENOIT

Examineurs: MM. G. COGNET

" M. MOAN

" O. SCRIVENER

" M. CERTIER

" J. LERAY

UNIVERSITE DE METZ
Président : M. Jean DAVID

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. Dominique DURAND

PROFESSEURS :

Mathématiques - Informatique

M. CHAUVIN	André
M. COUSOT	Patrick
M. DAX	Jean-Pierre
M. RHIN	Georges
M. ROGER	Claude
M. ROUX	André
Mme SEC	Antoinette
M. SCHMITT	Bruno

Chimie

M. BLOCH	Jean-Michel
Mme CAGNIANT	Denise
M. FALLER	Pierre
M. PAQUER	Daniel
M. PLUVINAGE	Guy
M. WENDLING	Edgar

Mécanique

M. MOLINARI	Alain
M. WEBER	Jean-Daniel

Ecologie

M. NOURISSON	Michel
M. PIHAN	Jean-Claude

Physique

M. BARO	Raymond
M. BAUDELET	Bernard
M. CARABATOS	Constantin
M. CERTIER	Michel
M. CHARLIER	Alphonse
M. DURAND	Dominique
M. HEIZMANN	Jean-Julien
M. KLEIM	Roland
M. LERAY	Joseph
M. LONCHAMP	Jean-Pierre
M. MUTEL	Bernard
M. TAVARD	Claude
M. UZAN	Edmond

A mes parents,

A Renée, ma femme,

A mon fils Olivier,

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Rayonnements et Structures (Groupe Polymères). Je tiens à remercier bien vivement Monsieur le Professeur J. LERAY qui m'a accueilli au Laboratoire, initié à l'étude de la biréfringence d'écoulement et suivi tout au long de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur H. BENOIT qui, s'étant intéressé à ces recherches, m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du Jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur O. SCRIVENER, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a su m'intéresser aux écoulements élongationnels et qui, par une collaboration efficace, a permis de rapprocher les résultats hydrodynamiques et optiques.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs les Professeurs G. COGNET, M. MOAN et M. CERTIER qui m'ont fait l'honneur de faire partie du Jury chargé d'examiner ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement mon collègue et ami R. HOCQUART qui, depuis mon entrée au Laboratoire a contribué, par sa patience, sa disponibilité, et sa compétence théorique indéniable à me permettre de mener ce travail à son terme.

Les collaborations et les discussions que j'ai eues avec Y. LAYEC, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, A. LYAZID, F. BOUE, J. BASTIDE, F. DUJARDIN et J.P. DECRUPPE m'ont beaucoup aidé. Je leur adresse ici mes remerciements.

Au point de vue technique, ce travail a été possible grâce à Monsieur C. GEORGES, technicien. Il a réalisé avec ingéniosité, patience et compétence les différentes cellules. Je l'en remercie bien vivement.

Le texte a été dactylographié dans un délai serré, par Mademoiselle S. MANGIN. Son efficacité et sa bonne humeur méritent ma reconnaissance.

J'associe enfin, dans une même pensée amicale tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail.

T A B L E D E S M A T I E R E S

NOTATIONS PRINCIPALES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : <u>A. BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT EN GRADIENT</u> <u>DE CISAILLEMENT</u>	
Généralités sur l'effet Maxwell.....	5
<u>CHAPITRE I</u> : THEORIES (Liquides purs, particules rigides).	
1. <u>B.E. des liquides purs (Rappels)</u>	8
1.1. Théorie de RAMAN-KRISHNAN.....	8
1.2. Théorie de PETERLIN-STUART.....	9
1.3. Théorie de CHAMPION.....	9
1.4. Remarques.....	10
2. <u>Observation "conventionnelle" de la B.E. de particules</u> <u>rigides (Théorie de PETERLIN-STUART - Rappels)</u>	10
2.1. Problème hydrodynamique.....	11
2.1.1. Hypothèses de base.....	11
2.1.2. Fonction de répartition des axes.....	11
2.2. Problème optique.....	13
2.2.1. Hypothèses.....	13
2.2.2. Action du champ électrique.....	13
2.2.3. Angle d'extinction X	15
2.2.4. Intensité de la biréfringence.....	16
2.3. Extensions et limitations de la théorie de PETERLIN-STUART.....	18
3. <u>Apport des observations complémentaires de B.E. de</u> <u>particules rigides</u>	20
3.1. Généralités.....	20

3.2.	B.E. complémentaire - Théorie.....	21
3.3.	Corrélation avec la viscosité non newtonienne.....	23
3.4.	Discussion.....	25
3.4.1.	Evolution de la biréfringence à l'origine.....	25
3.4.2.	Association de deux observations à l'origine.....	25
3.4.3.	Valeurs numériques des fonctions intervenant en B.E.....	27
3.4.4.	Vérification numérique de la corrélation entre la B.E. et le facteur de viscosité.....	32
3.4.5.	Influence de la polydispersité.....	32

CHAPITRE II : APPAREILLAGE, TECHNIQUE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.	<u>Dispositif de mesure.....</u>	41
1.1.	Description générale du montage.....	41
1.2.	Cellules d'écoulement.....	43
1.3.	Entrainement du rotor.....	44
2.	<u>Techniques de mesure.....</u>	45
2.1.	Détermination de la position des lignes neutres.....	45
2.2.	Mesure de la différence de phase γ	46
3.	<u>Influence de la température sur la B.E. du cinnamate d'éthyle</u>	47
3.1.	Technique expérimentale.....	47
3.2.	Résultats expérimentaux.....	48
3.2.1.	Lignes neutres.....	48
3.2.2.	Intensité de la biréfringence.....	48
3.3.	Discussion.....	53
4.	<u>B.E. de solutions de pentoxyde de vanadium V_2O_5.....</u>	55
4.1.	Solutions de V_2O_5	55
4.2.	Courbes d'extinction.....	56
4.3.	Courbes de biréfringence.....	58
4.4.	Solution test.....	59
4.5.	Discussion.....	61

5.	Biréfringence complémentaire - Etude expérimentale.....	63
5.1.	Cellules de mesure.....	63
5.1.1.	Observation suivant les lignes de courant.....	63
5.1.2.	Observation suivant le gradient de vitesse.....	65
5.2.	Solutions de pentoxyde de vanadium V_2O_5	65
5.3.	Solutions de virus de la mosaïque du tabac V.M.T.....	67
5.4.	Discussion.....	69
5.4.1.	Cas du pentoxyde de vanadium.....	69
5.4.2.	Cas du virus de la mosaïque du tabac.....	69
5.5.	Conclusion.....	71

DEUXIEME PARTIE	:	B. BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT DE PARTICULES DEFORMABLES SOUMISES A DIVERS ECOULEMENTS ELONGATIONNELS.....	73
-----------------	---	---	----

CHAPITRE I	:	GENERALITES - SITUATION DU SUJET	
1.		Solutions de macromolécules en chaîne.....	74
1.1.		Généralités.....	74
1.2.		Modélisation de particules déformables.....	75
1.2.1.		L'haltère élastique.....	75
1.2.2.		Modèle à sous chaînes gaussiennes.....	76
1.3.		Propriétés optiques des chaînes macromoléculaires - Anisotropies optiques.....	76
2.		Comportement de solutions de polymères déformables en écoulement élongationnel.....	78
2.1.		Classification des écoulements.....	78
2.2.		Déformation des particules souples en gradient élongationnel	79
2.2.1.		Faibles déformations.....	79
2.2.2.		Fortes déformations.....	80
2.3.		Biréfringence d'écoulement.....	82

CHAPITRE II : SOLUTIONS DE POLYOXYETHYLENES (POE)

1.	Généralités.....	86
2.	Travaux relatifs aux solutions de POE.....	87
3.	Préparation des solutions.....	87
4.	Régime dilué - Régime semi-dilué.....	88
5.	Grandeurs physiques caractérisant les macromolécules.....	89
6.	Comportement rhéologique des solutions de POE.....	91
6.1.	Comportement non-newtonien.....	91
6.2.	Viscosité intrinsèque.....	94
6.3.	Résultats expérimentaux.....	95
6.3.1.	Influence du gradient de vitesse.....	95
6.3.2.	Viscosité intrinsèque.....	98
7.	Vieillissement, évolution et dégradation de solutions de POE	103
7.1.	Vieillissement.....	105
7.2.	Dégradation.....	107
8.	Problèmes d' agrégats dans les solutions de POE.....	108
9.	Propriétés optiques des solutions de POE.....	108
10.	Observation et mesure de la Biréfringence d'Ecoulement Localisée (B.E.L.).....	109

CHAPITRE III : BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT LOCALISEE EN GRADIENT ELONGATIONNEL. GRADIENT DE CISAILLEMENT NEGLIGEABLE

1.	La cellule en croix.....	112
1.1.	Généralités.....	112
1.2.	Dispositif expérimental.....	112
1.3.	Résultats expérimentaux.....	114
1.3.1.	Obtention de la biréfringence d'écoulement localisée.....	114

1.3.2.	Solutions de macromolécules déformables diverses.....	115
1.3.3.	Cas particulier des particules rigides.....	117
1.4.	Mesures de la B.E. (POE WSR 301).....	117
1.4.1.	B.E. au centre de la cellule.....	117
1.4.2.	Evolution de la B.E. le long de l'axe de canaux de sortie..	120
1.4.3.	Variation de l'épaisseur de la ligne de B.E.....	120
1.4.4.	Effet de la dégradation.....	120
1.5.	Champ hydrodynamique.....	122
1.6.	Etude théorique de l'évolution de la B.E.....	123
1.6.1.	Hypothèses hydrodynamiques.....	123
1.6.2.	Déformation de la macromolécule et biréfringence.....	127
1.7.	Discussion et conclusion.....	130

2.	<u>Biréfringence d'écoulement localisée induite à l'arrière d'obstacles</u>	133
2.1.	Obtention de la B.E. localisée à l'arrière d'un cylindre... ou d'un dièdre	133
2.2.	Mesures quantitatives de l'intensité de la B.E.L. à l'arrière d'un dièdre à angle droit.....	133
2.3.	Discussion.....	133
2.4.	Conclusion.....	142

CHAPITRE IV : BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT EN GRADIENT ELONGATIONNEL AVEC INFLUENCE POSSIBLE DU GRADIENT DE CISAILLEMENT

1.	<u>B.E. Localisée dans un dispositif à deux rouleaux.....</u>	143
1.2.	Introduction.....	143
1.3.	Résultats obtenus.....	145
1.3.1.	Les deux cylindres tournent dans le même sens.....	147
1.3.2.	Les deux cylindres tournent en sens contraire.....	151
1.3.2.1.	Partie centrale de l'écoulement.....	151
1.3.2.2.	Aspect global du champ d'écoulement.....	151
1.4.	Discussion - Conclusion.....	159
2.	<u>Disque tournant.....</u>	160
2.1.	Introduction.....	160
2.2.	Conditions expérimentales.....	161

2.2.1.	Cellule et montage optique.....	161
2.2.2.	Mesures électrochimiques - Solutions.....	161
2.3.	Résultats.....	163
2.4.	Discussion - Conclusion.....	164
<u>3.</u>	<u>Cellule en T.....</u>	<u>165</u>
3.1.	Introduction.....	165
3.2.	Dispositif expérimental.....	167
3.3.	Résultats obtenus.....	167
3.4.	Discussion - Conclusion.....	169

CHAPITRE V : BIREFRINGENCE EN ECOULEMENT ELONGATIONNEL OSCILLATOIRE

<u>1.</u>	<u>Introduction.....</u>	<u>171</u>
<u>2.</u>	<u>Dispositifs expérimentaux.....</u>	<u>171</u>
2.1.	Succession de convergents - divergents.....	171
2.2.	Un convergent-divergent avec débit oscillant.....	173
<u>3.</u>	<u>Résultats expérimentaux.....</u>	<u>173</u>
<u>4.</u>	<u>Discussion-Conclusion.....</u>	<u>175</u>

<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>	<u>176</u>
---------------------------------	------------

<u>ANNEXE</u> Particules rigides en écoulement élongationnel.....	179
---	-----

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	<u>181</u>
---	------------

NOTATIONS PRINCIPALES

- a : demi-axe principal d'un ellipsoïde de révolution.
longueur d'une sous-chaîne.
- b : demi-axe transverse d'un ellipsoïde de révolution.
- c : concentration.
- c* : concentration séparant le régime dilué du semi-dilué.
- d : épaisseur des cellules (de la couche liquide).
- e : entrefer, écartement entre deux pièces.
- $g_1 - g_2$: anisotropie spécifique.
- h : distance moyenne entre les extrémités de la chaîne.
- i : épaisseur de la ligne de biréfringence.
- k : constante de rappel (ressort).
constante de Boltzman.
- l : distance entre les extrémités de la chaîne soumise à G.
- n : indice (optique) de la solution.
pente (provenant de $\tau = K \dot{\gamma}^n$).
- n_0 : indice (optique) du solvant.
- p : allongement d'un ellipsoïde ($= a/b$), d'une particule.
- r : taux d'allongement ($= 1/L$).
- t : temps (s).
- v : volume de la particule.

- B.E. : Biréfringence d'Ecoulement.
- B.E.L. : Biréfringence d'Ecoulement Localisée.
- D : coefficient de diffusion de rotation (s^{-1}).
- G, $\dot{\gamma}$: gradient de vitesse (s^{-1}).
- G_L : gradient élongationnel (s^{-1}).
- L : longueur de la chaîne totalement étirée ($= N a$)
- $L_2 - L_1$: facteur de forme ($= f(p)$).
- M : masse moléculaire.
- N : nombre de chainons (de sous chaines).
- N' : nombre de particules (par cm^3).
- N_A : nombre d'Avogadro.
- Q : débit volumique (cm^3/s)
- R : coefficient de forme ($= \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1}$)
- T : température absolue ($^{\circ}K$)
- V : vitesse
- $\alpha_1 - \alpha_2$: différence des polarisabilités d'un segment.
- γ : angle de phase du milieu en écoulement ($= 2 \phi'$)
- $\gamma_1 - \gamma_2$: différence des polarisabilités d'une particule ($= v(g_1 - g_2)$).
- ϕ' : angle dont il faut tourner l'analyseur pour obtenir l'extinction ($\rightarrow \Delta n$ dans la méthode de Sénarmont).

ξ	: coefficient de frottement.
η	: viscosité dynamique.
$ \eta $	: viscosité intrinsèque.
τ	: temps de relaxation de la particule (s). tension de cisaillement (P_a).
ρ	: masse volumique.
λ	: longueur d'onde de la lumière.
Δn	: intensité de la biréfringence.
χ	: angle d'extinction.
∇	: coefficient photoélastique (= $\Delta n/G\eta$).
ω, Ω	: vitesse angulaire de rotation.
σ	: nombre de Peclet (= G/D)

I N T R O D U C T I O N

Un liquide (ou une solution), isotrope au repos, peut être rendu biréfringent sous l'action de champs variés : électrique (effet KEER), magnétique (effet COTON-MOUTON), acoustique (effet LUCAS), thermique (1) , hydrodynamique (effet MAXWELL).

Tandis que les deux effets mentionnés en premier font appel à des moments permanents ou induits, l'action du champ hydrodynamique repose sur la déformabilité ou l'anisodiamétrie des constituants de la phase liquide. La biréfringence d'écoulement (B.E.) a été à ses débuts étudiée sur des liquides purs et des solutions macromoléculaires (2) . Plus récemment, elle a été étendue à des polymères fondus (3) et même à des gaz en écoulement (4 - 5) . En 1980 ONUKI et KAWASAKI (6) prévoyaient même qu'elle pouvait être obtenue dans un fluide isotrope près de son point critique, les déformations des fluctuations critiques jouant ici le rôle des molécules anisodiamétriques dans le cas de la B.E. ordinaire. Une vérification expérimentale de ces prédictions a été réalisée. (7) .

Dans ce travail nous nous sommes intéressés essentiellement à la B.E. de solutions macromoléculaires. Traditionnellement, le plus souvent, dans ces études, les macromolécules sont soumises à des gradients de cisaillement, et les observations se font perpendiculairement au plan de l'écoulement. Pour accroître les renseignements qu'elle fournit, nous avons au cours de ce travail exploré deux voies.

Tout d'abord nous avons réalisé une étude théorique et expérimentale relative à des observations dans des autres directions remarquables, montrant l'apport de ces observations complémentaires.

Alors que les déformations en gradient de cisaillement restent faibles, nous avons dans la seconde partie de ce travail, étudié par B.E. les fortes elongations que l'on peut espérer atteindre, dans certaines circonstances, lorsque les macromolécules en solution sont soumises à des écoulements de type elongationnel.

Dans la première partie A), relative à la B.E. en gradient de cisaillement, nous commençons dans le premier chapitre par rappeler les différentes théories des liquides purs et des particules rigides observés suivant la direction conventionnelle. Puis, après avoir étendu la théorie de PETERLIN-STUART (8) aux observations complémentaires, nous en indiquons l'apport dans le cas de particules rigides et montrons la corrélation qui existe avec la viscosité non newtonienne. Nous incluons à ce travail les résultats du calcul machine des diverses fonctions intervenant en B.E.

Le deuxième chapitre traite de l'appareillage, des techniques et des résultats expérimentaux obtenus. De façon à pouvoir associer les résultats relatifs aux différentes directions d'observation, nous avons tout d'abord réalisé un dispositif classique de mesure de haute sensibilité permettant des études en cellule de Couette. Nous reportons ici les résultats obtenus en fonction de la température pour un liquide pur, utilisé par d'autres à la température ambiante, pour tester l'appareillage de B.E., le cinnamate d'éthyle. L'utilisation du virus de la mosaïque du tabac et du pentoxyde de vanadium lors d'observations complémentaires nous a conduit à tester également ces produits pour l'observation conventionnelle. L'étude de ce dernier produit montre que la B.E. est une technique bien adaptée à suivre l'évolution de ces solutions. Nous terminons cette partie en donnant les résultats obtenus à l'aide d'une cellule originale permettant des mesures quantitatives avec une bonne sensibilité, pour les faibles gradients, suivant les lignes de courant.

Dans la seconde partie B) de ce travail nous nous intéressons essentiellement à la B.E. de macromolécules souples de grande masse, soumises à de très fortes déformations dans divers écoulements élongationnels et se manifestant de façon inhabituelle.

Le premier chapitre est destiné à situer le sujet et à faire le point des travaux existant dans ce domaine relativement neuf.

Le suivant a trait aux solutions de polyoxyéthylène de grande masse qui ont fait l'objet de nombreuses recherches et travaux, en particulier dans le domaine des phénomènes de réduction de frottement, et que nous utiliserons dans nos diverses cellules. Nous y donnons une étude viscosimétrique et divers renseignements pratiques.

Nous envisageons ensuite dans les trois chapitres suivants trois types d'écoulements élongationnels dans lesquels il est possible d'allonger notablement et de suivre la déformation de la pelote macromoléculaire souple.

On décrit au chapitre III essentiellement deux dispositifs plans purement élongationnels.

- a) une cellule originale qui permet de générer de façon simple un écoulement de nature hyperbolique limitant au maximum les prédéformations des macromolécules,
- b) une configuration dans laquelle l'écoulement élongationnel naît à l'arrière d'obstacles.

A l'aide d'un modèle simplifié nous essayons de concilier expérience et théorie.

.../...

Dans le chapitre IV nous étudions les géométries dans lesquelles des gradients de cisaillement non négligeables peuvent se superposer aux gradients élongationnels. Nous envisageons le cas de cellules à parties tournantes, comme celle à deux cylindres ou le disque tournant ainsi qu'un dispositif en T à écoulement forcé. Tous les dispositifs mentionnés jusqu'à présent ont des points d'arrêt, ce qui permet à la macromolécule de rester un temps suffisant dans l'écoulement pour pouvoir s'étirer si le gradient élongationnel est suffisant. Nous terminons ce travail en donnant les premiers résultats expérimentaux obtenus avec deux systèmes à écoulement élongationnel oscillatoire pour lesquels l'extension se produit par effet cumulatif et où le point de stagnation n'est plus forcément nécessaire.

PREMIERE PARTIE

A. BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT EN GRADIENT DE
CISAILLEMENT

A) BIREFRINGENCE D'ÉCOULEMENT EN GRADIENT DE CISAILLEMENT

Généralités sur l'effet Maxwell

La biréfringence d'écoulement (B.E.), encore appelée effet Maxwell se manifeste le plus souvent lorsqu'on soumet la solution à étudier à un gradient de cisaillement. Le dispositif le plus simple, et le plus utilisé, est constitué de deux cylindres coaxiaux, l'un fixe, l'autre mobile : la cellule de Couette.

La couche de liquide comprise entre les deux cylindres, si l'entrefer e est petit, se trouve ainsi soumise, en écoulement laminaire, à un gradient de cisaillement $G \approx \frac{\omega R'}{e}$ sensiblement constant dans tout l'entrefer (ω étant la vitesse angulaire de rotation du cylindre tournant, R' son rayon). Vu entre polariseur P et analyseur A croisés, de façon à ce que la lumière se propage parallèlement à l'axe des cylindres (et donc perpendiculairement aux lignes de courant et au gradient de vitesse), le champ est uniformément sombre lorsque les cylindres sont à l'arrêt. La mise en rotation de l'un des cylindres entraîne l'apparition de forces de cisaillement qui ont pour conséquences de rendre le milieu biaxe.

Aux trois axes principaux OX, OY, OZ, correspondent trois indices principaux n_x , n_y , n_z . Un des axes, OZ, coïncide avec la direction commune des axes des cylindres. Les deux autres, perpendiculaires entre eux se trouvent dans un plan perpendiculaire à cette direction. Dans ces conditions, la lumière passe dans tout l'entrefer sauf dans quatre régions limitées qui forment une croix appelée croix d'isocline. On peut définir la position de cette croix par un angle χ appelé angle d'extinction, angle entre les plans de vibration du polariseur ou de l'analyseur et ceux de la croix d'isocline (voir Fig. 1).

Quand une lumière polarisée traverse la couche de liquide biréfringent d'épaisseur d , elle se décompose en deux composantes polarisées suivant OX et OY présentant entre elles, à la sortie, un déphasage γ (radians) tel que :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta n_z$$

$\Delta n_z = n_x - n_y$ est la biréfringence de la solution, λ est la longueur d'onde de la radiation incidente dans le vide.

Une expérience de B.E. consiste à déterminer la position des lignes neutres et la biréfringence en fonction du gradient de vitesse, c'est-à-dire à construire $\chi = \chi(G)$ et $\Delta n_z = \Delta n(G)$. Dans le cas d'une solution de concentration c , elle conduit à la détermination de deux quantités intrinsèques fondamentales :

.../...

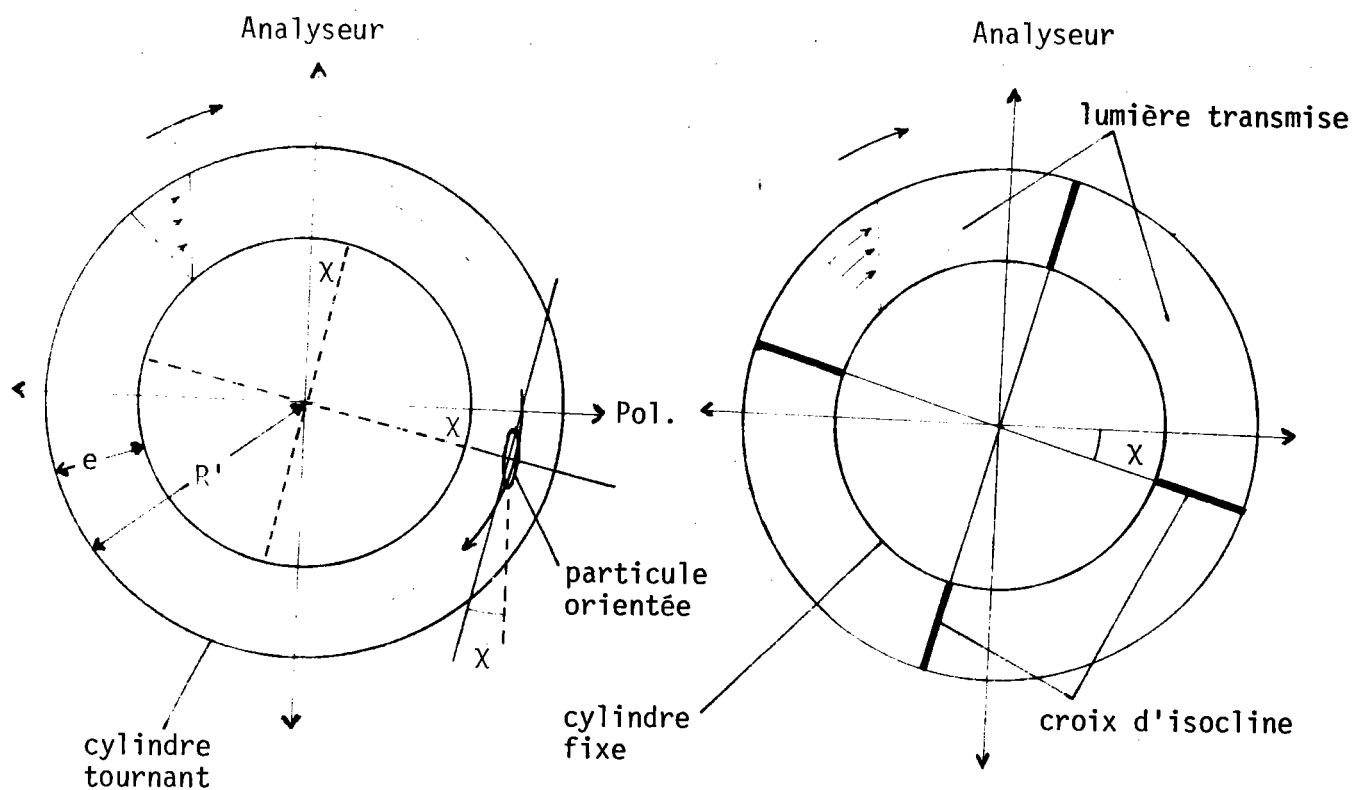
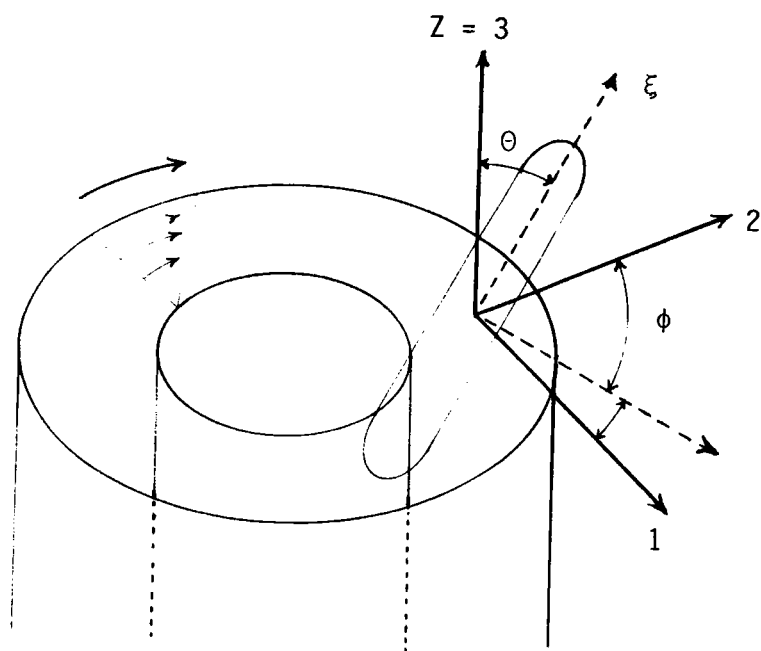


Fig. 1 : Repérage des lignes neutres



θ = angle entre $OZ = O3$ et $O\xi$ (axe de révolution de l'ellipsoïde)

ϕ = angle entre la projection de $O\xi$ sur $(O1, O2)$ et $O2$

Fig. 2 : Orientation d'une particule

l'orientation intrinsèque :
$$\left[\frac{\phi}{G} \right] = \left(\frac{\pi/4 - \chi}{G} \right) \begin{matrix} c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0 \end{matrix}$$

et la biréfringence intrinsèque :
$$[\Delta n] = \left(\frac{\Delta n}{G c \eta_0} \right) \begin{matrix} c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0 \end{matrix}$$

η_0 étant la viscosité dynamique du solvant.

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

CHAPITRE I : THÉORIES (Liquides purs, particules rigides)

1) B.E. de liquides purs (Rappels)

Les liquides purs, soumis à des gradients de cisaillement présentent de la B.E. ; en règle générale elle est nettement plus faible que celle obtenue pour des solutions macromoléculaires. Nous nous contenterons ici de rappeler succinctement les diverses théories expliquant ce phénomène. Celles proposées par RAMAN-KRISHNAN (9) (R-K) et PETERLIN-STUART (10) (P-S) postulent une orientation des molécules anisodiamétriques (ellipsoïdes de révolution) dans l'écoulement. Celle de CHAMPION (11-13) est destinée surtout aux molécules possédant un centre de symétrie.

Différentes définitions de la constante de Maxwell M et du coefficient photoélastique ∇ sont utilisées. Ici, on posera :

$$M = \frac{\Delta n}{G} \quad \text{et} \quad \nabla = \frac{\Delta n}{G n}$$

1.1. Théorie de RAMAN-KRISHNAN (R-K)

Cette première théorie suppose que les contraintes mécaniques résultant de l'écoulement agissent sur les molécules du liquide en tendant à aligner leur grand axe dans la direction correspondant à la tension maximale. Elle ignore le mouvement brownien de rotation. Dans ces conditions, χ a une valeur constante égale à 45° pour tous les gradients de cisaillement, et la biréfringence du liquide en écoulement est donnée par :

$$\Delta n = G n \left[\frac{n^2 + 2}{3n} \right]^2 \frac{4\pi}{5} \frac{g_1 - g_2}{k T} \frac{(1 - p)}{(1 + 2p)}$$

g_1 et g_2 étant les polarisabilités principales de la molécule.

n l'indice du liquide, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et p l'allongement des molécules.

La biréfringence est donc proportionnelle au gradient de vitesse : $M = \text{cte.}$
 Si on applique la modification du champ interne de VUKS (14) qui entraîne que les valeurs obtenues sont $\frac{n^2 + 2}{3}$ fois plus faibles que celles données initialement par les auteurs, on aboutit au coefficient élasto-optique :

$$\nabla = \frac{4\pi}{15 n} \frac{(n^2 + 2)}{k T} (g_1 - g_2) \frac{1 - p}{1 + 2p}$$

1.2. Théorie de PETERLIN et STUART (P-S)

Pour PETERLIN et STUART, le liquide pur est considéré comme un cas particulier de la théorie de l'orientation des particules rigides (ellipsoïdes de révolution). Ces particules se meuvent suivant les lois de l'hydrodynamique. Etant très petites (comparées aux macromolécules), le mouvement brownien est dominant dans les conditions d'observation habituelles et on doit considérer comme très petit, inférieur à 10^{-4} le paramètre $\sigma = G/D$ où D est la constante de diffusion de rotation de la molécule. Cela nous conduit à une valeur constante de χ égale à 45° et à une évolution linéaire de la biréfringence en fonction du gradient :

$$\Delta n = G n \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \frac{g_1 - g_2}{D} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \frac{4\pi}{5}$$

En appliquant la correction de VUKS (14), on obtient ici :

$$\nabla = \frac{4\pi}{15 n k T} (n^2 + 2) (g_1 - g_2) f(p)$$

La fonction $f(p)$ inclut la constante de diffusion de rotation calculée par PERRIN (15).

1.3. Théorie de CHAMPION

Des expériences ont montré que des molécules à symétrie sphérique comme le tétrachlorure de carbone présentent de la B.E. (16). Les théories d'orientation ne peuvent donc s'appliquer. Selon CHAMPION la biréfringence serait due à une distribution angulaire radiale anisotrope des molécules. Les molécules asymétriques présenteraient aussi ce phénomène, mais à un degré faible le plus souvent devant la contribution d'orientation.

La distorsion de la fonction de distribution radiale est calculée à partir de la théorie d'EISENSCHITZ (17) décrivant l'état permanent non uniforme d'un liquide. L'anisotropie optique est obtenue en utilisant la méthode de BRAGG (18) à partir de la variation de polarisation due à la distorsion de la fonction de distribution.

1.4. Remarques

Il est évident que l'orientation de molécules à symétrie sphérique est difficile à justifier et la théorie de CHAMPION trouve ici son terrain d'application privilégié. Quant aux molécules anisodiamétriques, les deux premières théories (et dans une proportion moindre en général, la troisième) peuvent expliquer la valeur constante $\chi = 45^\circ$ et la variation linéaire de Δn avec G . CHAMPION (19) a établi que les deux premiers mécanismes apparemment différents conduisent à la même fonction de distribution angulaire, mais toutefois avec des amplitudes différentes. TOLSTOI (20) avait montré d'une façon simplifiée qu'en présence d'un champ électrique E parallèle au gradient de vitesse, la quantité

$$\left[\frac{\partial(\Delta n)}{\partial E^2} \right]_{\substack{E \rightarrow 0 \\ G = \text{cte}}}$$

devait être nulle selon la théorie de P-S, différente de zéro selon celle de R-K

En fait, CHAMPION (19) a prouvé que l'effet est le même dans les deux cas. L'application d'un champ électrique extérieur ne semble donc pas un test permettant de valider l'une des théories par rapport à l'autre. Des mesures faites sur des séries homologues de liquides simples conduisent à des polarisabilités de liaison qui seraient en bon accord avec la théorie de R-K (alors qu'elles ne s'adaptent pas à celle de P-S)

Remarquons que pour les polymères fondus, cas extrême de liquides purs, la théorie de la photoélasticité postulant la coaxialité des tenseurs de contraintes et d'indices semble donner des résultats en accord avec l'expérience dans la plupart des cas (3). Appliquée aux liquides purs de faible masse, elle rendrait compte du comportement attendu : $\chi = \pi/4$ et $\Delta n(G)$ linéaire.

2. Observation "conventionnelle" de la B.E. de particules rigides

(Théorie de PETERLIN-STUART- Rappels)

Nous ne reprendrons pas ici l'historique de l'évolution des diverses théories de la biréfringence d'écoulement. On trouvera dans les références (2,21) cet aspect du problème.

Nous nous contenterons de rappeler ici la théorie de PETERLIN-STUART (10) qui semble actuellement la mieux adaptée. Nous en présenterons les limites et les modifications. Les articles de synthèse (2,21-26) font le point sur cette question.

2.1. Problème hydrodynamique

Rapidement la B.E. des suspensions de particules rigides anisodiamétriques a été attribuée à leur orientation par le champ hydrodynamique. A cet effet se superpose l'action désorientante due à l'agitation thermique, le mouvement brownien. Le résultat en écoulement permanent est un équilibre dynamique entraînant une orientation en moyenne des particules allongées ou aplaties, avec apparition d'anisotropie optique de la solution. Les théories qui utilisent différents modèles se proposent de calculer la fonction de répartition en orientation F des axes de révolution des molécules. Celle de PETERLIN-STUART établit l'expression générale pour l'ellipsoïde de révolution d'allongement $p = a/b$, rapport de la demi-longueur de l'axe de révolution sur le demi-axe transverse, quelconque.

2.1.1. Hypothèses de base

Le solvant est traité comme un milieu continu ; les dimensions des particules devront donc être grandes devant celles des molécules du solvant. Il adhère parfaitement à leur surface : le mouvement du solide suit exactement celui du fluide. L'écoulement est laminaire et le gradient de vitesse constant. Les termes d'inertie, ou les accélérations, dans les équations du mouvement du fluide ou des particules sont négligés (approximation de Stokes). La suspension contient de petits ellipsoïdes de révolution, identiques, à une concentration suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre leurs mouvements et pour que leurs contributions à Δn soient additives.

2.1.2. Fonction de répartition des axes

Le mouvement de la particule est considéré à trois dimensions et décrit par les équations de JEFFERY (27).

En régime permanent la vitesse angulaire due aux forces hydrodynamiques est alors donnée par :

$$\omega_{\theta} = \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{4} R G \sin 2\theta \sin 2\phi$$

$$\omega_{\phi} = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{G}{2} (1 + R \cos 2\phi)$$

On trouvera sur la Fig.(2) la signification des différents angles.

$$R = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \quad \begin{array}{l} R = 1 \text{ pour un ellipsoïde infiniment allongé,} \\ R = 0 \text{ pour la sphère et } R = -1 \text{ pour le disque infiniment fin.} \end{array}$$

La fonction de répartition F de l'axe de révolution obéit à la loi générale :

$$(1) \quad D \Delta F - \text{div} (F \omega) = \frac{\partial F}{\partial t}$$

D étant le coefficient de diffusion de rotation autour d'un axe équatorial, et ω la vitesse angulaire de rotation des particules due au champ hydrodynamique, en l'absence de mouvement brownien. Cette équation(1) traduit le fait que le nombre de particules, par unité de temps, qui atteignent une certaine orientation est égal à la différence entre le nombre de celles qui la prennent par suite du champ hydrodynamique et de celles qui la perdent par suite du mouvement brownien.

En l'absence de champ orientant, toutes les orientations sont également probables et par normation, on obtient dans ce cas $F = 1/4\pi$: la suspension est isotrope. Après un temps d'établissement, un état d'équilibre est atteint : $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$ et F doit satisfaire : $D \Delta F - \text{div} (F\omega) = 0$

L'intégration dans ces conditions conduit à développer F en série des puissances de R :

$$F = \sum_{j=0}^{\infty} R^j F_j$$

où

$$F_j = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} a_{noj} P_{2n} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (a_{nmj} \cos 2m\phi + b_{nmj} \sin 2m\phi) P_{2n}^{2m}$$

Les coefficients a_{nmj} et b_{nmj} sont des fonctions de $\sigma = \frac{G}{D}$ et P_{2n} et P_{2n}^{2m} sont respectivement les polynômes et les fonctions de Legendre de 1ère espèce.

Ces séries d'harmoniques sphériques sont lentement convergentes, et ceci d'autant plus que σ est grand.

Lorsque $\sigma \rightarrow 0$, F présente un maximum pour $\phi_m = 45^\circ$ dans le cas $R > 0$ (particules allongées) et pour $\phi_m = -45^\circ$ dans le cas $R < 0$ (particules aplaties).

Pour $\sigma \rightarrow \infty$, F est maximum pour $\phi_m = 90^\circ$ pour des particules allongées ($R > 0$) et $\phi_m = 0^\circ$ dans le cas de particules aplaties ($R < 0$).

Pour des σ quelconques, ϕ_m aura une valeur comprise entre ces deux cas extrêmes.

2.2. Problème optique

2.2.1. Hypothèses

On admet qu'il y a coïncidence entre les axes optiques et les axes géométriques de la particule dont l'anisotropie ne dépend pas du gradient de vitesse.

L'influence du champ électrique de l'onde lumineuse est traitée de façon quasi-statique ce qui impose que la plus grande dimension a des particules devra vérifier la condition $\frac{2\pi a n}{\lambda} < 1$ λ : longueur d'onde de la lumière incidente.

Le milieu ne présente pas d'activité optique.

Les particules ne sont pas chargées et ne possèdent pas de moment dipolaire permanent et il n'y a pas d'absorption (milieu entièrement caractérisé par son indice de réfraction n).

2.2.2. Action du champ électrique

Sous l'action du champ électrique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse incidente, une particule plongée dans un milieu isotrope induit un moment dipolaire supplémentaire $\vec{m}$.

Dans le système d'axes principaux (ξ, η, ζ) liés à la particule, on a :

$$\vec{m} = \underline{\underline{\gamma}} \vec{E}$$

où $\underline{\underline{\gamma}}$ est le tenseur excès de polarisabilité induit par la particule, par rapport à ce qui existerait en son absence.

$$\underline{\underline{\gamma}} = \begin{vmatrix} \gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

Pour un ellipsoïde de révolution de volume v , $\gamma_2 = \gamma_3$ et l'on a :

$$\gamma_1 = \frac{v}{4\pi} \cdot \frac{n_1^2 - n_0^2}{1 + \frac{n_1^2 - n^2}{n_0^2}} L_1 = v \cdot g_1$$

$$\gamma_2 = \gamma_3 = \frac{v}{4\pi} \cdot \frac{n_2^2 - n_0^2}{1 + \frac{n_2^2 - n^2}{n_0^2}} L_2 = v \cdot g_2$$

n_1 et n_2 étant les indices principaux de la particule, n_0 l'indice de réfraction du solvant et L_1, L_2 des fonctions traduisant l'anisotropie du champ interne dépendant d'un facteur de forme, fonction de l'allongement p de l'ellipsoïde. Si $C(\theta, \phi)$ est la matrice de passage du système d'axes (ξ, η, ζ) au système d'axes fixes $(O_{1,2,3})$, alors, dans ce dernier système d'axes :

$$\underline{\gamma'} = C \underline{\gamma} C^t \quad (C^t = \text{transposée de } C)$$

Pour obtenir le tenseur moyen de polarisabilité, il est nécessaire de multiplier les éléments de γ' par la fonction de distribution F qui donne la probabilité d'orientation des axes principaux d'excès de polarisabilité et d'intégrer sur toutes les orientations. On obtient ainsi le moment dipolaire moyen supplémentaire :

$$\langle \vec{m}' \rangle = \underline{p} \vec{E}$$

$\underline{p}$ étant le tenseur moyen des polarisabilités supplémentaires.

Les éléments de p sont donnés par :

$$p_{rs} = \int \gamma'_{rs} F \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (r, s = 1, 2, 3)$$

Cela conduit à :

$$p_{11} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right] F \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

$$2 p_{21} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\gamma_1 - \gamma_2 \right] \sin^2 \theta \sin 2\phi \, F \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

$$p_{22} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right] F \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

$$p_{33} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\gamma_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) \cos^2 \theta \right] F \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

S'il y a N particules par unité de volume, le supplément de polarisation est donné par :

$$\vec{P} = N \underline{\underline{p}} \vec{E}$$

et le tenseur indice de réfraction $\underline{\underline{n}}$ par :

$$\underline{\underline{n}}^2 - \underline{\underline{n}}_0^2 = 4\pi N \underline{\underline{p}}$$

2.2.3. Angle d'extinction

Pour l'écoulement plan considéré ici, la suspension a un axe principal d'excès de polarisabilité suivant la direction OZ perpendiculaire au plan d'écoulement, car les particules ont une orientation symétrique par rapport à ce plan. On peut en conséquence écrire :

$$\underline{\underline{p}} = \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{vmatrix}$$

Pour trouver les deux autres directions principales OX et OY il faut faire tourner autour de OZ le système d'axes $(01, 02)$ d'un angle χ permettant de diagonaliser p

$$\underline{\underline{p}} = \begin{vmatrix} p_x & 0 & 0 \\ 0 & p_y & 0 \\ 0 & 0 & p_z \end{vmatrix}$$

Les règles du calcul matriciel conduisent à :

$$\operatorname{tg} 2\chi = \operatorname{tg} 2(1, X) = \frac{2 p_{12}}{p_{11} - p_{22}} = - \frac{I_1}{I_2}$$

$$\operatorname{tg} 2 \chi = \frac{\int_0^{\Pi} \int_0^{2\Pi} F \sin^3 \theta \sin 2\phi \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{\Pi} \int_0^{2\Pi} F \sin^3 \theta \cos 2\phi \, d\theta \, d\phi} = - \frac{\sum_{j=1}^{\infty} R_{b_{11j}}^{j-1}}{\sum_{j=1}^{\infty} R_{a_{11j}}^{j-1}} \quad \chi = 90^\circ - \phi_m$$

On voit que χ , caractérisant l'orientation préférentielle des particules dans le plan d'écoulement est déterminé par les coefficients a_{11j} et b_{11j} , c'est-à-dire par la fonction d'orientation F . χ ne dépend que des dimensions et de la forme des particules dissoutes et non de leurs propriétés optiques. Il ne dépend pas non plus de la concentration.

2.2.4. Intensité de la biréfringence

L'observation classique (cellule de Couette) conduit à la mesure de $\Delta n_z = n_x - n_y$ (fig.(3)).

Or

$$n_x^2 - n_0^2 = 4\pi N p_x$$

$$n_y^2 - n_0^2 = 4\pi N p_y$$

d'où

$$n_x^2 - n_y^2 = 4\pi N (p_x - p_y)$$

Ces indices étant proches de n , celui de la solution, et leur différence étant faible, on peut encore écrire cette relation sous la forme

$$\Delta n_z = n_x - n_y = \frac{2\pi N}{n} (p_x - p_y)$$

La diagonalisation de p nous conduit à :

$$p_x = \frac{1}{2} \left[(p_{11} + p_{22}) + \left\{ (p_{11} - p_{22})^2 + 4 p_{12}^2 \right\}^{1/2} \right]$$

$$p_y = \frac{1}{2} \left[(p_{11} + p_{22}) - \left\{ (p_{11} - p_{22})^2 + 4 p_{12}^2 \right\}^{1/2} \right]$$

$$p_z = p_{33}$$

Ce qui donne :

$$\Delta n_z = n_x - n_y = \frac{2\pi N}{n} \left[(p_{11} - p_{22})^2 + 4 p_{12}^2 \right]^{1/2}$$

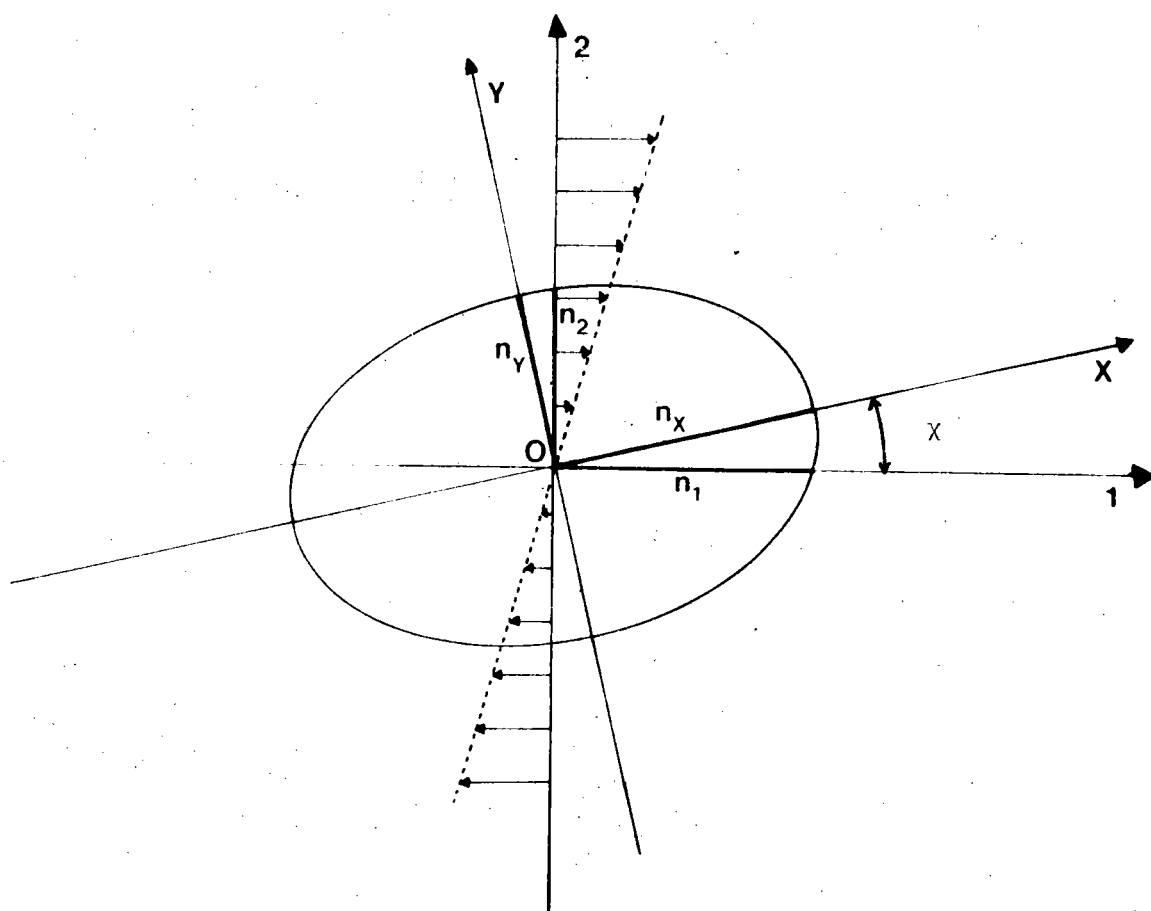


Fig. 3 : Section de l'ellipsoïde des indices par le plan de l'écoulement.

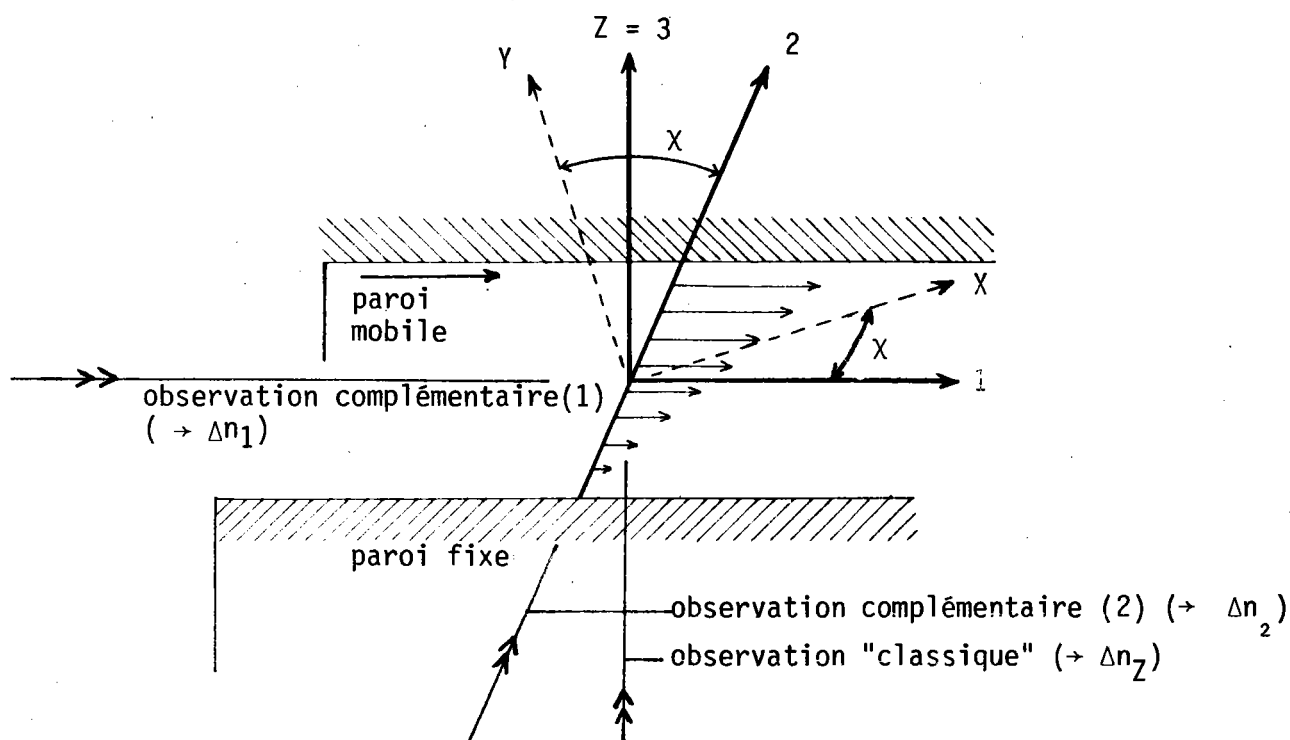


Fig. 4 : Directions d'observation.

$$\Delta n_z = \frac{2 \pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \left[I_1^2 + I_2^2 \right]^{1/2}$$

$$= \frac{2 \pi C_v}{n} (g_1 - g_2) f_z(\sigma, R)$$

$$f_z(\sigma, R) = \left[\left(\iint F \sin^3 \Theta \sin 2\phi \, d\Theta \, d\phi \right)^2 + \left(\iint F \sin^3 \Theta \cos 2\phi \, d\Theta \, d\phi \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$= \frac{16 \pi}{5} \left[\left(\sum R^j a_{11j} \right)^2 + \left(\sum R^j b_{11j} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$C_v = N.v$ = concentration en volume de la solution.

$f_z(\sigma, R)$ = fonction d'orientation.

Ainsi l'intensité de la biréfringence Δn est déterminée par deux facteurs :

- un mécanique: $f_z(\sigma, R)$
- l'autre optique: $(g_1 - g_2)$

Le facteur optique est supposé ne pas dépendre de G .

Δn_z dépend de σ uniquement par l'intermédiaire de $f_z(\sigma)$.

Tant que la concentration est faible, elle lui est proportionnelle.

PETERLIN et STUART ont donné des développements de χ et $f_z(\sigma, R)$ à l'origine.

SCHERAGA, EDSALL et GADD (28) ont programmé les trois relations de récurrence données par PETERLIN reliant les a_{11j} et b_{11j} .

2.3. Extensions et limitations de la théorie de PETERLIN-STUART

L'étude précédente s'applique aux solutions monodispersées. Si comme cela est souvent le cas, on a affaire à des particules qui sont hétérogènes au point de vue de la forme, des dimensions, des propriétés optiques ou mécaniques alors $\chi(G)$ et $\Delta n(G)$ peuvent être considérablement modifiés.

SADRON (29) a montré que pour des solutions infiniment diluées, les valeurs observées de χ et de $\Delta n_z = n_x - n_y$ dans les systèmes polydispersés, sont données par les équations :

$$(2) \quad \operatorname{tg} 2 \chi = \frac{\sum_i (n_x - n_y)_i \sin 2 \chi_i}{\sum_i (n_x - n_y)_i \cos 2 \chi_i}$$

$$(3) \quad (n_x - n_y)^2 = \left[\sum_i (n_x - n_y)_i \sin 2 \chi_i \right]^2 + \left[\sum_i (n_x - n_y)_i \cos 2 \chi_i \right]^2$$

Les sommations sont effectuées sur toutes les espèces i de particules présentes, qui, si elles étaient seules dans la solution en écoulement donneraient les valeurs observées χ_i et $(n_x - n_y)_i$ pour le même gradient. Ces relations sont valables aussi bien pour les particules rigides que déformables et ne dépendent pas de l'origine de l'effet. Les signes de $(n_x - n_y)_i$ dépendent du signe de la biréfringence du $i^{\text{ème}}$ constituant.

Dans le cas de mélanges hétérogènes la B.E. peut être utilisée pour obtenir des renseignements sur la polydispersité du milieu. Les courbes $\chi(G)$ et $\Delta n(G)$ peuvent passer, surtout si les composants ont des signes différents, pour des courbes anormales. Par ailleurs, les règles de composition (2) et (3) des biréfringents permettent de construire les courbes corrigées de la biréfringence propre du solvant.

La théorie a été étendue à des modèles absorbants (SNELLMAN et BJORNSTAHL (30)), chargés (JOLY (31)), optiquement actifs (RAMACHANDAN et RAMASESHAN (33)) ou de dimensions supérieures à λ (TAYLORS et CRAMERS (34)), puis, récemment, à l'ellipsoïde scalène (WORKMAN (35-36)). Cette dernière généralisation montre que l'angle d'extinction dépend en général des propriétés optiques des particules et du solvant. Les calculs ne sont malheureusement pas poussés jusqu'à leur terme ce qui fait que cette extension est difficilement comparable aux résultats expérimentaux.

En conclusion de ces rappels de la théorie de PETERLIN et STUART, avec ses limitations et extensions, on peut dire qu'elle s'est avérée fructueuse. Certains résultats s'expliquent néanmoins difficilement à l'aide de ce seul modèle. Comme le suggérait déjà KUHN (37) on peut penser qu'en plus des phénomènes d'orientation, qui sont dominants le plus souvent, puisse exister dans certains cas favorables, une contribution d'origine photoélastique. Sous l'influence des tensions auxquelles la particule est soumise dans le liquide en écoulement, il pourrait se produire des variations de polarisabilité de la molécule, modifiant ainsi les résultats prévisibles à l'aide de la théorie de l'orientation.

3) Apport des observations complémentaires de B.E. de particules rigides

3.1. Généralités

L'observation classique de la B.E. est souvent insuffisante à elle seule pour fournir tous les renseignements souhaitables et doit être associée à d'autres techniques complémentaires. Elle ne permet pas par exemple de distinguer deux particules d'allongements inverses p et $1/p$. De plus, la polydispersité inévitable des suspensions réelles limite sévèrement les possibilités de caractériser un mélange de composition inconnue.

Ainsi on est amené à se demander si une description plus détaillée du phénomène permettrait d'obtenir un supplément d'information : l'intérêt d'utiliser des directions d'observation différentes (complémentaires) se pose en particulier. Pour des particules rigides, lorsque l'effet est important, la B.E. peut être observée dans des capillaires, perpendiculairement à l'axe ; le gradient rencontré par le faisceau lumineux le long de son parcours n'est pas constant, la valeur maximale se situant contre les parois. On obtient donc par ces mesures une valeur moyenne de la biréfringence. Pour le capillaire à section circulaire se pose en plus le problème de la propagation géométrique du faisceau lumineux. Les études de ce genre sont surtout qualitatives (38,39) ; ainsi CONNER (40) postule-t-il la loi $\Delta n = kG$ pour interpréter ses mesures sur des solutions de viscose à faible G , comportement initial vérifié par l'expérience.

Le capillaire à section rectangulaire est plus adapté à des mesures quantitatives (surtout si une dimension du rectangle est très petite devant l'autre). JIBAWI (41) dans sa thèse a effectué des mesures de B.E. dans une telle cellule sur des solutions de Milling Yellow, produit très complexe, qu'il traite par la théorie des particules rigides. Les nombreuses courbes $\Delta n = f(G)$ données ont une apparence fort complexe (en particulier ces courbes ne passent pas par l'origine des axes) et le comportement initial est variable suivant les expériences.

FOREMAN (62.) a étudié la B.E. d'une suspension de $V_2 O_5$ suivant le gradient de vitesse en utilisant un dispositif constitué de deux disques coaxiaux transparents, l'un fixe, l'autre tournant avec une vitesse constante, la solution étant placée entre eux.

Le faisceau lumineux traverse ces disques perpendiculairement. Par analogie avec la théorie de PETERLIN-STUART, il postule un comportement initial de $\Delta n = f(G)$ linéaire, avec une constante de proportionnalité différente de celle correspondant

à l'observation classique, ce que ses expériences confirment.

Ces résultats méritaient d'être précisés et complétés, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Aussi nous sommes-nous proposés ici d'étudier et de calculer la biréfringence suivant les lignes de courant 01 et dans la direction 02 du gradient. (fig. 4). Les observations de ce type sont délicates il est vrai, mais leur relation avec la viscosité non-newtonienne (42) qui sera testée numériquement, souligne leur intérêt théorique et pratique.

3.2. Biréfringence complémentaire - Théorie (43)

Observé dans le sens du courant 01, ou suivant le gradient 02, le milieu possède des lignes neutres, qui, par raison de symétrie coïncident avec 02, 0Z dans le premier cas et avec 01, 0Z dans le second (fig. 2-4). Il est donc entièrement caractérisé, à tout gradient par les biréfringences:

$$(4) \quad \Delta n_1 = n_2 - n_z = (n_2 - n_y) + (n_y - n_z) = n_2 - n_y + \Delta n_x$$

$$(5) \quad \Delta n_2 = n_1 - n_z = (n_1 - n_x) + (n_x - n_z) = n_1 - n_x - \Delta n_y$$

n_1 est solution de l'équation :

$$\frac{\cos^2 \chi}{n_x^2} + \frac{\sin^2 \chi}{n_y^2} = \frac{1}{n_1^2}$$

et n_2 de :

$$\frac{\sin^2 \chi}{n_x^2} + \frac{\cos^2 \chi}{n_y^2} = \frac{1}{n_2^2}$$

Si le milieu est faiblement biréfringent (de l'ordre de 10^{-7} en B.E.) les équations précédentes peuvent s'écrire, compte tenu de (4) ou de (5).

$$(6) \quad \Delta n_1 = \Delta n_x + \sin^2 \chi \cdot \Delta n_z$$

$$(7) \quad \Delta n_2 = -\Delta n_y - \sin^2 \chi \cdot \Delta n_z$$

.../...

A partir des expressions données au paragraphe 2.2.4., on peut déterminer l'intensité de la biréfringence du milieu suivant les directions principales OX, OY, OZ.

$$\Delta n_x = n_y - n_z = \frac{2 \pi N}{n} (P_y - P_z)$$

$$\Delta n_y = n_z - n_x = \frac{2 \pi N}{n} (P_z - P_x)$$

$$\Delta n_z = n_x - n_y = \frac{2 \pi N}{n} (P_x - P_y)$$

Ces dernières relations ne sont pas indépendantes. On a en effet :

$$\Delta n_x + \Delta n_y + \Delta n_z = 0$$

Pour obtenir Δn_1 et Δn_2 en appliquant les relations (4) et (5) il reste à expliciter Δn_x et Δn_y .

$$\Delta n_x = \frac{2\pi N}{n} (P_y - P_z) = \frac{2\pi N}{n} \left\{ \frac{1}{2}(p_{11} + p_{22}) - p_{33} - \frac{1}{2} \left[(p_{11} - p_{22})^2 + 4p_{12}^2 \right]^{1/2} \right\}$$

$$= \frac{2\pi N v}{n} (g_1 - g_2) \frac{1}{2} \left[<1 - 3 \cos^2 \theta> - f_z(\sigma, R) \right]$$

et

$$- \Delta n_y = \frac{2\pi N}{n} (P_x - P_z) = \frac{2\pi N}{n} \left\{ \frac{1}{2} (p_{11} + p_{22}) - p_{33} + \frac{1}{2} \left[(p_{11} - p_{22})^2 + 4 p_{12}^2 \right]^{1/2} \right\}$$

$$= \frac{2\pi N v}{n} (g_1 - g_2) \frac{1}{2} \left[<1 - 3 \cos^2 \theta> + f_z(\sigma, R) \right]$$

où les symboles $\langle \dots \rangle$ indiquent que l'on a pris les valeurs moyennes.

D'après (6) ou (7) on a finalement :

$$\begin{aligned}\Delta n_1 &= \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \frac{1}{2} \left[\langle 1 - 3\cos^2\theta \rangle - \cos 2\chi f_z(\sigma, R) \right] \\ &= \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) f_1(\sigma, R) = A f_1(\sigma, R)\end{aligned}$$

où

$$(8) \quad f_1(\sigma, R) = \frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{5} \sum R_{a_{10}j}^j - \cos 2\chi f_z(\sigma, R) \right]$$

$$\begin{aligned}\Delta n_2 &= \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \frac{1}{2} \left[\langle 1 - 3\cos^2\theta \rangle + \cos 2\chi f_z(\sigma, R) \right] \\ &= \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) f_2(\sigma, R) = A f_2(\sigma, R)\end{aligned}$$

où

$$f_2(\sigma, R) = \frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{5} \sum R_{a_{10}j}^j + \cos 2\chi f_z(\sigma, R) \right] \quad (9)$$

3.3. Corrélation avec la viscosité non newtonienne (204)

La viscosité non newtonienne de solutions de particules rigides ayant la même origine (orientation préférentielle) que la biréfringence d'écoulement, il est logique de s'attendre à ce que les effets observables ne soient pas indépendants entre eux. Les résultats apportés par l'observation conventionnelle (χ , Δn_z) ne suffisent pas à établir une telle corrélation. Par contre si on envisage la B.E. présentée par la suspension dans deux directions perpendiculaires on arrive à établir une relation valable quel que soit le gradient avec la viscosité intrinsèque de la suspension.

SAITO (44) a montré que

$$\eta = L + (J + K - L) I' + \frac{N}{\sigma} I_1 - (L - 2K) I_2 \quad (10)$$

.../...

Or on a

$$\Delta n_z = A(I_1^2 + I_2^2)^{1/2} \quad \text{tg } 2\chi = -\frac{I_1}{I_2}$$

et par exemple

$$\Delta n_1 = \frac{A}{2} (1 - I_2 - 3I_3)$$

Dans ces expressions, on a les intégrales suivantes : (avec $z = \cos \theta$)

$$I_1 = \int_0^{4\pi} (1 - z^2) \sin 2\phi F d\Omega = \frac{1}{A} \Delta n_z \sin 2\chi$$

$$I_2 = \int_0^{4\pi} (1 - z^2) \cos 2\phi F d\Omega = -\frac{1}{A} \Delta n_z \cos 2\chi$$

$$I_3 = \int_0^{4\pi} z^2 F d\Omega = \frac{1}{3} - \frac{1}{3A} \Delta n_z \cos 2\chi - \frac{2}{3A} \Delta n_1$$

$$I' = \int_0^{4\pi} (1 - z^2)^2 \sin^2 2\phi F d\Omega$$

ν est lié à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et à la masse volumique ρ par

$$\nu = [\eta] \rho$$

J, K, L, N, R sont des fonctions de l'allongement p de la particule.

I' peut s'exprimer en fonction de I_1, I_2, I_3 en utilisant l'équation de diffusion.

$$I' = 1 - \frac{6}{R\sigma} I_1 + \frac{1}{R} I_2 - I_3$$

Par suite, l'expression (10) peut s'écrire

$$\begin{aligned} \nu = & \frac{2}{3}(J + 2K) + \frac{2}{3}(J - K) \frac{\Delta n_1}{A} \\ & + \left[\left(\frac{J+K-L}{R} + \frac{J-K}{3} \right) \cos 2\chi + \frac{1}{\sigma} \left\{ \left(N - \frac{6}{R} (J+K-L) \sin 2\chi \right) \right\} \frac{\Delta n_z}{A} \right] \end{aligned}$$

.../...

3.4. Discussion

3.4.1. Evolution de la biréfringence à l'origine

Dans l'observation perpendiculaire au plan de l'écoulement,
pour les faibles valeurs de σ , χ et Δn_z ont pour développement :

$$\chi = \frac{\pi}{4} - \frac{\sigma}{12} \text{ pour } R > 0$$

$$\chi = \frac{3\pi}{4} - \frac{\sigma}{12} \text{ pour } R < 0$$

$$\text{et } \Delta n_z = \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \frac{\sigma |R|}{15}$$

La biréfringence initiale évolue linéairement avec σ .

Ici, nous avons :

$$\Delta n_1 = \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \frac{\sigma^2}{15} \left(\frac{R^2}{28} - \frac{R}{12} \right)$$

$$\Delta n_2 = \frac{2\pi C_v}{n} (g_1 - g_2) \frac{\sigma^2}{15} \left(\frac{R^2}{28} + \frac{R}{12} \right)$$

La biréfringence affecte donc dans ces cas une forme quadratique en σ , circonstance défavorable pour l'étude expérimentale (fig. 5).

3.4.2. Association de deux observations à l'origine

La comparaison des diverses expressions de la biréfringence montre que le terme optique $(g_1 - g_2)$ intervient toujours de la même façon ; leur combinaison ne permet donc pas d'atteindre séparément g_1 et g_2 .

Par contre, la concentration et le facteur optique s'éliminent dans le rapport de deux d'entre elles.

.../...

Ainsi

$$(11) \quad \frac{\Delta n_1}{\Delta n_z} = \frac{f_1}{f_z} = \sigma \left(\frac{R}{28} \mp \frac{1}{12} \right) \quad \begin{matrix} (- \text{ pour } R > 0 \\ + \text{ pour } R < 0 \end{matrix}$$

Cette relation permet de calculer R en grandeur et signe, donc l'allongement p , à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe

$\frac{\Delta n_1}{\sigma \Delta n_z}$ en fonction de σ lorsque l'on connaît D par exemple par la méthode

habituelle en B.E. :

$$\left[\left(\frac{\pi}{4} - \chi \right) / G \right]_{G \rightarrow 0} = \frac{1}{12 D}$$

Cependant la sélectivité de cette méthode paraît devoir être médiocre. En effet,

$\frac{R}{28} - \frac{1}{12}$, pour des particules allongées, ne varie que de $-1/12$ à $-1/21$.

Une seconde procédure, qui ne nécessite pas la connaissance de D , consiste à évaluer le rapport

$\delta = \frac{\Delta n_1}{\Delta n_2}$ dans la région initiale $\sigma < 1$, où il est indépendant de σ .

On en déduit en effet :

$$R = \mp \frac{7(\delta + 1)}{3(\delta - 1)} \quad \begin{matrix} - \text{ si } R > 0 \\ + \text{ si } R < 0 \end{matrix}$$

Ces méthodes sont intéressantes dans les cas fréquents d'allongements modérés. Enfin, dans les cas où l'on sait que les particules sont soit très allongées (où donc $R \approx 1$), soit très aplaties ($R \approx -1$), on peut obtenir directement le coefficient de diffusion de rotation à l'aide de la relation (11)

$$D = - \frac{G}{21} \cdot \frac{\Delta n_z}{\Delta n_1} \quad R = 1$$

$$D = \frac{5G}{42} \cdot \frac{\Delta n_z}{\Delta n_1} \quad R = -1$$

$$\text{ou } D = \frac{5G}{42} \cdot \frac{\Delta n_z}{\Delta n_2} \quad R = 1 \text{ et } D = \frac{G}{21} \cdot \frac{\Delta n_z}{\Delta n_2} \quad R = -1$$

3.4.3. Valeurs numériques des fonctions intervenant en B.E.

On sait que les coefficients a_{11j} et b_{11j} sont nuls lorsque j est pair ; leur calcul effectif montre que tous les a sont de même signe et tous les b de signe opposé ; au contraire, les a_{10j} s'annulent quand j est impair.

Comme $R(p) = -R(1/p)$, le numérateur et le dénominateur de $\tan 2\chi$ changent simultanément de signe lorsque $p \rightarrow 1/p$. Il en résulte que $\tan 2\chi$ garde la même valeur pour des particules d'allongements inverses, mais

$$\chi(\sigma, 1/p) = \chi(\sigma, p) + \pi/2$$

Pour les facteurs d'orientation, on a

$$f_z(\sigma, 1/p) = f_z(\sigma, p) \quad (*)$$

$$f_1(\sigma, 1/p) = f_2(\sigma, p)$$

$$\text{et } f_2(\sigma, 1/p) = f_1(\sigma, p)$$

Pour les particules allongées les tableaux numériques III, IV ou les courbes Fig.5, 7, 8. montrent que $|f_2(\sigma, p)| > |f_1(\sigma, p)|$. Donc la biréfringence suivant le gradient est supérieure à celle mesurée dans le sens du courant ; c'est l'inverse pour des particules aplaties.

Comme nous l'avons déjà signalé, il est impossible de discerner les particules allongées de celles qui sont aplaties, à partir des mesures conventionnelles de χ et Δn_z seulement. Par contre, si la biréfringence de la suspension, mesurée dans le sens du gradient (Δn_2) est, en valeur absolue, supérieure à celle observée suivant les lignes de courant (Δn_1), on peut affirmer que les particules sont allongées. Ce test qualitatif peut être effectué à n'importe quel gradient ; il devrait être très sensible comme on peut le voir dans ces tableaux numériques ou sur les courbes. En collaboration avec LAYEC pour la programmation nous avons calculé les développements (8) et (9) de f_1 et f_2 pour 25 valeurs de $\sigma \leq 900$ et pour 12 valeurs de p comprises entre 1 et ∞ . Ces séries convergent lentement quand les paramètres sont grands. Ici, afin de réduire autant que possible l'incertitude dans ce domaine, le nombre de tours d'itération a été porté à $j = 57$.

(*) La mise en facteur de R , sans précaution, introduit un changement de signe dans la réf. (28).

$\sigma \backslash p$	1	2	3	4	5	7	10	16	20	25	50	75	100	500	∞
0	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
0,05	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76	44,76
0,1	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52	44,52
0,15	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28	44,28
0,25	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81	43,81
0,5	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62	42,62
0,75	41,44	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45	41,45
1	40,27	40,28	40,29	40,29	40,29	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30	40,30
2,5	33,69	33,83	33,93	33,98	34,01	34,03	34,04	34,05	34,05	34,06	34,06	34,06	34,06	34,06	34,06
5	25,10	25,73	26,20	26,42	26,54	26,65	26,71	26,75	26,76	26,77	26,77	26,78	26,78	26,78	26,78
10	15,48	16,95	18,09	18,66	18,96	19,24	19,40	19,49	19,51	19,53	19,55	19,55	19,55	19,55	19,55
12,5	12,82	14,45	15,80	16,48	16,84	17,18	17,38	17,49	17,52	17,54	17,56	17,57	17,57	17,57	17,57
15	10,90	12,60	14,07	14,84	15,25	15,64	15,87	16,00	16,03	16,06	16,08	16,09	16,09	16,09	16,09
17,5	9,462	11,16	12,72	13,55	14,00	14,44	14,69	14,84	14,88	14,90	14,93	14,93	14,94	14,94	14,94
20	8,350	10,01	11,62	12,50	12,99	13,46	13,74	13,90	13,94	13,96	14,00	14,00	14,01	14,01	14,01
25	6,748	8,302	9,939	10,89	11,43	11,97	12,27	12,46	12,51	12,54	12,58	12,58	12,58	12,59	12,59
30	5,655	7,082	8,703	9,699	10,28	10,86	11,19	11,40	11,45	11,48	11,53	11,53	11,54	11,54	11,54
40	4,265	5,463	6,990	8,018	8,645	9,291	9,677	9,917	9,974	10,01	10,06	10,07	10,07	10,08	10,08
50	3,421	4,438	5,847	6,872	7,525	8,217	8,639	8,904	8,968	9,009	9,064	9,074	9,078	9,082	9,082
75	2,287	3,012	4,150	5,107	5,776	6,534	7,017	7,330	7,405	7,454	7,520	7,532	7,537	7,542	7,542
100	1,717	2,275	3,211	4,079	4,734	5,519	6,043	6,391	6,476	6,531	6,606	6,620	6,625	6,631	6,631
200	0,859	1,146	1,673	2,261	2,798	3,569	4,164	4,592	4,700	4,771	4,868	4,887	4,893	4,901	4,901
300	0,573	0,765	1,126	1,558	1,993	2,708	3,351	3,874	4,016	4,112	4,245	4,271	4,280	4,291	4,291
400	0,430	0,574	0,848	1,185	1,544	2,183	2,807	3,347	3,497	3,599	3,743	3,770	3,780	3,792	3,792
500	0,344	0,459	0,680	0,955	1,258	1,821	2,395	2,904	3,047	3,145	3,283	3,309	3,319	3,330	3,331
900	0,191	0,255	0,378	0,536	0,717	1,075	1,461	1,813	1,913	1,981	2,078	2,097	2,103	2,111	2,112

Tableau I : Angle d'extinction χ (en degré) en fonction de σ et de p pour des particules allongées.

$\sigma \backslash p$	1	2	3	4	5	7	10	16	20	25	50	75	100	500	∞
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,05	0,000	20,00	26,66	29,41	30,77	32,00	32,67	33,07	33,17	33,23	33,31	33,32	33,33	33,33	33,33
0,1	0,000	39,99	53,33	58,81	61,53	63,99	65,34	66,14	66,32	66,44	66,60	66,63	66,64	66,66	66,66
0,15	0,000	59,98	79,97	88,20	92,27	95,97	97,98	99,19	99,46	99,64	99,88	99,93	99,94	99,96	99,96
0,25	0,000	99,91	133,2	146,9	153,7	159,8	163,2	165,2	165,7	166,0	166,4	166,4	166,5	166,5	166,5
0,5	0,000	199,3	265,6	293,0	306,5	318,7	325,4	329,4	330,3	330,9	331,7	331,9	331,9	332,0	332,0
0,75	0,000	297,5	396,6	437,3	457,5	475,7	485,7	491,7	493,0	493,9	495,1	495,3	495,4	495,5	495,5
1	0,000	394,2	525,3	579,2	605,9	630,0	643,2	651,1	652,9	654,1	655,6	655,9	656,0	656,1	656,1
2,5	0,000	920,0	1223	1348	1409	1464	1494	1512	1517	1519	1523	1524	1524	1524	1524
5	0,000	1534	2041	2249	2351	2444	2494	2524	2531	2536	2542	2543	2543	2544	2544
10	0,000	2111	2860	3176	3334	3477	3554	3603	3614	3621	3630	3632	3632	3633	3633
12,5	0,000	2253	3086	3444	3624	3789	3879	3933	3945	3954	3964	3966	3967	3968	3968
15	0,000	2351	3254	3649	3849	4032	4034	4094	4208	4268	4317	4329	4331	4332	4333
17,5	0,000	2421	3383	3811	4029	4231	4242	4308	4424	4484	4534	4547	4550	4552	4552
20	0,000	2473	3485	3943	4179	4396	4317	4389	4505	4565	4614	4628	4634	4636	4636
25	0,000	2544	3637	4147	4413	4660	4799	4881	4974	5034	5084	5098	5104	5106	5106
30	0,000	2589	3743	4297	4589	4864	5018	5110	5202	5262	5312	5326	5332	5334	5334
40	0,000	2640	3880	4504	4841	5162	5344	5454	5564	5624	5674	5688	5694	5696	5696
50	0,000	2667	3963	4639	5013	5374	5580	5705	5794	5854	5894	5908	5914	5916	5916
75	0,000	2696	4068	4832	5273	5714	5970	6127	6194	6254	6294	6308	6314	6316	6316
100	0,000	2707	4115	4931	5419	5920	6217	6401	6445	6473	6510	6517	6523	6525	6525
200	0,000	2718	4170	5071	5654	6299	6703	6956	7014	7054	7105	7115	7121	7123	7123
300	0,000	2720	4182	5108	5730	6455	6940	7261	7339	7389	7457	7470	7474	7476	7476
400	0,000	2721	4187	5122	5763	6540	7092	7482	7580	7645	7733	7750	7756	7763	7763
500	0,000	2721	4189	5129	5780	6589	7187	7626	7739	7814	7918	7938	7945	7954	7954
900	0,000	2721	4191	5139	5804	6661	7331	7851	7990	8083	8213	8238	8247	8257	8258

Tableau II : Facteur d'orientation $10^4 f_z$ (observation perpendiculaire au plan de l'écoulement) en fonction de σ et de p .

$\sigma \backslash p$	1	2	3	4	5	7	10	16	20	25	50	75	100	500	∞
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,05	0,000	0,619	0,730	0,762	0,775	0,785	0,789	0,792	0,793	0,793	0,793	0,794	0,794	0,794	0,794
0,1	0,000	2,475	2,920	3,047	3,098	3,138	3,157	3,167	3,169	3,171	3,173	3,173	3,173	3,173	3,173
0,15	0,000	5,567	6,566	6,853	6,968	7,057	7,099	7,122	7,127	7,131	7,135	7,136	7,136	7,136	7,136
0,25	0,000	15,45	18,21	19,01	19,33	19,57	19,69	19,75	19,77	19,78	19,79	19,79	19,79	19,79	19,79
0,5	0,000	61,42	72,39	75,52	76,77	77,73	78,19	78,43	78,49	78,52	78,57	78,58	78,58	78,59	78,59
0,75	0,000	136,9	161,1	168,0	170,7	172,8	173,8	174,4	174,5	174,5	174,6	174,7	174,7	174,7	174,7
1	0,000	240,1	282,3	294,1	298,8	302,3	303,9	304,8	305,0	305,2	305,3	305,4	305,4	305,4	305,4
2,5	0,000	1295	1503	1554	1573	1585	1590	1592	1593	1593	1593	1594	1594	1594	1594
5	0,000	3514	3982	4062	4077	4076	4070	4064	4063	4061	4060	4060	4060	4060	4060
10	0,000	6348	7086	7122	7076	6997	6938	6898	6888	6882	6873	6871	6871	6870	6870
12,5	0,000	7107	7939	7952	7876	7758	7673	7616	7602	7592	7580	7578	7577	7576	7576
15	0,000	7634	8550	8544	8442	8288	8178	8104	8086	8074	8058	8055	8054	8053	8053
17,5	0,000	8013	9005	8984	8858	8671	8538	8449	8427	8412	8393	8389	8388	8386	8386
20	0,000	8295	9355	9322	9175	8957	8803	8698	8672	8656	8633	8629	8627	8625	8625
25	0,000	8678	9856	9806	9621	9347	9152	9020	8987	8966	8937	8932	8930	8928	8927
30	0,000	8919	10194	10133	9916	9593	9360	9202	9163	9138	9103	9097	9095	9092	9092
40	0,000	9195	10616	10544	10276	9866	9567	9361	9311	9278	9233	9224	9221	9218	9217
50	0,000	9341	10865	10791	10483	10000	9641	9394	9332	9292	9238	9228	9224	9219	9219
75	0,000	9502	11186	11119	10741	10113	9631	9293	9209	9153	9078	9064	9059	9053	9053
100	0,000	9564	11334	11282	10861	10124	9538	9119	9013	8944	8849	8831	8825	8817	8816
200	0,000	9629	11524	11526	11037	10051	9200	8575	8417	8313	8172	8146	8136	8125	8124
300	0,000	9641	11569	11603	11098	9964	8875	8000	7768	7613	7398	7357	7343	7325	7325
400	0,000	9646	11587	11638	11131	9911	8631	7517	7208	6997	6701	6645	6625	6600	6599
500	0,000	9648	11595	11656	11153	9900	8532	7299	6950	6711	6373	6308	6285	6256	6255
900	0,000	9650	11606	11683	11194	9940	8524	7215	6839	6580	6213	6141	6116	6085	6084

Tableau III : Facteur d'orientation $-10^5 f_1$ (observation suivant les lignes de courant pour des particules allongées) en fonction de σ et de p .

σ/p	1	2	3	4	5	7	10	16	20	25	50	75	100	500	∞
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,05	0,000	0,105	0,149	0,169	0,179	0,188	0,193	0,196	0,197	0,198	0,198	0,198	0,198	0,198	0,198
0,1	0,000	0,419	0,597	0,675	0,715	0,753	0,773	0,785	0,788	0,790	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793
0,15	0,000	0,942	1,342	1,519	1,610	1,692	1,739	1,766	1,773	1,777	1,782	1,783	1,784	1,784	1,784
0,25	0,000	2,614	3,723	4,213	4,464	4,695	4,823	4,899	4,917	4,929	4,944	4,947	4,948	4,949	4,949
0,5	0,000	10,40	14,80	16,75	17,74	18,66	19,17	19,47	19,54	19,59	19,65	19,66	19,66	19,67	19,67
0,75	0,000	23,17	32,97	37,30	39,50	41,53	42,66	43,34	43,50	43,60	43,73	43,76	43,77	43,78	43,78
1	0,000	40,66	57,80	65,36	69,21	72,76	74,73	75,91	76,18	76,36	76,60	76,64	76,66	76,68	76,68
2,5	0,000	220,3	310,8	350,3	370,3	388,6	398,7	404,8	406,2	407,1	408,3	408,5	408,6	408,7	408,7
5	0,000	604,3	847,3	951,9	1004	1053	1079	1095	1099	1101	1104	1105	1105	1105	1105
10	0,000	1117	1600	1814	1923	2023	2078	2111	2119	2124	2130	2131	2132	2132	2132
12,5	0,000	1262	1835	2095	2228	2351	2420	2461	2470	2476	2484	2486	2486	2487	2487
15	0,000	1364	2014	2316	2472	2617	2698	2746	2757	2765	2774	2776	2777	2777	2777
17,5	0,000	1438	2155	2494	2672	2837	2930	2985	2998	3006	3018	3020	3020	3021	3021
20	0,000	1494	2267	2642	2839	3024	3127	3190	3204	3214	3226	3229	3229	3230	3230
25	0,000	1571	2435	2870	3104	3325	3450	3525	3542	3554	3569	3572	3573	3574	3574
30	0,000	1619	2552	3040	3305	3560	3704	3791	3811	3824	3842	3845	3846	3848	3848
40	0,000	1672	2704	3274	3594	3906	4085	4194	4220	4236	4258	4262	4264	4265	4265
50	0,000	1701	2794	3427	3792	4154	4364	4492	4523	4542	4568	4573	4575	4577	4577
75	0,000	1731	2907	3644	4092	4554	4829	4998	5038	5064	5099	5105	5108	5110	5111
100	0,000	1742	2956	3753	4260	4798	5125	5331	5379	5411	5453	5461	5464	5467	5467
200	0,000	1753	3011	3902	4523	5245	5712	6010	6080	6125	6186	6197	6201	6206	6206
300	0,000	1755	3022	3940	4605	5430	6005	6395	6490	6552	6636	6651	6657	6663	6664
400	0,000	1756	3026	3954	4641	5530	6195	6679	6803	6885	6997	7018	7026	7035	7036
500	0,000	1756	3028	3961	4659	5586	6309	6856	7000	7096	7229	7255	7263	7274	7275
900	0,000	1756	3030	3970	4683	5662	6469	7114	7288	7406	7570	7602	7613	7627	7627

Tableau IV : Facteur d'orientation $10^4 f_2$ (observation suivant le gradient pour des particules allongées) en fonction de σ et de p .

Nos valeurs de χ et f_z diffèrent légèrement de celles de SCHERAGA, EDSALL, GADD (28) obtenues avec $j = 23$; elles sont systématiquement inférieures de 1% pour χ ($p > 5$; $\sigma > 40$) et pour f_z ($p > 10$; $\sigma > 50$).

Signalons pour terminer que le problème lié à la rapidité de convergence des séries employées a été partiellement réglé grâce à l'utilisation de méthodes d'accélération (45-47).

Les figures 6-8 représentent les variations de $f(\sigma)$ pour quelques valeurs de $p > 1$. On remarque sur f_2 la saturation de la biréfringence dans le sens du gradient de vitesse, ainsi que sa croissance régulière avec l'allongement p . Par contre, le comportement de la biréfringence dans le sens du courant est compliqué ; les courbes se recoupent, présentent un maximum en σ et une disposition irrégulière en fonction de p . On note enfin que, en valeur absolue f_2 est toujours nettement supérieur à f_1 , pour σ et p donnés (cas $p > 1$). La mise en évidence (Fig. 7) expérimentale du maximum assez prononcé lorsque $p \geq 10$ pourrait constituer un test qualitatif permettant de distinguer les particules allongées des particules aplaties.

3.4.4. Vérification numérique de la corrélation entre la biréfringence d'écoulement et le facteur de viscosité.

Le calcul des sommes en b_{11j} , a_{11j} et a_{10j} qui a été effectué pour expliciter les valeurs numériques des fonctions f peut être mis à profit pour vérifier la relation (10) et par conséquent retrouver la viscosité par une autre approche. Comme celle-ci est différente pour des particules d'allongements inverses, nous avons complété les tableaux(V-VI) pour les valeurs de $1/p$ correspondantes. Les résultats obtenus coïncident dans les deux cas avec ceux que fournit le calcul direct (48) le plus récent.

3.4.5. Influence de la polydispersité

En pratique, la polydispersité affecte toujours plus ou moins les descriptions précédentes. Toutefois, elle ne masque pas le caractère quadratique de f_1 et f_2 à l'origine ; en effet, dans ce cas, les biréfringences correspondantes étant additives on a :

.../...

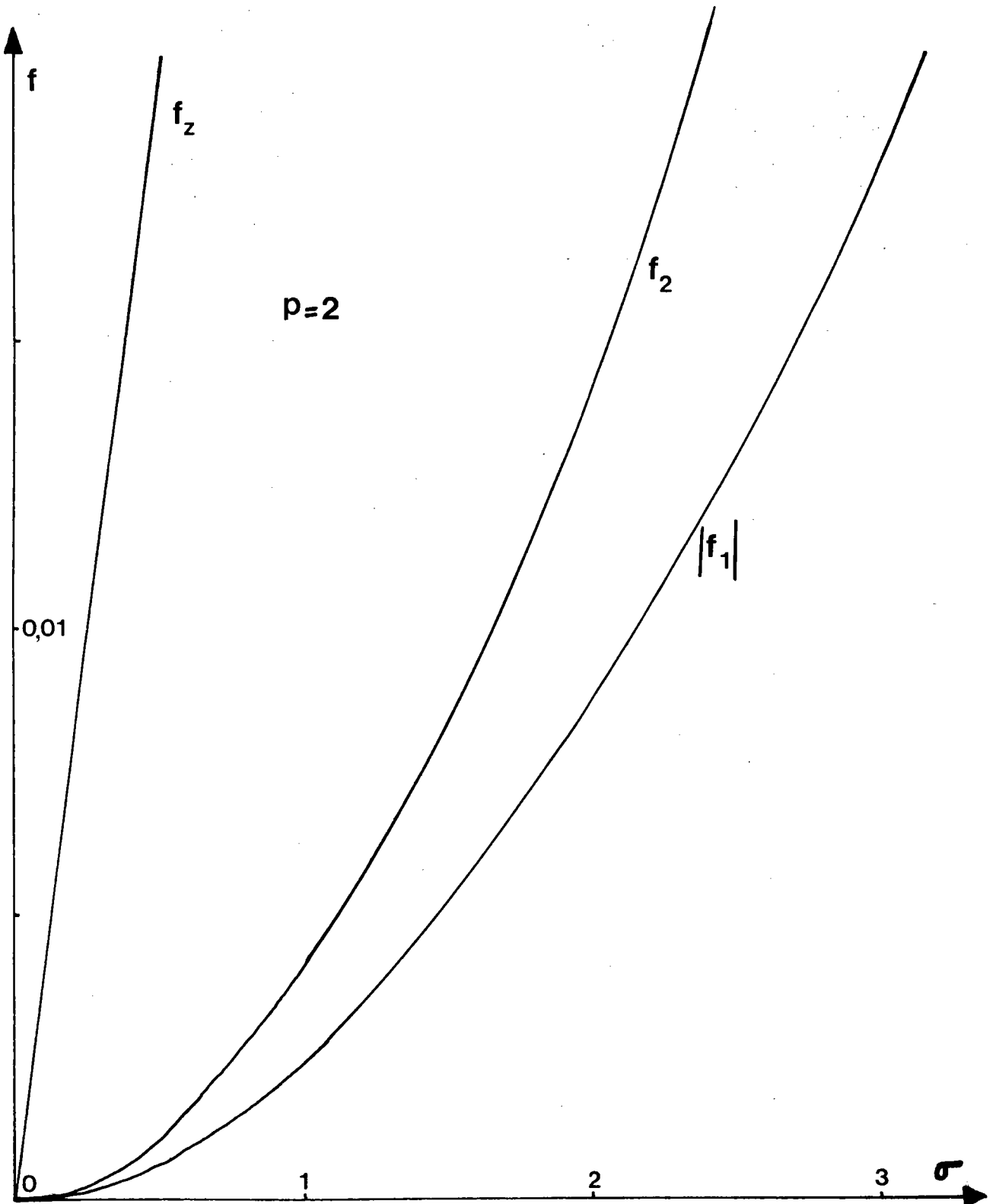


Fig. 5 : Evolution à l'origine de f_z , $|f_1|$ et f_2
Cas $p = 2$.

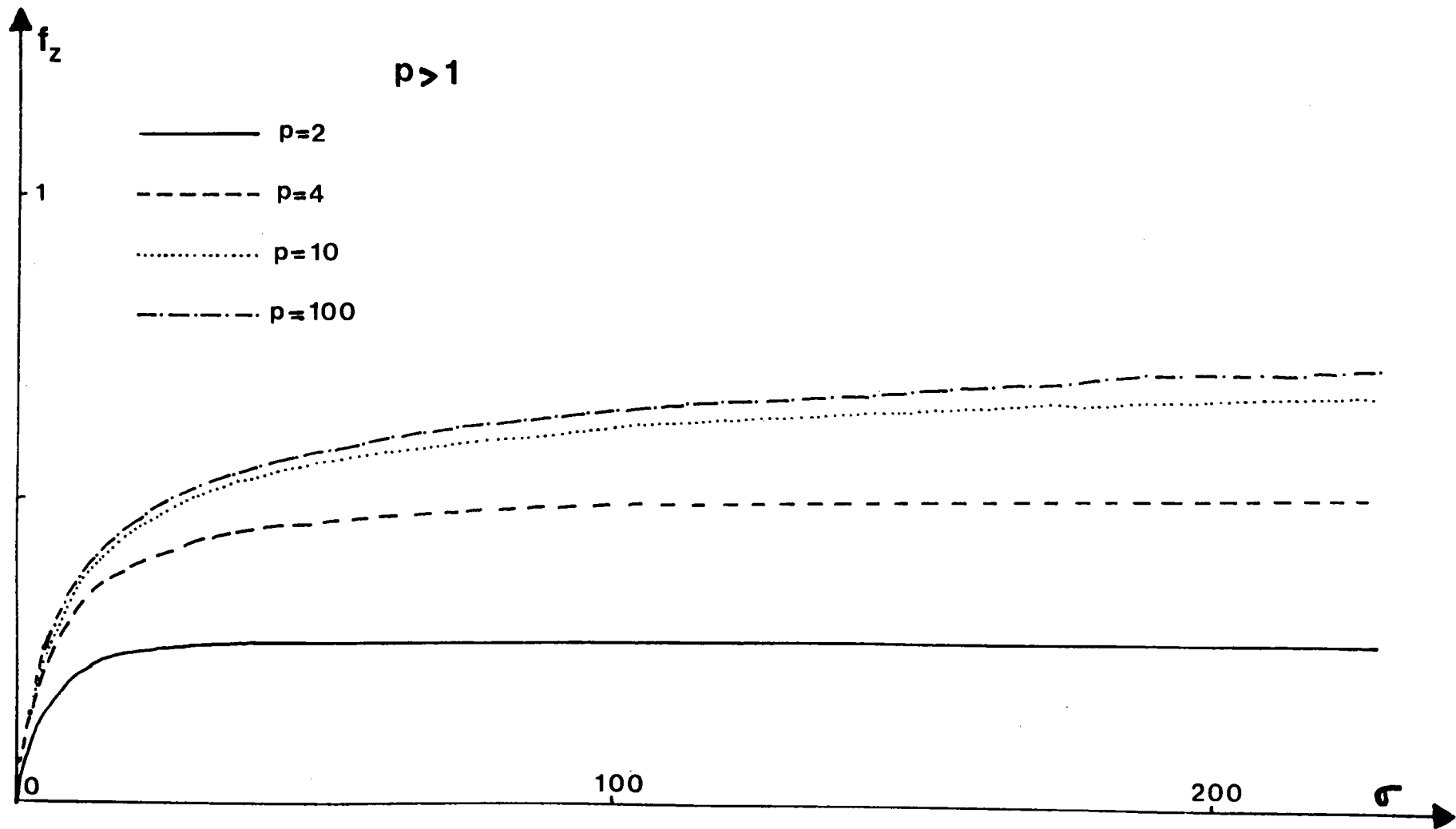


Fig. 6 : Evolution de f_z (observation perpendiculaire au plan de l'écoulement) pour quelques valeurs de p

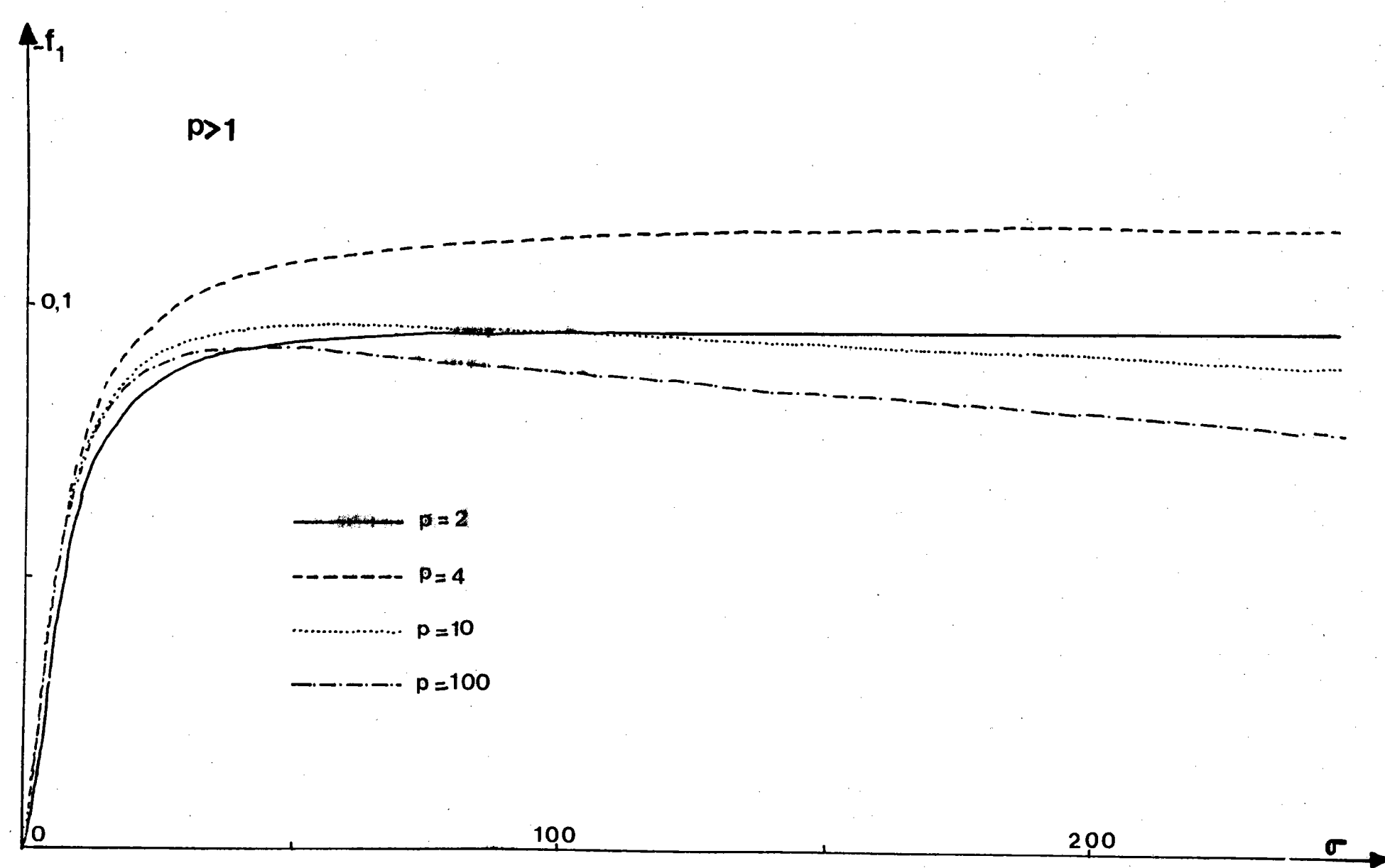


Fig. 7 : Evolution de $-f_1$ (observation suivant les lignes de courant : particules allongées) pour quelques valeurs de p

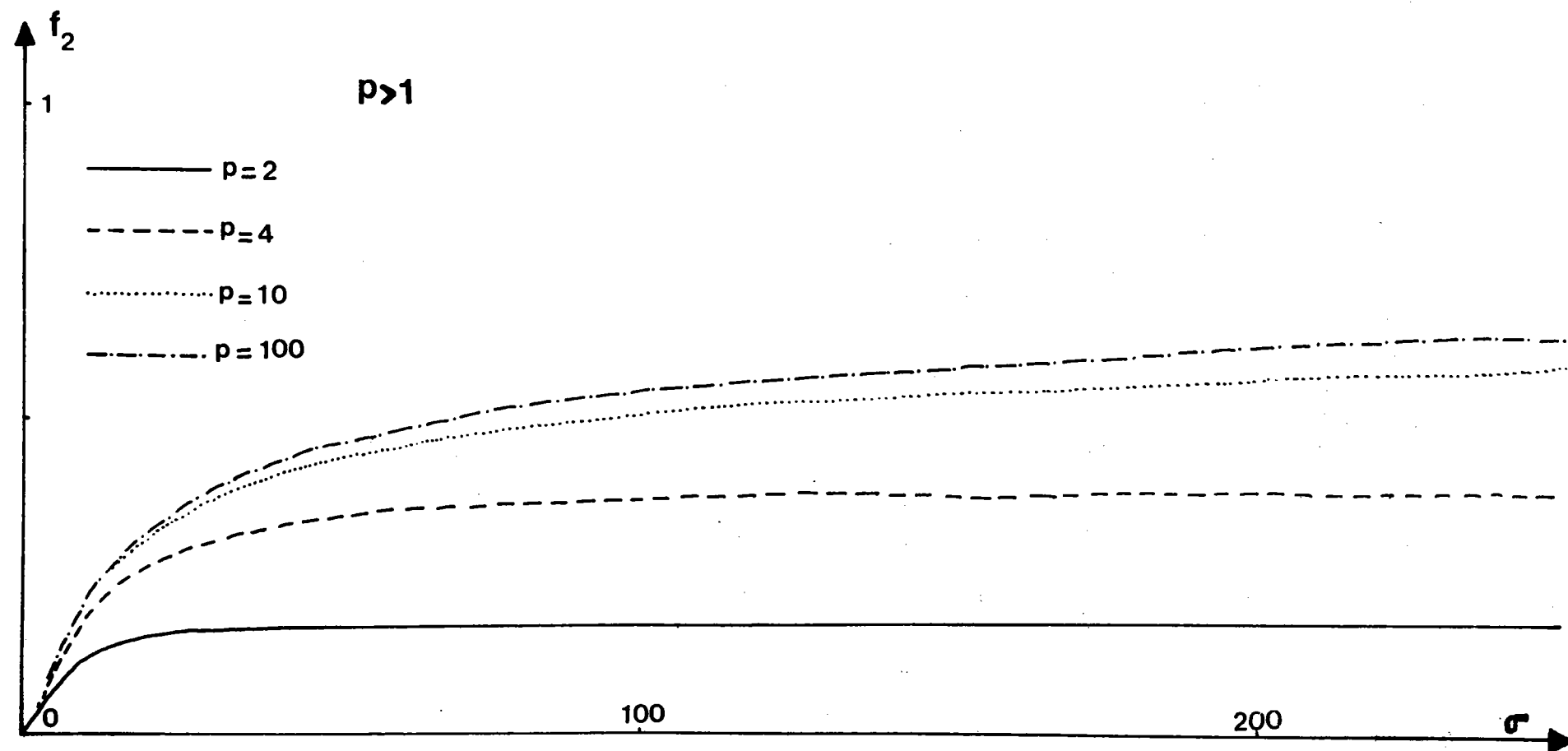


Fig. 8 : Evolution de f_2 (observation suivant le gradient : particules allongées)
pour quelques valeurs de p

$\sigma \backslash p$	1	2	3	4	5	7	10	10	20	25	50	100	500
0	2,500	2,908	3,685	4,663	5,806	8,533	13,63	27,18	38,53	55,19	176,8	593,7	10886
0,05	2,500	2,908	3,685	4,663	5,806	8,532	13,63	27,18	38,53	55,19	176,8	593,7	10886
0,1	2,500	2,908	3,685	4,663	5,806	8,532	13,63	27,18	38,52	55,18	176,8	593,6	10884
0,15	2,500	2,907	3,684	4,662	5,805	8,530	13,63	27,17	38,52	55,17	176,7	593,5	10882
0,25	2,500	2,907	3,683	4,661	5,802	8,526	13,62	27,15	38,49	55,13	176,6	593,0	10874
0,5	2,500	2,906	3,679	4,653	5,791	8,506	13,59	27,07	38,37	54,96	176,0	591,0	10835
0,75	2,500	2,903	3,672	4,641	5,773	8,474	13,53	26,94	38,18	54,68	175,1	587,7	10773
1	2,500	2,899	3,663	4,624	5,748	8,429	13,45	26,76	37,91	54,29	173,8	583,2	10688
2,5	2,500	2,863	3,566	4,457	5,499	7,986	12,64	24,97	35,29	50,43	160,8	538,5	9844
5	2,500	2,787	3,367	4,115	4,995	7,097	11,03	21,41	30,09	42,80	135,2	450,3	8181
10	2,500	2,688	3,107	3,668	4,338	5,947	8,950	16,86	23,45	33,08	102,7	339,1	6098
12,5	2,500	2,661	3,031	3,536	4,143	5,603	8,332	15,51	21,49	30,21	93,20	306,7	5494
15	2,500	2,643	2,976	3,438	3,995	5,343	7,864	14,49	20,00	28,04	86,03	282,3	5043
17,5	2,500	2,629	2,933	3,361	3,880	5,139	7,495	13,69	18,83	26,34	80,42	263,3	4691
20	2,500	2,619	2,900	3,299	3,787	4,973	7,195	13,04	17,89	24,96	75,89	247,9	4408
25	2,500	2,605	2,852	3,207	3,646	4,719	6,735	12,04	16,44	22,85	68,96	224,5	3978
30	2,500	2,597	2,819	3,142	3,543	4,532	6,395	11,30	15,36	21,29	63,85	207,3	3663
40	2,500	2,587	2,777	3,054	3,403	4,272	5,919	10,26	13,86	19,10	56,71	183,3	3227
50	2,500	2,582	2,753	2,999	3,312	4,097	5,595	9,549	12,83	17,60	51,85	167,0	2932
75	2,500	2,577	2,722	2,923	3,180	3,833	5,095	8,446	11,23	15,28	44,30	141,7	2477
100	2,500	2,575	2,709	2,885	3,109	3,682	4,800	7,786	10,27	13,88	39,77	126,7	2207
200	2,500	2,573	2,693	2,833	2,999	3,420	4,260	6,548	8,462	11,25	31,26	98,36	1702
300	2,500	2,572	2,689	2,819	2,965	3,320	4,026	5,974	7,612	10,01	27,19	84,81	1461
400	2,500	2,572	2,688	2,814	2,949	3,267	3,883	5,579	7,009	9,101	24,15	74,66	1281
500	2,500	2,572	2,688	2,811	2,941	3,235	3,788	5,298	6,572	8,439	21,89	67,08	1146
900	2,500	2,572	2,687	2,808	2,930	3,185	3,628	4,795	5,780	7,228	17,71	52,99	896,1

Tableau V : Facteur de viscosité en fonction de σ et de p pour des particules allongées obtenu à partir de la relation de corrélation

$\frac{\eta}{\rho}$	1	2	3	4	5	7	10	16	20	25	50	100	500
0	2,500	2,854	3,431	4,059	4,708	6,032	8,043	12,10	14,80	18,19	35,16	69,10	340,7
0,05	2,500	2,854	3,431	4,059	4,708	6,032	8,043	12,09	14,80	18,19	35,16	69,10	340,7
0,1	2,500	2,854	3,431	4,059	4,708	6,031	8,043	12,09	14,80	18,19	35,15	69,10	340,7
0,15	2,500	2,854	3,430	4,059	4,707	6,031	8,042	12,09	14,80	18,19	35,15	69,09	340,6
0,25	2,500	2,854	3,430	4,058	4,706	6,029	8,039	12,09	14,79	18,18	35,13	69,06	340,5
0,5	2,500	2,853	3,427	4,053	4,700	6,019	8,025	12,07	14,77	18,15	35,06	68,91	339,8
0,75	2,500	2,850	3,422	4,045	4,689	6,004	8,002	12,03	14,72	18,09	34,95	68,68	338,6
1	2,500	2,847	3,415	4,034	4,675	5,983	7,971	11,98	14,66	18,01	34,79	68,36	337,0
2,5	2,500	2,817	3,344	3,926	4,531	5,770	7,660	11,47	14,02	17,22	33,20	65,18	321,1
5	2,500	2,751	3,196	3,701	4,234	5,335	7,024	10,44	12,73	15,60	29,96	58,70	288,7
10	2,500	2,666	2,996	3,395	3,827	4,737	6,149	9,025	10,96	13,38	25,51	49,82	244,3
12,5	2,500	2,642	2,936	3,300	3,699	4,546	5,868	8,570	10,39	12,66	24,08	46,96	230,1
15	2,500	2,626	2,891	3,227	3,600	4,397	5,647	8,210	9,934	12,10	22,95	44,70	218,8
17,5	2,500	2,614	2,856	3,169	3,520	4,275	5,467	7,915	9,565	11,64	22,03	42,85	209,5
20	2,500	2,605	2,829	3,122	3,454	4,175	5,316	7,669	9,256	11,25	21,25	41,30	201,8
25	2,500	2,593	2,789	3,050	3,352	4,016	5,077	7,276	8,762	10,63	20,01	38,82	189,4
30	2,500	2,585	2,761	2,998	3,276	3,894	4,893	6,972	8,380	10,15	19,05	36,90	179,8
40	2,500	2,577	2,725	2,927	3,169	3,719	4,623	6,523	7,814	9,440	17,63	34,05	165,6
50	2,500	2,572	2,704	2,881	3,097	3,597	4,431	6,200	7,407	8,927	16,59	31,99	155,3
75	2,500	2,568	2,677	2,817	2,990	3,405	4,119	5,667	6,732	8,077	14,88	28,57	138,2
100	2,500	2,566	2,666	2,785	2,931	3,290	3,925	5,328	6,299	7,530	13,77	26,35	127,2
200	2,500	2,564	2,653	2,741	2,839	3,083	3,551	4,651	5,432	6,431	11,54	21,87	104,8
300	2,500	2,564	2,650	2,730	2,810	3,000	3,371	4,387	4,953	5,813	10,25	19,28	91,86
400	2,500	2,563	2,649	2,725	2,797	2,955	3,257	4,024	4,595	5,339	9,239	17,22	81,52
500	2,500	2,563	2,648	2,723	2,791	2,929	3,186	3,854	4,360	5,027	8,563	15,84	74,61
600	2,500	2,563	2,648	2,722	2,782	2,893	3,081	3,591	3,996	4,540	7,500	13,67	63,72

Tableau VI : Facteur de viscosité en fonction de σ et de p pour des particules
aplaties obtenu à partir de la relation de corrélation

$$f_1 = \frac{\sigma^2}{15} \sum_i A_i \left(\frac{R_i^2}{28} - \frac{R_i}{12} \right)$$

avec

$$A_i = \frac{2\pi}{n_0} c_i (g_1 - g_2)_i$$

On est donc réduit à définir des facteurs moyens, à partir des formules de composition des milieux biréfringents (2),(3).

Dans ces conditions, au voisinage de $\sigma = 0$, on a, au premier ordre en σ :

$$2\chi_i = \pi/2 - \frac{\sigma_i}{6}, \quad \cos 2\chi_i = \sigma_i/6$$

$$\Delta n_z = \frac{G}{15} \sum_i \frac{A_i |R_i|}{D_i}$$

Par suite, si l'on suppose $(g_1 - g_2)$ indépendant de l'espèce i , on a, compte tenu de la relation (11)

$$\frac{1}{G} \frac{\Delta n_1}{\Delta n_z} = \left[\frac{1}{28} \frac{\sum_i \frac{c_i |R_i| R_i}{D_i^2}}{\sum_i \frac{c_i |R_i|}{D_i}} \mp \frac{1}{12} \frac{\sum_i \frac{c_i |R_i|}{D_i^2}}{\sum_i \frac{c_i |R_i|}{D_i}} \right]$$

(- si $R > 0$)

Par analogie avec la forme (8) relative à un milieu monodispersé, on peut poser :

$$\frac{1}{G} \frac{\Delta n_1}{\Delta n_z} = \pm \left(\frac{1}{28} \frac{\bar{R}}{\bar{D}} \mp \frac{1}{12} \frac{1}{\bar{D}} \right)$$

et définir les valeurs moyennes $\bar{D}$ et $\bar{R}$ par :

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{\sum_i c_i \frac{|R_i|}{D_i^2}}{\sum_i c_i \frac{|R_i|}{D_i}} \quad \text{et} \quad \bar{R} = \frac{\sum_i c_i \frac{|R_i| R_i}{D_i^2}}{\sum_i c_i \frac{|R_i|}{D_i^2}}$$

.../...

Ces formules sont utilisables quel que soit p , en l'absence d'effet de forme, c'est-à-dire lorsque l'indice de réfraction du solvant est pris égal à l'indice moyen de la particule.

CHAPITRE II : APPAREILLAGE, TECHNIQUE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

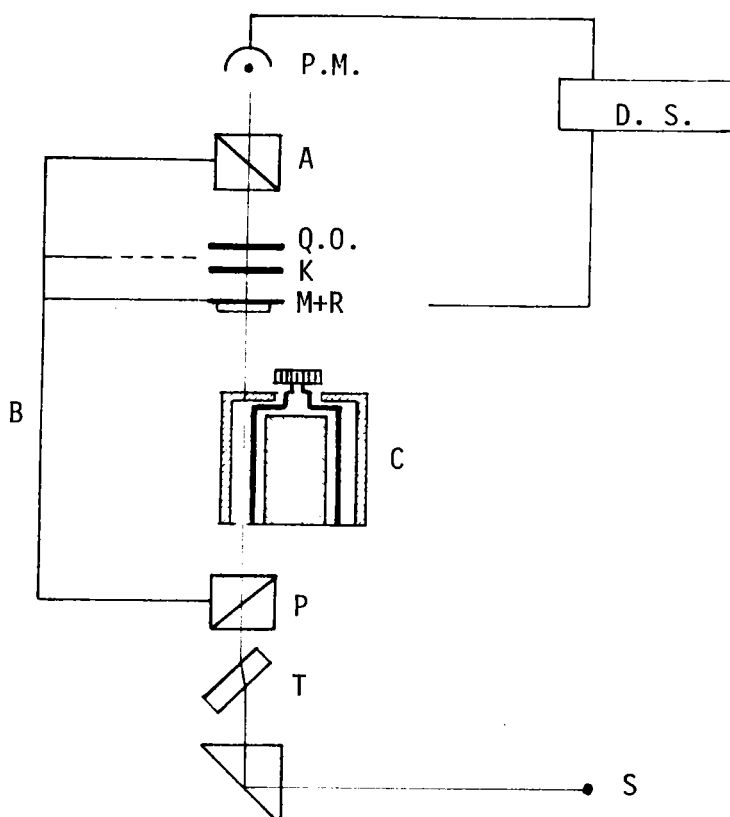
Dans ce chapitre nous décrivons tout d'abord le montage de haute sensibilité et la technique de mesure de biréfringence d'écoulement en gradient de cisaillement. Pour la direction d'observation conventionnelle nous donnons pour un liquide pur, le cinnamate d'éthyle, les résultats d'une étude complète en fonction de la température. L'utilisation de particules rigides dans le cas d'observations complémentaires nous a conduit également à réaliser une étude en cellule de Couette de l'évolution de la B.E. de solutions de pentoxyde de vanadium $V_2 O_5$. Nous décrivons ensuite deux types de cellules permettant d'effectuer des mesures de B suivant les deux directions complémentaires : la direction (1) des lignes de courant grâce à une cellule à bande originale et la direction (2) du gradient de vitesse à l'aide d'une cellule capillaire à section rectangulaire. Nous donnons les résultats obtenus avec des suspensions de $V_2 O_5$ et de virus de la mosaïque du tabac (V.M.T.)

1) Dispositif de mesure

Pour les mesures de B.E. conventionnelles, en cellule de Couette à cylindres coaxiaux, nous avons réalisé un montage très voisin de celui utilisé par LERAY et GRAMAIN (49). On trouvera dans ces références, ainsi que dans (50) une description détaillée et complète de leurs dispositifs, et en conséquence nous n'indiquerons ici que sommairement le montage en insistant sur les modifications que nous y avons apportées.

1.1. Description générale du montage

Le schéma de la fig.(9) donne une description simplifiée de l'ensemble de l'appareillage.



- S : Source lumineuse.
 P : Polariseur.
 A : Analyseur.
 C : Cellule de Couette.
 M : Modulatrice.
 R : Référence de modulation.
 Q.O. : Lamme Quart d'Onde.
 P.M. : Photomultiplicateur.
 D.S. : Détection Synchrone.
 T : Lamme à faces parallèles
 B : Bras de liaison (mécanique)
 K : Compensatrice

Fig. 9 : Schéma d'ensemble du montage.

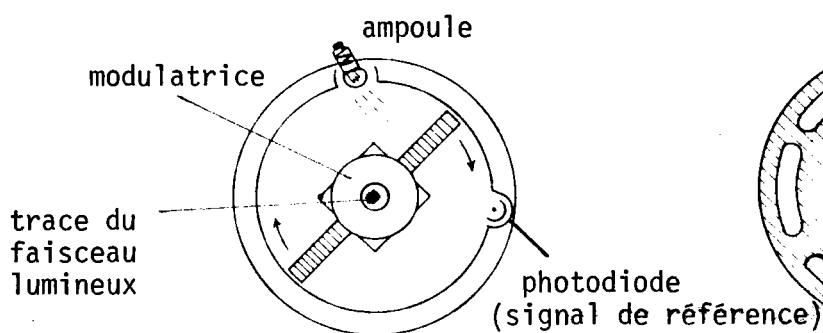


Fig. 10 : Référence de modulation

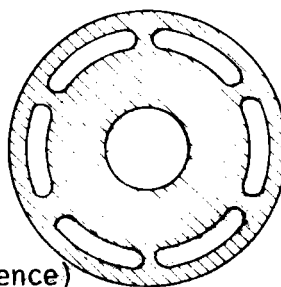


Fig. 11 : Rotor (vue de dessus)

Comme source lumineuse nous avons utilisé d'abord une lampe à vapeur de xénon XBO de 450 Watts, puis un laser He-Ne de quelques milliwatts. L'utilisation du faisceau laser, de faible divergence et de petit diamètre de faisceau nous a permis de simplifier la partie optique traditionnelle (condenseurs, trous,...) et de n'utiliser qu'une seule lentille auxiliaire corrigée, de 40 cm de distance focale de façon à réduire au maximum le diamètre du faisceau laser à mi-hauteur de la cellule. Pour nos besoins, ce montage s'est avéré suffisant, mais le résultat aurait pu encore être amélioré à l'aide de réducteurs de faisceau et de filtres spatiaux.

Les polariseurs (P et A) sont des filtres polarisants réglés perpendiculairement au faisceau lumineux. Ils ont l'avantage de ne provoquer aucune déviation du faisceau, mais par contre ils présentent toujours un peu de biréfringence résiduelle provenant des glaces de protection.

Le modulateur est constitué d'un petit moteur synchrone, alimenté en 50 Hz, fonctionnant sur coussin d'air. Il tourne à une vitesse de rotation de 12,5 tours par seconde. Sur l'axe creux de ce moteur est fixée une lame de mica d'angle de phase δ d'une dizaine de degrés. Le faisceau lumineux traverse l'arbre creux parallèlement à cet axe puis la lame modulatrice M collée perpendiculairement à l'axe. Le signal utile, comme le montre l'étude faite par LERAY et SCHEIBLING (51-52), est fourni par la composante à 25 Hz.

La référence de fréquence, nécessaire au fonctionnement de la détection synchrone, est obtenue en hachant deux fois par tour le pinceau lumineux issu d'une petite ampoule éclairant ainsi périodiquement (25 Hz) une photodiode (voir schéma (10)). La compensatrice est une lame de verre amovible, orientable dans son plan, perpendiculairement au faisceau lumineux, d'angle de phase inférieur au degré, permettant éventuellement, lors de la détermination des lignes neutres de compenser au mieux les biréfringents parasites.

La transmission lue par un photomultiplicateur (P.M.) et la référence de modulation sont envoyées sur un amplificateur à détection synchrone (D.S.) Tekelec qui est utilisé comme détecteur de zéro. Une lame à faces parallèles inclinable T facilite le centrage par translation du faisceau dans l'entrefer.

1.2. Cellules d'écoulement

Nous avons utilisé l'entrefer externe de la cellule de LERAY (53). La partie

interne (voir schéma (11)), malgré l'intérêt de l'utilisation en rotor extérieur tournant (54) n'est pas compatible dans nos conditions d'utilisation avec la détection synchrone. Les caractéristiques géométriques de nos cellules d'écoulement sont données par le tableau suivant :

Utilisation en rotor intérieur			
	Diam. ext. mm	Diam. int. mm	entrefer e mm
Rotor 1	57	56	0,5
Rotor 2	57	55	1
Hauteur utile h = 75 mm			

1.3. Entraînement du rotor

Le rotor est entraîné par un moteur à courant continu (Servalco T.M. 630) réglé à l'aide d'une dynamo tachymétrique et d'un système d'asservissement de vitesse (Servotec) garantissant une stabilité à mieux que 0,5 %. L'adjonction d'une boîte électromagnétique de vitesse nous permet de disposer, soit d'une série de 20 vitesses de rotation présélectionnées, régulièrement réparties et fixes depuis 1 t/mn à 2200 t/mn, soit à l'aide d'un potentiomètre, de vitesses continuellement variables. La lecture de la vitesse de rotation est réalisée à l'aide d'un capteur photoélectronique de précision JACQUET couplé à l'arbre moteur.

Comme liaison entre le moteur et le rotor, après différents essais (ficelle, courroie trapézoïdale,...), pour éviter les risques de glissement, nous avons opté pour la courroie crantée. Elle présente l'avantage d'un fonctionnement souple sans glissement et une possibilité de changement de gammes de vitesses grâce à un jeu de poulies crantées motrices, fixées sur le moteur, et réceptrices, fixées sur le rotor, ayant un nombre de "dents" différent, ce qui permet d'étendre de part et d'autre de la gamme de rotation du moteur celle du rotor.

2. Techniques de mesure

2.1. Détermination de la position des lignes neutres

La cellule en écoulement étant placée entre polariseur et analyseur croisés, pour la méthode par observation visuelle, on a remplacé le photomultiplicateur PM par une lunette de visée. Pour repérer la position d'une ligne neutre il suffit de tourner de façon solidaire polariseur et analyseur croisés (P + A) jusqu'à obtention de l'extinction. On suit le déplacement de cette ligne lorsque le gradient varie en notant les nouvelles orientations de l'ensemble (P + A) sur un disque gradué de précision, à affichage digital au 1/100 de degré. On effectue en général plusieurs lectures de la position de repère, et on en prend la valeur moyenne. L'ensemble des valeurs obtenues pour un sens de rotation du rotor constitue une branche de la courbe expérimentale $\chi(G)$. En inversant le sens de rotation, on obtient une deuxième branche qui doit être symétrique de la première par rapport à la direction de l'écoulement, ce qui permet de définir une origine des angles sur les courbes d'extinction. Cette méthode permet de déceler des erreurs systématiques dues à des biréfringents parasites (contraintes dans les glaces,...).

Dans ce cas, les deux branches de la courbe ne sont plus symétriques et les mesures sont à reprendre après suppression des causes de perturbation.

Si l'oeil est un détecteur très sensible, la précision des mesures reste limitée car la transmission du système dépend du carré de l'écart angulaire que l'on cherche à déterminer. L'utilisation d'une modulatrice, ici une lame biréfringente tournante permet d'obtenir une détection linéaire (49).

Si γ et δ sont les retards de phase introduits respectivement par le milieu en écoulement et la modulatrice en rotation, la transmission du système est donnée par :

$$2\tau = 1 - \frac{1}{4} (1 + \cos \delta) \left[(1 + \cos \gamma) \cos 2 \phi' + (1 - \cos \gamma) \cos 2 (2\alpha - \phi') \right] \\ - \frac{1}{4} (1 - \cos \delta) \left[(1 + \cos \gamma) \cos 2 (2\beta - \phi') \right. \\ \left. + (1 - \cos \gamma) \cos 2 (2\alpha - 2\beta - \phi') \right] + \sin \delta \sin \gamma \sin 2(\beta - \phi') \sin 2\alpha$$

α , β et $\phi' + \frac{\pi}{2}$ étant les azimuts comptés à partir de la vibration rectiligne incidente des axes lents du milieu en écoulement, de la modulatrice et de la vibration transmise par l'analyseur.

Pour la modulatrice, $\beta = \omega t$

Le photomultiplicateur fournit donc, à côté du terme constant et d'une composante en $4 \omega t$, proportionnelle à δ^2 , un signal S_1 en $2 \omega t$.

$$S_1 = \sin \gamma \sin \delta \sin 2\alpha \sin 2(\omega t - \phi')$$

On le suit à l'aide de la détection synchrone accordée sur 2ω . La position des lignes neutres est obtenue lorsque $\alpha = 0$, c'est-à-dire en disposant les sections principales des nicols parallèlement aux lignes neutres du milieu. On constate que ce signal s'annule linéairement en α lorsqu'on se rapproche de l'extinction.

2.2. Mesure de la différence de phase γ

On utilise la méthode classique de SENARMONT (55). Elle nécessite la connaissance préalable de la position des lignes neutres du milieu. Pour une détermination visuelle, la succession des opérations est la suivante : Polariseur et analyseur étant croisés, le rotor à l'arrêt ($\omega = 0$), on introduit la lame Q.O. à l'extinction. On solidarise ces trois éléments que l'on oriente à 45° des lignes neutres du milieu pour le gradient G étudié. Le rotor étant mis en mouvement, la lumière réapparaît. La lame Q.O. transforme en une rectiligne l'elliptique incidente dont les axes sont parallèles aux lignes neutres. On pointe à l'aide de l'analyseur seul, l'azimut ϕ' de la rectiligne rétablie.

Ici, comme pour le repérage visuel des lignes neutres, la détection est quadratique. En signal modulé, la transmission en présence du Q.O. est donnée par :

$$2 \tau' = 1 - \cos \delta \sin \gamma \sin 2 \phi' - \frac{1}{2} (1 + \cos \delta) \cos \gamma \cos 2 \phi' \\ - \frac{1}{2} (1 - \cos \delta) \cos \gamma \cos 2 \phi' \cos 4 \beta + \sin \delta \sin (\gamma - 2 \phi') \sin 2 \beta$$

Comme précédemment, en ne gardant que le signal en $2\beta = 2 \omega t$, il reste

$$S_2 = \sin \delta \sin (\gamma - 2 \phi') \sin 2 \omega t$$

En tournant l'analyseur seul, on peut éteindre ce signal, pour un angle ϕ' tel que $\gamma = 2\phi'$, ce qui permet, par la mesure de cet angle ϕ' de déterminer γ , donc la biréfringence

$$\Delta n = \frac{\lambda}{180} \frac{\phi'}{d} \text{ du milieu en écoulement, de façon linéaire}$$

cette fois.

.../...

(d étant l'épaisseur de la couche liquide traversée par la radiation de longueur d'onde λ).

La méthode photoélectrique présente les avantages suivants :

- les pointés de lignes neutres et d'angles de phase s'effectuent par une recherche de zéro de la détection synchrone.
- cette détection du signal est linéaire au voisinage du zéro.
- la sensibilité de cette technique est plus élevée (à titre indicatif, si 10^{-7} est une birefringence parfaitement mesurable visuellement, on passe aisément à 10^{-8} par la méthode photoélectrique).
- la mise en oeuvre est simple et les indications obtenues sont objectives, indépendantes de l'appréciation de l'observateur.

On trouvera dans l'article de LERAY, SCHEIBLING, GRAMAIN (49) tous les détails concernant l'utilisation d'un tel dispositif ainsi qu'une étude critique détaillée des divers paramètres pouvant affecter la précision des mesures.

3. Influence de la température sur la B.E. du cinnamate d'éthyle

Le cinnamate d'éthyle, de formule $C_6H_5CH=CHCO_2C_2H_5$ a servi à tester des appareils de B.E. et a été utilisé comme référence (16, 53, 56-57). Les mesures ont été en général effectuées pour une température, et encore, dans certains travaux (58), la manipulation a été faite à "température ambiante" sans être précisée. Dans ce cas, une étude systématique de l'effet de la température sur la constante de Maxwell se justifiait donc, d'autant que les valeurs fournies par la littérature sont clairsemées et présentent une dispersion de l'ordre de $\pm 10\%$. De plus, les travaux relatifs à l'influence de la température sur la B.E. des liquides purs sont peu nombreux (59-60). Aussi nous sommes-nous proposés de déterminer Δn , n et η sur la plage de température de 15 à 55°C qu'expérimentalement nous pouvions atteindre (*).

3.1. Technique expérimentale

Nous avons utilisé ici du cinnamate d'éthyle fraîchement distillé et filtré. La cellule d'écoulement utilisée est équipée d'un rotor intérieur à entrefer de 0,5 mm; le dispositif photoélectrique nous permettait, en effet, d'effectuer les mesures à des vitesses relativement modérées. Dans ces conditions, la biréfringence

(*) Cette étude a été réalisée en partie au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg avec le concours de F. DEBEAUVAIS que nous tenons à remercier ici.

et l'angle de phase $2\phi'$, exprimé en degrés, sont reliés par :

$\Delta n = 4,31 \cdot 10^{-8} \phi'$. Les gradients critiques, traduisant le changement de régime dépendent de la température par l'intermédiaire de la viscosité. Ils se situent entre 10400 et 2700 s^{-1} entre 15 et 55°C respectivement.

La cellule était maintenue à la température choisie, à mieux que 0,1°C.

On s'est assuré, par un réglage très soigneux, que le faisceau lumineux, parallèle aux génératrices du cylindre, passait exactement au centre de l'entrefer. La longueur d'onde utilisée, sélectionnée par un filtre interférentiel était de 5460 Å.

La régulation du thermostat n'empêche pas une élévation locale de la température par dissipation visqueuse ; nous avons tourné cette difficulté en effectuant les mesures dans la dizaine de secondes suivant la mise en rotation. Le tableau VII regroupe les résultats de mesures de la viscosité et des indices de réfraction du cinnamate d'éthyle aux différentes températures.

3.2. Résultats expérimentaux

3.2.1. Lignes neutres

Expérimentalement, quels que soient le gradient et la température, les lignes neutres restaient à 45° des lignes de courant. Même en régime turbulent, nous n'avons pu déceler d'évolution systématique par rapport à cette position.

3.2.2. intensité de la biréfringence

Sur la figure (12) nous avons représenté, à l'aide de la méthode des moindres carrés, le réseau de courbes de biréfringence d'écoulement obtenu à partir des points expérimentaux en faisant varier la température de 5 en 5°C de 15 à 55°C. Comme sur cette figure, les valeurs correspondantes de ϕ' pour une vitesse de rotation du rotor $N = 130$ t/mn ($G = 1660 s^{-1}$) sont consignées dans le tableau VII. Dans tout le domaine de gradient exploré, et à toutes les températures, l'intensité de la B.E. est une fonction linéaire du gradient de vitesse. Signalons que, lors d'un essai préliminaire, nous avons noté un changement de pente au passage du gradient critique. Un mauvais centrage du faisceau en était la cause.

CINNAMATE D'ETHYLE

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$\phi'(^{\circ})$ (1660 s^{-1})	$M = \frac{\Delta n}{G} \cdot 10^{11}$	η (cP)	n	$\frac{n}{n^2 + 2}$	$\nabla \cdot 10^{10} =$ $\frac{\Delta n}{G\eta} \cdot 10^{10}$ (c.g.s)	$A' =$ $T \frac{\Delta n}{G\eta} \cdot 10^8$	$A =$ $T \frac{\Delta n}{G\eta} \frac{n}{n^2 + 2} 10^8$
15	288	2,75	7,140	8,95	1,5622	0,3519	7,976	22,97	8,083
20	293	2,16	5,608	7,22	1,5596	0,3519	7,765	22,75	8,006
25	298	1,76	4,570	5,98	1,5573	0,3520	7,641	22,77	8,015
30	303	1,43	3,712	4,84	1,5549	0,3520	7,667	23,23	8,177
35	308	1,22	3,168	4,24	1,5526	0,3521	7,477	23,03	8,109
40	313	1,04	2,700	3,66	1,5501	0,3521	7,367	23,06	8,119
45	318	0,89	2,311	3,20	1,5478	0,3522	7,230	22,99	8,097
50	323	0,75	1,947	2,75	1,5454	0,3522	7,071	22,84	8,044
55	328	0,62	1,610	2,34	1,5430	0,3522	6,875	22,55	7,942

Tableau:VII

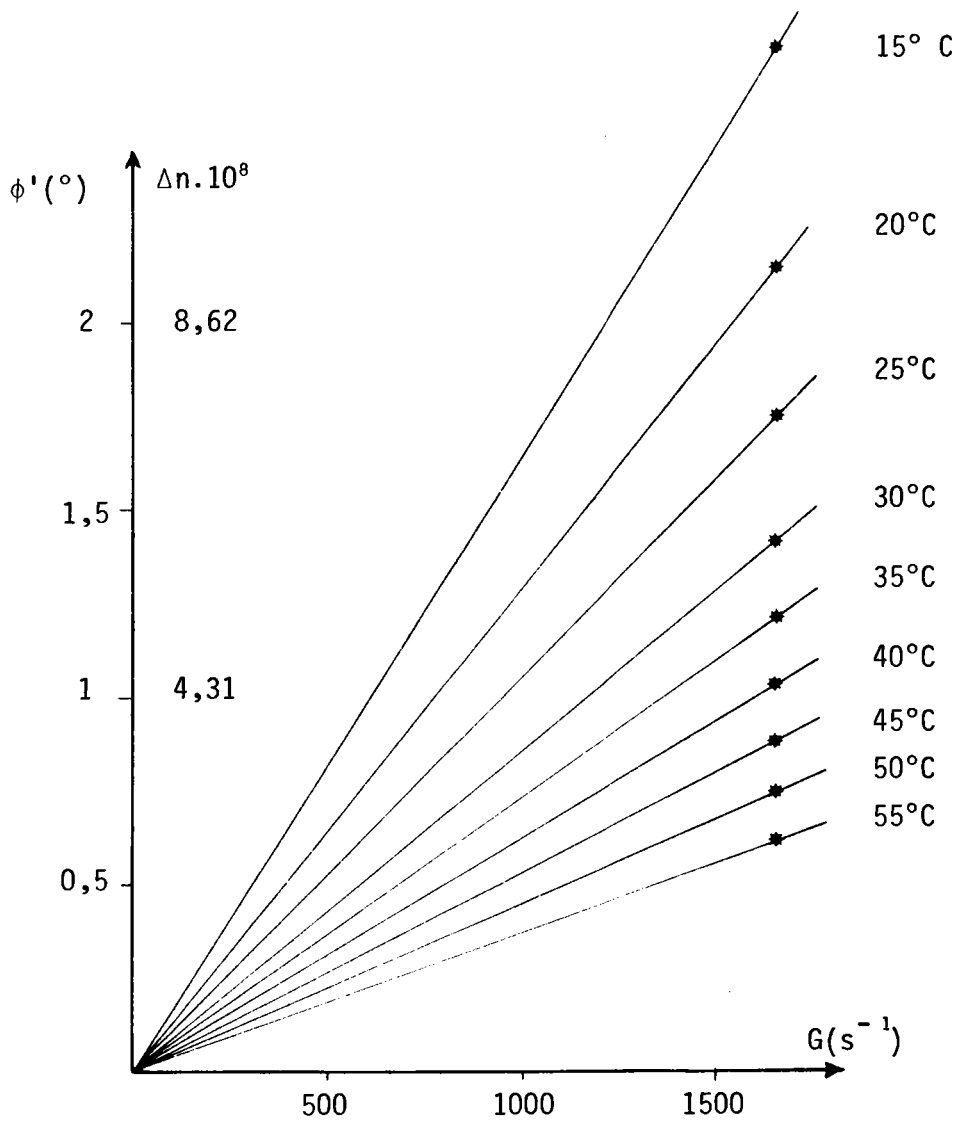


Fig. 12 : Biréfringence d'écoulement du cinnamate d'éthyle à différentes températures.

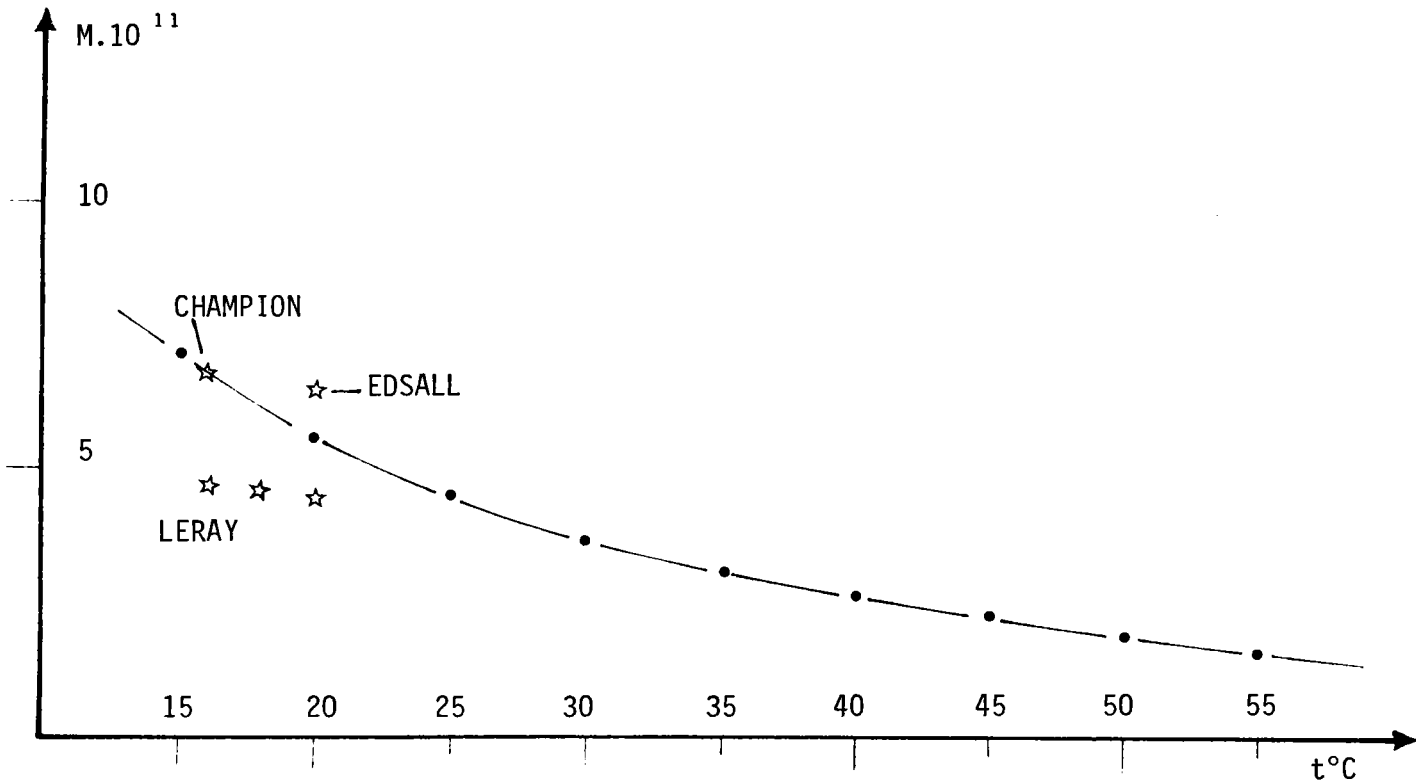


Fig. 13 : Variation de la constante de Maxwell M du cinnamate d'éthyle avec la température.

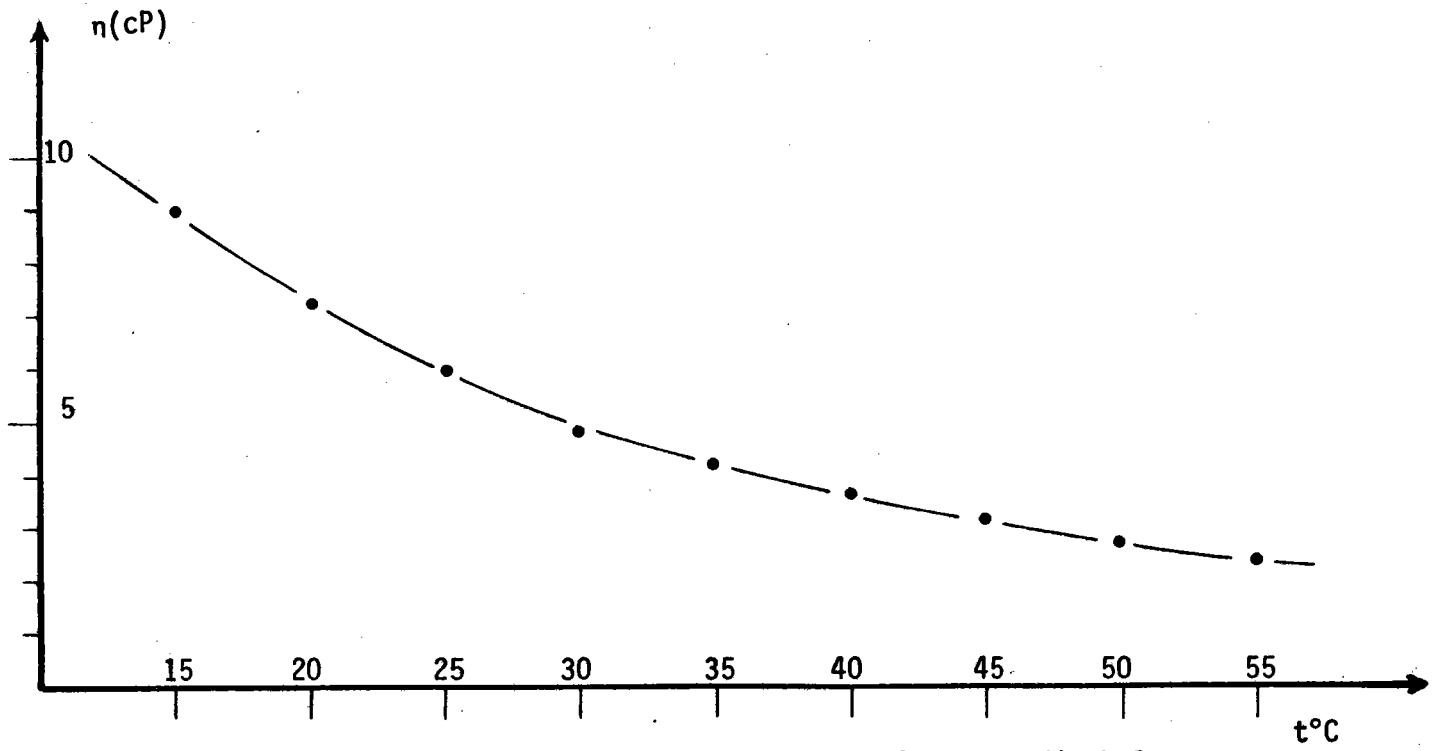


Fig. 14 : Variation de la viscosité dynamique η du cinnamate d'éthyle avec la température

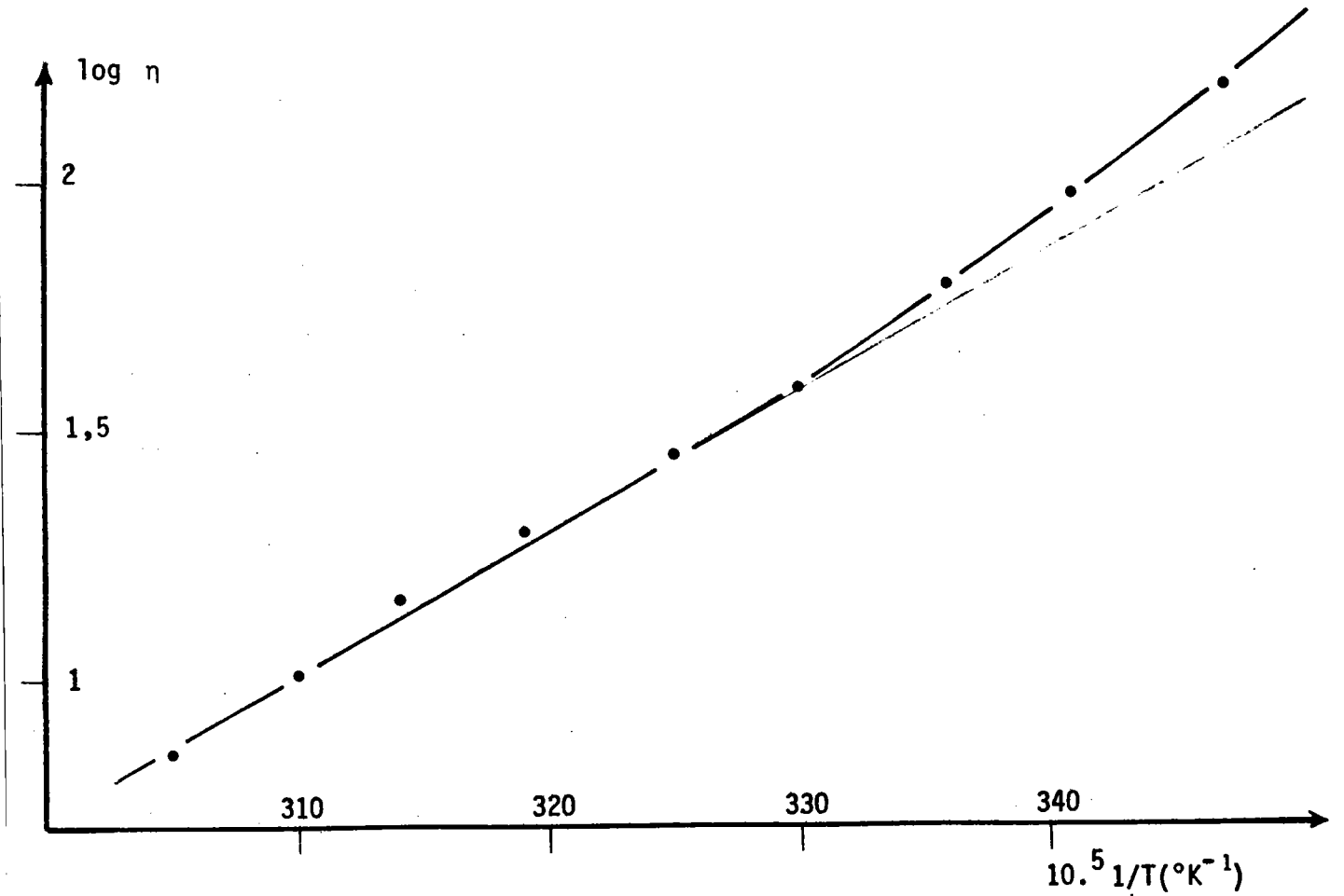


Fig. 15 : Variation de $\log \eta$ en fonction de $1/T$

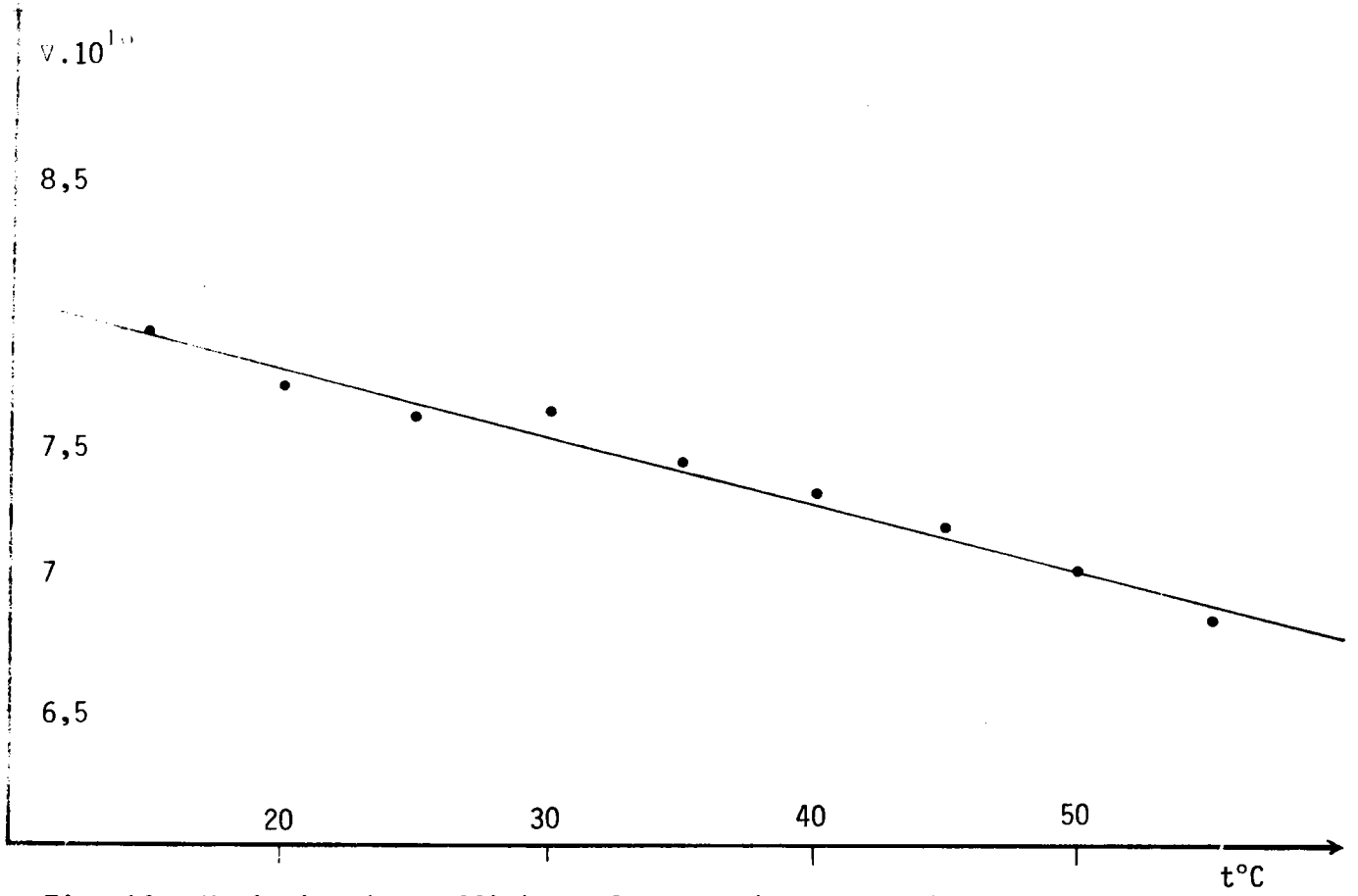


Fig. 16 : Variation du coefficient élasto-optique $\nabla = M/\eta$ avec la température.

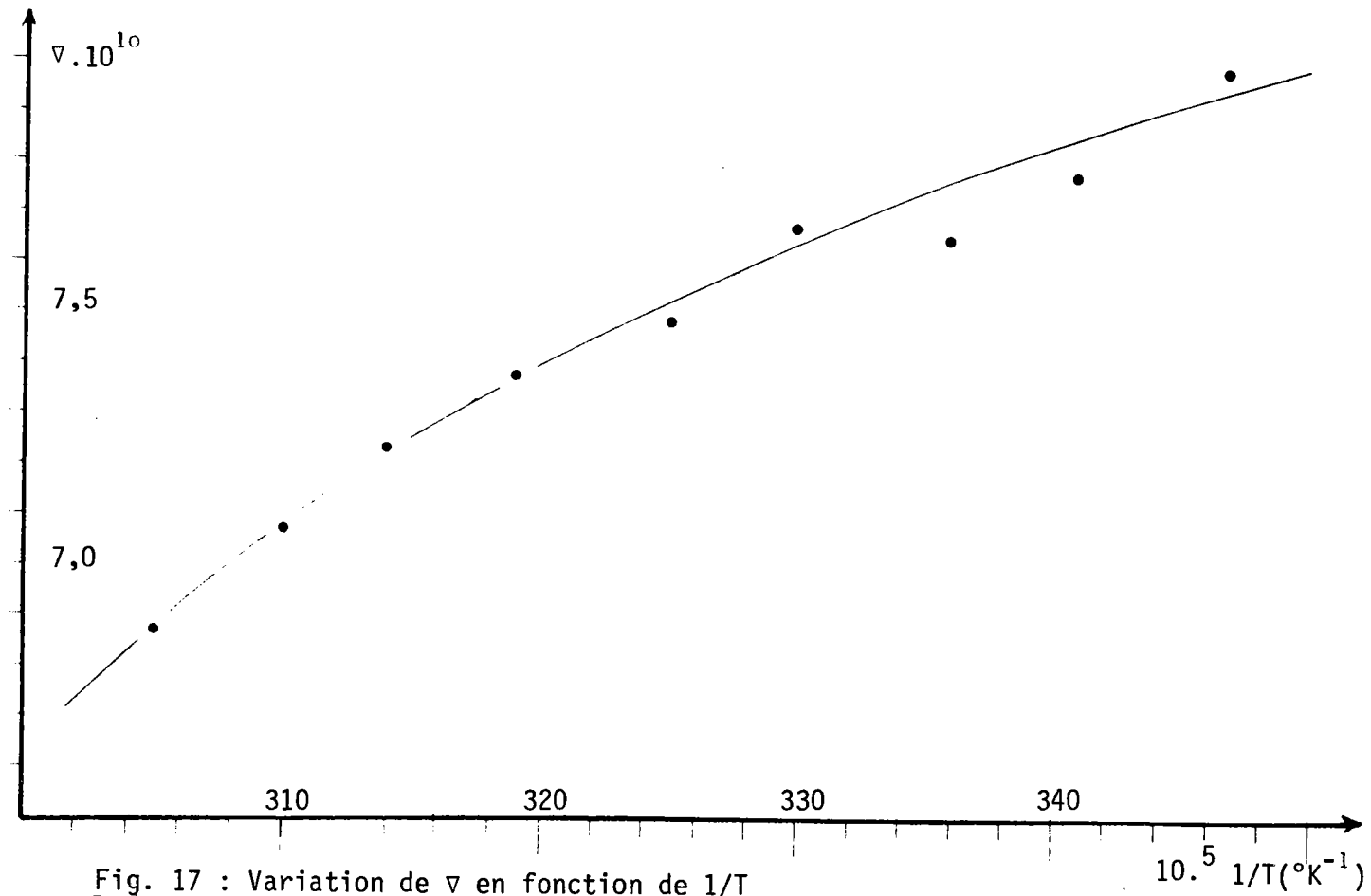


Fig. 17 : Variation de ∇ en fonction de $1/T$

Un recentrage permettait d'obtenir une évolution linéaire pour tout G. SADRON (61) avait déjà observé un comportement semblable sur un autre liquide. Le phénomène serait dû à l'existence après $G_{crit.}$, en régime de TAYLOR, d'un gradient apparent non constant dans tout l'entrefer. C'est pourquoi par la suite, nous avons veillé à rester en régime laminaire.

Ces résultats nous ont permis de déterminer les valeurs de la constante de Maxwell M qui figure également au tableau VII. La figure (13) représente les variations de $M = f(t^\circ)$. Sur le graphe de la figure (14) on a reproduit les résultats des mesures donnant η , viscosité dynamique = $f'(t^\circ)$. Sur la figure (15) on a porté $\log \eta = f''(1/T)$. Les variations du coefficient élasto-optique $\nabla = M/\eta$ ont été portées sur la figure (16).

3.3. Discussion

Conformément à toutes les théories adaptées aux liquides purs, on constate que χ reste égal à 45° et Δn fonction linéaire de G. Toutes les théories simples de l'orientation (9-10) prévoient, même avec les modifications qui leur ont été apportées, un coefficient de température négatif pour ∇ . C'est le cas pour le cinnamate d'éthyle. Sur la figure (13) on a reporté les résultats cités dans la littérature (16,53, 56-57) pour ce liquide. Ceux des nôtres relatifs aux mêmes températures se situent sensiblement dans la zone moyenne.

Le tableau VII indique les valeurs de $\frac{n}{n^2+2}$, de

$$A' = \frac{\Delta n}{G\eta} T \text{ et de } A = \frac{\Delta n}{G} \frac{n}{n^2+2} T$$

On constate que $\frac{n}{n^2+2}$ varie de moins de 1/000 dans le domaine de température exploré.

Les théories de P-S comme celles de R-K. prévoient que la quantité A doit être une constante. C'est bien ce que confirment nos résultats (Tableau VII, colonne 10) qui fournissent pour une température $t^\circ\text{C}$ comprise entre 15 et 55°C .

$$A = (8,06 \pm 0,06) \cdot 10^{-8} \text{ C.G.S.}$$

La variation du coefficient élasto-optique (fig.16) peut être donnée par la relation :

$$\nabla = f(t^\circ\text{C}) = (8,34 - 2,54 \cdot 10^{-2} \cdot t^\circ\text{C}) \cdot 10^{-10}$$

Les théories prévoient une relation linéaire entre ∇ et $1/T$.

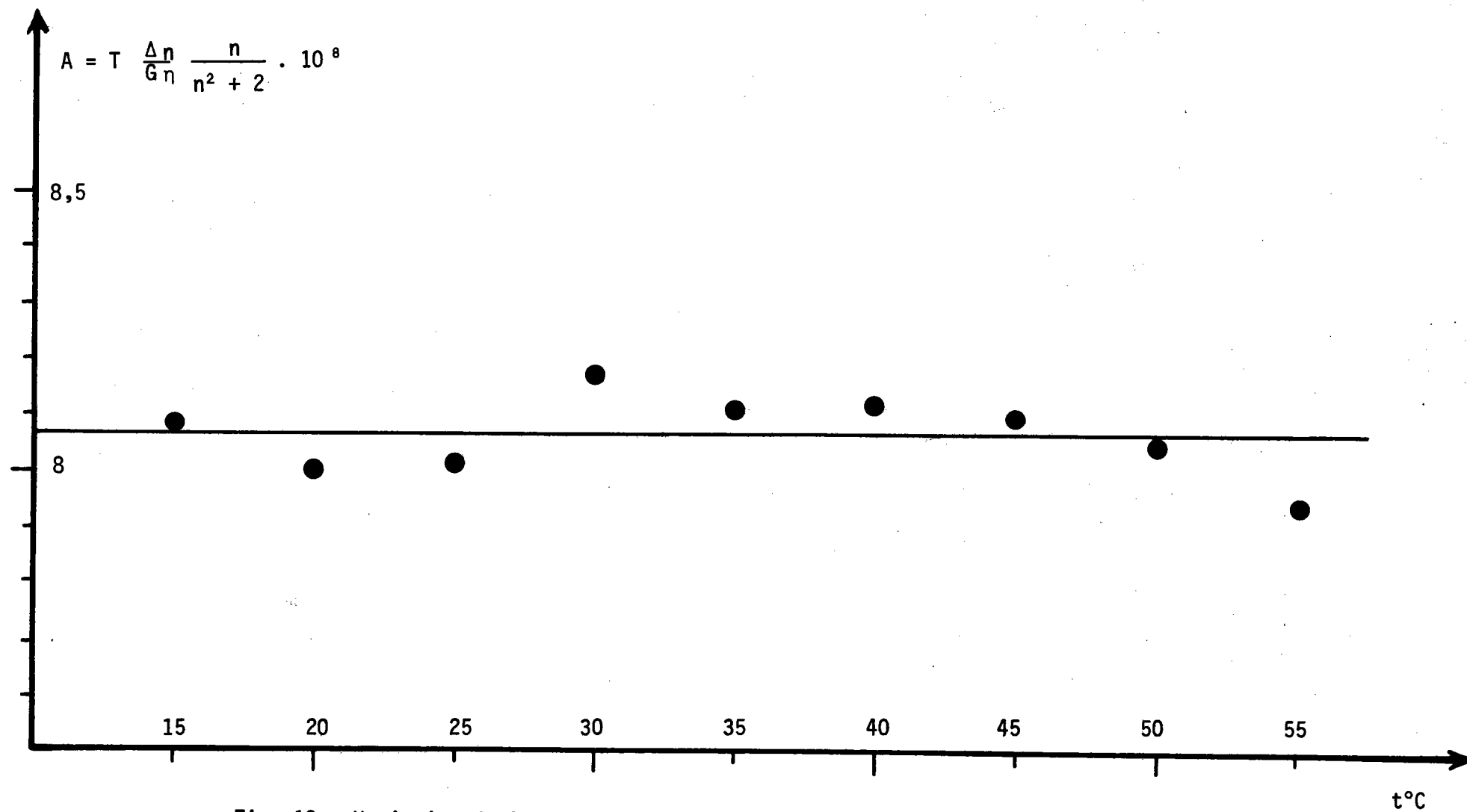


Fig. 18 : Variation de A avec la température

Un examen de la courbe représentée sur le fig (17) montre l'existence d'une courbure certaine. CHAMPION (60) a expliqué pour d'autres liquides aromatiques une telle courbure, donnant même lieu à l'existence d'un maximum dans certains cas, par la présence d'associations moléculaires. Le comportement non-arrhenien en était une justification. La figure (15) où l'on a représenté $\log \eta = f(1/T)$ montre que dans notre cas, pour les faibles températures, on a bien un tel comportement ("décrochement" par rapport à la linéarité). Le même mécanisme pourrait sans doute s'appliquer ici. Cette non linéarité entre η et $1/T$ reflète l'existence d'un mécanisme dépendant de la température qui s'additionne ou perturbe l'orientation moléculaire envisagée dans les théories classiques. Comme l'a suggéré CHAMPION (50), il pourrait s'agir d'un ordre local dû à des associations plus ou moins labiles de molécules aromatiques.

On sait que des anomalies analogues, présentées par d'autres liquides, ont été expliquées par la formation de dimères, de trimères et, plus généralement d'agrégats moléculaires, sous l'influence notamment de forces polaires et de Van der Waals entraînant des enchevêtrements physiques. Le nombre de ces agrégats serait dépendant de la température.

En résumé, cette étude confirme bien les résultats apportés par les théories relatives aux liquides, mais, pour ce qui est de la partie orientation moléculaire, elle ne permet pas de départager les conceptions de P-S. et R-K, la dépendance en température étant la même dans ces deux cas.

4. Biréfringence d'écoulement de solutions de pentoxyde de vanadium

Nous donnons ici les résultats obtenus pour des solutions de pentoxyde de vanadium V_2O_5 en étudiant à l'aide de la technique de la B.E., l'évolution de ces solutions.

4.1. Solutions de pentoxyde de vanadium V_2O_5

On sait que le V_2O_5 peut être mis en solution sous forme d'aiguilles rigides présentant une B.E. relativement forte. L'importance de l'effet, même à faible gradient, nous sera utile lors des observations complémentaires. C'est pourquoi nous l'avons choisi malgré sa tendance à s'agréger au cours du temps.

Nous avons préparé les solutions de pentoxyde de vanadium selon la méthode préconisée par FOREMAN (62) à partir de métavanadate d'ammonium. Toutefois, nous nous sommes abstenu d'ajouter comme lui de la gélatine. Cet additif intéressant comme stabilisant nous eut gêné par sa propre biréfringence.

La solution mère obtenue de couleur rouge brun absorbait totalement la lumière. Elle a été diluée et les mesures ont été faites pour des concentrations très faibles, déterminées par pesée du précipité d'un volume donné de la solution mère par l'acide nitrique dilué.

Les dilutions utilisées, de couleur rouge clair, pouvaient être traversées par le faisceau laser sur une épaisseur de 75 mm.

Elles sont très sensibles aux impuretés qui provoquent la floculation des solutions au bout d'un temps plus ou moins long. L'action de contact des parties métalliques est très nette. Une solution abandonnée dans nos cellules de Couette métalliques est totalement floculée en 48 H.

4.2. Courbes d'extinction

L'évolution de la solution peut être suivie facilement par biréfringence d'écoulement.

La figure (19) montre trois courbes d'extinction faites à $t = t_1 \approx 0$, $t = t_1 + 1h$, et $t = t_1 + 5h$ pour une solution de concentration $c \approx 0,015 \text{ g/100 cm}^3$ conservée dans la cellule de Couette métallique.

La valeur de la constante de diffusion de rotation D des particules en solution peut être, selon les théories de la B.E. des particules rigides, déduite de $\chi(G)$. On doit avoir :

$$\left[\frac{\Pi/4 - \chi}{G} \right]_{G \rightarrow 0} = \frac{1}{12 D}$$

Ici la concentration étant telle que les courbes d'extinction ne dépendent plus de la concentration c , elles nous conduisent à :

temps $t(h)$	0	1	5
$D \text{ (s}^{-1}\text{)}$	120	70	15
$\tau_0(s)$	0,0014	0,0024	0,011

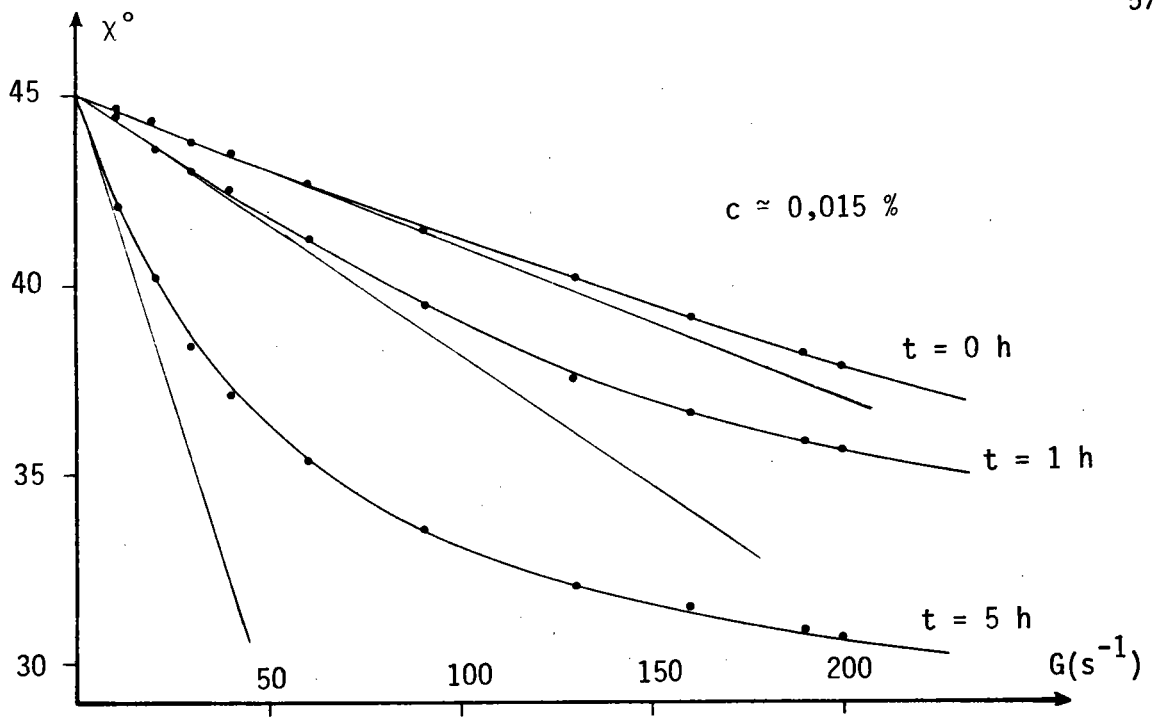


Fig. 19 : V_2O_5 . Evolution dans le temps des courbes d'extinction.

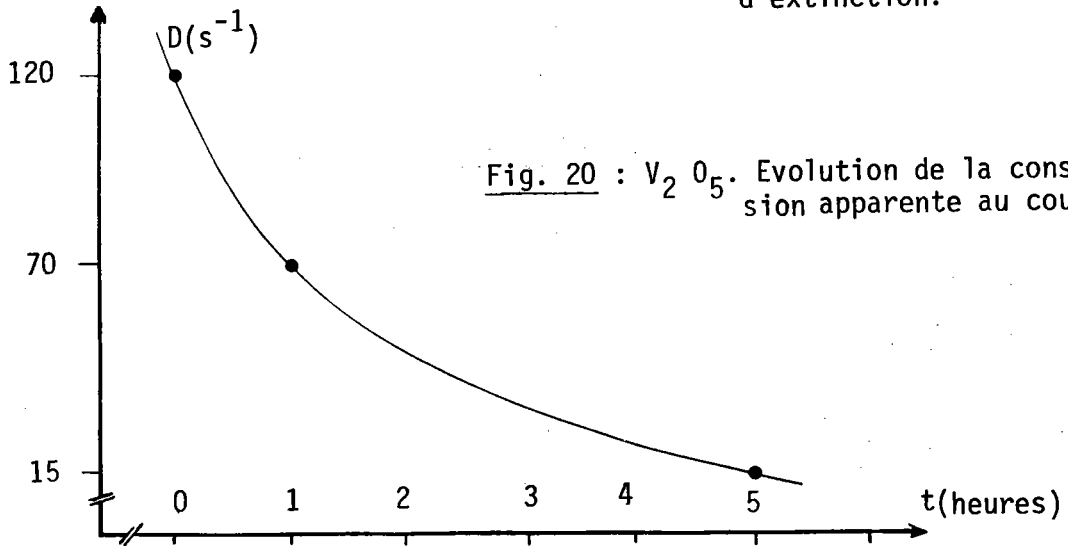


Fig. 20 : V_2O_5 . Evolution de la constante de diffusion apparente au cours du temps.

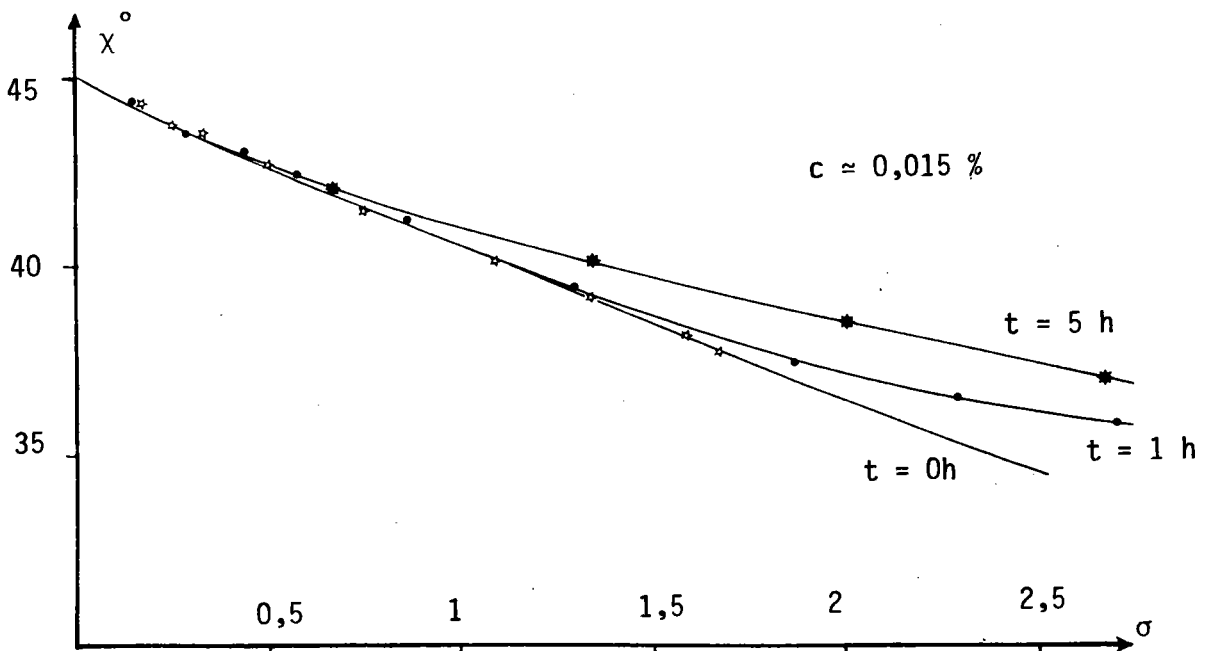


Fig. 21 : V_2O_5 . Evolution de $\chi = f(\sigma)$

Sur la figure (20) on a représenté l'évolution de D apparent au cours du temps.

On constate que cette évolution, d'abord rapide tend à se stabiliser.

On peut également introduire le temps de relaxation τ_0 (ou temps d'établissement de l'orientation) défini par $\tau_0 = 1/6 D$. Ce temps évolue comme il est indiqué dans le tableau.

Les particules en solution étant allongées, la constante de diffusion de rotation D peut s'écrire sous la forme

$$D = \frac{k T}{8 \eta_0 v} r(p)$$

où

η_0 est la viscosité du solvant, v le volume de la particule et $r(p)$ une fonction de l'allongement p , donné par PERRIN (15) pour l'ellipsoïde de révolution et BURGERS (63) pour le cylindre de révolution (bâtonnet).

Divers examens des particules de $V_2 O_5$, au microscope électronique par exemple ayant montré que $p > 5$, on peut mettre D sous la forme :

$$D = \frac{3 kT}{16\pi \eta_0 a^3} \left(-1 + 2 \log \frac{2a}{b} \right)$$

L'évolution de la constante de diffusion, constatée par B.E., indique que le vieillissement de la solution s'accompagne d'une modification de la géométrie des particules. Une diminution de D s'explique par un accroissement de volume, une augmentation de l'allongement p , ou une combinaison de ces deux effets.

Tracées en fonction de $\sigma = G/D$, ces trois courbes (Fig. 21) ne sont pas superposables ; le décalage croît avec σ .

Les positions respectives des courbes indiqueraient, par comparaison avec la théorie que l'allongement des particules augmente à mesure que le temps passe et que la solution vieillit. Au point de vue numérique, une exploitation quantitative avec la théorie de PETERLIN ne peut être faite, pour les faibles valeurs de σ utilisées ici en effet, comparées avec le tableau numérique (I) nos valeurs de χ sont trop grandes, même dans l'hypothèse $p = \infty$. Nous avons vérifié que les résultats de DONNET (64,69) présentent la même anomalie.

4.3. Courbes de biréfringence

La figure (22) donne les courbes obtenues pour $t = 1$ h et $t = 5$ h. On notera l'augmentation importante de la biréfringence d'écoulement au cours du temps. La figure (23) montre ces courbes reconstruites en fonction de σ . La courbe correspondant à $t = 5$ h se place toujours au-dessus de celle relative à $t = 1$ h. Par comparaison avec les courbes théoriques, si on admet que $g_1 - g_2$ n'a pas varié au cours de l'évolution des particules, celà signifierait que l'allongement des particules a augmenté.

4.4. Solution témoin (test) "stable"

En fonction des renseignements obtenus précédemment, nous avons préparé une nouvelle solution de $V_2 O_5$ que nous avons laissé "vieillir" de façon à avoir une évolution très lente, négligeable pendant les durées des mesures correspondant aux différents types d'observation et pouvoir ainsi comparer valablement les résultats obtenus dans les différents cas. Cette solution a été placée dans un flacon en verre, fermé hermétiquement et conservée au réfrigérateur. Pour réduire les perturbations, nous avons construit une nouvelle cellule, à rotor intérieur, en matière plastique (nylatron, altuglass). Elle a un entrefer de 2,5 mm qui permet de faire aisément les mesures à faible gradient qui nous intéressent ici. La solution de $V_2 O_5$, dans cette cellule n'est en contact avec aucune partie métallique, ce qui réduit considérablement cette cause de floculation.

Les mesures doivent être réalisées en écoulement laminaire, ce qui impose un gradient critique G_c à ne pas dépasser. En rotor intérieur, G_c est donné par (65) :

$$G_c = \frac{\nu \Pi^2}{e^2} \left[\frac{Ri + Re}{0,114e} \right]^{1/2}$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution, qui correspond ici sensiblement à celle de l'eau, e l'entrefer et Ri et Re les rayons respectivement intérieur et extérieur. Avec $e = 2,5$ mm, $G_c \approx 20 \text{ s}^{-1}$, ce qui limite l'étude aux très faibles gradients.

Les mesures ont été faites à deux concentrations $c \approx 0,02$ % et $c/2$. La courbe d'extinction (fig.24) n'est plus sensible à la concentration, ce qui implique que l'on est dans un régime de dilution où les interactions sont négligeables. Elle conduit à une constante de diffusion de rotation apparente de $1,5 \text{ s}^{-1}$. Si on trace à nouveau la courbe $\chi = f(\sigma)$, on constate à nouveau qu'aucune valeur de p ne permet de faire superposer cette courbe à une courbe théorique.

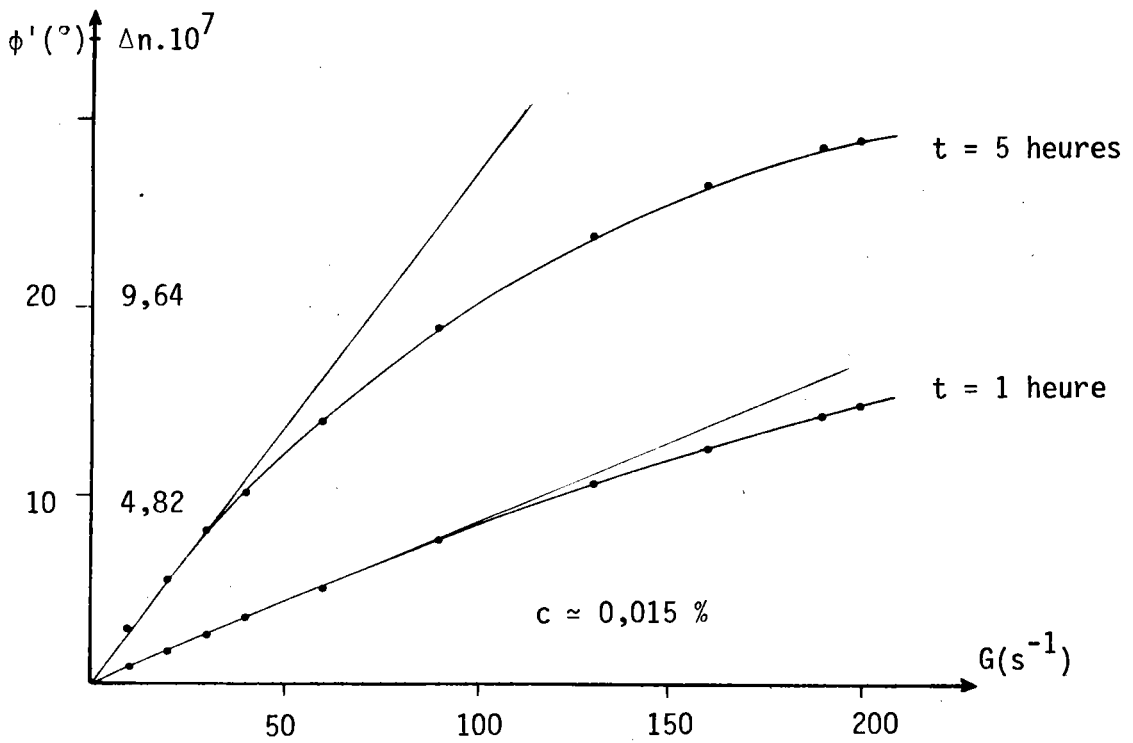


Fig. 22 : Evolution de $\Delta n = f(G)$ au cours du temps pour des solutions de V_2O_5 .

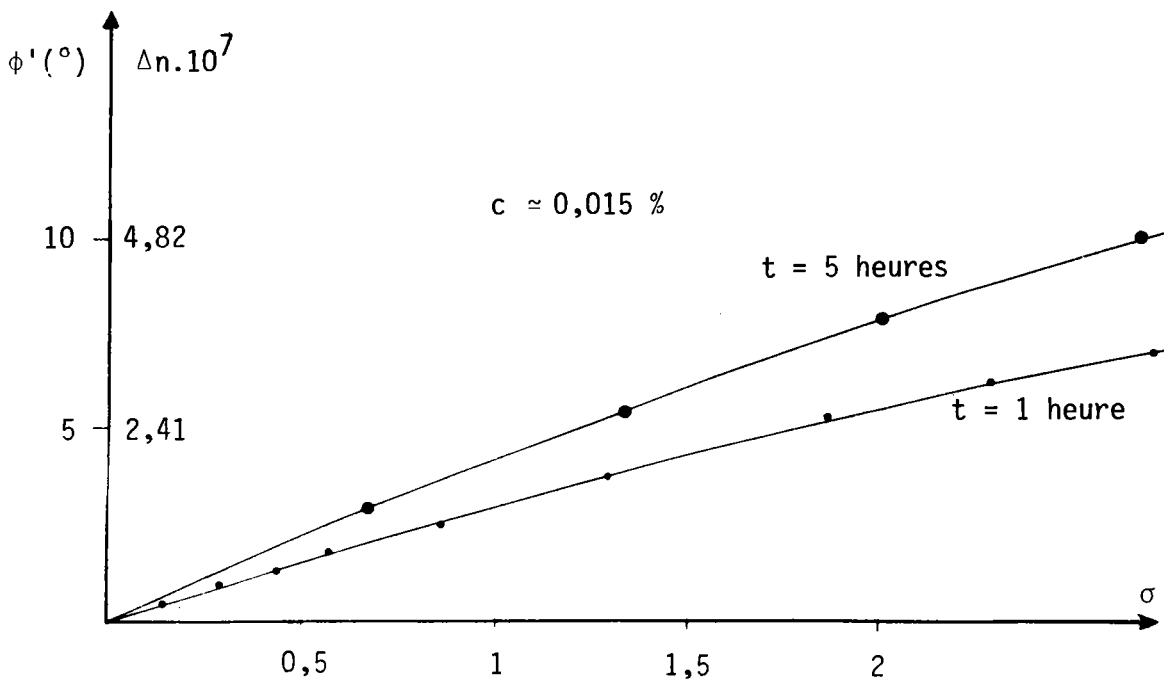


Fig. 23 : V_2O_5 : Evolution de $\Delta n = f(\sigma)$ au cours du temps.

Sur la figure (25) on a tracé les courbes de biréfringence correspondantes. On peut noter le comportement initial linéaire pour ces deux courbes, conforme aux théories, ainsi que la proportionnalité à la concentration dans ce domaine qui confirme ainsi l'hypothèse de solution diluée, où les interactions sont absentes.

4.5. Discussion

Si qualitativement la théorie des particules rigides semble correspondre à certaines observations expérimentales de B.E. du $V_2 O_5$, un désaccord subsiste quant aux valeurs numériques correspondant aux courbes d'extinction.

Il est connu (66-67) que les particules de $V_2 O_5$ sont chargées et porteuses d'un moment permanent. Cette perturbation électrique, cause d'interaction devrait dépendre de façon sensible de la concentration, ce qui n'est pratiquement pas le cas ici. La raison de ce désaccord ne peut donc être trouvée là. Il reste néanmoins que la théorie devrait être modifiée pour tenir compte, même en régime infiniment dilué, du moment permanent que possèdent ces particules.

Une explication plus satisfaisante tient à la polydispersité de l'échantillon. On connaît en effet l'influence prépondérante des constituants de grandes masses sur l'angle d'extinction. On est ainsi amené à définir une constante de diffusion de rotation moyenne $\overline{D}$ telle que (68) :

$$\frac{1}{\overline{D}} = \frac{\sum \frac{c_i}{\overline{D}^2}}{\sum \frac{c_i}{\overline{D}}}$$

Faute de renseignements sur la distribution des dimensions des particules, qu'il aurait été possible d'obtenir par microscopie électronique par exemple, ce problème ne peut être élucidé.

Signalons également, que comme dans le cas des calculs de viscosité (70), le choix d'un modèle ellipsoïdal scalène (35) conduit à des résultats différents. En particulier, l'angle d'extinction χ devient fonction des propriétés optiques des particules. Or, il semble (59) que pour les solutions de $V_2 O_5$ l'ellipsoïde scalène soit un meilleur modèle que l'ellipsoïde de révolution. L'étude numérique de ce problème n'a pas encore été réalisée à notre connaissance, et une confrontation n'est donc pas possible. Par ailleurs, si la particule au départ peut être considérée comme rigide, il n'est pas impossible qu'au cours des phénomènes d'agglomération complexes, conduisant à la floculation au bout d'un temps plus ou moins long, les agglomérats ne présentent en écoulement des constitutions variables ainsi qu'une certaine déformabilité conduisant à des modifications des courbes théoriques.

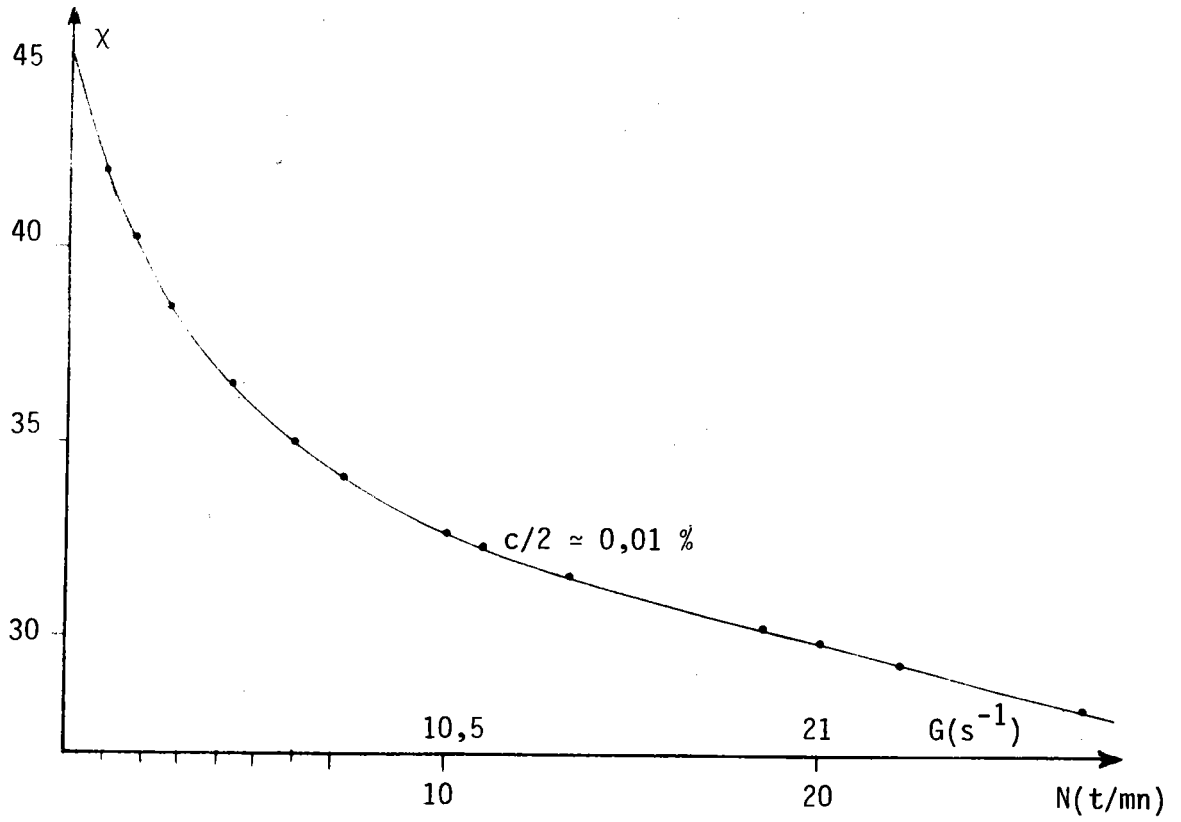


Fig. 24 : $V_2 O_5$ (solution test). Courbe $X = f(G)$

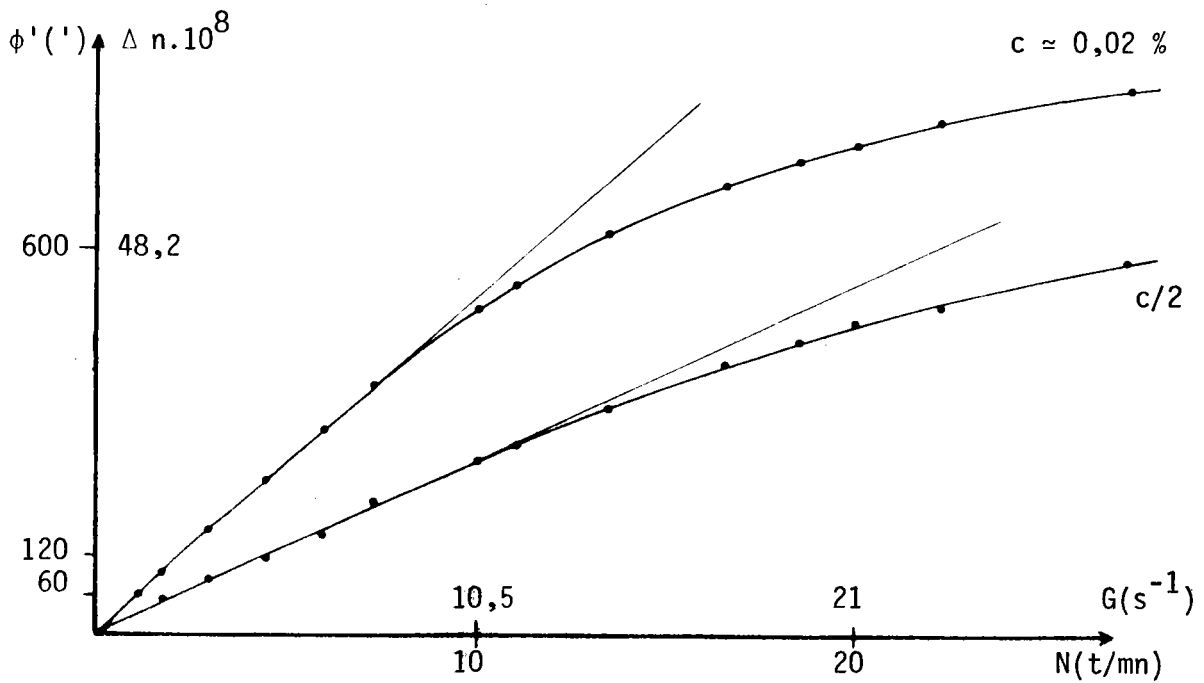


Fig. 25 : $V_2 O_5$ (solution test). Courbes $\Delta n = f(G)$

Pour terminer, signalons que pour expliquer l'évolution des moments électriques avec le temps dans des solutions de $V_2 O_5$, ERRERA (67) postule qu'en plus d'une modification des dimensions des particules avec l'âge, existerait simultanément un réarrangement des atomes et des molécules à l'intérieur de ces colloïdes. Au point de vue de la B.E., une telle évolution aurait également des conséquences, en particulier une modification de $g_1 - g_2$.

De toute façon, on voit que la B.E., surtout si elle peut être couplée à d'autres techniques complémentaires, semble un moyen efficace pour étudier les phénomènes de floculation, coagulation lente et de croissance des sols colloïdaux.

5. Biréfringence complémentaire - Etude expérimentale

5.1. Cellules de mesure

Nous avons réalisé deux types de cellules pour pouvoir étudier la B.E. suivant les deux directions complémentaires principales étudiées au paragraphe 3.

5.1.1. Observation suivant les lignes de courant (42)

Pour l'étude de la B.E. dans le sens 01 du courant, nous avons conçu des cellules à bande sans fin.

Le principe de cette cellule est représenté sur la fig (26). Elle consiste en deux cylindres, de hauteur h , de rayon R , à axes parallèles séparés par une distance d'entraxe d , sur lesquels circule une bande souple d'épaisseur ϵ . Différentes cellules ont été réalisées en différents matériaux, et avec différentes caractéristiques géométriques. Cylindre en Inox, en matière plastique, bande métallique, de tissu, de caoutchouc, courroie crantée.

Pour les vitesses de rotation élevées, se posait un problème de stabilité de la bande, mais il n'a pas été gênant ici où on s'intéressait aux faibles gradients, donc aux faibles vitesses de rotation des cylindres. Les résultats donnés ici correspondent à une cellule réalisée entièrement en matière plastique de façon à limiter autant que possible les causes de floculation de $V_2 O_5$ rencontrée au paragraphe précédent. Les caractéristiques géométriques sont : $d = 15,5 \text{ cm}$, $2R = 50 \text{ mm}$.

.../...

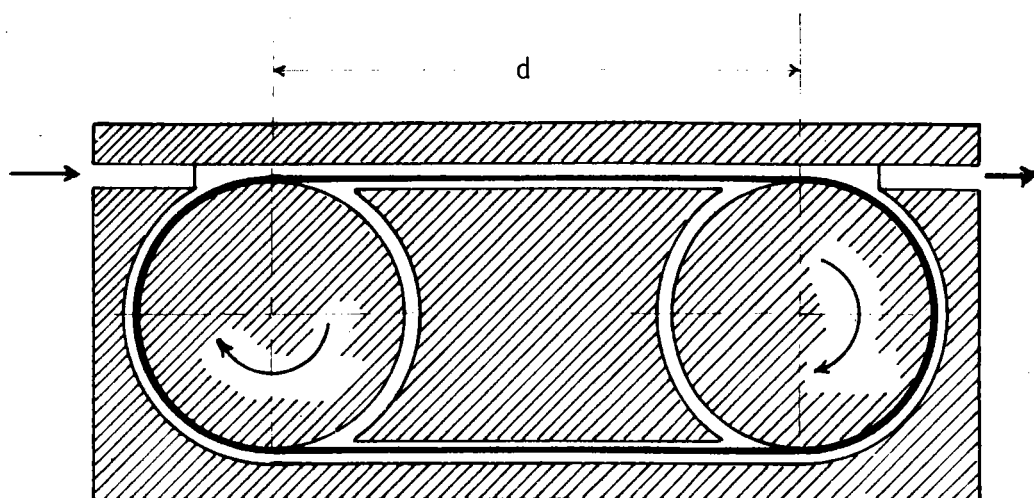


Fig. 26 : Schéma de la cellule à bande
(observation suivant les lignes de courant)

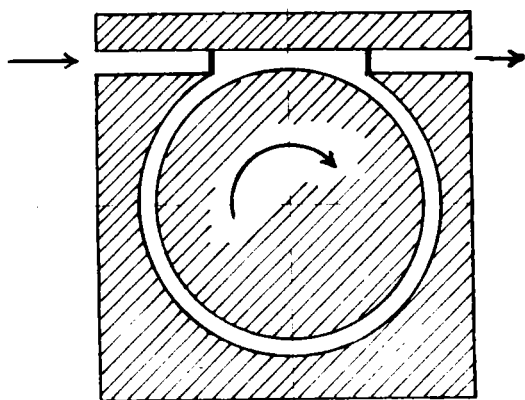


Fig. 27 : Cellule de Couette
modifiée (à observation
tangentielle)

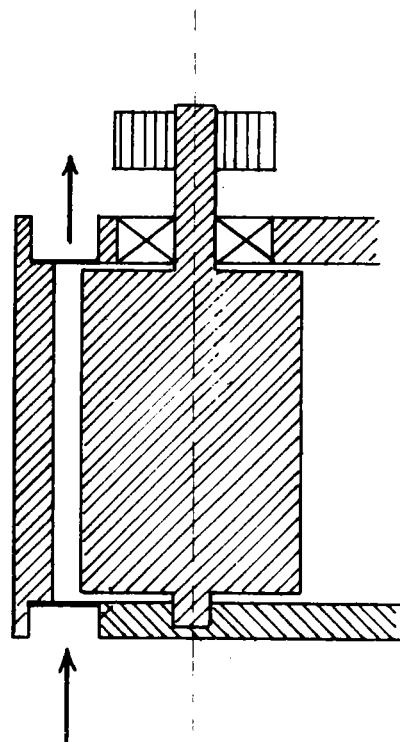


Fig. 28 : Possibilité
d'observation classique (Δn_z).
avec la cellule à bande.

Pour des raisons de commodité, la bande utilisée était en caoutchouc souple. Afin de pouvoir tenir compte des effets de bord, il semblait logique d'effectuer les mesures dans des cellules de longueur différente. Les effets de bord se rencontrent à l'entrée et à la sortie de la cellule, là où le faisceau lumineux pénètre dans des zones de courbure des lignes de courant. Nous avons dans ce but réalisé une cellule annexe correspondant au cas limite et qui est constituée par une cellule de Couette à observation tangentielle (fig (27)). Le fait que les lignes neutres soient fixes et identiques lors de mesures effectuées à l'aide de la cellule à bande et dans la cellule de Couette modifiée réduit la composition des biréfringents à une simple addition de Δn (ce qui nous a permis d'obtenir la biréfringence dans la partie utile, la zone non perturbée). Signalons enfin que cette cellule à bande se prête à l'utilisation conventionnelle (fig (28)) avec possibilité d'un G rigoureusement constant dans tout l'entrefer situé entre les deux portions de plan en mouvement relatif.

5.1.2. Observation suivant le gradient de vitesse

Nous avons réalisé un dispositif d'écoulement à capillaire de section rectangulaire (50 x 1,5 mm) ayant un côté grand par rapport à l'autre, pour pouvoir négliger l'action d'un gradient transverse parasite. Le liquide à étudier s'écoule par gravité à débit constant dans le tube transparent, où des glaces, de biréfringence résiduelle très faible, ont été montées pour permettre le passage du faisceau lumineux qui traverse le capillaire perpendiculairement aux grandes faces. Dans ce cas, le gradient G rencontré par le faisceau lumineux le long de son parcours n'est plus constant. Pour un écoulement de fluide newtonien en régime laminaire, entre deux plaques distantes de e on a une répartition de vitesse parabolique avec

$$\bar{V} = \frac{2}{3} V_{\max}. \quad (\text{avec nombre de Reynolds } R = \frac{\bar{V} \cdot e}{\nu} < 1000).$$

On peut définir un gradient moyen $\bar{G} = \frac{3\bar{V}}{e}$.

Les courbes seront tracées en fonction de ce paramètre.

5.2. Solutions de pentoxyde de vanadium $V_2 O_5$

Nous avons testé dans nos différentes cellules les solutions de $V_2 O_5$ étudiées précédemment. La fig (29) donne les courbes obtenues : (1) pour la cellule à bande, (2) pour la cellule de Couette à observation tangentielle, et (3) la courbe

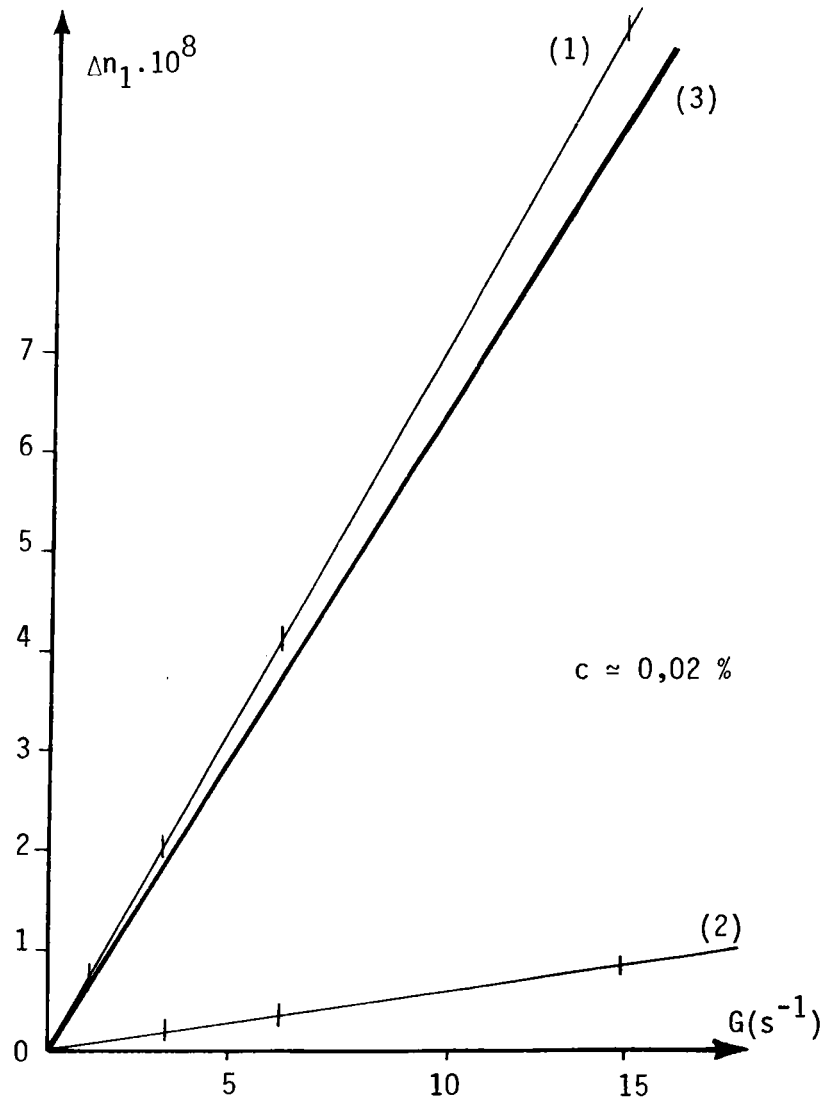


Fig. 29 : $V_2 0_5$ (1) Δn_1 cellule à bande
 (2) Δn_1 Couette modifiée
 (3) Δn_1 "corrigé"

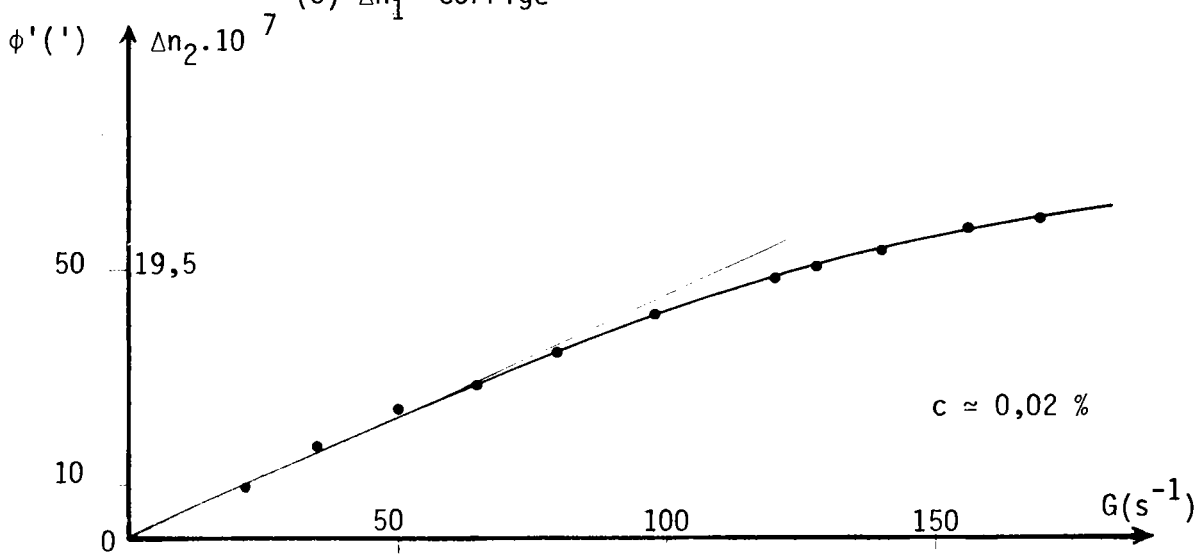


Fig. 30 : $V_2 0_5$ Δn_2 suivant le gradient de vitesse.

"utile" correspondant à la cellule à bande non perturbée. On peut constater sur ces figures qu'à la précision des mesures près, toutes ces courbes ont un comportement linéaire en fonction de G (ou de σ). La fig (30) donne les résultats obtenus pour l'écoulement de cette même solution dans la cellule à section rectangulaire. De façon à avoir une précision satisfaisante, vue la faible épaisseur de liquide traversé, les courbes ont été tracées pour des valeurs du gradient supérieures à celles utilisées dans la cellule à bande. L'extrapolation aux très faibles gradients semble à nouveau indiquer une évolution linéaire à l'origine.

5.3. Solutions de virus de la mosaïque du tabac (V.M.T.)

Pour éviter un certain nombre de problèmes que présente le $V_2 O_5$ nous avons également entrepris ces études avec le V.M.T. C'est un virus bien connu (71). Il se présente sous la forme de bâtonnets cylindriques rigides de $150 \text{ \AA}$ de diamètre environ. Le constituant le plus fréquent à $3000 \text{ \AA}$ de long. Dans la représentation sous forme d'ellipsoïde de révolution il lui correspond un p moyen de l'ordre de 20. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon préparé par le Laboratoire de Virologie de l'Institut de Botanique de Strasbourg. (*) Nous avons préparé deux dilutions $c = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ et $c/2 = 5.10^{-4} \text{ g/cm}^3$ soigneusement tenues à l'écart de tout contact métallique.

Au Couette à faibles gradients, les deux courbes $\chi(G)$ coïncident aux incertitudes de mesure près. La figure 31 correspond à $c/2$.

$\Delta n_z(G)$ est linéaire et sensiblement proportionnelle à c (Fig. 32). La biréfringence $\Delta n_l(G)$ suivant les lignes de courant (Fig. 33), elle, n'est pas linéaire à l'origine. La correction de bouts, mesurée au Couette à observation tangentielle, est très faible et semble linéaire ; elle ne modifie pas l'allure quadratique initiale (Fig. 34) de la biréfringence longitudinale.

Sur la figure (35) nous avons représenté la courbe $\Delta n = f(G^2)$. Malgré la dispersion assez importante des points, on peut noter ici une évolution à l'origine de type linéaire, conforme à la théorie établie au chapitre I.

Un test qualitatif nous ayant montré que la sensibilité de l'appareil était insuffisante, nous n'avons pu étudier la biréfringence du V.M.T. à gradients faibles dans la cellule à capillaire.

(*) Nous remercions le Professeur HIRTH qui nous a aimablement fourni cet échantillon.

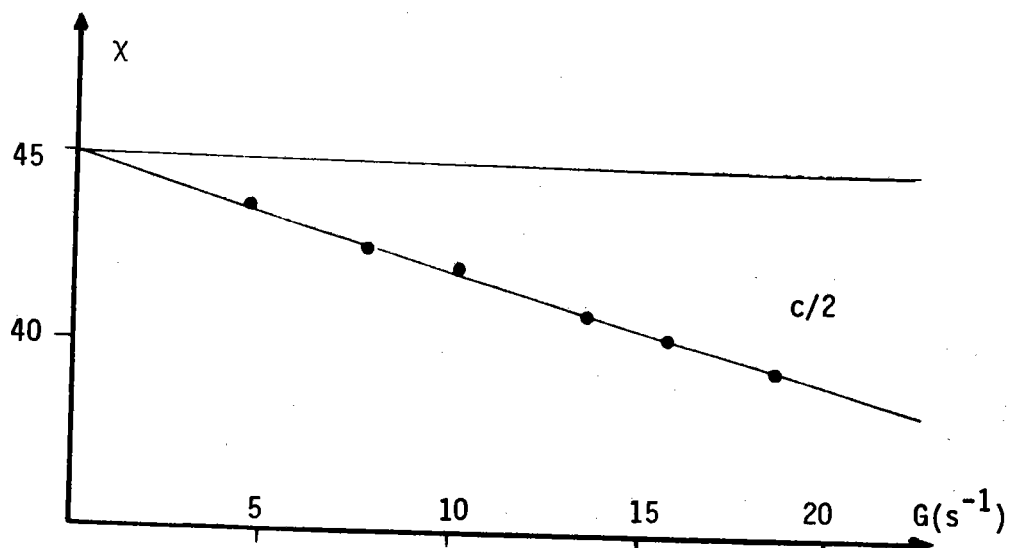


Fig. 31 : VMT. $X = f(G)$

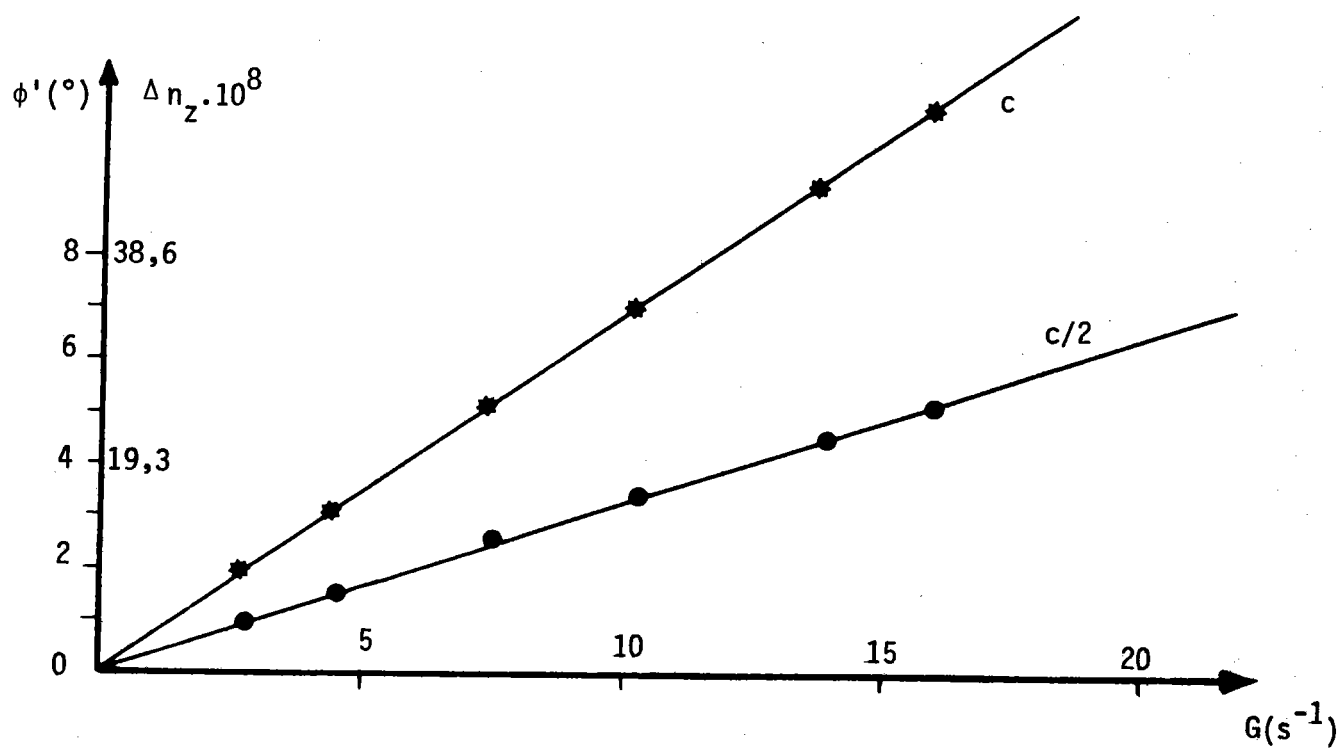


Fig. 32 : V.M.T. Courbes $\Delta n = f(G)$

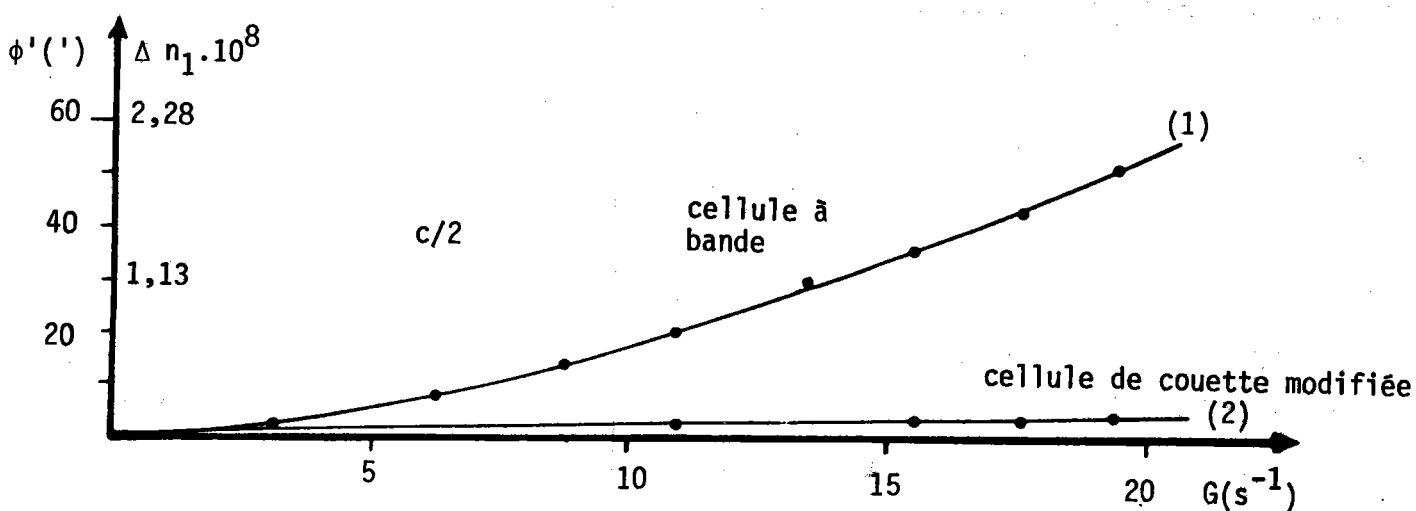


Fig. 33 : V.M.T. $\Delta n_1 = f(G)$

5.4. Discussion

5.4.1. Cas du pentoxyde de vanadium V_2O_5

Les courbes $\Delta n_1(G)$ de la figure 29 ne présentent pas, à gradients faibles (mesures faites jusqu'à un σ minimal de 0,7) la courbure prévue par la théorie. Plusieurs hypothèses explicatives peuvent être envisagées, en particulier :

- 1) un défaut d'uniformité du gradient,
- 2) un mauvais réglage de la ligne de visée,
- 3) la polydispersité de la solution,
- 4) une forme plus proche de l'ellipsoïde scalène que de celui de l'ellipsoïde de révolution,
- 5) des associations labiles possibles,
- 6) et des interactions électriques des particules de V_2O_5 (qui sont absorbantes, chargées électriquement et porteuses de moments permanents).

La première et la troisième hypothèses peuvent être écartées en raison du fait que les lignes neutres sont fixes et identiques dans la cellule à bande et dans le Couette modifié. Par ailleurs, nous nous sommes assuré, en modifiant le réglage du faisceau lumineux, que la linéarité initiale de $\Delta n_1(G)$ n'est pas due à un résidu de biréfringence associée à la direction (3) (ou OZ).

La linéarité de $\Delta n_2(G)$ dans le sens du gradient, obtenue dans la cellule à capillaire à des G supérieurs, pourrait masquer une légère courbure, comme c'est le cas pour les courbes théoriques (Fig.8) à la même échelle. Il faut descendre très bas en gradient pour déceler la courbure (Fig.5). Cela explique peut-être que certains auteurs aient trouvé également des évolutions linéaires (62) pour cette direction d'observation.

Les réserves ci-dessus, et le fait que même pour les observations conventionnelles ($\chi(G)$) V_2O_5 pose des problèmes, laissent à penser qu'il n'est pas suffisamment fiable pour qu'on puisse tirer des conséquences quantitatives des mesures. Aussi, les diverses observations doivent-elles être exploitées avec circonspection et c'est pourquoi nous avons également utilisé le V.M.T.

5.4.2. Cas du virus de la mosaïque du tabac

Les résultats obtenus dans ce cas semblent conformes à la théorie de PETERLIN-STUART. Les courbes d'extinction $\chi = f(G)$ classiques (Fig.31) présentent une décroissance

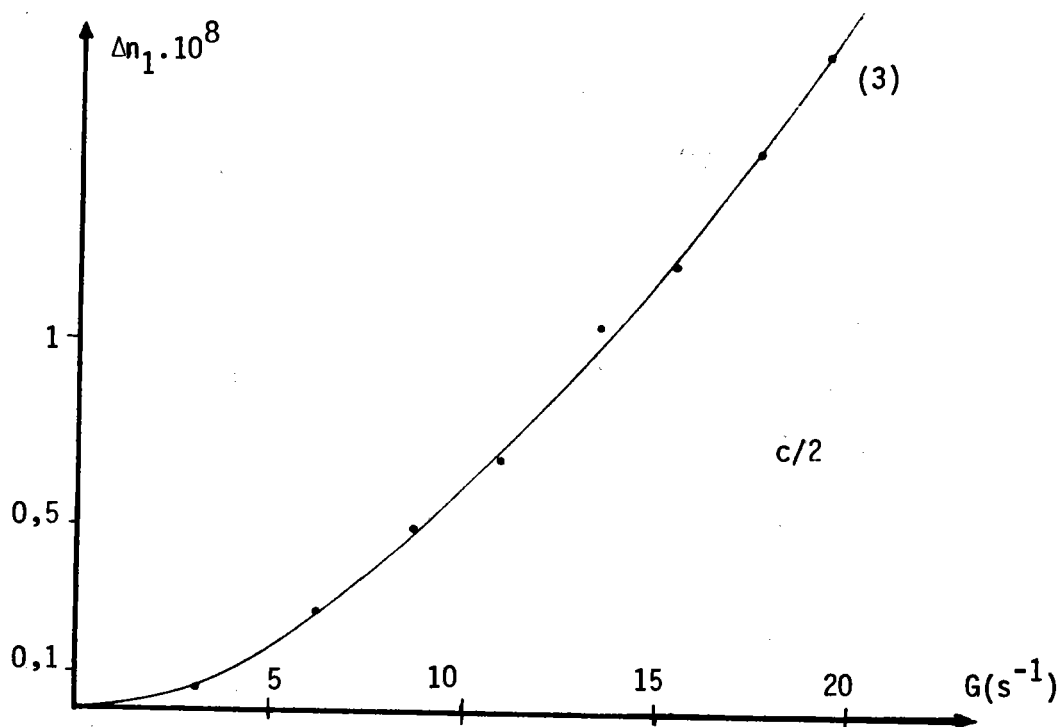


Fig. 34 : V.M.T. Courbe Δn_1 "corrigée"

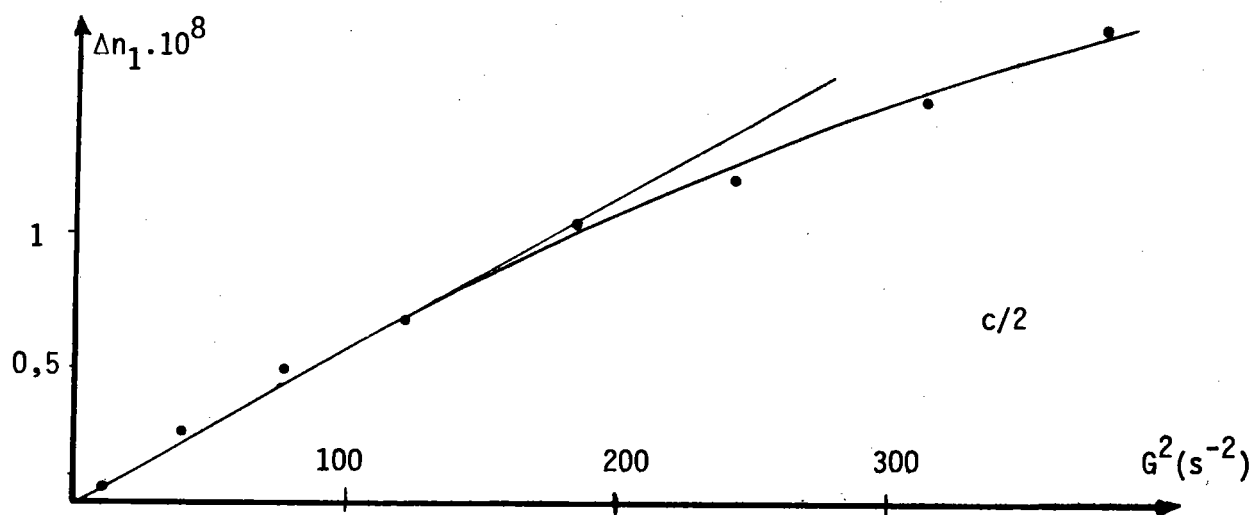


Fig. 35 : V.M.T. Evolution de $\Delta n_1 = f(G^2)$

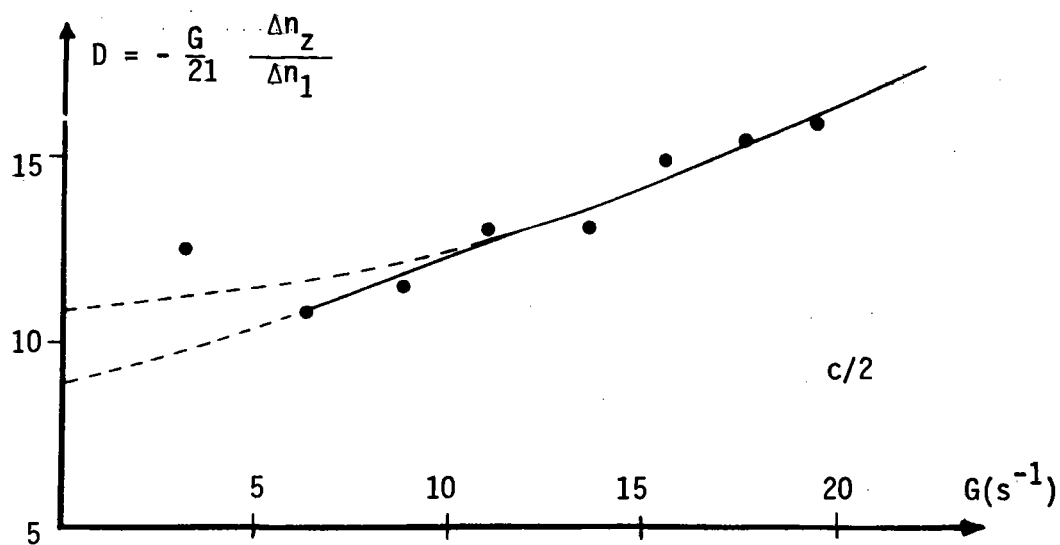


Fig. 36 : V.M.T. Evolution de $D = f(G)$

linéaire dans le domaine des faibles gradients, conforme aux théories de l'orientation. Elles permettent aisément de déterminer expérimentalement la constante de diffusion de rotation apparente de la particule. Nous trouvons ainsi la valeur $D = 16 \text{ s}^{-1}$.

Mais nous savons que D peut se déduire de mesures couplées de Δn_z et Δn_1 :

$$D = - \frac{G}{21} \frac{\Delta n_z}{\Delta n_1}, \text{ formule valable à } G \text{ faible et } p \text{ grand. La Fig. 36 représente}$$

les valeurs de D ainsi déterminées à divers G et la valeur extrapolée $D_0 \approx 10 \text{ s}^{-1}$ à $G = 0$.

Etant donné la précision des mesures de B.E. complémentaires, très délicates, on peut considérer l'accord comme relativement satisfaisant pour cette solution polydispersée de V.M.T.

5.5. Conclusion

Les mesures de B.E. complémentaires, d'intensités inférieures à celle correspondant à la direction habituelle d'observation, présentent des difficultés. Les dispositifs à capillaire, s'ils permettent d'obtenir Δn_2 suivant la direction du gradient de vitesse se prêtent mal à des mesures précises. La variation du gradient G le long du trajet lumineux rend difficile une exploitation quantitative de phénomènes non linéaires en fonction de G . De plus la faible épaisseur de la couche de liquide traversée, inhérente à ces dispositifs, limite très fortement la sensibilité de ces cellules d'écoulement aux faibles gradients. La cellule à bande par contre semble, elle, bien adaptée à ce problème, car elle permet comme on l'a vu, d'éliminer les effets de bout, par soustraction algébrique, et d'utiliser une longueur utile extensible appropriée aux mesures à effectuer.

Signalons que ces études peuvent se compliquer encore par l'apparition de dichroïsme et de pouvoir rotatoire induit par l'écoulement. Ainsi sur le V.M.T. un pouvoir rotatoire faible a pu être décelé lors de la mesure de Δn_1 . Pour des solutions de bentonites, que nous avons également testées dans la cellule à bande, l'extinction n'était possible que par des rotations simultanées de l'analyseur et de la lame quart d'onde. Dans ce cas particulier ces deux rotations étaient des fonctions linéaires du gradient de vitesse G .

La difficulté d'exploitation de nos résultats dans le cas du $V_2 O_5$ montre que pour pouvoir confirmer la théorie il serait souhaitable de reprendre ces expériences avec des produits bien caractérisés, non chargés.

.../...

Une certaine flexibilité ne devrait affecter ni les données théoriques, ni les résultats expérimentaux aux très faibles gradients, les particules pouvant être considérées comme rigidifiées dans ce cas limite ou $G \rightarrow 0$.

DEUXIEME PARTIE

B. BIREFRINGENCE D'ECOULEMENT DE PARTICULES DEFORMABLES
SOUMISES A DIVERS ECOULEMENTS ELONGATIONNELS.

CHAPITRE I : GENERALITES - SITUATION DU SUJET

Il existe depuis fort longtemps de nombreux travaux, théoriques et expérimentaux, relatifs à l'action d'un gradient de vitesse transverse sur des solutions macromoléculaires. A côté de ce type d'écoulement on trouve également d'autres champs de vitesse très importants, en particulier du point de vue pratique. Ce sont ceux où se produit une variation de vitesse dans la direction de l'écoulement. On les rencontre, entre autres, dans les processus industriels d'extrusion, de filage, lors des variations de section de conduites, Ils n'ont été étudiés que plus récemment et souvent uniquement dans certaines situations particulières. ZIABICKI (73) a été l'un des premiers à se pencher sur ce type de problème. Les effets nouveaux auxquels ils donnent lieu et leur utilisation lors de l'exploitation de certains phénomènes (comme par exemple la réduction de frottement (74), la récupération assistée de pétrole par additifs macromoléculaires (75)) justifient l'intérêt apporté à ce type d'écoulement, tant du point de vue théorique que pratique. Pour ce qui est de la B.E. dans ces champs hydrodynamiques, le problème essentiel est la caractérisation du comportement, au point de vue de l'orientation et de la déformation, de la particule dans cet écoulement. Une fois cette question réglée, le traitement optique est exactement le même que dans le cas d'un écoulement à gradient de cisaillement. Pour montrer la différence fondamentale qu'entraîne le champ élongationnel sur le comportement des macromolécules, nous donnons en annexe, succinctement, comme complément à la première partie quelques renseignements dans le cas des particules rigides (que nous n'envisagerons qu'exceptionnellement, qualitativement, à titre de comparaison, dans cette seconde partie).

On trouvera dans l'ouvrage récent de PETRIES (202) une étude générale des écoulements élongationnels ainsi que de nombreuses références sur ce sujet.

1) Solutions de macromolécules en chaîne

1.1. Généralités

En dehors des particules rigides, existent des molécules en chaîne plus ou moins déformables. Les forces de tension dues à l'écoulement, outre le mouvement de

rotation, vont provoquer des variations de leur forme, modifiant ainsi la distribution des segments macromoléculaires. Suivant la flexibilité plus ou moins grande des chaînes, la déformation peut être pratiquement instantanée ou présenter un certain retard. Il s'introduit donc tout naturellement une constante de temps τ_D (temps de relaxation) liée aux phénomènes de déformation et définie comme le temps au bout duquel la déformation disparaît après la suppression des forces. Cette constante τ_D ainsi que la constante d'orientation τ_0 , définie pour les particules déformables en associant à chaque configuration une particule rigide géométriquement identique, doivent permettre de caractériser les phénomènes hydrodynamiques qui sont à l'origine de la B.E. Il faudra considérer l'ensemble des configurations que peut prendre la macromolécule, chacune avec sa probabilité propre d'existence, et calculer l'action du champ hydrodynamique sur chaque configuration. Un calcul de moyenne permettra finalement d'obtenir les caractéristiques macroscopiques de la solution en écoulement. Le comportement hydrodynamique sera en général étudié sur la base de modèles très simplifiés, choisis en fonction du but recherché.

1.2. Modélisation de particules déformables

Les modèles qui ont été utilisés, avec leurs variantes sont nombreux (77). Les plus utilisés ont été ceux de l'haltère élastique (DUMBBELL model) (77-80), de la sphère ou de l'ellipsoïde élastique (81-82), du chapelet (83), du modèle à sous chaînes gaussiennes. Nous nous contenterons de donner ici quelques indications sur les deux modèles qui nous seront le plus utiles : celui de l'haltère élastique et celui correspondant au système à sous chaînes gaussiennes.

1.2.1. Haltère élastique ("DUMBBELL model")

Un modèle extrêmement simplifié, mais qui a été très utilisé, qui a rendu beaucoup de services et que nous emploierons ici est celui de l'haltère élastique. La macromolécule dans ce cas est idéalisée par un système constitué de deux billes, où est supposé localisé le frottement liquide, reliées par un ressort rigide de longueur l variable et de raideur k . Les billes sont soumises à la force de frottement de Stokes, proportionnelle à la vitesse du solvant, de viscosité η_0 , par rapport à la bille. Le coefficient de friction ζ est donné par $\zeta_i = 6\pi \eta_0 a_i$ (a_i étant le rayon de la bille correspondante). Les forces hydrodynamiques tendent

à orienter et à étirer l'haltère dans le champ d'écoulement. Les haltères sont suffisamment petites pour qu'elles soient assujetties au mouvement brownien qui s'oppose à l'orientation et à l'étirement du "ressort". Différentes possibilités ont été envisagées (62) pour la relation Force - Déformation du ressort. Pour les faibles allongements (existant en particulier en gradient de cisaillement) on utilise souvent une relation linéaire. Pour des étirements importants, comme ceux pouvant se produire en écoulement élongationnel, on emploiera des modèles non linéaires, à extension finie.

1.2.2. Modèle à sous chaînes gaussiennes

Pour décrire le mieux possible les différentes configurations géométriques de la macromolécule, on utilise souvent le modèle à sous chaînes gaussiennes qui généralise celui à haltère déformable.

Il est constitué de N sous chaînes identiques comprenant chacune un nombre de chaînons suffisant pour que les distances entre les extrémités des sous chaînes obéissent à la statistique de Gauss. Le frottement du liquide est localisé aux points de jonction des sous chaînes où l'articulation est libre. CERF (84) a repris ce même modèle en tenant compte de la viscosité interne η_i , coefficient qui est lié au frottement correspondant à la force qui provoque une différence de vitesse entre deux sous chaînes adjacentes. Dans ce modèle existe un certain arbitraire dans la subdivision de la chaîne en sous chaînes, mais les transformations en coordonnées normales (conduisant aux modes normaux) permettent de justifier la procédure. Il a été prouvé que les premiers modes, qui correspondent à de "grands" mouvements de la macromolécule, qui nous intéressent dans ce travail, sont pratiquement indépendants du choix de la longueur des sous chaînes (même si elles deviennent trop courtes pour avoir un comportement gaussien). Les premiers temps de relaxation (les temps terminaux, les plus longs) sont totalement insensibles aux détails du modèle de chaîne, à condition toutefois que la longueur de la chaîne totale L soit suffisante pour avoir un comportement gaussien.

1.3. Propriétés optiques des chaînes macromoléculaires - Anisotropies optiques

TSVETKOV dans un article de synthèse (26) traite en détail le problème de l'anisotropie optique des chaînes macromoléculaires à l'aide des modèles de l'haltère et à sous chaînes gaussiennes. Nous nous contenterons de rappeler ici les résultats essentiels.

Si la polarisabilité des segments est anisotrope, leurs orientations préférentielles dans la pelote macromoléculaire entraînera une anisotropie intrinsèque de la chaîne (85) qui, pour les faibles déformations s'écrira :

$$(12) \quad (\gamma_1 - \gamma_2)_i = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{h^2}{\overline{h_0^2}} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

γ_1 et γ_2 étant les polarisabilités principales de la molécule le long de h (séparant les deux extrémités) et perpendiculairement à cette direction.

α_1 et α_2 sont les polarisabilités principales d'un segment (sous chaîne) et $\overline{h_0^2}$ est le carré moyen de h pour une molécule non déformée. Cette anisotropie devient, aux fortes elongations (86) :

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_i = (\alpha_1 - \alpha_2) h^2 / \overline{h_0^2} \cdot \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$$

Si l'indice n est différent de n_k (celui du polymère dissous) alors il faut faire intervenir une nouvelle anisotropie, de forme, résultant de l'interaction optique entre les différentes parties de la chaîne. D'après TSVETKOV on peut distinguer les interactions optiques entre éléments éloignés de la chaîne (à longue distance) et celles existant entre éléments voisins (à courte distance).

La forme de la pelote n'étant pas sphérique, les interactions optiques à longue distance entraînent l'apparition d'une anisotropie de macroforme (87-89) toujours positive, correspondant à :

$$(13) \quad (\gamma_1 - \gamma_2)_f = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n^2}{4\pi \eta_0 \rho N_A} \right)^2 \frac{M^2}{v} (L_2 - L_1) = \theta_f (L_2 - L_1)$$

ρ étant la masse volumique du polymère, v le volume de la pelote (solvant inclus). $L_2 - L_1$ un facteur de forme fonction de p (ou de $h/(\overline{h_0^2})^{1/2}$) (90).

Les unités monomériques de la chaîne sont arrangées régulièrement les unes par rapport aux autres, et leurs interactions optiques ne peuvent donc pas être sphériques. Cette assymétrie à courte distance se manifeste par une anisotropie locale dépendant de microstructure des chaînes moléculaires (segments de chaînes) (91) et de l'arrangement des molécules de solvant. Cette anisotropie peut être importante, du même ordre de grandeur que l'anisotropie intrinsèque, et parfois même supérieure. Elle est reliée à l'anisotropie des molécules de solvant qui peuvent présenter une orientation très notable au contact de la macromolécule dissoute et ainsi contribuer en plus ou en moins à l'anisotropie optique (92-93) (le paramètre $e_{\mu f}$ de champ interne pouvant même être négatif).

Cette anisotropie de microforme peut s'écrire :

$$(14) \quad (\gamma_1 - \gamma_2)_{\mu f} = \frac{3}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n^2}{4\pi n} \right)^2 \frac{M_0 S_s}{\rho N_A} 4\pi e_{\mu f} \frac{h^2}{h_o^2} = \theta_{\mu f} \frac{h^2}{h_o^2}$$

où M_0 est la masse moléculaire de l'unité monomérique et S_s le nombre de monomères par segment .

Comme on peut le voir sur les relations (13)et (14), ces deux anisotropies, de macroforme et de microforme sont proportionnelles à la différence entre les carrés des indices du solvant et du polymère .

Au total on a donc :

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{tot} = (\theta_i + \theta_{\mu f}) \frac{h^2}{h_o^2} + \theta_f (L_2 - L_1)$$

L'anisotropie de forme ne disparaît que dans un solvant de même indice que celui de la particule, et dans ce cas il ne reste plus que l'anisotropie intrinsèque, qui est responsable de la B.E.

Dans de nombreux cas, θ_f est petit par rapport à $\theta_i + \theta_{\mu f}$ (86) et on peut souvent négliger sa contribution dans l'effet total et ainsi l'influence de la forme peut être traitée comme une modification de la valeur de la différence des polarisabilités $\alpha_1 - \alpha_2$ d'un segment. Signalons qu'une augmentation de la concentration diminue l'anisotropie de macroforme de la macromolécule : l'environnement contenant de plus en plus de polymère diffère de moins en moins, au point de vue de l'indice moyen, de l'ellipsoïde contenant la particule, entraînant ainsi une diminution rapide de θ_f .

2. Comportement des solutions de polymères déformables en écoulements élongationnels

2.1. Classification des écoulements (55)

Différentes formes de classifications des écoulements ont été proposées (94-96). Un modèle intéressant est celui proposé par TANNER et Col. (97-98). Les écoulements qui contiennent des composantes de déformation à croissance exponentielle dans le temps sont appelés des écoulements forts ("strong flow") et les autres, écoulements faibles ("weak flow"). L'examen

des valeurs propres du tenseur gradient de vitesse permet de distinguer sans ambiguïté ces deux types d'écoulements (99). Un écoulement sera fort si une valeur propre du tenseur gradient de vitesse a une partie réelle positive et faible si toutes les valeurs propres sont nulles ou purement imaginaires. L'écoulement en gradient de cisaillement simple constitue ainsi un cas limite d'écoulement faible.

À côté du comportement du fluide lui-même se pose le problème de la déformation de la macromolécule dans les divers écoulements, problème faisant intervenir le temps de relaxation de la particule concernée. L'étirement de la macromolécule par le fluide est influencé par la tendance naturelle de la longue molécule souple à prendre une forme pelotonnée. DE GENNES (100) montre que dans certains écoulements ("faibles"), quelle que soit l'intensité du gradient de vitesse, la déformation de la particule reste faible, alors que dans d'autres écoulements ("forts"), pourvu que le gradient soit suffisamment important, la molécule s'étend fortement.

2.2. Déformation des particules souples en gradient élongationnel

2.2.1. Faibles déformations

TAKSERMAN-KROSER (101-102), se limitant à l'approximation gaussienne, étend son étude faite pour les particules rigides aux macromolécules linéaires flexibles soumises à un champ uniaxial. En utilisant le modèle à sous chaînes gaussiennes, et en supposant la viscosité interne négligeable, il obtient en écoulement permanent les mêmes résultats que pour les particules rigides. (ce qui semble indiquer que pour des particules de viscosité interne quelconque, le résultat serait encore le même). Les macromolécules vont vers leur position d'équilibre stable de façon aperiodique. La vitesse d'établissement du régime stationnaire dépend du temps de relaxation de la particule dissoute et du gradient de vitesse appliqué. On constate qu'ici le facteur d'orientation f (voir annexe) augmente plus rapidement que dans le cas de chaînes rigides. La relation liant l'anisotropie optique induite par le gradient de vitesse G_L est du même type qu'un gradient de cisaillement pour les faibles valeurs de G_L . Pour les particules déformables, il y a également une augmentation de la viscosité avec le gradient (103) (l'évolution est inverse en cisaillement). Dans (104) il généralise son étude limitée aux faibles déformations aux cas de champs d'écoulements généraux.

De ces confrontations théoriques entre les résultats attendus en gradient de cisaillement et en gradient élongationnel, on peut souligner que l'on peut prévoir que, même pour les gradients faibles, les expériences en cisaillement ne peuvent servir à expliquer les effets associés aux élongations et réciproquement. L'expérience montre même que lorsque ces deux types d'écoulement coexistent, l'influence de l'écoulement élongationnel est souvent prépondérante dans le comportement de la macromolécule en solution.

2.2.2 Fortes déformations

Le modèle du ressort élastique linéaire (force proportionnelle à la distance entre ses extrémités) n'est plus acceptable pour des macromolécules fortement déformées. Si on le conservait, on obtiendrait des résultats totalement irréalistes. PETERLIN (105) montre à l'aide du modèle de l'haltère élastique que dans un champ de vitesse $V = (-Gx/2, -Gy/2, Gz)$ on obtient comme expression de la viscosité élongationnelle

$$|\eta|_{\text{él.}} = \frac{3 |\eta|}{(1-2\beta)(1+\beta)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{M |\eta| \eta_0 G}{N_A kT}$$

et où $|\eta|$ est la viscosité intrinsèque, mesurée en gradient de cisaillement. On constate que cette viscosité élongationnelle $|\eta|_{\text{él.}}$ devient infinie pour $\beta = 0,5$, c'est-à-dire pour un gradient fini relativement faible. Cela provient de ce que la force entropique entre les deux extrémités de la chaîne $\vec{F} = -2\mu k T \vec{l}$

où $\mu = \frac{3}{2 h_0^2}$ et h_0 est la distance moyenne entre les extrémités de la chaîne

au repos, croit linéairement avec la longueur l de la molécule, sans aucune limitation.

Dans le cas d'un gradient transverse on obtient :

$$h^2 = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = h_0^2 (1 + 2\beta^2/3)$$

tandis qu'en gradient élongationnel :

$$h^2 = \frac{h_0^2 (1 - \beta)}{(1-2\beta)(1+\beta)}$$

Dans le premier cas l'extension ne deviendrait infinie que pour $\beta \rightarrow \infty$, alors que dans le second, on l'atteint dès $\beta = 0,5$. D'où la nécessité de limiter l'extension. Utilisant les résultats de KUHN et GRUN (85) on doit écrire :

$$\vec{F} = - 2\mu E k T \vec{T}$$

avec $E = \mathcal{L}^{-1}(r)/3r$ où $r = 1/L$ et $\mathcal{L}^{-1}$ est la fonction inverse de Langevin.

En suivant le raisonnement de PETERLIN, c'est-à-dire en supposant que E est une fonction du rapport h/L on obtient les résultats suivants (où $\mu^* = \mu E$) :

$$\beta^* = \beta/E = \frac{G}{4\mu ED} = \frac{G}{4\mu^* D}$$

$$h^2 = \frac{h_0^2 (1 - \beta^*)}{(1-2\beta^*)(1+\beta^*)E} = \frac{h_0^2 (1 - \beta/E)}{(1-2\beta/E)(1+\beta/E)E}$$

L'expression de la viscosité devient ainsi :

$$|\eta| = \frac{3|\eta|_0}{E(1-2\beta/E)(1+\beta/E)}$$

La singularité à $\beta = 0,5$ a disparu et les courbes montrent un effet de saturation avec une viscosité d'autant plus grande que N est grand. PETERLIN dans (106) a étendu cette étude au champ d'écoulement donné par $V = (-Gx, Gy, 0)$ ce qui lui permet également de supprimer la singularité attendue pour $\beta = 0,5$.

STEVENSON et BIRD (107) utilisant la théorie cinétique de KRAMERS (108) pour les solutions diluées de polymères l'ont étendue aux régimes d'écoulements élongationnels, calculant ainsi numériquement la viscosité élongationnelle et la distance moyenne r séparant les extrémités des haltères élastiques non linéaires. Ils obtiennent ainsi des résultats très semblables à ceux obtenus par PETERLIN.

Alors qu'en gradient de cisaillement, où existe dans le champ d'écoulement une partie rotationnelle, il est possible expérimentalement de travailler en régime permanent, pendant une durée aussi longue que l'on veut, c'est souvent difficilement le cas en régime élongationnel où par sa nature irrotationnelle elle-même, la durée de l'expérience est forcément limitée (souvent dans la pratique, à des temps courts). Le comportement des macromolécules en régime élongationnel transitoire et la viscosité élongationnelle transitoire qui en résulte ont été étudiés également. Dans (109) la solution est donnée pour de grandes vitesses d'élongation où l'on peut négliger l'effet brownien. Dans (110) il est tenu

compte de la viscosité interne et dans (111) on fait intervenir le mouvement brownien. ACIERNO, TITOMANLIO, GRECO (112) ont également étudié la différence de comportement entre solutions diluées et concentrées en écoulement élongationnel. Comme dans d'autres études, ils ont trouvé que le rapport entre la viscosité élongationnelle η_{el} et la viscosité η_0 à gradient de cisaillement nul est considérablement plus important dans le cas des solutions diluées que dans le cas des solutions concentrées (il peut atteindre plusieurs milliers en régime dilué alors qu'en très concentré ou en fondu, le comportement devient newtonien, et à gradient très faible ce rapport tend vers 3).

L'étape ultérieure dans l'étude du comportement des macromolécules déformables en écoulement élongationnel a été l'introduction d'un coefficient de frottement hydrodynamique variable, dépendant de la conformation de la macromolécule. Cette correction modifie profondément la loi de comportement $\eta = f(G_L)$ sans supprimer la singularité correspondant à la transition pelote-particule très étirée ("Coil-Stretch" (22)) pour une valeur finie de G_L . On obtient dans ce cas un phénomène d'hystérésis dans le comportement attendu de la macromolécule comme l'ont montré pour la première fois DE GENNES (100) et HINCH (113). Dans ce cas, si on part de la particule au repos, elle reste très peu déformée jusqu'à $G_L = G_{Lm}$ (de l'ordre de $1/\tau_{ZIMM}$) où elle subit une transition la faisant passer de la forme de pelote à un état étiré. Si le gradient rediminue lorsque la particule est allongée, on constate qu'elle reste très déformée jusqu'à une valeur de $G_L = G_{Ln}$ (de l'ordre de $1/\tau_{ROUSE}$) $< G_{Lm}$. Cela provient du fait que le coefficient de frottement hydrodynamique est bien supérieur, dans la forme étirée à celui qui existe lorsque la macromolécule est peu déformée. TANNER (118) et PHAN-THIEN et TANNER (119) ont également étudié ce problème et obtenu des prédictions quantitatives sur ces effets d'hystérésis dans le cas d'écoulements uniaxiaux élongationnels. Tout récemment, après qu'une partie importante de notre travail ait été réalisée, FULLER et LEAL (120) ont poursuivi ce type de recherche en faisant intervenir la viscosité interne dans les cas d'écoulements élongationnels transitoires et permanents (114-117).

2.3. Biréfringence d'écoulement

La B.E. des solutions macromoléculaires souples est tributaire de la déformation de la macromolécule caractérisée par la distance h entre ses extrémités et par son orientation moyenne dans le plan d'observation. Si x , y , et z sont les projections de h sur le système d'axes (x,y,z) , la biréfringence intrinsèque observée dans le plan (x,y) pour les solutions diluées sera donnée, de façon approchée, par la relation de PETERLIN (121)

$$\left(\frac{\Delta n}{nc}\right) = \frac{6\pi}{5 h_0^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right)^2 \frac{N_A}{M} (\alpha_1 - \alpha_2) (\langle y^2 - x^2 \rangle + 4 \langle x \cdot y \rangle^2)^{1/2} \gamma(h/L)$$

où c est la concentration en g/cm^3 et $\gamma(h/L)$ une fonction variant lentement de la valeur 1 quand $t = h/L \rightarrow 0$ à $5/3$ pour $t = 1$ (macromolécule totalement étirée).

Pour un écoulement élongationnel pur, on a $\langle xy \rangle = 0$ ce qui donne :

$$\left(\frac{\Delta n}{nc}\right) = \frac{6\pi}{5 h_0^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right)^2 \frac{N_A}{M} (\alpha_1 - \alpha_2) (\langle y^2 - x^2 \rangle) \gamma(h/L)$$

Quand la macromolécule devient très fortement étirée, la biréfringence devient à peu près proportionnelle au carré de la plus grande dimension du polymère. Si l'on veut tenir compte de l'effet de microforme, on peut le faire en modifiant de façon convenable l'anisotropie $\alpha_1 - \alpha_2$ du segment, qui ne dépendra plus seulement du polymère mais aussi du solvant.

Si les valeurs des moyennes des projections sur les axes de h sont introduites dans les relations donnant les expressions de la biréfringence, on obtient (105-106) en gradient transverse :

$$\left(\frac{\Delta n}{nc}\right)_{\text{trans.}} = 2 C \beta^* (1 + \beta^{*2})^{1/2} = 2 C \frac{\beta}{E} (1 + \beta^2/E^2)^{1/2}$$

$$\text{et } \cotg 2 \chi = \beta^* = \beta/E$$

$$\text{avec } C = \frac{2\pi}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_A}{M} \gamma(h/L)$$

alors qu'en gradients élongationnels :

$$\text{Etirement uniaxial : } V = G(-x/2, -y/2, z)$$

$$\left(\frac{\Delta n}{nc}\right) = \frac{3 C \beta}{(E + \beta)(E - 2\beta)}$$

Ecoulement élongationnel à 2 dimensions $V = G(-x, y, 0)$

$$\left(\frac{\Delta n}{nc}\right) = \frac{4 C \beta E}{E^2 - 4 \beta^2}$$

Dans le cas d'un étirement complet des macromolécules on obtient (121)

$$\left(\frac{\Delta n_{\infty}}{nc}\right) = 2 \pi \left(\frac{n^2 + 2}{3n}\right)^2 \frac{N_A}{M} (\alpha_1 - \alpha_2) N$$

En complément à ces contributions, il faudrait tenir compte de l'anisotropie de forme (proportionnelle au carré de la différence entre l'indice de la particule et celui du solvant). Sa variation en fonction du gradient est différente de celle de la biréfringence intrinsèque et de microforme, et peut perturber l'évolution de la biréfringence d'écoulement observée en fonction du gradient, dans certains cas de façon sensible.

Cette biréfringence de forme disparaît dans un solvant de même indice que celui de la particule ("Matching solvent") et a une importance de plus en plus faible à mesure que la concentration augmente.

Sans faire les mêmes approximations que PETERLIN, MARRUCCI, TITOMANLIO et HERMANS (122) ont obtenu des résultats très proches. On peut noter une évolution de la B.E. du type de celle de la variation de r : la B.E. d'écoulement reste faible jusqu'à une certaine valeur critique du gradient, à partir de laquelle on a une croissance très rapide de la biréfringence intrinsèque suivie d'un effet de saturation très prononcé.

Un point très important dans le problème de l'étirement des longues chaînes moléculaires par les écoulements forts, et qui se traduit de façon spectaculaire en B.E. est la question du temps minimum t_m de présence nécessaire de la particule dans ce champ d'écoulement pour subir la transition pelote-particule étirée. On trouvera dans (123-125) une discussion à ce sujet. Une relation nécessaire est donnée par $G_L \cdot t_m \gg 1$.

Les deux conditions $G_L \tau > 1$ et $G_L t_m \gg 1$ ont comme conséquence l'apparition de B.E. hautement localisée dans les endroits où la deuxième condition est réalisée.

L'observation expérimentale de cette biréfringence d'écoulement localisée (B.E.L.) a été réalisée pour la première fois par MACKLEY et KELLER (126) en 1975 à l'aide d'un système constitué par deux fins jets en opposition, de solution de polyéthylène. Elle a été suivie par d'autres observations de B.E.L. réalisées avec d'autres dispositifs : un dispositif à 4 rouleaux du type rouleaux de TAYLOR (127) par CROWLEY, FRANK, MACKLEY et STEPHENSON (128) et un système de deux rouleaux tournant dans le même sens par FRANK et MACKLEY (129).

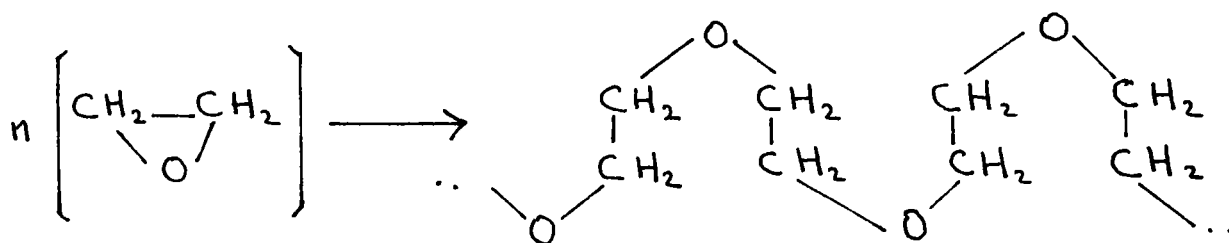
C'est à cette époque que nous avons également commencé à réaliser diverses cellules qui nous ont permis d'obtenir nos résultats relatifs à la B.E.L. de hauts polymères souples soumis à différents écoulements élongationnels. Signalons enfin que KELLER et ses collaborateurs ont, durant la même période réalisé indépendamment divers autres travaux (198-201) concernant le même problème d'utilisation de la B.E. pour l'étude des fortes déformations macromoléculaires.

CHAPITRE II : SOLUTIONS DE POLYOXYETHYLENE (POE)

Pour notre étude de la dynamique des macromolécules en écoulement élongationnel nous avons besoin d'un polymère de grande masse, linéaire et flexible. Pour des questions de commodité, il était intéressant que ce polymère soit soluble dans l'eau. De plus le problème de la dégradation possible nous incitait à un renouvellement fréquent des solutions. Toutes ces raisons nous ont conduit à utiliser essentiellement des polyoxyéthylènes commerciaux (qui ont de plus fait l'objet de nombreux travaux concernant essentiellement la réduction de frottement). Les résultats concernant le POE n'étant pas toujours concordants dans la littérature nous donnons dans ce chapitre un certain nombre de renseignements sur ce produit, les solutions macromoléculaires ainsi que diverses études pratiques (surtout viscosimétriques) concernant nos solutions, car on a pu constater que suivant l'origine du produit, la mise en solution, l'âge, ... les résultats pouvaient varier de façon très sensible.

1. Généralités

Nous avons utilisé dans nos études des solutions aqueuses d'un polyoxyéthylène commercial, le POLYOX WSR 301 (Water Soluble Resin) fabriqué par Union Carbide. D'après le fournisseur la masse moléculaire moyenne serait de l'ordre de $4 \cdot 10^6$. Par polymérisation de l'oxyde d'éthylène, on peut obtenir des polyoxydes d'éthylène:



Suivant le degré de polymérisation, on peut obtenir des liquides visqueux ou des solides.

Les applications du POLYOX WSR 301 sont nombreuses. Il est utilisé comme liant, adhésif, il entre dans la composition de produits cosmétiques, shampoings, pâtes dentifrices. On trouvera de nombreux renseignements à son sujet dans l'ouvrage de BAILEY et KOLESKA (130).

2. Travaux relatifs aux solutions de POE

Les travaux relatifs à ce produit sont extrêmement nombreux, surtout au cours des dix dernières années. Nous nous limiterons ici à la citation de certains travaux pouvant nous être utiles. Les articles les plus nombreux sont relatifs aux problèmes de réduction de frottement.

Outre l'ouvrage cité précédemment (130), on trouvera des renseignements utiles sur le comportement de ces solutions dans les Thèses de SCRIVENER (131), de SIGLI (132) et de TRIBOLLET (133).

La réduction de frottement avec ces solutions, dans des tubes, en écoulement turbulent, peut atteindre 80 % pour des concentrations de quelques dizaines de p.p.m. (parties par million). On peut à ce sujet citer les travaux de WHITE (134), d'HOYT et FABULA (135), de VIRK (136), LUMLEY (137), HOYT (138). GRAMAIN et PHILIPPIDES (139) montrent qu'avec une concentration de 1 p.p.m. il est possible avec ce POE WSR 301 de réduire les pertes de charge de 30 %.

Une étude bibliographique montre que les résultats de recherches publiées concernant les solutions de POE de grandes masses portent essentiellement sur des concentrations variant de qqs p.p.m. à quelques centaines de p.p.m. seulement. (rappelons que 1 % = 10 000 p.p.m.)

Seuls quelques travaux concernent des solutions à des concentrations de l'ordre du % (ex : 131, 133, 140).

3. Préparation des solutions

L'étude des caractéristiques chiffrées concernant par exemple les propriétés viscoélastiques des solutions rencontrées dans la littérature présente une très grande dispersion. Une des raisons en est les conditions de préparation et de conservation qui affectent profondément le comportement des solutions et qui ne sont pas toujours définies clairement.

L'utilisation de poudres de POE WSR 301 d'origines différentes nous a montré que malgré une mise en solution identique, les produits obtenus pouvaient avoir un comportement viscoélastique ou optique grandement différent. Dans notre travail, sauf mention exceptionnelle contraire, toutes les études sont réalisées avec la même poudre de POE WSR 301 *.

* Produit aimablement fourni par M.O. SCRIVENER de l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg que nous tenons à remercier ici.

Le produit est entièrement soluble dans l'eau, mais une mise en contact directe entraîne la formation de grumeaux importants difficilement solubles par la suite dans un temps raisonnable sans une agitation mécanique importante entraînant des risques de dégradation difficilement chiffrables.

Une étude préalable nous a montré qu'on ne modifiait pas de façon notable les propriétés mécaniques (viscosité, ..) et optiques (B.E.) des solutions en mettant d'abord le POE dans une faible quantité d'éthylène-glycol (dans lequel il est insoluble) avant de compléter par la quantité d'eau fraîchement distillée nécessaire pour obtenir la concentration désirée. La proportion d'éthylène glycol utilisée était inférieure à 2 %. La solution était ensuite agitée manuellement une minute de façon très modérée, puis de temps en temps et pendant quelques secondes dans les heures qui suivaient. On attendait ensuite 24 Heures minimum pour utiliser cette solution. Si les concentrations étaient de l'ordre du pour cent, elle n'était pas totalement transparente, mais présentait une apparence légèrement "laiteuse", due aux impuretés présentes dans ce produit industriel. (le fabricant annonce de 0,3 à 0,8 % de corps étrangers, essentiellement des ions calcium). On pouvait éclaircir la solution par addition, comme le proposait SIGLI (132), de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le comportement des macromolécules en solution étant très sensible à la salinité et au pH nous nous sommes abstenus de le faire. Les solutions ainsi préparées étaient ensuite conservées en flacons hermétiquement fermés, sans addition de stabilisateurs ou antioxydants, à l'obscurité, au réfrigérateur et utilisées dans la semaine qui suivait.

4. Régime dilué - Régime semi-dilué

La conformation des macromolécules en solution dépendant de la concentration en polymère, il est important de faire la distinction entre solution diluée et régime semi-dilué. Une solution est diluée tant que les molécules de polymère initialement dispersées sous forme de pelotes n'entrent pas en contact les unes avec les autres. Les macromolécules sont alors considérées comme isolées. Le passage d'un régime à l'autre se produit pour une concentration c^* . La détermination précise de cette concentration est délicate. On a (99), en volume exclu :

$$c_m^* \approx \frac{N}{R_F^3} \approx N^{-4/5} a^{-3}$$

c_m^* étant la concentration en monomères

et N et R_F respectivement le degré de polymérisation et le rayon de FLORY du polymère.

Une autre façon d'exprimer c^* consiste à écrire (141):

$$c^* \approx \frac{0,74 M}{N_A v} \quad (\text{en g/cm}^3)$$

N_A étant le nombre d'Avogadro, v le volume d'une pelote et 0,74 un coefficient de remplissage. Quand on dépasse largement c_m^* , tout en restant loin de la limite du polymère pur ($c_m^3 \simeq 1$) on dit que la solution est semi-diluée ($c_m^3 \ll c_m^3 \ll 1$). Les chaînes de polymères sont alors considérablement enchevêtrées et les propriétés physiques des solutions évoluent, en fonction de la concentration différemment de ce que l'on observe en milieu dilué. En particulier dans ce cas, le paramètre important est la concentration en polymère, le rôle de la masse moléculaire M s'effaçant. DE GENNES (142, 143) a montré que la compréhension de ces solutions est basée sur l'existence d'une longueur de corrélation ξ fonction de la concentration (mais indépendante de la masse molaire). Le nombre de monomères compris sur un maillon entre deux points de contact est proportionnel à $c^{-5/4}$. Une macromolécule peut être considérée comme une chaîne idéale formée de sous chaînes appelées "blobs" (de taille moyenne ξ). Une autre façon d'exprimer que la solution est diluée est de dire que la fraction de volume $c[\eta_0] < k_0$ où k_0 est une constante de l'ordre de 1 (c étant ici la concentration massique).

Pour le POE WSR 301 qui nous intéresse plus particulièrement ici, suivant les auteurs, le c^* oscille dans un domaine assez large. La plage la plus souvent avancée est comprise entre 100 p.p.m. et 1000 p.p.m. La plupart de nos expériences se faisant à des concentrations variant entre 0,1 % et quelques % correspondent donc à priori au régime semi-dilué. Dans (134) on donne pour un produit semblable $k_0 = 2,2$. Si nous sommes donc à la limite du régime dilué, signalons ici que nos expériences en général permettent d'obtenir des résultats qualitatifs semblables (par exemple existence de B.E. Localisée) en travaillant à des concentrations bien plus faibles, correspondant au régime dilué, à condition d'augmenter la viscosité des solutions.

5. Grandeurs physiques caractérisant les macromolécules

Dans le tableau VIII a), extrait d'un travail de DAOUDI (144) se trouvent regroupées les prédictions théoriques de différents modèles pour quelques grandeurs physiques importantes caractérisant une macromolécule isolée.

(a)

Modèle	ROUSE	ROUSE	ZIMM	ZIMM
Grandeur Physique	Solvant θ	Bon solvant	Solvant θ	Bon solvant
Rayon de giration	$R_0 \approx N^{0.5} a$	$R_F \approx N^{0.6} a$	$R_0 \approx N^{0.5} a$	$R_F \approx N^{0.6} a$
Coefficient de diffusion	$\bar{D}_R \approx \frac{k_B T}{\eta_s N a}$	$\bar{D}_R \approx \frac{k_B T}{\eta_s N a}$	$D_Z \approx \frac{k_B T}{\eta_s R_0} \approx \frac{k_B T}{\eta_s N^{0.5} a}$	$\bar{D}_Z \approx \frac{k_B T}{\eta_s R_F} \approx \frac{k_B T}{\eta_s N^{0.6} a}$
Temps de relaxation	$\tau_R \approx \frac{R_0^2 \eta_s N^2 a^3}{D_R k_B T}$	$\tau_R \approx \frac{R_F^2 \eta_s N^{2.2} a^3}{\bar{D}_R k_B T}$	$\tau_Z \approx \frac{R_0^2 \eta_s N^{1.5} a^3}{D_Z k_B T}$	$\tau_Z \approx \frac{R_F^2 \eta_s N^{1.8} a^3}{\bar{D}_Z k_B T}$
Viscosité intrinsèque	$[\eta]_R \approx \frac{k_B T}{N \eta_s} \tau_R \approx N a^3$	$[\eta]_R \approx \frac{k_B T}{N \eta_s} \tau_R \approx N^{1.2} a^3$	$[\eta]_Z \approx \frac{k_B T}{N \eta_s} \tau_Z \approx N^{0.5} a^3$	$[\eta]_Z \approx \frac{k_B T}{N \eta_s} \tau_Z \approx N^{0.8} a^3$

(b)

Longueur de corrélation	Nombre de monomères	Rayon de giration de la chaîne	Temps de reptation
$\xi \approx a (c a^3)^{-3/4}$	$g_0 \approx (\xi / a)^{5/3}$	$R \approx R_F \left(\frac{c}{c^*} \right)^{1/8}$	$\tau_R \approx \tau_Z \left(\frac{c}{c^*} \right)^{3/2}$

TABLEAU VIII: Quelques grandeurs physiques caractérisant:

(a) une macromolécule en solution diluée

(b) les macromolécules en solution semi-diluée à la concentration c
($\approx$ signifie de l'ordre de ...)

D'après DAOUDI(144)

Il est suivi d'un tableau (b) caractérisant les macromolécules en solution semi diluée à la concentration $c \gg c^*$.

Ces tableaux contiennent en particulier les différentes expressions des temps de relaxation dans diverses situations, temps qui sont d'une importance fondamentale dans les phénomènes de transition pelote $\leftrightarrow$ particule étirée qui nous intéressent plus particulièrement dans cette seconde partie.

Pour le POE, en solution aqueuse, utilisé ici, le temps de relaxation de ZIMM (179) τ_z pour une particule isolée serait de l'ordre de 10^{-3} s. Pour le temps de relaxation de reptation τ_{Rp} correspondant à ce modèle (142) on doit s'attendre à ce que $\tau_{Rp} = \tau_z \left(\frac{c}{c^*}\right)^{3/2}$.

Comme exemple, si on prend $c^* = 200$ p.p.m. et $c = 0,4$ % on obtient

$$\tau_{Rp} = \tau_z \cdot 90 \simeq 1/10 \text{ s.}$$

On trouvera un certain nombre de valeurs numériques de caractéristiques physiques relatives au POE de grandes masses dans "Polymer Handbook" (145) et dans "Poly(éthylène oxyde)" (130).

6. Comportement rhéologique des solutions de POE

6.1. Comportement non-newtonien

Pour les substances qu'on appelle newtoniennes, la tension de cisaillement τ est proportionnelle à la vitesse de cisaillement (ou gradient de vitesse) $\dot{\gamma}$.

Le coefficient de proportionnalité η s'appelle viscosité dynamique de la substance. Lorsque cette relation linéaire n'est pas vérifiée, la substance a un comportement non-newtonien et on peut définir pour toute valeur du gradient de cisaillement une viscosité apparente :

$$\eta_{app.} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Pour ces fluides non-newtoniens, il existe de nombreuses lois de comportement rhéologique dépendant de la relation $f(\tau, \dot{\gamma}) = 0$. Un modèle important et de maniement simple est celui d'OSTWALD-DEWAELE pour lequel la relation peut s'écrire simplement : $\tau = K \dot{\gamma}^n$

et donc pour lequel on aura : $\eta_{app} = K \dot{\gamma}^{n-1}$

donc une dépendance de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. K est appelé consistance et n l'indice du fluide. Ce paramètre n permet de classer les fluides suivant leurs comportements.

Si $n = 1$ on retombe sur le cas du fluide newtonien.

$n < 1$ le fluide est pseudo-plastique ou ostwaldien.

Si $n > 1$ le comportement du fluide est dilatant. Si on exclut le domaine des très faibles gradients, les solutions de polymères que nous avons utilisées, comme le montreront les résultats expérimentaux, ont un comportement pseudo-plastique ($n < 1$).

Une solution est viscoélastique lorsque le temps intervient dans la relation qui existe entre le tenseur des contraintes et celui des déformations. Le phénomène de relaxation correspond à la décroissance avec le temps de la force de tension nécessaire pour maintenir une déformation constante.

Une façon très simple de modéliser (Fig. 37) une solution viscoélastique est de la considérer comme constituée d'un ressort de module G_M (représentant l'action de la macromolécule en solution) en série avec un piston de viscosité η_M qui modélise l'effet newtonien du solvant. Pour une déformation donnée, le piston se déplace progressivement jusqu'à ce que le ressort ne soit plus soumis à aucune tension. Cette représentation constitue le modèle de Maxwell.

Si F est la force nécessaire à l'instant t pour maintenir la déformation produite par une force initiale F_0 , avec ce dispositif, F obéit à :

$$F = F_0 e^{-\frac{\eta_M}{G_M} t} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

avec $\tau = \frac{G_M}{\eta_M}$ = temps de relaxation.

Les phénomènes n'étant pas simplement additifs, pour mieux représenter les phénomènes réels, d'autres modèles ont été élaborés. Par la suite, ils ont été généralisés de façon à faire intervenir un ensemble de temps de relaxation et permettre ainsi une meilleure approche quantitative des phénomènes expérimentaux (fig. 37). Dans le cas d'écoulements présentant une partie élongationnelle

$(\frac{\partial V_i}{\partial X_i} \neq 0)$ il est nécessaire de faire intervenir une viscosité élongationnelle

η_{el} . définie par analogie avec les phénomènes obtenus en cisaillement

$$\eta_{el} = \frac{\tau_{el}}{(\frac{\partial V_i}{\partial X_i})}$$

Cette viscosité qui est constante pour un fluide newtonien, et qui vaut 3 fois η la viscosité en cisaillement, peut dépendre également du gradient de vitesse élongationnel G_L dans le cas de fluide non-newtonien. De plus pour un polymère et un solvant donné, le rapport $\frac{\eta_{el}}{\eta}$ dépend du gradient et de la concentration.

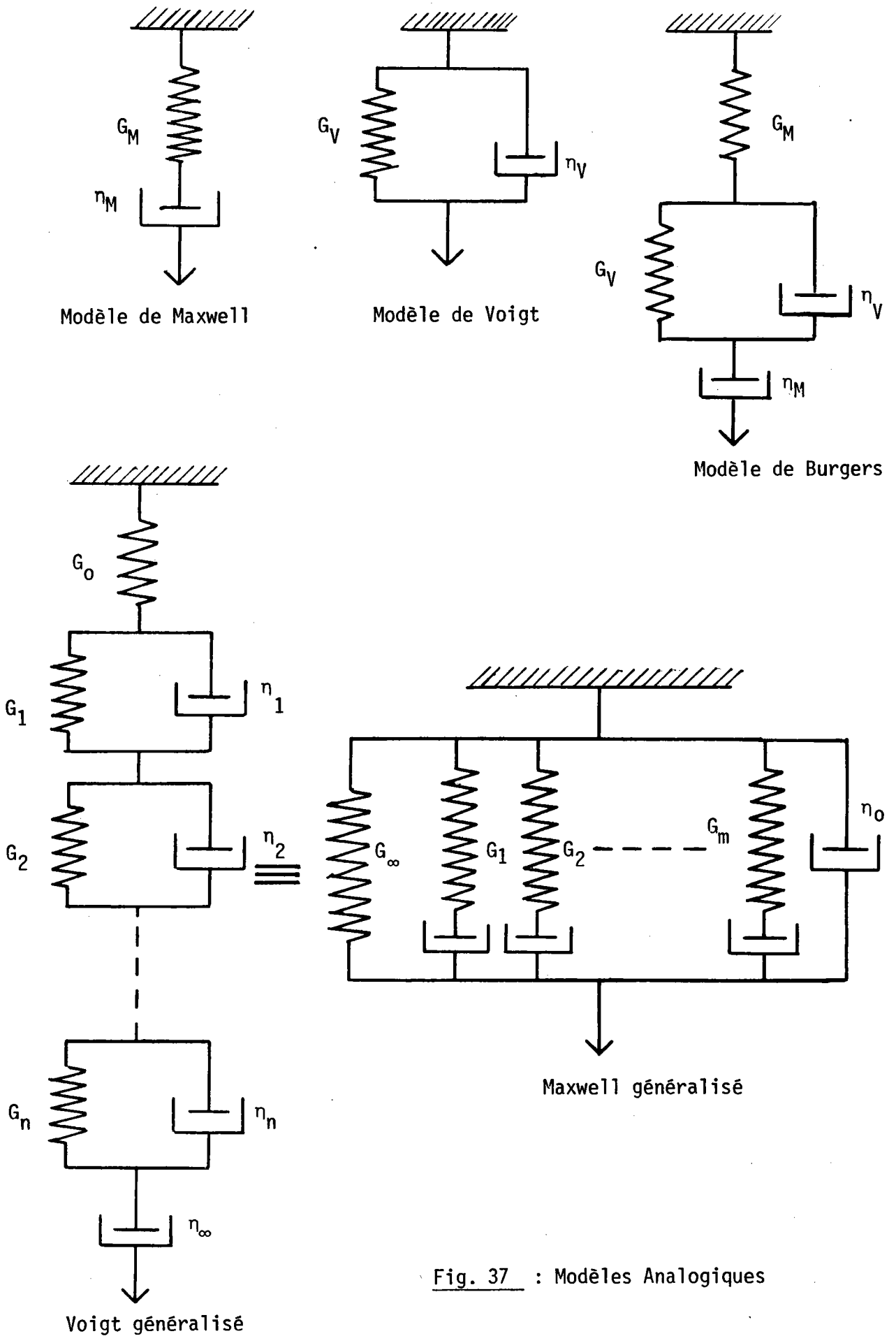


Fig. 37 : Modèles Analogiques

6.2. Viscosité intrinsèque

Pour l'étude de solutions macromoléculaires, il est très utile d'introduire une grandeur fondamentale, liée au volume hydrodynamique qu'occupe la particule dans ce solvant, la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Elle est représentée par la limite de la viscosité spécifique réduite $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ lorsque la dilution de la solution devient infinie.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

Inverse d'une concentration, elle est exprimée le plus souvent en dl/g. Pour les faibles concentrations, on peut souvent utiliser la relation de HUGGINS (146)

$$\eta_{sp} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

le coefficient k' de proportionnalité étant appelé constante de HUGGINS (ici pour les POE de grande masse $k' \simeq 0,5$ (80)).

Pour un système polymère-solvant-température donné lorsque la masse moléculaire M du polymère varie on a une relation, publiée par MARK (147) et vérifiée par HOUWINK (148) pour la première fois, qui rend bien compte de l'ensemble actuel des données expérimentales.

Cette relation de MARK-HOUWINK vérifiée à l'intérieur d'un vaste domaine de masses moléculaires s'exprime par :

$$[\eta] = K' M^a$$

ou K' et a sont des constantes.

La formule de FOX-FLORY (149) permet de relier la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire du polymère et à la valeur quadratique moyenne $\bar{h}^2$ de la distance entre les extrémités de la chaîne moléculaire :

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

où Φ est une constante universelle ($\simeq 2,87 \cdot 10^{21}$)

Si la dimension géométrique moyenne du polymère est représentée par le rayon de giration R_G , la relation précédente s'écrit :

$$[\eta] = \Phi' \frac{R_G^3}{M}$$

où $\Phi' = 6^{3/2} \Phi$ puisque pour les chaînes gaussiennes, $h^2 = 6R_G^2$.

Pour les POE de grandes masses dans l'eau on a les deux relations (141,150)

$$|\eta| = 1,25 \cdot 10^{-2} M^{0,78} \text{ cm}^3/\text{g} \quad 30^\circ \text{ C}$$

$$|\eta| = 1,03 \cdot 10^{-2} M^{0,78} \text{ cm}^3/\text{g} \quad 25^\circ \text{ C}$$

WOLFF (151) présente des arguments tendant à prouver que l'eau est pratiquement un solvant Θ à la température ambiante pour ces POE et que l'on a :

$$|\eta| = 0,11 M^{0,5} \text{ cm}^3/\text{g}$$

Pour les solutions aqueuses (KClN) on a (130)

$$|\eta| = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{0,76} \text{ dl/g}$$

6.3. Résultats expérimentaux

6.3.1. Influence du gradient de vitesse

Nous reportons tout d'abord les résultats obtenus à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux : le Rotovisco RV₁₂ HAAKE. Cet appareil permet d'obtenir 30 vitesses de rotation, comprises entre 0,01 t/mn et 512 t/mn, présélectionnées. Suivant la viscosité des solutions, nous avons utilisé les deux systèmes de mesure : NV à double cylindre utilisable pour les faibles viscosités et MV₄ dans les autres cas. Un ensemble thermostatique (HAAKE) permet de réguler la température à quelques centièmes de degrés près. Sur la figure 38 nous avons représenté dans deux cas particuliers l'évolution de la viscosité apparente de la solution en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Ces courbes mettent nettement en évidence le comportement pseudo-plastique de ces solutions et la difficulté de détermination de la viscosité à gradient nul. La représentation des résultats sous forme $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ fait apparaître dans le domaine exploré expérimentalement, un réseau de droites. Sur la fig. 40 nous avons reporté ces droites, déterminées

.../...

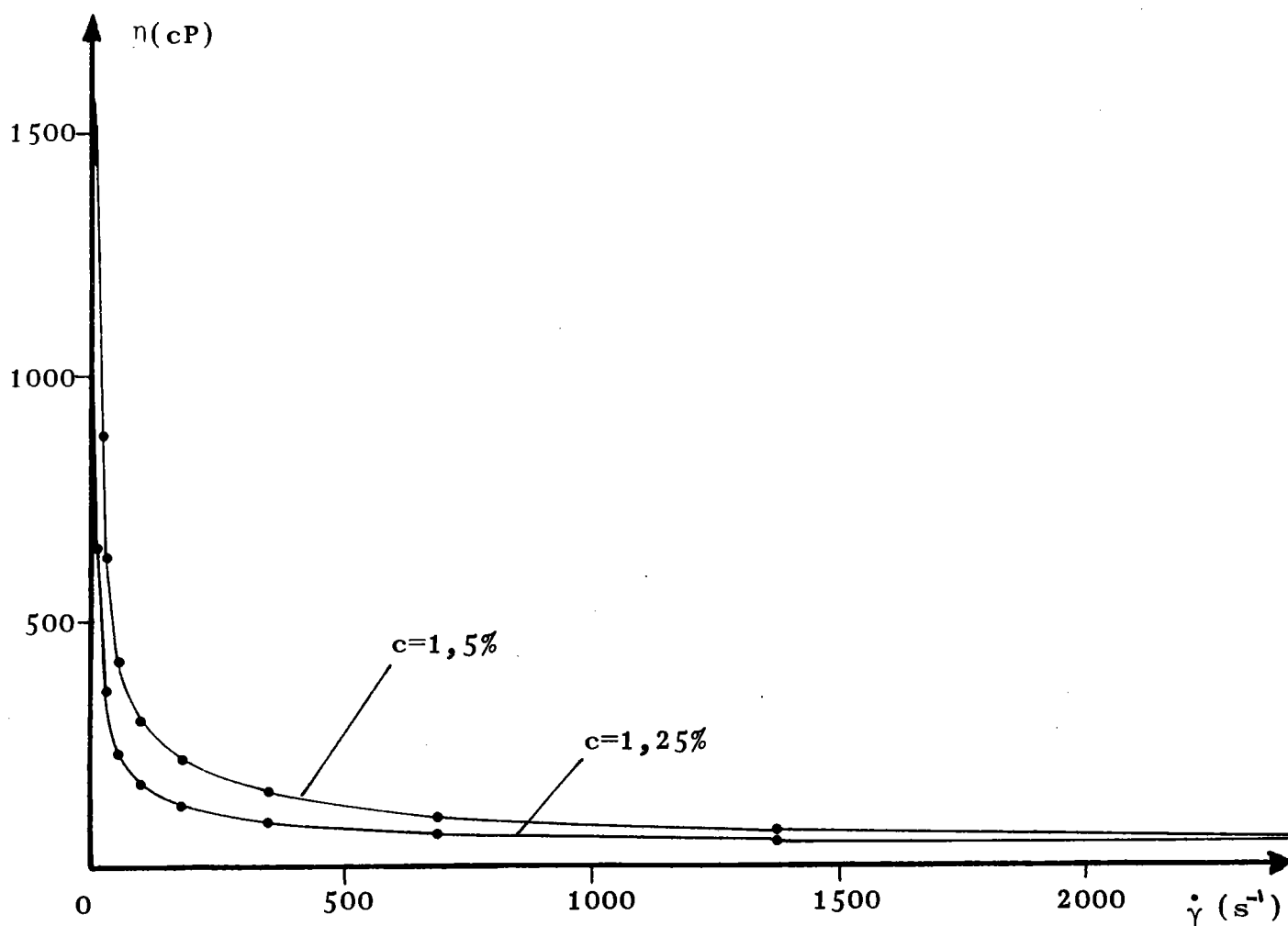


Fig.38: POE WSR 301. Exemples de courbes $\eta = f(\dot{\gamma})$

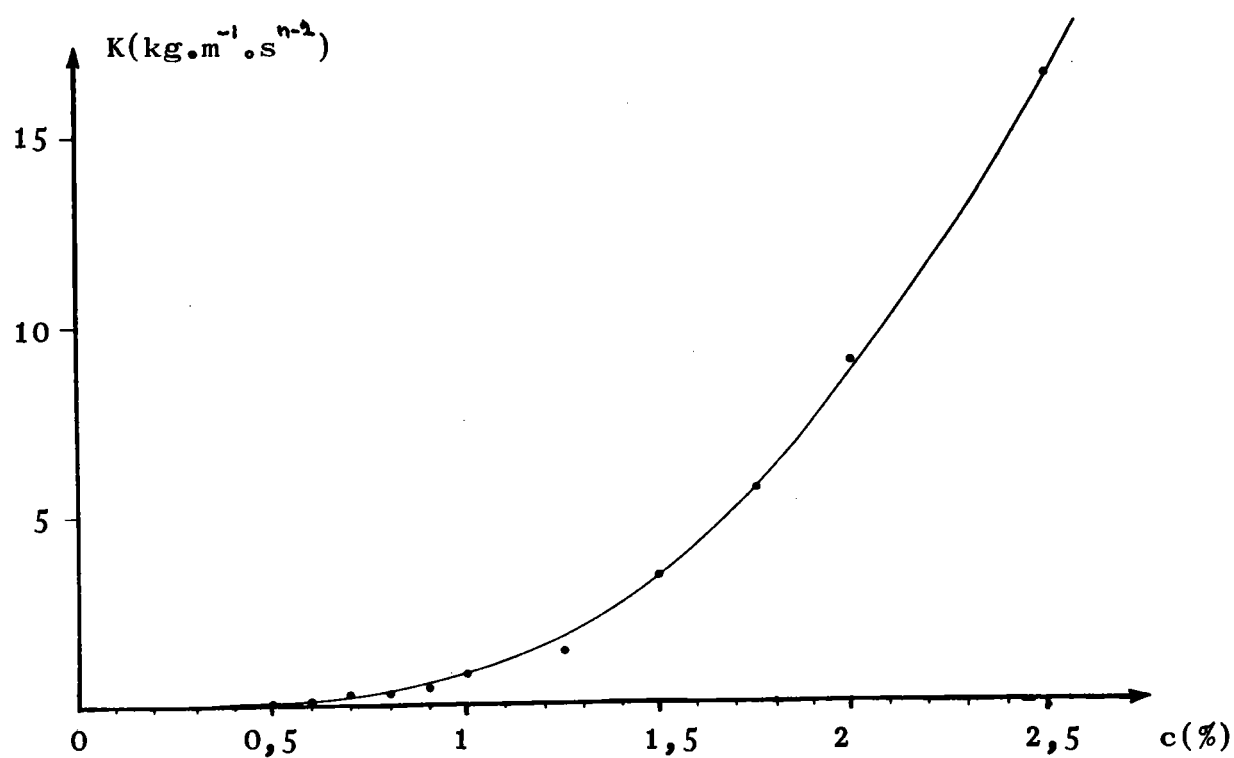


Fig.39: POE WSR 301. Evolution de la consistance $K = f(c)$

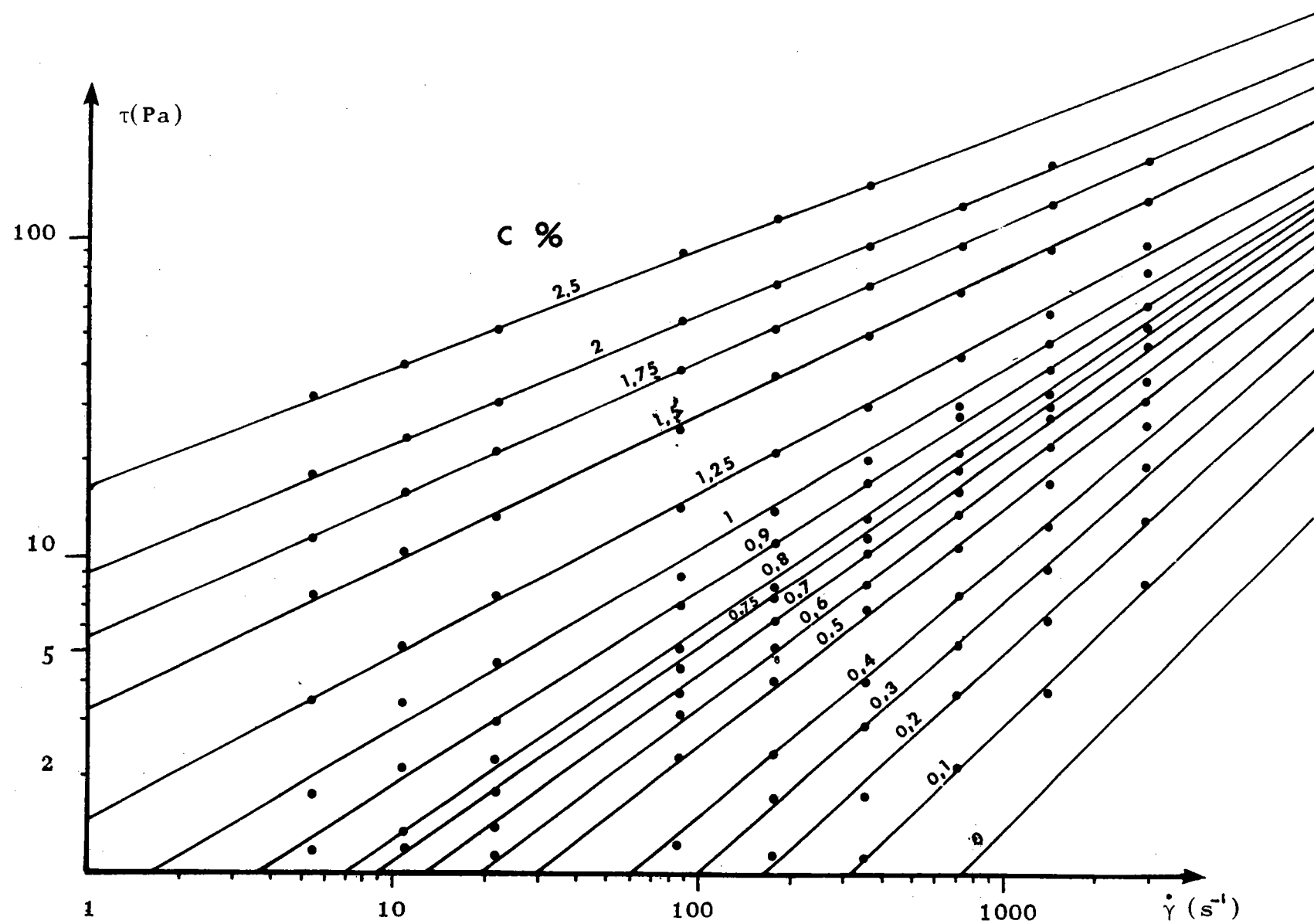


Fig.40:POE WSR 301.Rhéogrammes $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$

par la méthode des moindres carrés, pour différentes concentrations.
La loi d'Ostwald permet d'écrire :

$$\log \tau = n \log \dot{\gamma} + \log K$$

L'exploitation du réseau de droites nous a permis de déterminer pour les différentes concentrations les valeurs de n et K . Ces résultats ont été rassemblés dans le tableau IX. Nous avons représenté sur les figures (39,41) les variations de K et n en fonction de la concentration.

La température a une influence importante sur la viscosité des solutions.

La fig. (42) montre les modifications du réseau $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ lorsqu'elle varie. Sur la figure 43 nous avons reporté les variations de K et n avec la température.

- la pente n n'est pas affectée de façon importante par une variation de température dans le domaine étudié.
- le coefficient K diminue de façon très notable lorsque la température augmente.

On sait que la nature du solvant, et en particulier la présence de sel peut modifier de façon très sensible le comportement rhéologique de solutions de polymères. Pour une exploitation simultanée des résultats par la technique de B.E. et une méthode électrochimique dans le cas du disque tournant nous avons été amenés à travailler avec des solutions aqueuses de $KCl(N)$. En utilisant à nouveau comme modèle la loi d'OSTWALD, le tableau IX et la courbe (44) donnent les résultats obtenus avec ce solvant. On constate un décalage des courbes $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ vers le bas. De plus on a une augmentation de la pente, pour une concentration donnée, par rapport à l'eau pure. (fig. 45). Les valeurs de K sont inférieures à celles obtenues avec de l'eau pure (fig. 46).

6.3.2. Viscosité intrinsèque

Notre viscosimètre ne nous permet pas d'atteindre avec une précision suffisante le domaine de très faibles gradients où la viscosité, conformément aux théories garde une valeur sensiblement constante et ainsi de déterminer de façon valable $|\eta|$, la viscosité intrinsèque.

De façon à obtenir ce renseignement nos produits ont été étudiés à l'aide d'un autre viscosimètre à cylindres coaxiaux (CONTRAVERES LOW SHEAR 100) (*) qui permet de travailler à des gradients très faibles ($0,07 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 4,5 \text{ s}^{-1}$).

(*) Mesures effectuées au Laboratoire de "Physique des Liquides et Electrochimie" PARIS 6°, que nous remercions ici.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

conc. % (g/dl)	POE WSR 301 dans l'eau			POE WSR 301 dans KCl (N)		
	pente n	log K	K (kg m ⁻¹ s ⁻²)	pente n	log K	K (kg m ⁻¹ s ⁻²)
2,5	0,38	2,81	16,6			
2	0,41	2,20	9,02			
1,75	0,44	1,73	5,64			
1,5	0,47	1,20	3,32	0,52	0,62	1,85
1,25	0,53	0,34	1,40	0,59	- 0,34	0,71
1	0,58	- 0,29	0,75	0,65	- 0,96	0,38
0,9	0,63	- 0,81	0,44			
0,8	0,68	- 1,34	0,26	0,72	- 1,84	0,16
0,75	0,69	- 1,51	0,22			
0,7	0,72	- 1,90	0,15			
0,6	0,74	- 2,19	0,11	0,78	- 2,66	0,07
0,5	0,80	- 2,89	5,5 . 10 ⁻²			
0,4	0,83	- 3,40	3,3 . 10 ⁻²	0,86	- 3,81	2,2 . 10 ⁻²
0,3	0,88	- 4,10	1,6 . 10 ⁻²			
0,2	0,90	- 4,59	1,0 . 10 ⁻²	0,93	- 4,93	7,2 . 10 ⁻³
0,1	0,95	- 5,44	4,3 . 10 ⁻³	0,96	- 5,54	3,9 . 10 ⁻³

Tableau : IX

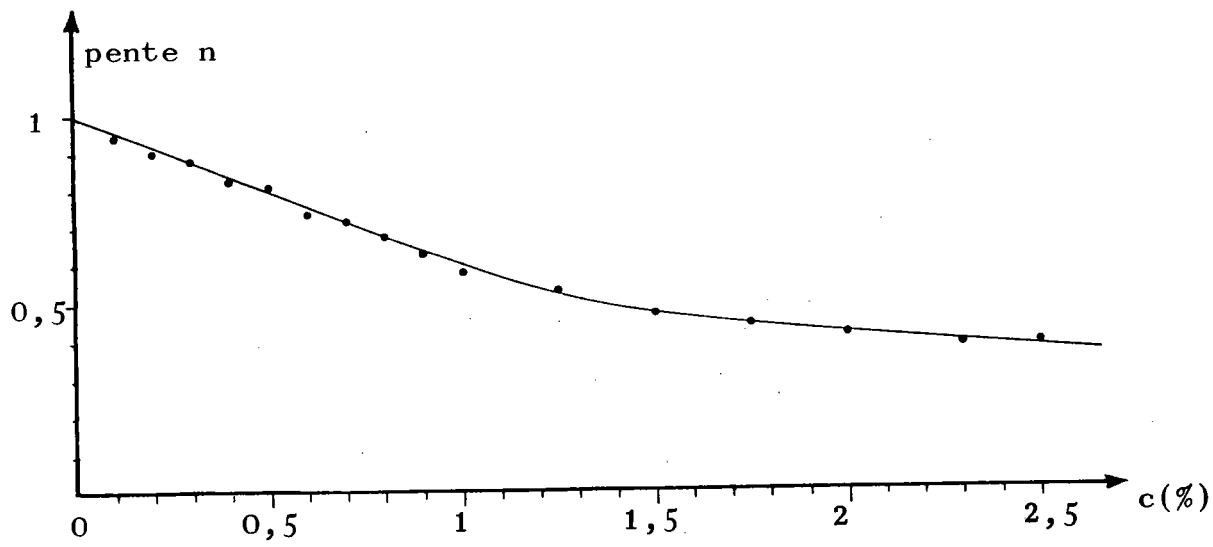


Fig.41:POE WSR 301.Evolution de la pente $n=f(c)$

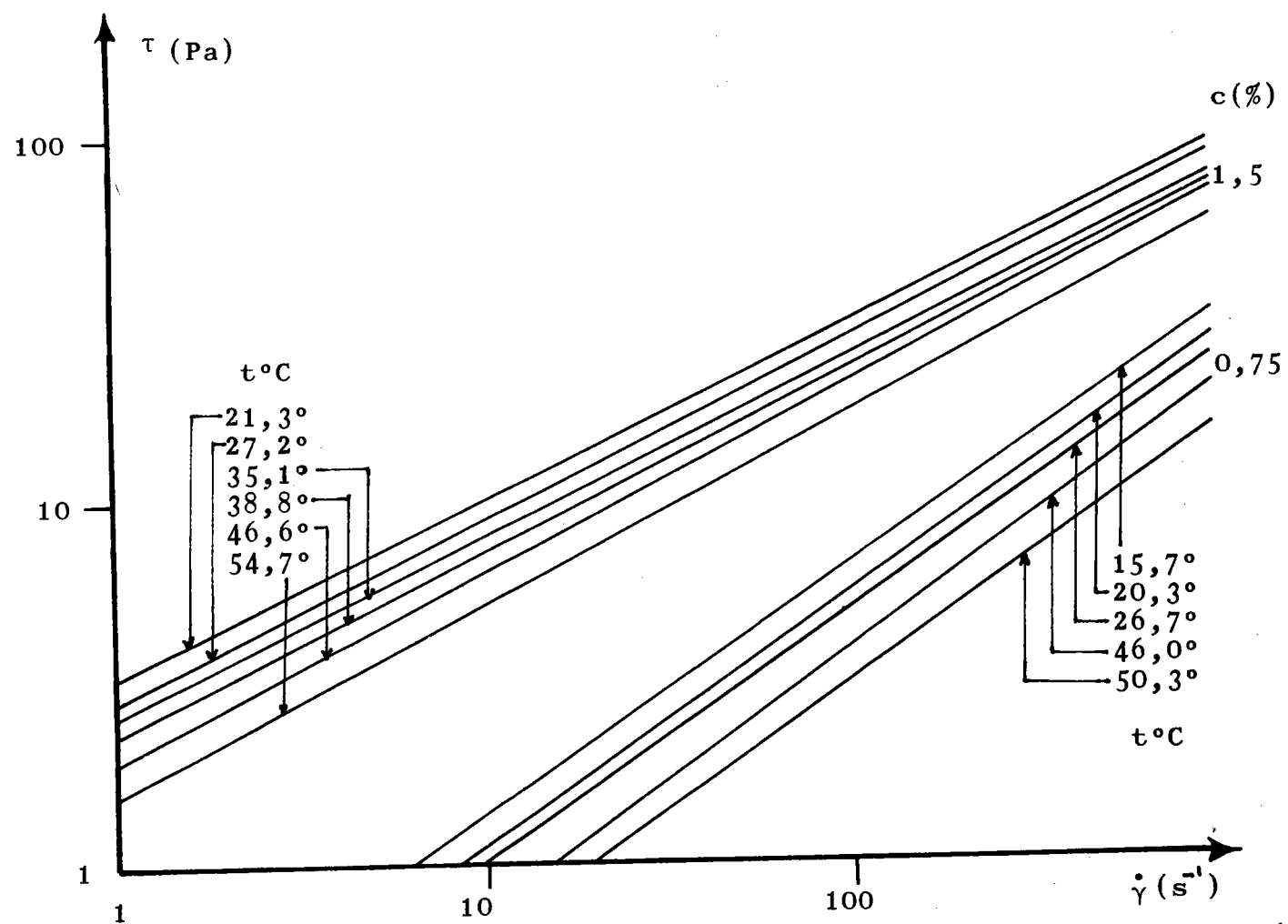


Fig.42:POE WSR 301.Influence de la température sur $\log \tau=f(\log \dot{\gamma})$

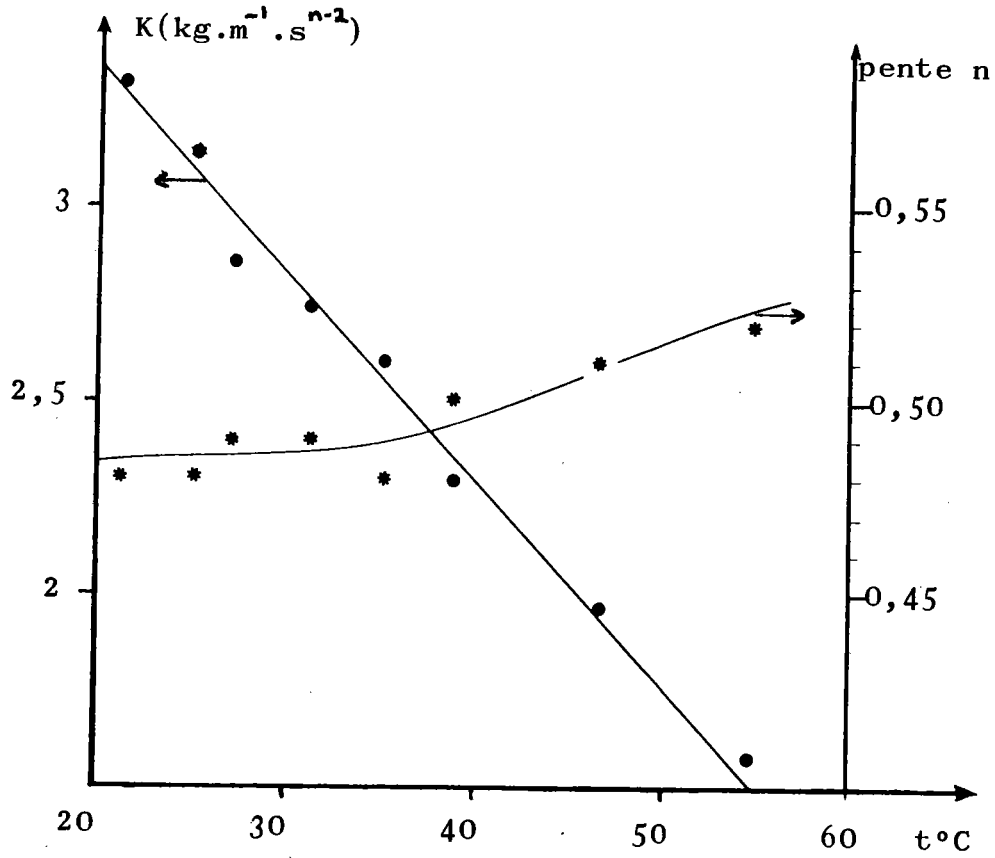


Fig.43: POE WSR 301. Influence de la température sur K et n

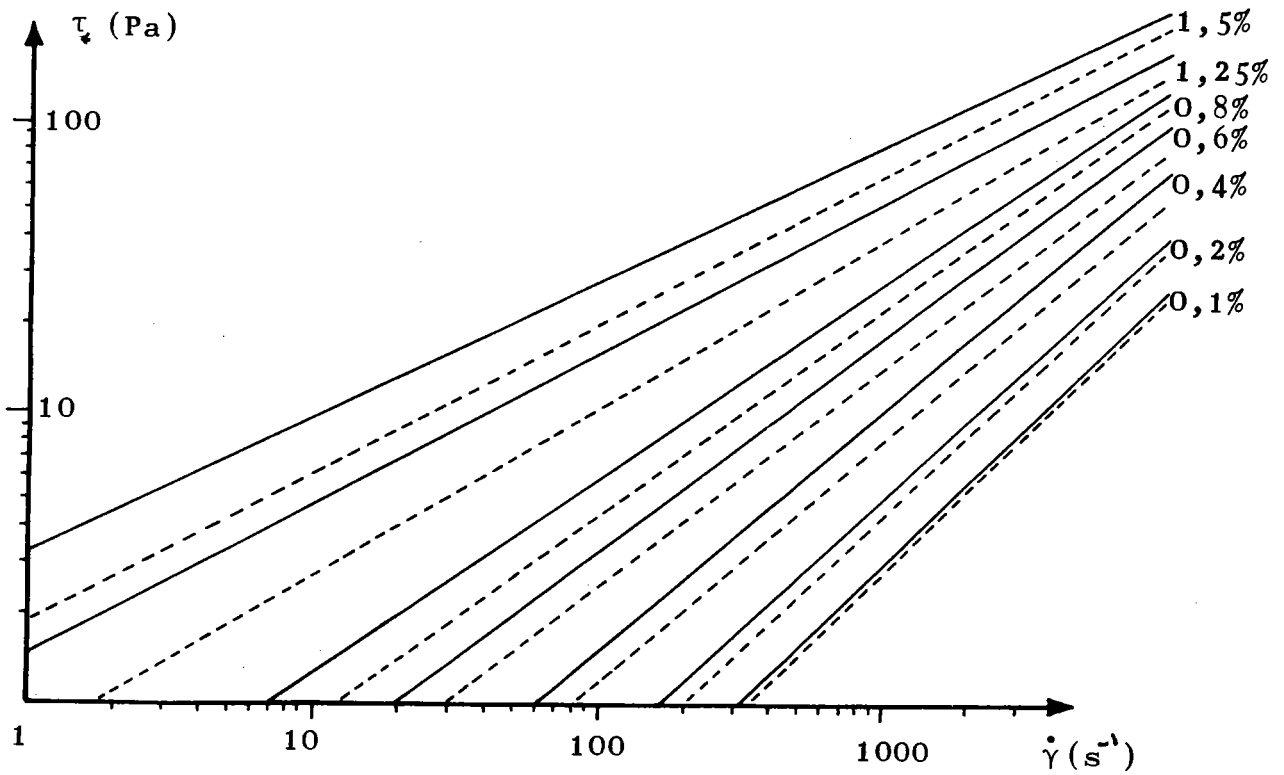


Fig.44: POE WSR 301. Comparaison des rhéogrammes $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$ dans le cas de l'eau pure et de KCl(N)

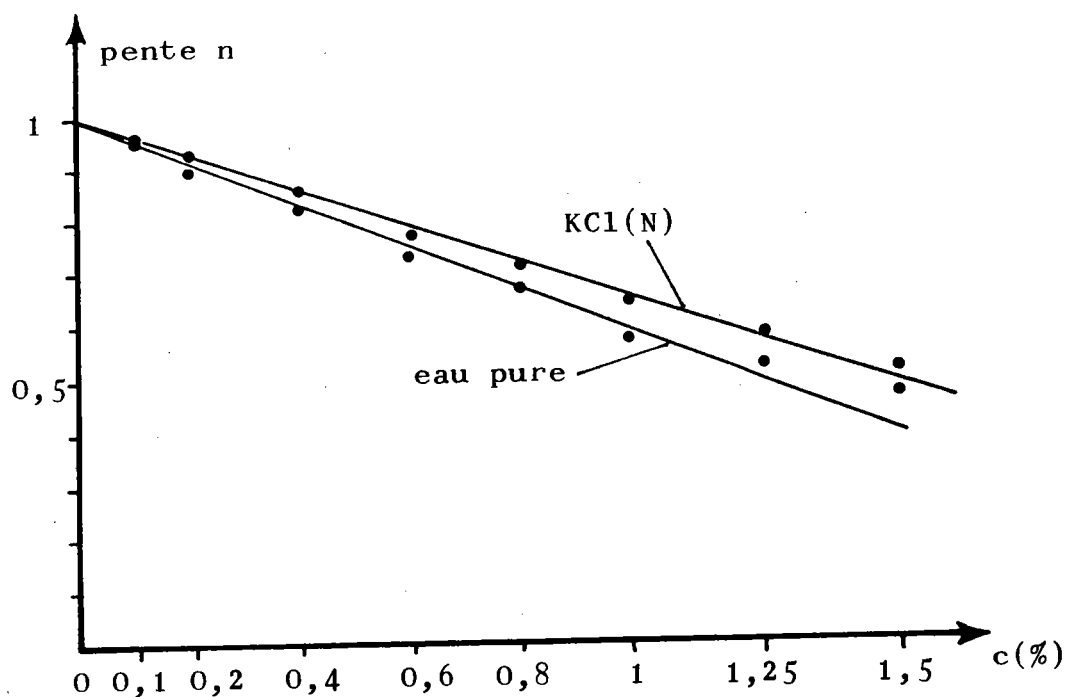


Fig.45: POE WSR 301. Evolution comparative de $n=f(c)$ dans l'eau pure et en milieu KCl(N)

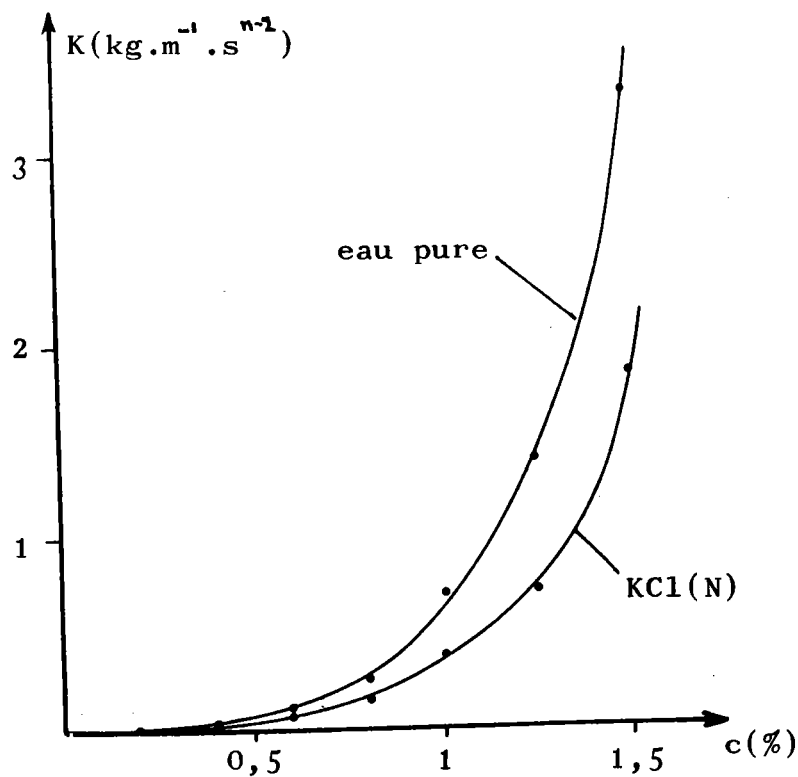


Fig.46: POE WSR 301. Evolution comparative de $K=f(c)$ dans l'eau pure et en milieu KCl(N)

Pour la détermination des caractéristiques non perturbées, il est nécessaire de calculer la viscosité intrinsèque à gradient nul $\left| \eta \right|_0$ pour laquelle il est possible d'appliquer les équations des théories viscosimétriques. On procède en deux étapes (152) : on détermine en premier lieu pour chaque solution la variation de la viscosité spécifique réduite en fonction du gradient de vitesse, ce qui fournit par extrapolation, la valeur de cette grandeur à gradient nul :

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$$

L'extrapolation classique de la courbe $\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0} = F(c)$ fournit alors la valeur de la viscosité intrinsèque.

La fig. 50 montre cette dernière étape. Nous y avons reporté les résultats relatifs à notre POE WSR 301 (1) dans l'eau pure et en milieu KCl(N). Nous y donnons également, pour souligner l'importance de l'origine du POE dans les comparaisons expérimentales, les résultats obtenus avec un autre POE WSR 301 (2) d'origine différente, présentant au point de vue optique et hydrodynamique des différences très importantes.

Notre POE WSR 301 possède une viscosité intrinsèque $\left| \eta \right|$ de 18,2 dl/g en solution dans l'eau pure, alors que $\left| \eta \right|$ tombe à 14,2 dl/g en solution dans ($H_2O + KCl$ M) (soit une diminution de l'ordre de 20 %).

Utilisant la relation de FLORY, ces viscosités intrinsèques nous conduisent à $(h^2)^{1/2}$ dans l'eau pure $\approx 2900 \text{ \AA}$ et $2700 \text{ \AA}$ dans (KCl N).

L'effet de sel (KCl N) se traduit donc par une contraction de la macromolécule.

7. Vieillissement, évolution et dégradation des solutions de POE

La dégradation des solutions de polyoxyéthylène est accélérée par la présence d'acides forts, de certains agents oxydants, la lumière ultraviolette et par certains ions de métaux lourds (130). Ces faits sont expliqués en admettant que le POE se dégrade tout d'abord par auto-oxydation en donnant des hydroperoxydes qui se décomposent par rupture des chaînes polymériques. Certains produits sont susceptibles de ralentir l'abaissement de viscosité des solutions (comme par exemple l'alcool isopropylique (153). Nous nous sommes abstenus, d'ajouter des additifs supplémentaires à nos solutions pour les perturber le moins possible.

.../...

7.1. Vieillessement des solutions

Nous avons effectué des tests viscosimétriques pour étudier l'évolution de ces solutions dans le temps (solutions à 1,5 %). Un témoin (N 1) a été conservé à l'air libre et à la lumière alors que le témoin (N 2) a été conservé dans un flacon fermé de façon hermétique, à l'abri de la lumière, au réfrigérateur. Sur une durée de 4 mois, les paramètres K et n de la loi d'OSTWALD ont varié de la façon indiquée sur le tableau suivant.

SOLUTION N� 2 (réfrigérateur)	t	0 mois	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois
	n	0,47	0,46	0,49	0,48	0,49
	$K (kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-n})$	3,32	3,25	2,5	1,78	1,68
SOLUTION N� 1 (air libre)	n	0,47	0,47	0,47	0,47	0,48
	$K (kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-n})$	3,32	1,95	1,88	1,75	1,61

On constate donc que sur la durée considérée :

- n ne varie pratiquement pas, que la solution soit conservée au réfrigérateur ou à l'air libre.
- K varie beaucoup le premier mois pour la solution (1) conservée à l'air libre, alors que la décroissance ne commence qu'au deuxième mois pour la solution (2) conservée au réfrigérateur.

La figure (47) montre les variations de K sur une durée de 4 mois. On constate qu'à partir du 3 me-4 me mois, l'état de la solution au point de vue viscosimétrique est à nouveau sensiblement le même dans les deux cas.

Pour éviter ces dégradations dans le temps et avoir des résultats comparables nous n'avons utilisé que des solutions conservées une semaine au maximum au réfrigérateur

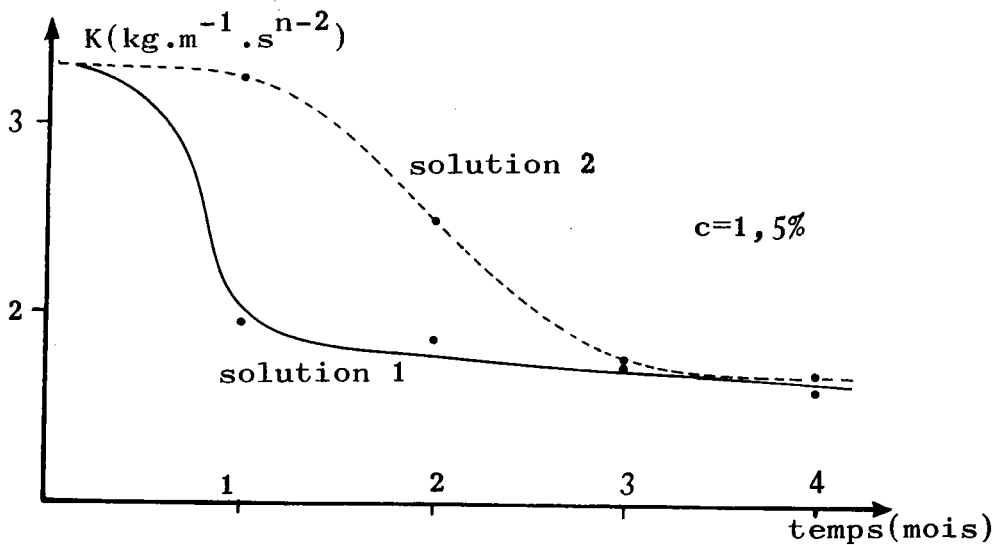


Fig.47:POE WSR 301.Evolution de K au cours du temps.

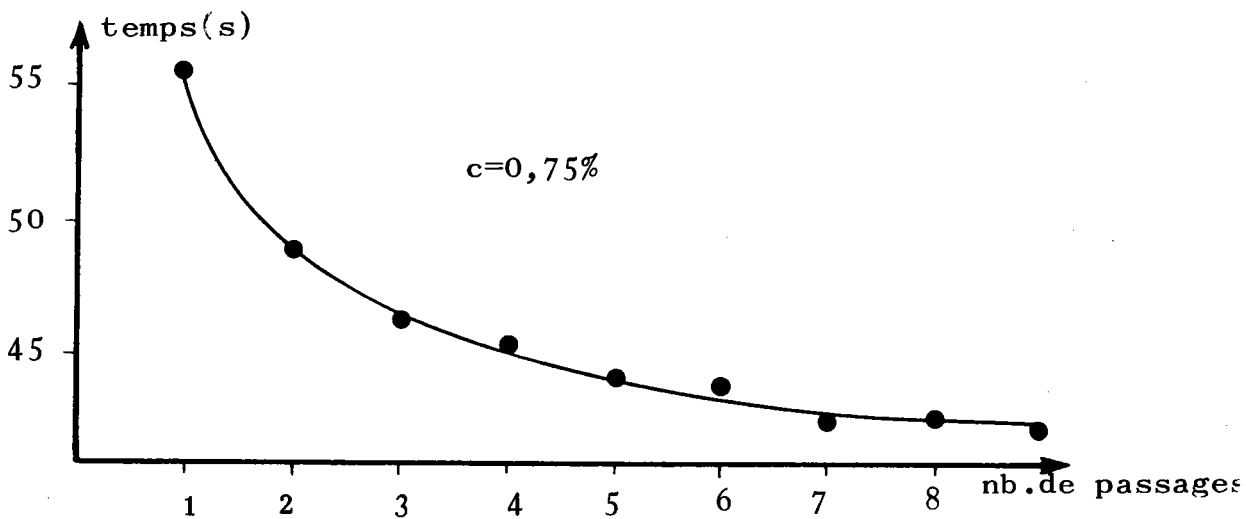


Fig.48:POE WSR 301.Evolution du temps de vidange d'une pipette après n remplissages.

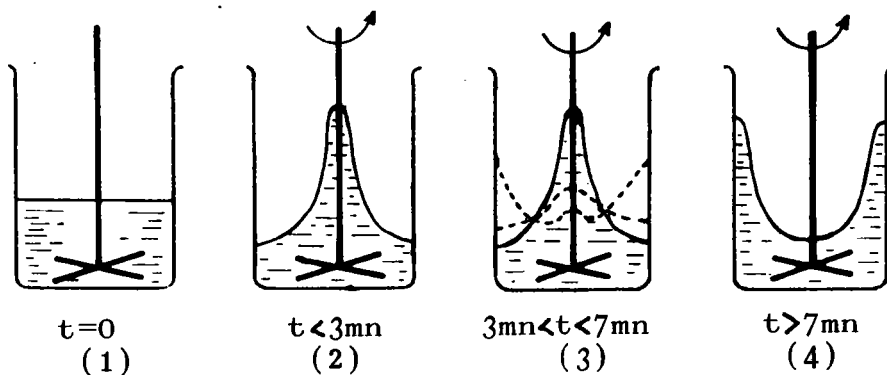


Fig.49:POE WSR 301; $c=1\%$.Evolution du comportement de la solution au contact d'un agitateur au cours du temps

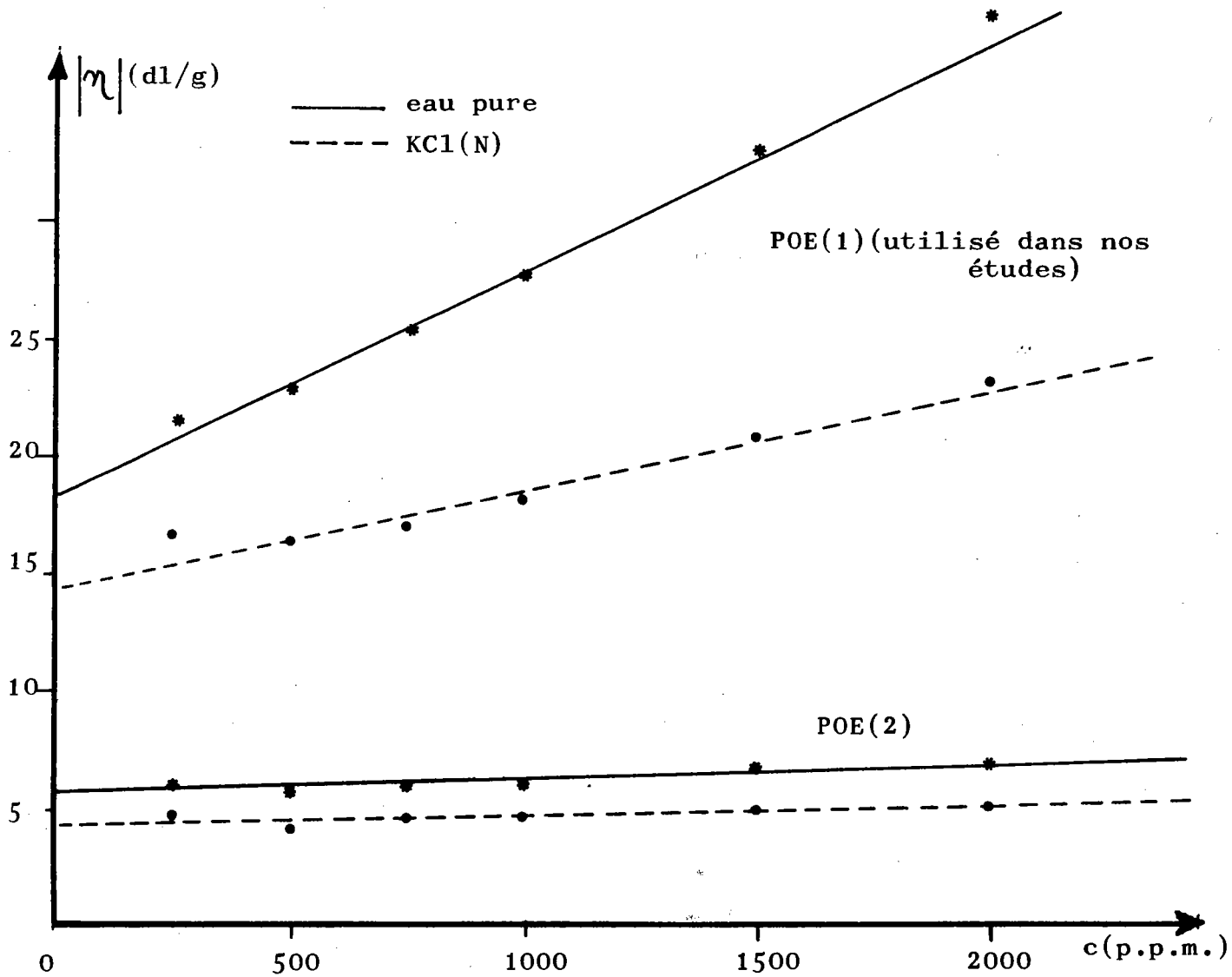


Fig.50: POE WSR 301. Détermination de la viscosité intrinsèque pour deux poudres d'origine différente .

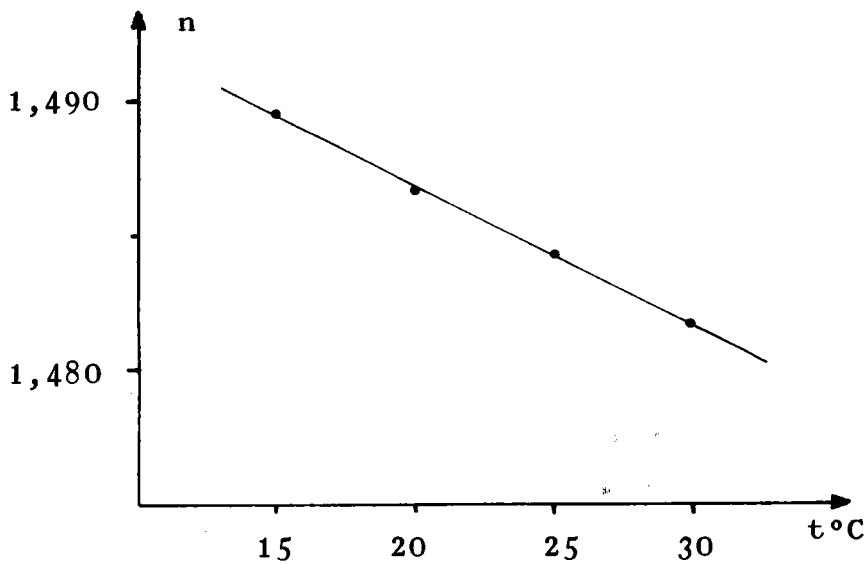


Fig.51: Estimation de l'évolution de l'indice de réfraction du POE WSR 301 avec la température.

et pour lesquelles, durant ce temps on n'observait pas d'évolution sensible. Signalons qu'en présence de KCl, le vieillissement des solutions est fortement atténué (133).

7.2. Dégradation et évolution des solutions

Il est bien connu que les solutions de polyoxyéthylène se dégradent lorsqu'elles sont soumises à des cisaillements élevés (154-156). Nous avons réalisé une expérience très simple mettant en évidence l'évolution de ces solutions sous l'action de contraintes hydrodynamiques. On remplit par aspiration une pipette graduée (25 cm) de solution fraîche de POE WSR 301 à 0,75 % issue d'un becher en contenant 40, puis on chronomètre le temps de vidange spontané de ce volume de solution. On répète un certain nombre de fois cette opération, à température constante, en chronométrant les temps de vidange successifs. La figure (48) montre le résultat obtenu dans ce cas après 9 vidanges. On constate que les temps de vidange diminuent régulièrement en tendant vers une limite.

Si on étudie cette solution avant et après ces 9 passages dans la pipette, au viscosimètre à cylindres coaxiaux, on ne décèle aucune variation sensible. Cela laisse à penser que ces modifications de l'état des solutions sont beaucoup plus sensibles lors d'écoulements présentant une partie élongationnelle, comme c'est le cas de l'écoulement de la pipette, qu'en écoulement de cisaillement pur.

Une autre expérience très simple mettant en évidence l'évolution des solutions de POE par agitation mécanique est la suivante :

Dans un petit bécher de 100 cm³ on met 30 cm³ environ de solution à 1% de POE. On plonge l'hélice d'un agitateur mécanique tournant à environ 1700 t/mn.

(Voir fig.49). Au départ la solution monte le long de la tige (2) (Effet WEISSENBERG, $t < 3mn$), puis apparaissent des instabilités, le liquide monte moins haut (3) puis se plaque partiellement contre les parois, ($3 mn < t < 7 mn$) puis enfin, se creuse de façon stable au centre (4) et par effet centrifuge se plaque sur les parois comme le ferait dès le début un liquide newtonien.

A quelques dizaines de secondes près, cette expérience est reproductible. Après arrêt de l'agitateur, si on le remet en route on passe à la situation (4) après quelques secondes de situation (3). De la même façon que précédemment, si on étudie avant et après agitation cette solution au viscosimètre de Couette, les modifications sont très faibles.

Une autre façon de mettre en évidence des dégradations mécaniques est de suivre dans les dispositifs que nous décrivons par la suite, l'évolution dans le temps de l'intensité de la B.E. Localisée. Cette décroissance, d'abord relativement rapide diminue ensuite de moins en moins.

Dans nos manipulations, de façon à obtenir des résultats cohérents et reproductibles, nous avons changé très fréquemment de solutions (provenant d'une même préparation) de façon à éviter de la dégrader. Lorsqu'on passait à une nouvelle solution fraîche, la reprise des derniers points expérimentaux permettait de vérifier qu'on n'avait peu modifié (au moins au point de vue optique) les propriétés des solutions.

8. Problèmes d'agrégats dans les solutions de POE

De nombreux articles, dans la littérature, postulent l'existence d'associations ou d'agrégats dans les solutions de POE ((130) p. 87). Ces agrégats existeraient même en solutions très diluées. Pour LAYEC et WOLFF (107) la particule de POE WSR 301 dans l'eau pure serait un agrégat sphérique compact, renfermant entre 10 et 20 macromolécules "élémentaires". Une étude par diffusion de lumière (158) montre que le POE forme de gros agrégats stables, dans le benzène et le chloroforme (que des mesures hydrodynamiques ne permettent pas de déceler) alors qu'on obtient une bonne dispersion dans le méthanol et la dioxane. L'existence d'agrégats a été également utilisée pour expliquer certains aspects du phénomène de réduction de frottement (159) présenté par ces solutions aqueuses à des concentrations extrêmement faibles. Ces associations seraient d'autant plus importantes que la masse moléculaire du POE serait importante (160). HINCH et ELATA (161) suggèrent que ces solutions sont hétérogènes et que des "filaments" sont créés, ce qui permettrait d'expliquer certains comportements. Il a enfin été proposé que des associations pourraient être provoquées par l'écoulement (162), ou au contraire des dissociations (161), ou des phénomènes réversibles (151). Il semble donc que ce problème complexe ne soit pas résolu de façon définitive.

9. Propriétés optiques du POE (Indice de réfraction)

Les termes de biréfringence de forme sont proportionnels, en solution diluée, au carré de la différence entre l'indice du polymère n_k et n_0 celui du solvant.

Pour une exploitation quantitative des mesures de B.E. il est donc nécessaire de connaître l'indice du POE WSR 301 utilisé au cours de ce travail (ou le $\frac{dn}{dc}$ correspondant au solvant utilisé et qui est nécessaire lors de mesures de diffusion de lumière). REMP (163) a montré que le $\frac{dn}{dc}$ à température ambiante des POE dans l'eau pure dépend de leur masse moléculaire lorsqu'elle est faible (< 1000), puis reste sensiblement constant ($\simeq 0,142 \text{ cm}^3/\text{g}$) pour les plus fortes masses. STRAZIELLE (164) donne la variation de ($\frac{dn}{dc}$) en fonction de la température pour les solutions aqueuses. Il trouve à 25°C : $\frac{dn}{dc} = 0,139$ et un coefficient de température $\frac{d}{dt} \left(\frac{dn}{dc} \right) = - 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}^\circ\text{C}$. Ne disposant que d'un réfractomètre d'Abbe, avec la précision limitée de cet appareil nous avons obtenu pour des solutions de POE WSR 301 en solutions aqueuses contenant 2 % d'éthylène glycol (utilisé lors de leur préparation) $\frac{dn}{dc} \simeq 0,13$. Nous avons également recherché un "matching solvent" (solvant de même indice que celui du polymère). L'indice du POE étant compris entre celui du Trichloréthylène et du benzène, un mélange en proportion variable de ces deux solvants du POE WSR 301 nous a permis d'estimer (par mesure des variations d'indices entre les mélanges de solvants avec ou sans polymère) l'évolution de l'indice de ce POE au voisinage de la température ambiante. La fig (51) représente une estimation de cette variation. Elle correspond à un mélange à 50 % environ de trichloréthylène-benzène pour lequel le $\frac{dn}{dc}$ dans le domaine de température envisagé est inférieur à $3 \cdot 10^{-3}$. FOURCHE (165) a calculé l'anisotropie optique des polyoxyéthylènes de faible masse. En gradient de cisaillement, il existe très peu d'études par B.E. de solutions de POE. Les résultats de LITTLE (166) correspondent au régime semi-dilué alors que GRAMAIN et PHILIPPIDES (139) ont exploré les variations de biréfringence en écoulement turbulent. DANDRIDGE et ses collaborateurs (167) montrent que $(\alpha_1 - \alpha_2)$, l'anisotropie d'un segment, dépend faiblement du gradient. De l'anisotropie d'un monomère $(\alpha_1 - \alpha_2)_m = 0,8/\text{\AA}$ ils déduisent qu'un segment statistique, pour ces POE de très grande masse, suivant la concentration, contient entre 4 et 10 unités monomériques. La flexibilité augmenterait avec cette dernière.

10. Observation et mesure de la Biréfringence d'écoulement localisée (B.E.L.)

Au cours des études décrites dans les chapitres suivants, la technique de B.E. s'est avérée utile au point de vue qualitatif pour une observation globale d'une partie

.../...

importante du champ hydrodynamique et quantitativement lors de mesures ponctuelles de l'intensité de la B.E. Les dispositifs utilisés dans la seconde partie de notre travail sont essentiellement plans. Ce sont les seuls permettant une exploitation quantitative des résultats de mesures de B.E. sans ambiguïtés. Pour une observation qualitative, le faisceau lumineux, étendu, traverse le dispositif perpendiculairement au plan d'écoulement et une lunette permet les observations visuelles. Lors des mesures quantitatives, nous avons utilisé à nouveau la méthode de SENARMONT, décrite précédemment. La difficulté ici vient du fait que la B.E. n'a pas une valeur constante dans tout le champ d'observation comme cela se produisait en gradient de cisaillement. Elle est même, dans les endroits qui nous intéressent hautement localisée, donc très rapidement variable spatialement. Nous avons envisagé plusieurs techniques pour ces mesures locales. Une consistait à utiliser un faisceau laser très fin (grâce à un jeu de lentilles). L'épaisseur relativement importante, suivant les cas, de la cellule d'écoulement ne permettait pas de réduire suffisamment le diamètre du faisceau pour obtenir une intensité de biréfringence sensiblement constante sur sa section, et une exploitation photoélectronique ne donnait que des valeurs moyennes, masquant ainsi la nature hautement localisée de cette biréfringence. Après diverses tentatives, nous nous sommes arrêté sur une technique de mesure visuelle, qui, malgré les inconvénients évidents qu'elle présentait a été celle qui nous a paru pour les problèmes qui nous intéressaient ici, la plus satisfaisante. Le champ d'observation, grâce à des lunettes et lentilles additionnelles est fortement agrandi. La cellule d'écoulement est montée sur des supports permettant des déplacements micrométriques dans deux directions perpendiculaires dans le plan d'écoulement. Un jeu de diaphragmes (placés au niveau de la cellule comme à celui de l'oculaire de la lunette) permet de réduire de façon très importante le faisceau étendu de lumière monochromatique intense qui traverse le dispositif. Malgré le très fort grossissement, la biréfringence n'a pas une intensité constante sur toute sa section très diaphragmée, et l'oeil doit estimer la position d'extinction obtenue par rotation de l'analyseur. La figure obtenue sur les axes de symétrie où nous avons en général effectué les mesures est constituée par deux bandes sombres d'intensité de biréfringence constante se rapprochant à mesure que l'on augmente la compensation et se recouvrant pour la valeur correspondant à la position sur l'axe de symétrie. On conçoit donc fort bien que ces mesures sont délicates et attachées à une part d'estimation inévitable liée à l'expérimentateur. Signalons que, placé dans de

bonnes conditions optiques, et avec un peu d'habitude, pour des conditions identiques on obtient des résultats reproductibles à mieux que le dixième de degrés près en ce qui concerne la rotation de l'analyseur (mesurée à l'aide d'une platine micrométrique au 1/100° de degré à affichage numérique). La biréfringence est ensuite déterminée à partir de cette rotation ϕ' par $\Delta n = \frac{\lambda}{180} \frac{\phi'}{d}$ où d est l'épaisseur de la couche liquide traversée.

CHAPITRE III : BIREFRINGENCE D'ÉCOULEMENT LOCALISÉE (B.E.L.) EN GRADIENT ÉLONGATIONNEL - GRADIENT DE CISAILLEMENT NEGLIGEABLE

Nous donnons dans ce chapitre les résultats obtenus à l'aide de deux dispositifs plans permettant de créer des écoulements élongationnels où l'influence du gradient de cisaillement peut être négligée. Un des systèmes est constitué par une cellule originale dite cellule en croix qui permet de générer commodément un écoulement de nature hyperbolique où les prédéformations des macromolécules sont réduites au maximum. Le second est constitué par des configurations d'obstacles plongés dans des écoulements à l'arrière desquels un écoulement élongationnel est engendré.

1. La cellule en croix (168 - 171)

1.1. Généralités

Une façon approximative de créer un écoulement plan purement élongationnel est d'utiliser le système à 4 cylindres de TAYLOR (127). La figure (52) donne un schéma du dispositif indiquant le sens de rotation des cylindres. En B.E. un tel système a déjà été utilisé récemment (128, 172, 115). Ces auteurs indiquent dans leurs tentatives d'exploitation qu'ils postulent que les particules arrivent dans la partie centrale de l'écoulement (D) en n'ayant subi aucune déformation. Or les macromolécules se déplaçant suivant y_0 subissent l'action du champ hydrodynamique créé par la rotation en sens inverse des deux cylindres 1 et 2. On verra dans le chapitre suivant qu'un tel dispositif de deux cylindres est capable de produire l'élongation de la macromolécule se traduisant par la possibilité d'obtention de B.E.L. sur l'axe y_0 . Pour éviter les complications inhérentes aux prédéformations des macromolécules susceptibles de se produire avant d'arriver dans la partie (D) du champ hydrodynamique intéressante, nous avons conçu un modèle de cellule appelé cellule en croix.

1.2. Dispositif expérimental

Comme cela a été représenté sur la fig. (53), les quatre cylindres du système de TAYLOR ont été remplacés par 4 dièdres à angles droits. Cette cellule aux effets

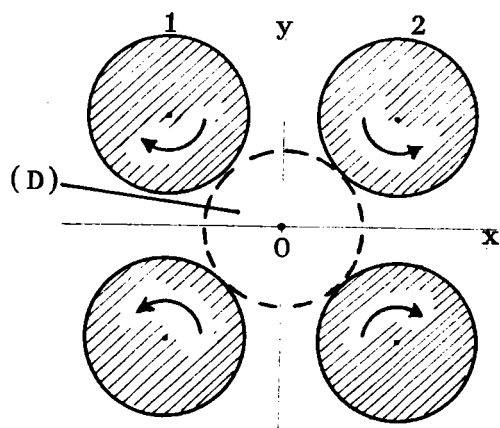


Fig.52:Système à 4 cylindres de TAYLOR

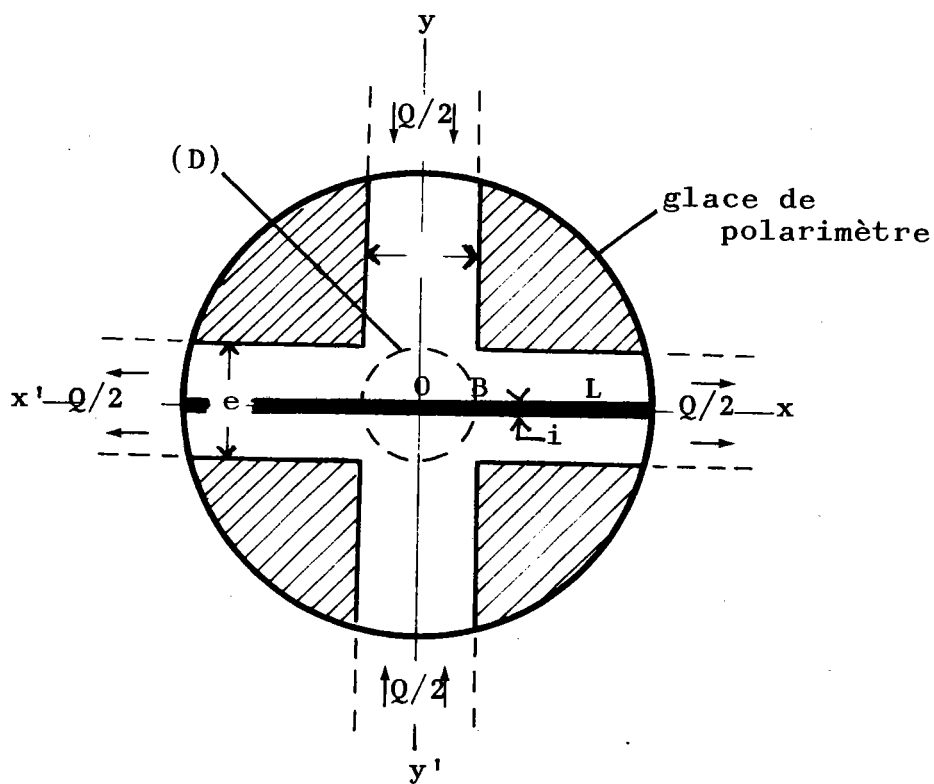


Fig.53:Cellule en croix

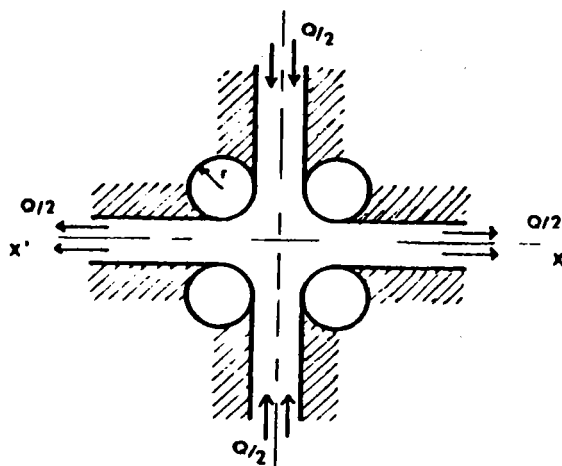


Fig.54:Cellule en croix modifiée

de bord près génère un écoulement plan. La solution à étudier pénètre par deux canaux situés face à face et s'échappe par les deux autres, orientés à 90° . Diverses cellules, avec des hauteurs d variables ont été réalisées (de 1,5 mm à 30 mm). Suivant les besoins, divers écartements e entre les coins ont été utilisés ($e = 0,5 ; 1 ; 1,5$ et 2 mm). Les plus faibles permettent de maintenir un écoulement laminaire, le seul qui nous intéresse ici pour des gradients plus élevés.

L'expérience montre que les macromolécules qui subissent l'extension dans la partie centrale (D) sont celles qui sont passées très près de l'axe y_0 ou y'_0 au cours de leur mouvement d'approche. Sur ces axes de symétrie, à mi-distance entre les deux parois, le gradient de cisaillement est nul. Très près, pour des profils aplatis (paraboliques pour les fluides newtoniens), ce gradient reste extrêmement faible. On peut donc à l'aide de ce dispositif, et par l'utilisation d'un parcours d'entrée suffisamment grand, étudier le comportement de macromolécules arrivant dans la partie centrale (D) en ayant des prédéformations minimales. De plus, les macromolécules au cours de l'écoulement (par gravitation) ne passent qu'une seule fois dans (D) ce qui leur évite (ce qui se passe en circuit fermé, avec des cylindres tournants) un ensemble de déformations répétées pouvant entraîner des dégradations (ou modifications) de la solution.

Pour étudier l'influence des arêtes vives nous avons réalisé une cellule modifiée (fig. (54)) où les 4 coins ont été "arrondis" comme indiqué sur cette figure par l'utilisation de 4 petits cylindres. Dans cette géométrie les résultats obtenus étaient très semblables à ceux que donnait la simple cellule en croix, aussi avons nous conservé cette géométrie plus simple et plus facilement réalisable mécaniquement. Ces cellules sont réalisées en métal (dural-inox) et sont fermées par des glaces de polarimètre, présentant des biréfringences résiduelles très faibles, collées à l'aide de colles souples pour éviter les tensions mécaniques entraînant de la biréfringence de contrainte (photoélastique) pouvant perturber les mesures. Le débit constant (de l'ordre du cm^3/s) est réalisé à l'aide d'un dispositif du type "vase de Mariotte" et est mesuré à l'aide d'éprouvettes graduées et chronomètre. Les résultats donnés, sauf mention contraire, correspondent à la température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$).

1.3. Résultats expérimentaux

1.3.1. Obtention de la B.E.L.

Pour un débit et une concentration appropriés, il est possible d'obtenir sur l'axe

xx' de la cellule une ligne très nette de B.E.L. A trop forte concentration, cette ligne présente des instabilités et n'est plus rectiligne. A trop faible concentration ($c < c_{\min.}$) elle n'est plus visible. Pour une cellule où $e = 1,5$ mm par exemple, ces deux limites sont respectivement de l'ordre de 0,5 % et 0,1 % pour des solutions de POE WSR 301 à température ambiante. Pour pouvoir obtenir ce phénomène de B.E.L. à de plus faibles concentrations, il existe différentes méthodes

- en diminuant la largeur e des canaux de la cellule,
- en abaissant la température de la solution,
- en augmentant la viscosité de la solution par adjonction de glycérol par exemple.

C'est cette dernière technique qui permet d'obtenir des résultats positifs pour les concentrations les plus faibles (la ligne de B.E.L. est parfaitement nette pour des concentrations de quelques dizaines de p.p.m. dans des solutions à 75 % de glycérol).

Les photos de la Fig. 55 montrent l'apparence du champ entre polariseurs croisés à 45° des canaux pour deux valeurs du débit, donc pour deux valeurs du gradient élongationnel G_L . On constate très nettement que l'épaisseur i de la ligne lumineuse de B.E.L. augmente avec le débit Q .

1.3.2. Solutions de macromolécules déformables diverses

L'obtention de cette ligne de B.E.L. pour le POE WSR 301 n'est pas caractéristique de ce seul produit. Nous avons testé d'autres grosses macromolécules souples et obtenu des résultats du même type. L'étude d'une série commerciale de POE de $\bar{M} = 1 ; 2 ; 3 ; 6 ; 9.10^5$ et de polyacrylamides de $\bar{M} = 10^6$ et 10^7 montre qu'il faut augmenter la concentration $C_{\min}$ pour obtenir un résultat lorsque la masse moléculaire diminue. On peut signaler également qu'un test réalisé avec un POE bien fractionné de $M = 450\ 000$ donne un effet très faible, moins prononcé que celui obtenu dans les mêmes conditions avec un produit commercial de masse $\bar{M} = 300\ 000$. Cela suggère que ce sont les macromolécules de grandes masses contenues dans les produits commerciaux polydispersés (même de relativement faible masse annoncée) qui sont responsables des effets observés. Ces résultats sont conformes aux conclusions auxquelles sont arrivés d'autres chercheurs travaillant sur les phénomènes de réduction de frottement. Le polyacrylamide de $\bar{M} = 10^7$ permet d'obtenir une ligne de B.E.L. parfaitement nette pour une concentration de 25 p.p.m. dans 80% de glycérol. Pour des solutions de polystyrène, dans divers solvants comme le toluène, le bromoforme, la dioxane, l'effet de B.E.L. nécessite des masses encore plus élevées que pour le POE. Pour du polystyrène de masse $M = 7.10^6$ ($M_w/M_n < 1,20$) pour des

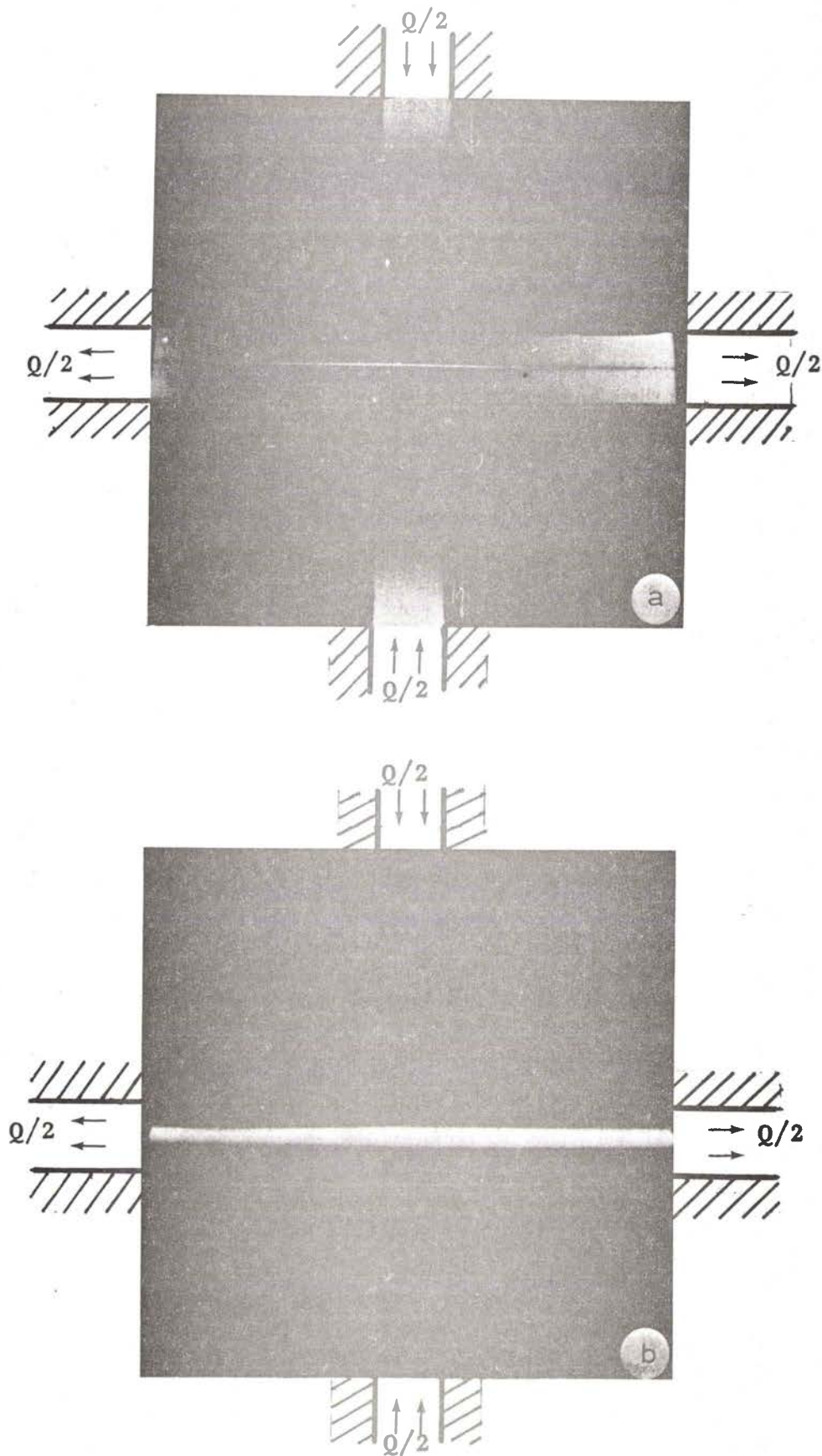


Fig. 55 : Biréfringence d'écoulement localisée.

$e = 1,5$ mm ; $d = 15$ mm. Solutions aqueuses à 0,5 % de POE WSR 301.

(a) Débit $Q = 0,35$ cm³/s

(b) Débit $Q = 8$ cm³/s

concentrations de 1 ou 2 % la ligne de B.E.L. est nettement moins longue que pour le POE WSR 301. Seuls les polystyrènes de très grandes masses ($> 10^7$) donnent une ligne fine et longue. Leur dissolution dans un solvant plus visqueux, ou un abaissement de la température, permet d'augmenter l'effet optique.

1.3.3. Cas particulier des particules rigides

L'utilisation de solutions de particules rigides (Virus de la mosaïque du tabac, bentonites, benzopurpurine..) entraîne l'obtention d'une figure totalement différente, comme le montre les photos de la Fig. 56. Les phénomènes d'orientation (qui seuls peuvent exister dans ce cas) se manifestent en gradient de cisaillement (contre les parois, dans les 4 canaux de la cellule) et en gradient élongationnel également, sur les axes de sortie, mais cette fois de façon moins localisée, l'orientation n'étant pas ici tributaire de la même condition de temps minimum de présence que doit remplir la particule déformable pour pouvoir s'étirer. On conçoit donc qu'avec cette cellule, on puisse par une simple observation visuelle différencier ces deux cas extrêmes de particules en solution.

Signalons qu'une étude qualitative d'une série de polyacrylamides commerciaux de même masse mais de caractère ionique variable (cationique, non ionique ou anionique) indique qu'à conditions d'écoulements identiques, une solution fortement anionique donne une apparence de comportement se rapprochant de celle de particules rigides (mais de façon toutefois moins marquée que sur les photos (56)), suggérant dans ces conditions une augmentation de rigidité de la chaîne polymérique.

1.4. Mesures de la B.E. (POE WSR 301)

1.4.1. B.E. au centre 0 de la cellule

Sur la fig (57) on a tracé l'évolution de l'angle de phase pour l'écoulement de solutions à 0,3 % dans deux cellules d'entrefer $e = 0,1$ cm mais de hauteur d variable ($d = 1,4$ cm et $d = 0,8$ cm). On constate que cet angle est sensiblement proportionnel à d pour les cellules considérées. Cela indique que les gradients transverses dus aux glaces de fermeture de la cellule ne perturbent que faiblement le phénomène d'extension des macromolécules dans la partie centrale. Remarquons que pour une cellule où $d = 1,5$ mm = e , la section des canaux étant donc ici carrée,

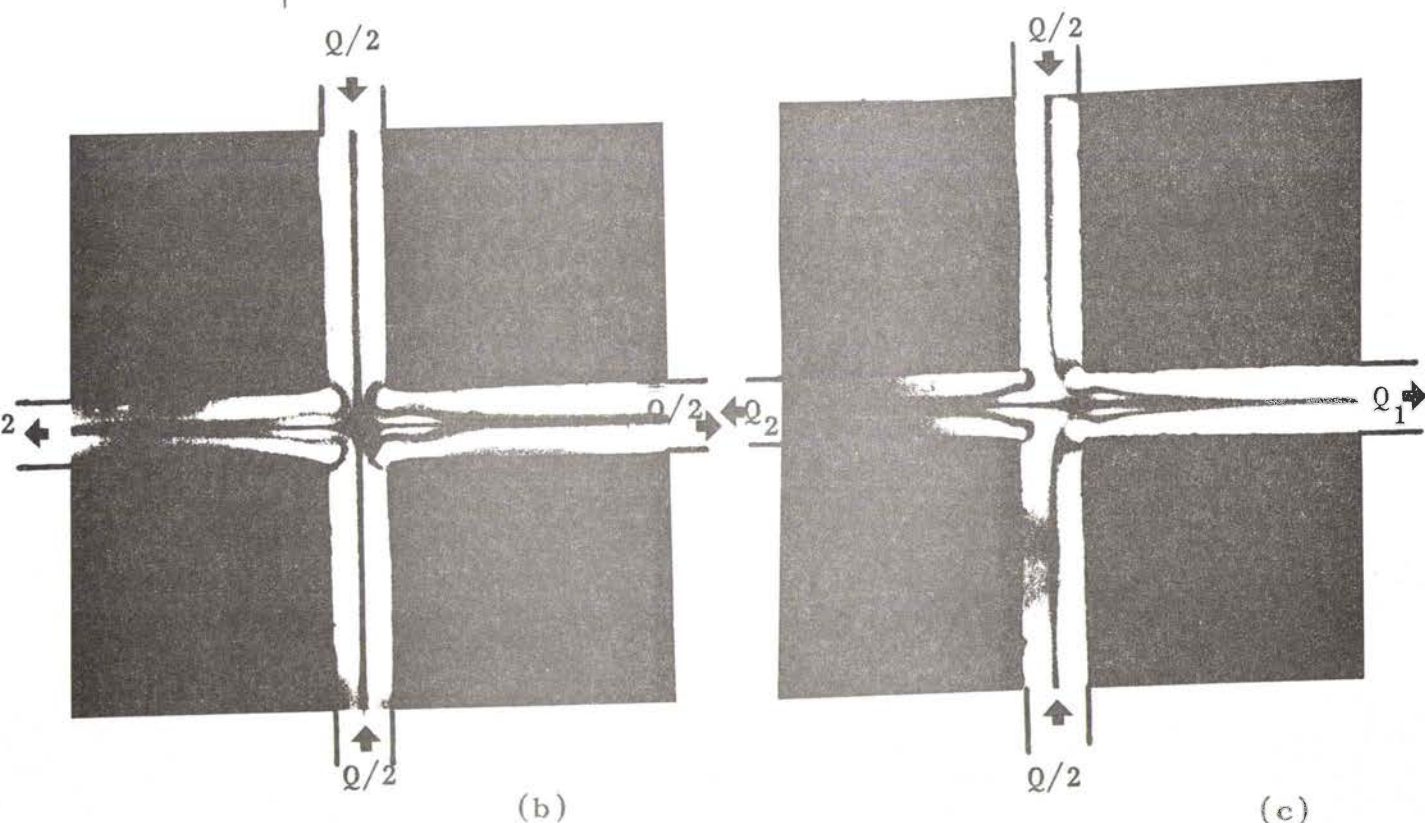
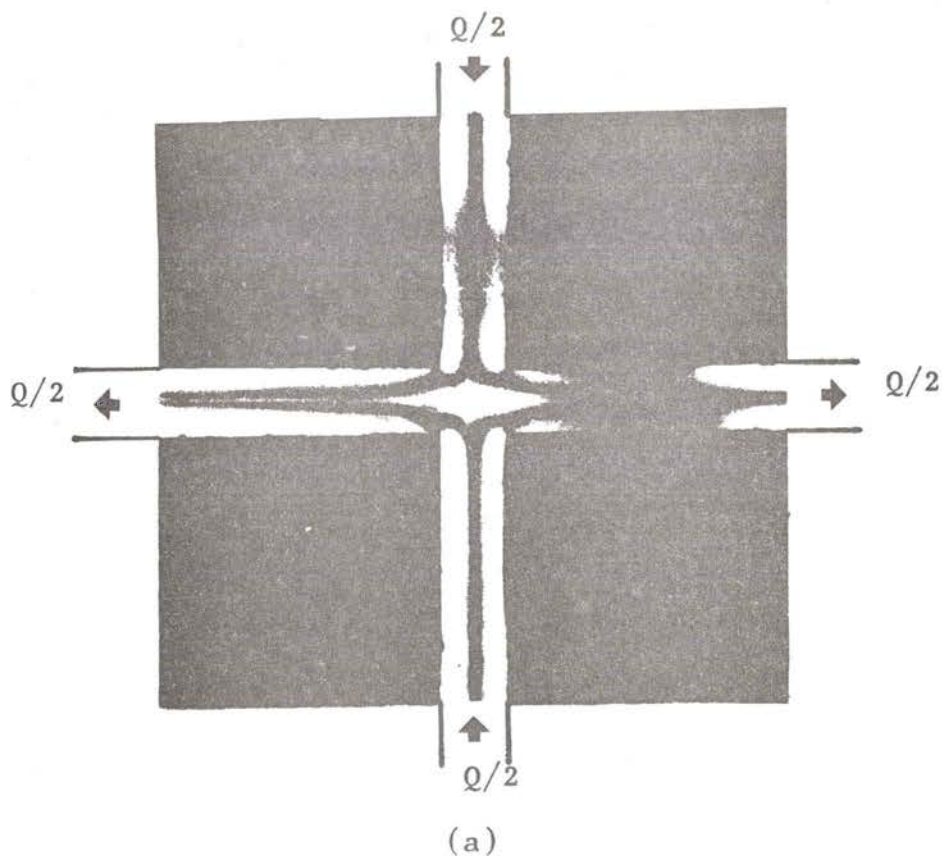


Fig.56: Cellule en croix; Solution de particules rigides (bentonites).
 (a) Polariseur et Analyseur orientés à 45° des axes de la cellule.
 (b) et (c) Pol. et Anal. orientés suivant les axes de la cellule.
 (a) et (b) écoulements symétriques; (c): $Q_1 > Q_2$

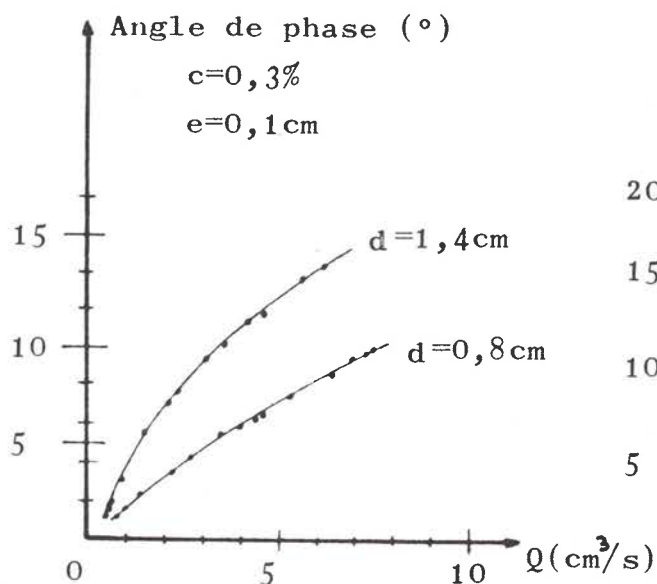


Fig. 57: POE WSR 301. Variation du déphasage (au centre) avec le débit, pour deux épaisseurs d de la cellule.

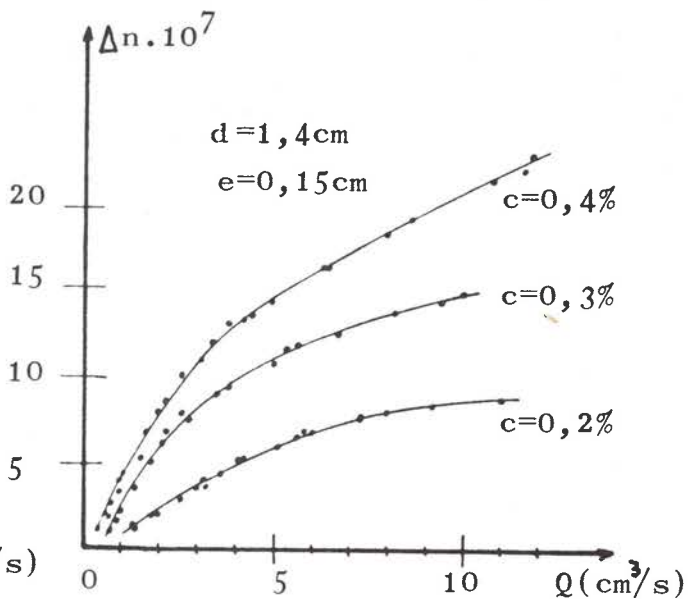


Fig. 58: POE WSR 301. Evolution de la biréfringence au centre en fonction du débit.

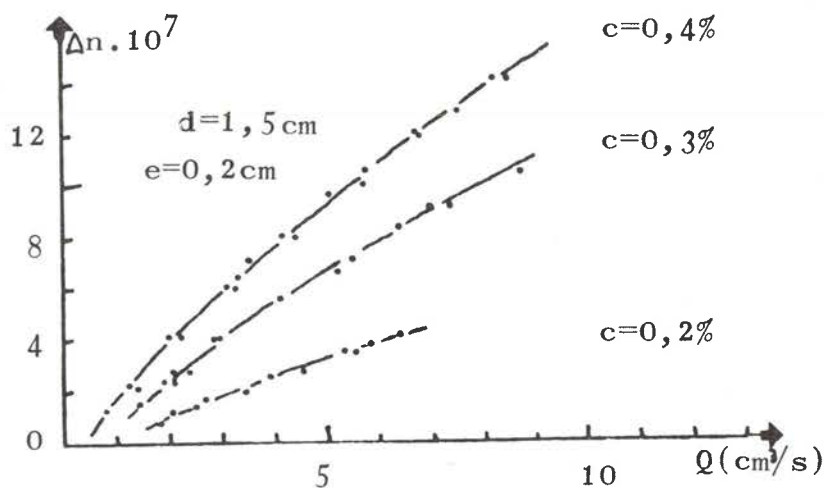


Fig. 59: Evolution de la biréfringence au centre en fonction du débit. (POE WSR 301)

Le phénomène de B.E.L. est parfaitement visible malgré la faible épaisseur de la couche liquide en écoulement et la perturbation non négligeable des gradients transverses.

Sur les fig.(58,59) on a représenté l'évolution de la biréfringence Δn en fonction du débit Q pour 3 concentrations dans le cas d'un entrefer de 0,15 cm et 0,20 cm.

1.4.2. Evolution de la B.E. le long de l'axe des canaux de sortie

La fig (61) représente l'intensité de la biréfringence, Δn , sur l'axe xx' pour différents débits et à différents endroits situés à une distance x de 0, pour une solution à 0,4 %. On peut constater sur cette figure que l'intensité de la biréfringence est sensiblement constante dans le domaine central (D) et que la décroissance, sensiblement linéaire se poursuit relativement loin dans les canaux de sortie. La pente est fonction du débit, la décroissance étant d'autant plus rapide que le débit est plus important.

1.4.3. Variation de l'épaisseur de la ligne de biréfringence

Pour les faibles débits, l'épaisseur i de la ligne de B.E., parfaitement définie, est de l'ordre de quelques 1/100 de mm. Lorsque Q augmente, elle s'élargit, sa partie centrale restant nettement plus intense. Comme la variation de l'intensité de la B.E. de part et d'autre de l'axe xx' est très rapide, et que cette ligne est étroite il est extrêmement difficile d'étudier quantitativement l'épaisseur de cette ligne de B.E.L. en fonction du débit Q . Pour néanmoins caractériser cette épaisseur, nous avons représenté sur la figure (60) la largeur i au centre, de la zone de biréfringence telle que Δn soit supérieure à $4 \cdot 10^{-7}$, pour une concentration de 0,4 % et $e = 0,2$ cm. Le milieu biréfringent qui nous intéresse étant orienté dans son ensemble suivant xx' , la compensation par la méthode de SENARMONT, pour une valeur donnée de Δn , fait apparaître deux traits noirs symétriques par rapport à xx' correspondant à ce niveau de compensation. C'est la distance i séparant ces deux lignes pour un niveau de compensation $4 \cdot 10^{-7}$ que nous avons représentée en fonction du débit Q . On observe dans le domaine exploré une évolution de type linéaire.

1.4.4. Effet de la dégradation

Le passage de nos solutions, par gravité dans nos cellules, n'a pas provoqué de modifications optiques sensibles. Par contre, des mesures avant et après agitation mécanique intense (par un petit agitateur à hélice tournant à $\omega \approx 1500$ t/mn pendant

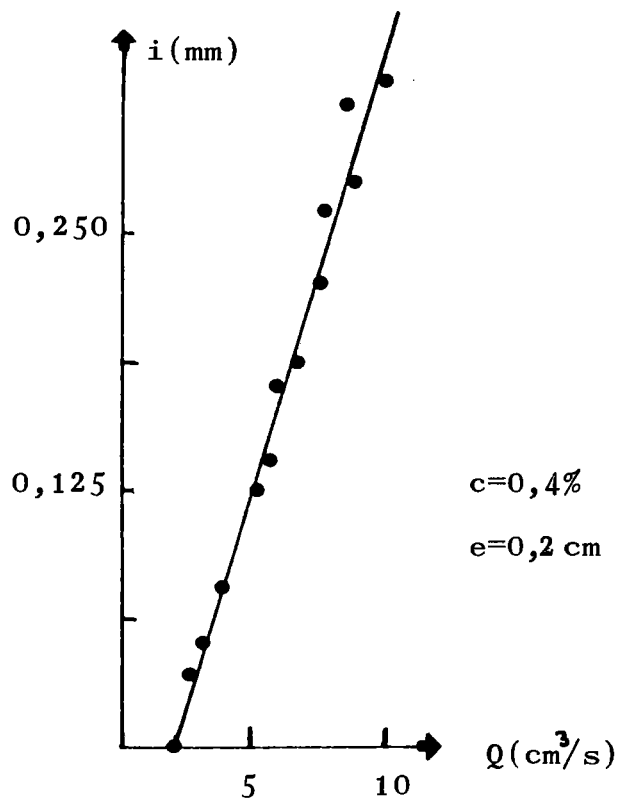


Fig.60:POE WSR 301.Epaisseur de la ligne de biréfringence ($\Delta n > 4.10^{-7}$) en fonction du débit.

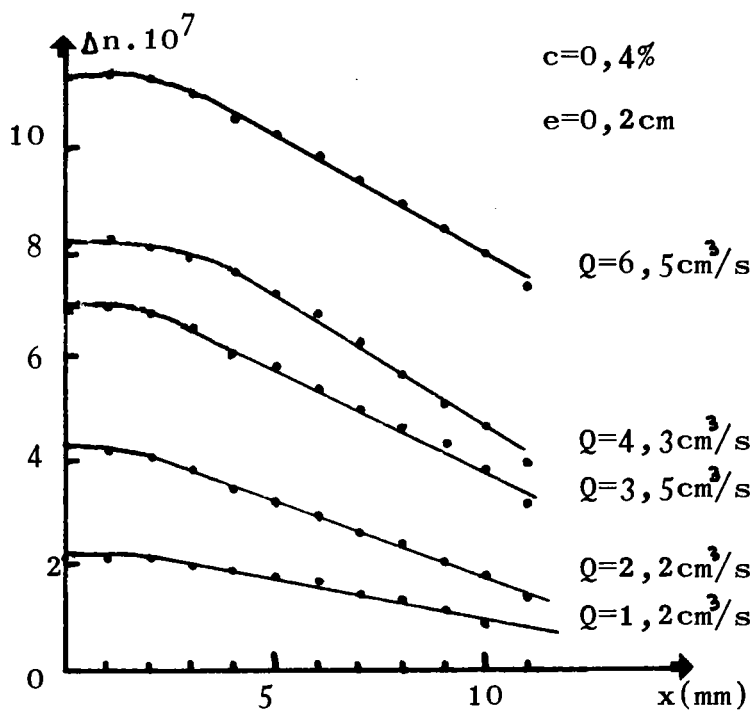


Fig.61:POE WSR 301.Evolution de la biréfringence le long de l'axe d'un canal de sortie, à la distance x du centre.

quelques dizaines de mn) ont mis en évidence des changements parfaitement détectables :

- diminution de l'intensité de la B.E. au centre,
- diminution de la longueur de la ligne de B.E.L. sur xx' .

Un montage où les solutions de POE circulaient en circuit fermé grâce à une pompe péristaltique à travers nos cellules nous a permis de mettre en évidence l'évolution des propriétés optiques des solutions en fonction du temps de circulation du liquide. La mesure de l'intensité de la biréfringence, possible à tout instant sans modification de l'écoulement, montre une décroissance d'abord rapide de la biréfringence puis diminuant, la B.E. tendant finalement à se stabiliser vers une valeur finie. Une modification du circuit a pu montrer que cette dégradation provenait surtout de la pompe et non pas de l'étirement des macromolécules dans l'écoulement élongationnel de la cellule en croix. Toutes ces observations semblent indiquer qu'une forte agitation mécanique des solutions a pour effet soit de réduire la masse moléculaire moyenne des macromolécules en solution, soit de modifier l'effet d'interaction ou d'agrégation de ces particules. Dans certains cas, après un temps de repos de la solution après agitation, il semble exister pendant un temps court une sorte de "régénération" de la solution, mais qui reste toujours bien plus faible qu'au départ. Le premier mécanisme semblerait devoir jouer le rôle le plus important.

1.5. Champ hydrodynamique

Les conditions dans lesquelles sont donnés les résultats relatifs à la B.E. correspondent au régime d'écoulement laminaire. Une observation montre que dans la partie centrale (D), ce champ a une structure hyperbolique et peut approximativement être représenté par $V = G_L(x, -y, 0)$. En toute première approximation, si $Q/2$ correspond au débit entrant ou quittant chaque canal, et si on adopte dans ces canaux un profil de vitesse parabolique (qui serait valable pour un écoulement de fluide newtonien) on obtient l'équation :

$$G_L = 3Q/2de^2$$

Mais il est bien connu que la présence de macromolécules dans un fluide en écoulement peut modifier de façon notable le champ hydrodynamique. Cela nous a conduit à entreprendre une collaboration avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg (SCRIVENER, LYAZID) afin de déterminer par la technique d'anémométrie laser les profils exacts des champs de vitesse dans nos cellules. Des résultats

.../...

très importants et intéressants ont été obtenus (169, 173). Si les profils d'entrée ont bien la forme parabolique attendue, il n'en est plus de même dans le cas des canaux de sortie, lorsque les conditions correspondent aux possibilités d'obtention de B.E.L. La figure (62) donne un exemple de profil obtenu. On observe très nettement une dépression sur l'axe de symétrie des canaux de sortie et on constate qu'il faut une longueur non négligeable pour que le profil reprenne son aspect "normal". Si on diminue la concentration en polymère (fig(64)) on constate que ce phénomène tend à disparaître.

La comparaison entre ces résultats hydrodynamiques et nos résultats optiques montre qu'il existe une corrélation importante entre l'extension des macromolécules et le champ hydrodynamique.

La fig (63) montre l'évolution des vitesses à différentes distances de l'axe dans les canaux de sortie. On constate que le gradient élongationnel a une valeur sensiblement constante dans la partie centrale de l'écoulement.

Ces études par anémométrie laser sont importantes et nécessaires car elles montrent également qu'une relation très simple du type (15) ne peut être appliquée à ces solutions en écoulement. Pour des caractéristiques géométriques de la cellule données, G_L contrairement à (15) n'est pas fonction uniquement de Q , mais également de la concentration c en polymère.

1.6. Etude théorique de l'évolution de la B.E.

Nous allons montrer ici qu'une théorie simplifiée permet de rendre compte de façon semi-quantitative de l'évolution de la B.E. dans les canaux de sortie de la cellule en croix.

Nous considérons le modèle simple de l'haltère (non élastique) et utilisons un coefficient de friction variable avec l'allongement de la macromolécule.

a) Hypothèses hydrodynamiques

On suppose que la variation de vitesse suivant Ox est de la forme donnée par la fig (65), c'est-à-dire constituée de deux parties :

- Suivant OB : la vitesse varie linéairement, atteignant la vitesse V_B en B , à l'entrée d'un canal de sortie. Le gradient élongationnel G_L dans cette zone y est donc constant et égal à : $G_L = 2V_B/e$
- suivant Bx : on postule une variation exponentielle de la vitesse tendant vers V_m telle que $V = Q/2de = 2/3 V_m$ et se raccordant tangentielllement à OK .

Cela conduit à une expression de la vitesse :

$$V = V_m + (V_B - V_m) \exp. -n'x \quad \text{ou} \quad n' = \frac{G_L}{V_B - V_m}$$

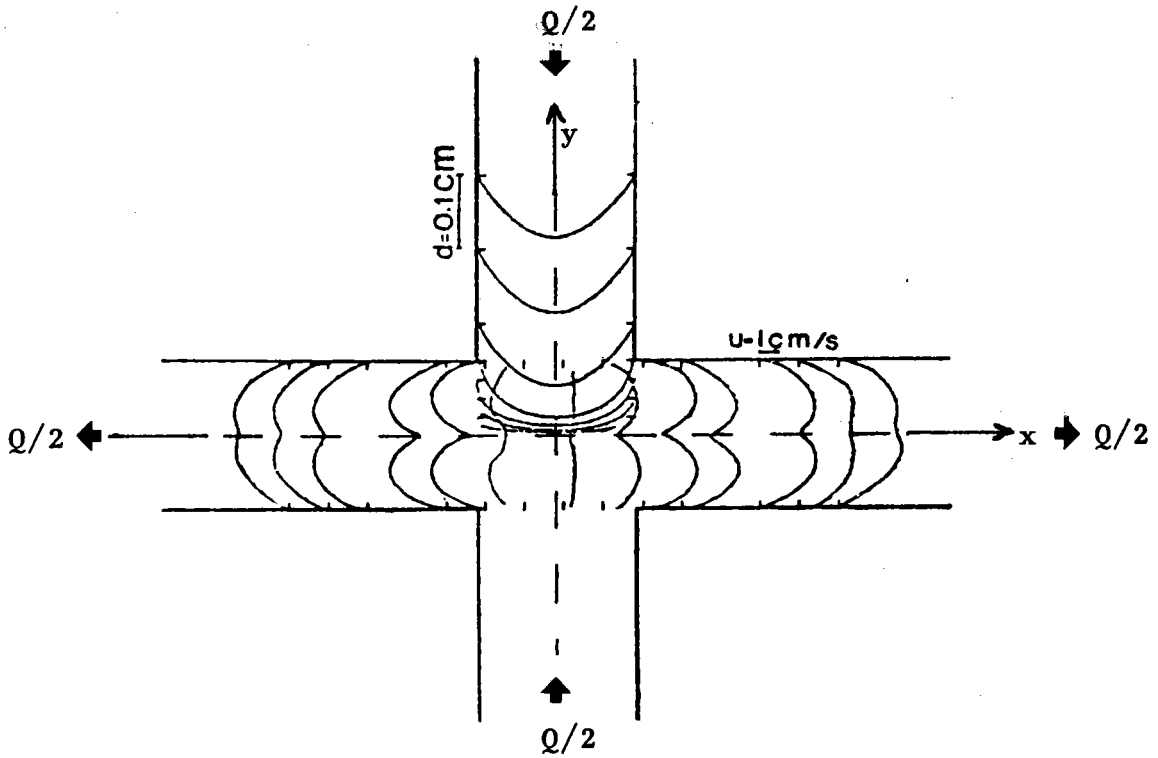


Fig.62: POE WSR 301; $c=0,4\%$; $Q=2,63\text{cm}^3/\text{s}$; Profils de vitesse dans les canaux d'entrée et de sortie.

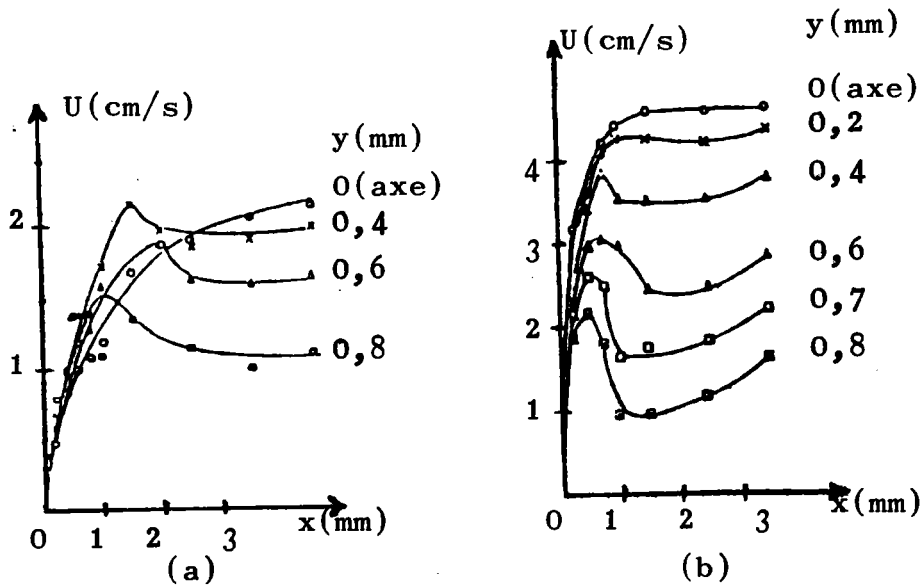


Fig.63: POE WSR 301. Evolution des vitesses à différentes distances y de l'axe des canaux de sortie.

(a) $c=0,4\%$; $Q=1,75\text{cm}^3/\text{s}$
 (b) $c=0,1\%$; $Q=3,34\text{cm}^3/\text{s}$

(D'après LYAZID, SCRIVENER et TEITGEN (173))

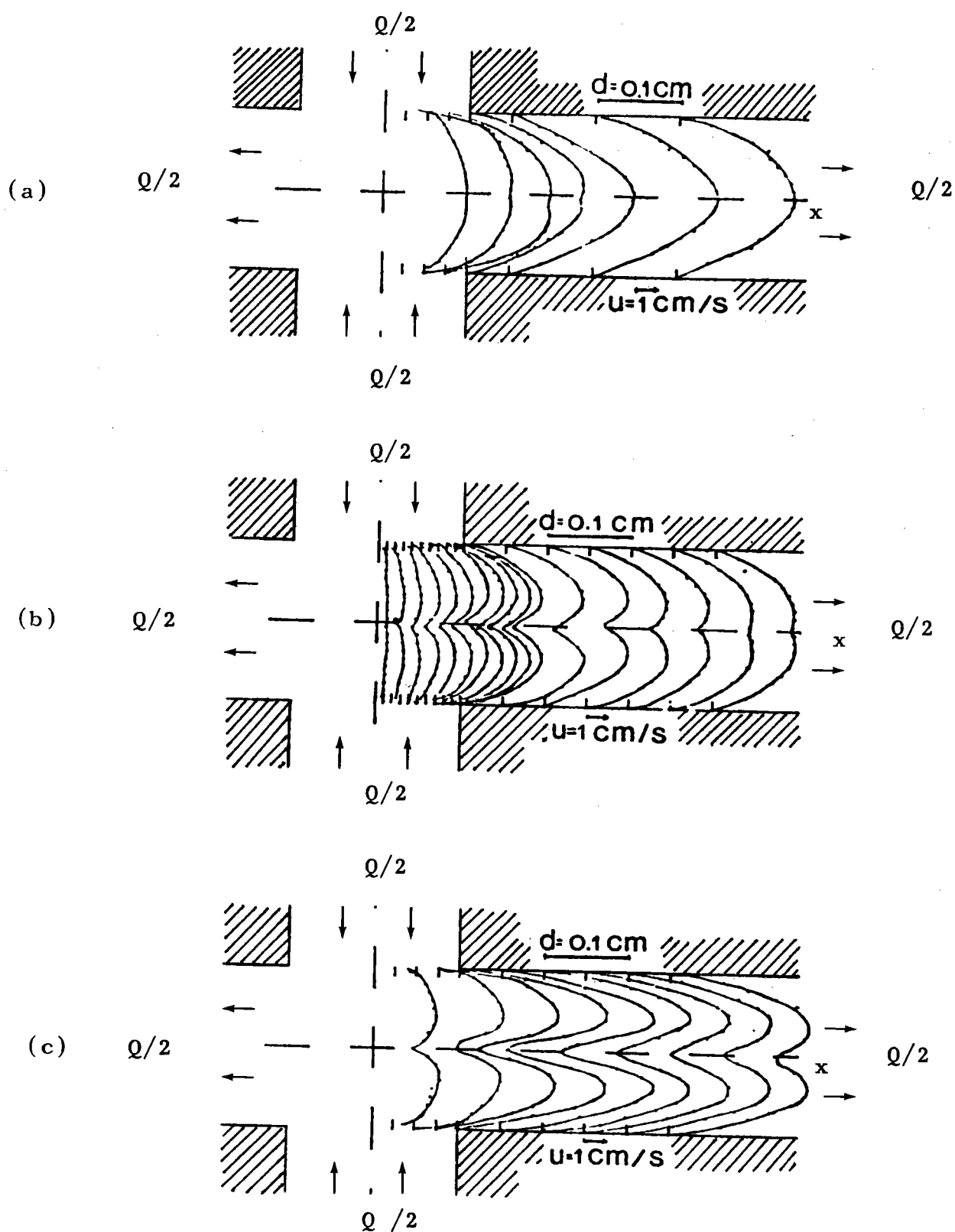


Fig.64: POE WSR 301. Profils de vitesses dans les canaux de sortie.

- (a) $c=0,1\%$; $Q=4,51\text{cm}^3/\text{s}$
- (b) $c=0,2\%$; $Q=3,36\text{cm}^3/\text{s}$
- (c) $c=0,4\%$; $Q=6,02\text{cm}^3/\text{s}$

(D'après LYAZID, SCRIVENER et TEITGEN (173))

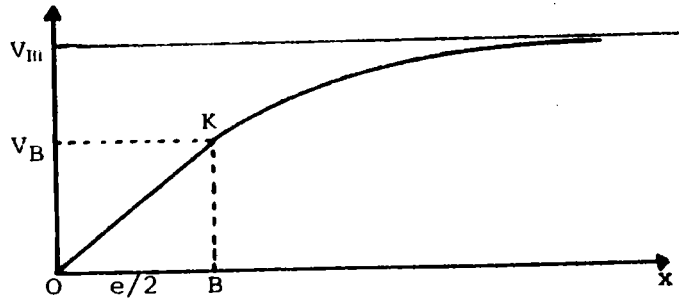


Fig.65:Schéma d'évolution de la vitesse sur l'axe de sortie de la cellule en croix

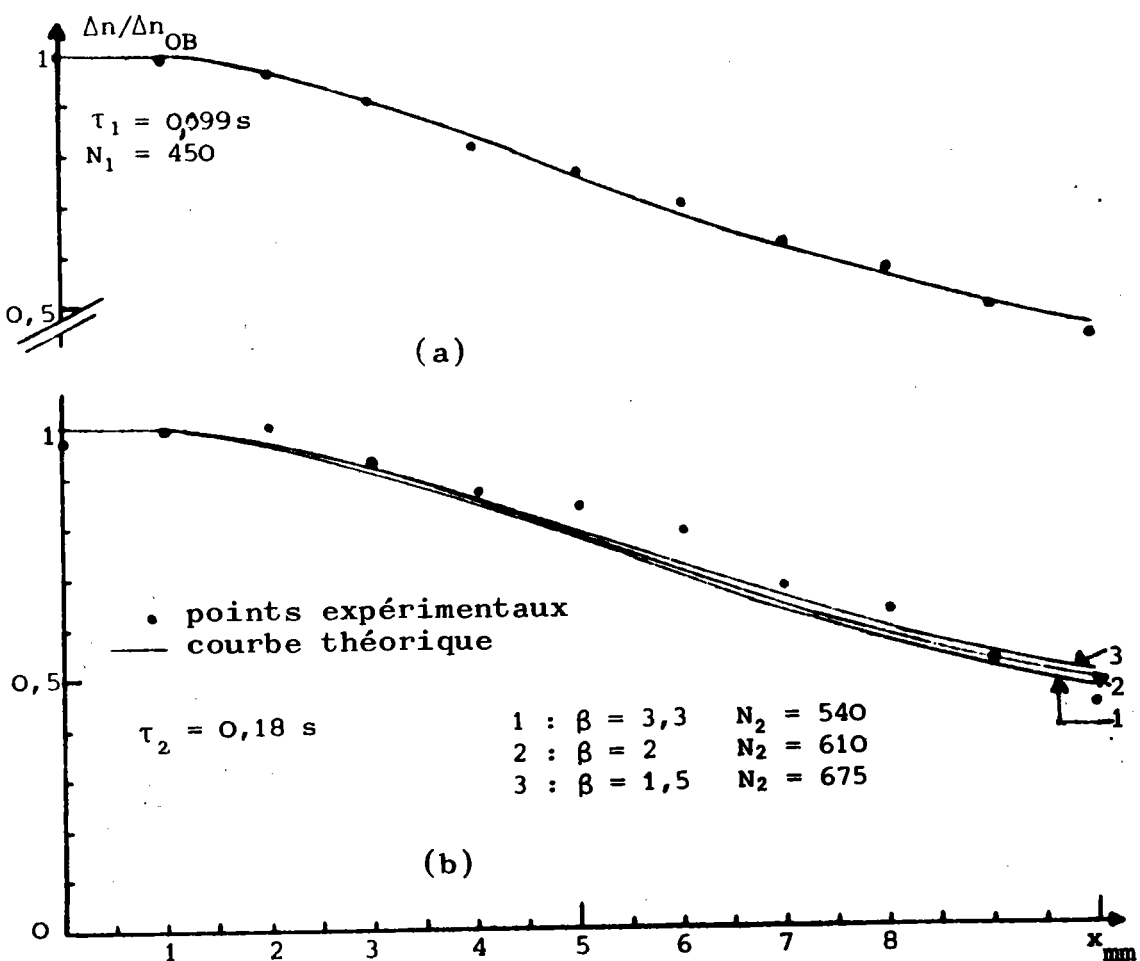


Fig.66 : Evolution théorique et expérimentale de la biréfringence normée le long de l'axe de sortie de la cellule.

(a) Concordance obtenue pour $N_1=450$.
(b) 1,2,3: N_2 variable suivant le modèle choisi.

Cette expression permet de calculer le chemin parcouru en fonction du temps :

$$x = -\frac{1}{n} \log \left[\frac{V_B}{V_m} e^{-V_m n' t} + \frac{V_m - V_B}{V_m} \right]$$

Dans ces expressions, x correspond à une origine prise en B pour $t = 0$.

1.6.2. Déformation de la macromolécule et biréfringence

La force entropique a pour expression : $F_e = \frac{kT}{a} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{Na} \right)$

$\mathcal{L}^{-1}$ représente la fonction de Langevin inverse, N est le nombre de chainons de longueur a , et $r = 1/Na$ le taux d'allongement, l étant la distance entre les deux extrémités de la chaîne soumise au gradient G_L .

$\mathcal{L}^{-1}$ étant difficile à exploiter lors des calculs, une forme souvent utilisée pour F_e est $F_e = \frac{3kT}{a} \frac{r}{1-r^2}$ mais une comparaison numérique entre les valeurs de $\mathcal{L}^{-1}$ et $\frac{3r}{1-r^2}$ montre que cette approximation n'est pas très bonne pour les forts allongements, l'erreur pouvant atteindre 50 % dans ces conditions. Nous avons vérifié numériquement qu'en choisissant comme approximation de $\mathcal{L}^{-1}$ la forme $\frac{6r}{2-r^2-r^4}$ qui complique peu les calculs numériques, l'accord est bien meilleur, l'erreur maximale n'étant plus que de 1,3 % quelle que soit la valeur de r . Nous utiliserons donc cette relation que nous avons déterminée empiriquement.

On utilise comme coefficient de friction (100)

$$\xi = \frac{3kT}{Na^2} \left[1 + r\sqrt{N} \right] \tau_0$$

ou τ_0 est le temps de relaxation du premier mode.

Cela nous conduit, dans le domaine OB, où par suite du point d'arrêt O, les particules y demeurent théoriquement un temps infini, et où par conséquent $\frac{dr}{dt} = 0$, à des allongements de la macromolécule vérifiant la relation :

$$(16) \quad G_L \cdot \tau_0 = \frac{2}{(2 - r^2 - r^4)(1 + r\sqrt{N})}$$

La biréfringence sera sensiblement constante dans ce domaine OB, vérifiant la relation approchée à mieux que 1 % pour tout r :

$$\frac{\Delta n_{OB}}{\Delta n_{\infty}} = \frac{1}{5} (3r^2 + r^4 + r^6) = P(r)$$

Sur la fig. (67) on a représenté cette biréfringence relative $\frac{\Delta n_{OB}}{\Delta n_{\infty}}$ en fonction de $G_L \cdot \tau_0$ pour trois types de macromolécules caractérisées par $N = 100$, $N = 1000$ et $N = 10\,000$.

Suivant l'axe Bx, t devra vérifier l'équation différentielle :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{n' r (V_B - V_m) V_m}{V_m + V_B (e^{-n V_m t} - 1)} - \frac{2 r / \tau_0}{(2 - r^2 - r^4)(1 + r \sqrt{N})}$$

Nous n'avons pu résoudre cette équation que numériquement à l'aide de la méthode de RUNGE-KUTTA. La biréfringence Δn_L en un point L de Bx sera donnée par la relation :

$$\Delta n_L = \Delta n_{OB} \cdot \frac{P(r)}{P(r_B)}$$

r étant solution de l'équation différentielle précédente et r_B l'allongement pris par la particule dans le domaine OB.

Pour pouvoir comparer les courbes expérimentales aux courbes théoriques, on a tracé expérimentalement et théoriquement les courbes de biréfringence normées $\frac{\Delta n}{\Delta n_{OB}}$

Les renseignements hydrodynamiques concernant la vitesse V_B , permettant de calculer G_L proviennent de (169, 173) Pour approximer la courbe expérimentale $\frac{\Delta n_1}{\Delta n_{OB}}$ correspondant à un débit Q_1 de $2,2 \text{ cm}^3/\text{s}$, on prend une valeur du temps de relaxation τ_1 telle que $\tau_1 G_{L1} = 1$ pour OB ($\tau_1 = 0,099\text{s}$).

.../...

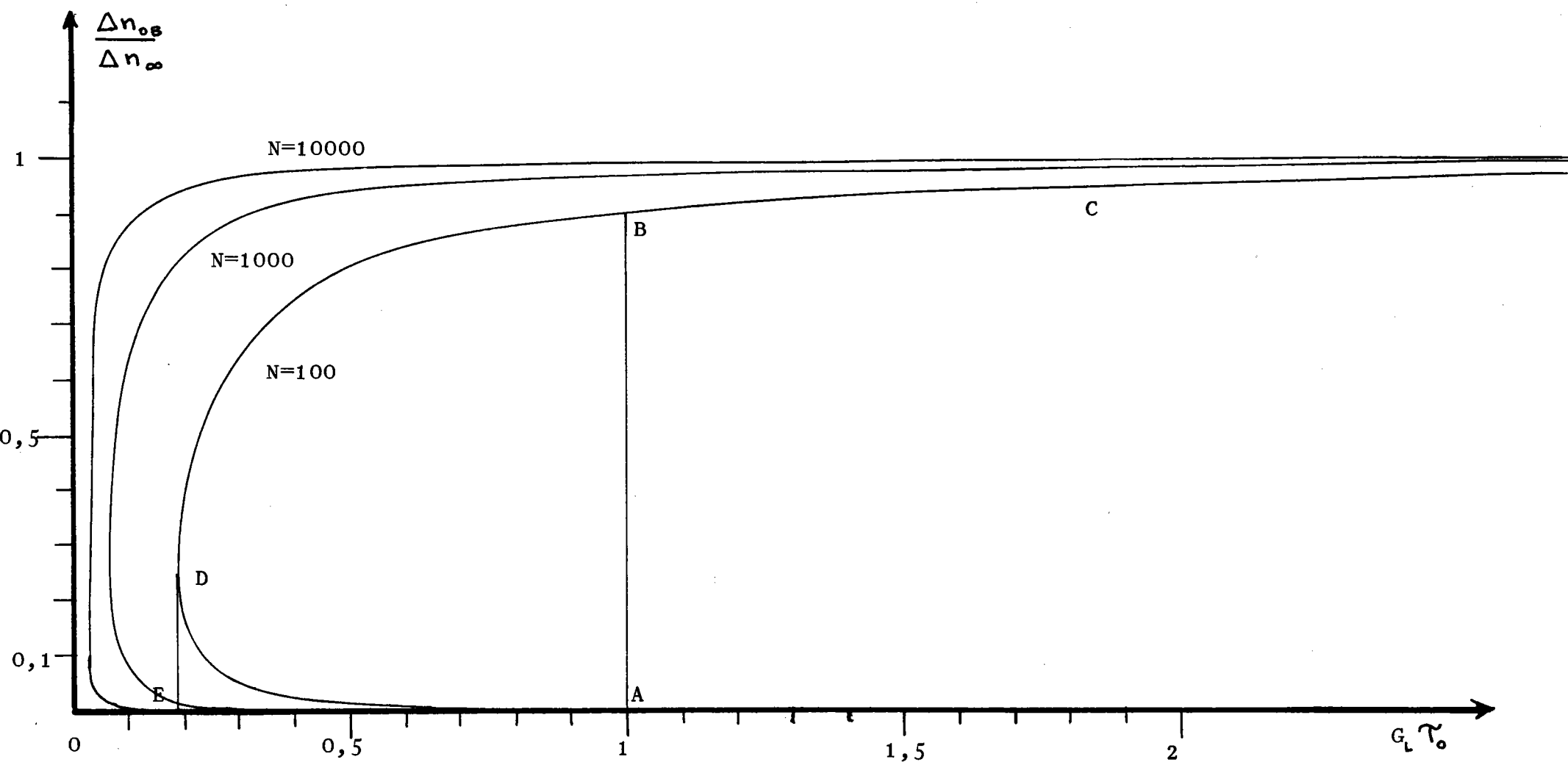


Fig.67 : Evolution théorique de la biréfringence relative $\Delta n_{08}/\Delta n_{\infty}$
en fonction de $G_L \tau_0$ au centre de la cellule

On constate en utilisant une valeur pour N_1 voisine de 450 qu'on obtient un bon accord entre courbe théorique et expérimentale (fig 66 a)

Pour un débit différent, donc un gradient G_L différent, il faut prendre une autre valeur de N pour superposer les courbes expérimentales et calculées.

Disposant des renseignements expérimentaux pour $Q_2 = 1,2 \text{ cm}^3/\text{s}$, cela nous conduit à

- pour la condition d'extension $\tau_2 G_{L2} = 1 \rightarrow \tau_2 = 0,18 \text{ s}$
- $N_2 \simeq 600$ pour que la courbe théorique et expérimentale se superposent.
($N_2 > N_1$ car dans ce cas, le débit étant plus faible, ce sont des macromolécules plus grosses qui subissent l'extension).

Théoriquement on doit avoir :

$$\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right) = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^\beta$$

ou β dépend du modèle choisi.

$\beta = 2$ pour le modèle de ROUSE en solvant θ

$\beta = 1,5$ pour le modèle de ZIMM

$\beta = 3$ ou $3,3$ pour le modèle de reptation (143) plus spécialement adapté aux solutions semi-diluées.

Sur la fig(56b) on a représenté les courbes correspondant aux N déterminés pour ces 3 modèles, ainsi que les points expérimentaux. Ces courbes diffèrent peu et ne permettent pas de définir de façon définitive le modèle à adopter.

1.7. Discussion et conclusion

Un point très important dans ces expériences est la très forte localisation de la B.E. Cela signifie que les seules macromolécules qui subissent la transition de pelotes à particules étirées sont celles passant suffisamment près du centre de la cellule, point d'arrêt de l'écoulement. L'intensité du gradient élongationnel étant sensiblement constante dans un domaine central bien plus grand que l'épaisseur i observée de la ligne de B.E.L., cela met en évidence le fait que la condition d'intensité minimale du gradient élongationnel G_L est une condition nécessaire mais non suffisante. Plus les macromolécules passent près du point de stagnation 0 plus elles demeurent longtemps dans cet écoulement élongationnel $V = G_L(x, -y, 0)$. Celles qui passent sur le bord extérieur de la ligne de biréfringence, donc à une distance $i/2$ de l'axe de symétrie de la cellule resteront dans ce gradient pendant un temps de l'ordre de $t = \frac{1}{G_L} \log \frac{e}{i} = t_m$ et ce temps est le temps minimum suffisant

pour que l'extension puisse se produire dans ce gradient G_L . Expérimentalement on constate, comme le montre la fig (60) que i augmente avec le débit Q et donc avec G_L . Cela signifie que plus G_L est grand, moins ce temps minimum de présence est important.

Les figures (58, 59) mettent nettement en évidence, expérimentalement, la nécessité d'un débit Q_m minimum (donc d'un gradient G_{Lm}) pour que l'étirement puisse se produire. On constate que l'abscisse à l'origine Q_m de ces courbes augmente à mesure que la concentration diminue. Cela est conforme à ce que l'on pouvait prévoir théoriquement : le temps de relaxation augmentant avec la concentration, G_{Lm} doit diminuer, donc Q_m aussi. Pour une comparaison quantitative, il serait nécessaire de connaître les relations exactes $G_L = f(Q, c)$ que nous ne connaissons que dans quelques cas particuliers.

La fig (67), à l'aide d'un modèle extrêmement simplifié traduit l'évolution des phénomènes lorsque le gradient varie. Pour une solution donnée (N_0 et N fixés), si $G_L \tau_0 < 1$ il n'existe qu'une faible biréfringence résultant de faibles déformations que nous avons négligées. Pour $G_L \tau_0 = 1$, la macromolécule s'étire avec un allongement fixé, donné par l'équation 16 et il en résulte une biréfringence Δn_B .

Quand G_L augmente encore, la déformation de la particule augmente elle aussi, mais faiblement, produisant une variation de biréfringence caractérisée par la ligne BC.

Quant, partant de cet état, G_L redécroit, la biréfringence elle aussi diminue, mais suivant la courbe C B D E O, indiquant ainsi un phénomène d'hystérésis. Dans une solution monodisperse, la courbe théorique de biréfringence en fonction du gradient correspondrait à O A B C (avec les approximations faites) et serait à comparer aux courbes expérimentales. Si on se souvient que nos solutions sont polydisperses, on peut facilement comprendre la forme "arrondie" de la transition AB. Dans ce cas l'abscisse à l'origine, qui est différente de zéro correspond à la transition des plus grosses molécules présentes dans la solution.

La comparaison des résultats expérimentaux concernant la décroissance de la B.E. sur l'axe des canaux de sortie avec les courbes calculées, pour les faibles débits envisagés, montre qu'il y a un accord semi-quantitatif. Il faut se rappeler que les solutions de POE WSR 301 sont des solutions polydispersées et que chacune des fractions apporte sa contribution au phénomène observé. Ainsi, à mesure que le gradient augmente, il permet d'étirer des macromolécules de masse plus faible, donc de N plus petit, possédant des temps de relaxation plus courts se manifestant par une diminution plus rapide de la biréfringence dans le temps. Mais, le débit

dans ce cas étant plus important, les macromolécules sont emportées plus rapidement, ce qui entraîne dans l'espace, le long des axes de sortie de la cellule, une diminution relative de la biréfringence semblable, par effet de compensation. Ce phénomène est visible dans nos exemples.

Au point de vue des valeurs numériques, on constate que les valeurs des temps de relaxation sont plus grandes que celles que l'on pourrait attendre pour des solutions diluées de tels polymères. Le nombre de chainons à attribuer, N , semble par contre, lui, faible. Il faut souligner qu'à la concentration $c = 0,4 \%$ utilisée ici, la solution ne peut plus être considérée comme diluée. Ce serait donc plutôt le temps de reptation à faire intervenir ; il est du bon ordre de grandeur. Par suite des interactions il est également possible que ce ne soit pas les chainons élémentaires qui interviennent, mais certaines associations ou agglomérats.

Au point de vue optique, le modèle utilisé est également simplifié, et il faudrait étudier l'influence de la contribution de la biréfringence de forme qui s'additionne à la biréfringence intrinsèque (ou travailler dans un solvant de même indice que celui de la particule). Rappelons que l'influence de la biréfringence de forme diminue quand la concentration augmente.

2. Biréfringence d'écoulement localisée induite à l'arrière d'obstacles (178)

2.1. Obtention de B.E.L. à l'arrière d'un cylindre ou d'un dièdre

La figure 68 donne le principe des cellules et du montage réalisé. La hauteur h de la cellule, que limite deux glaces de polarimètre parallèles, est de 15 mm. Pour une observation des phénomènes de B.E.L. la cellule est placée entre polariseurs et analyseurs croisés, orientés suivant les canaux d'entrée. Une lunette de visée L permet la mise au point sur la solution en écoulement.

Les photos 70 et 71 représentent respectivement la ligne de B.E.L. obtenue pour un profil respectivement cylindrique et un dièdre à angle droit. Le cylindre, de 3 mm de diamètre est placé verticalement dans un parallélépipède de 9 mm de large et de hauteur $h = 15$ mm. Les caractéristiques du dièdre (cellule en Y) sont données au paragraphe suivant.

Si on augmente le débit Q d'écoulement, l'aspect du phénomène de B.E. change comme on peut le voir sur les figures 72 et 73.

L'existence de B.E.L. peut se manifester également avec d'autres profils : cylindres elliptiques, plaques bisautées, etc. Les solutions qui permettent de l'obtenir sont en général celles qui, de caractéristiques viscoélastiques, donnent de bons résultats en réduction de frottement à des concentrations nettement plus faibles. (Les solutions aqueuses de polyacrylamides de grandes masses, 10^6 – 10^7 , donnent en particulier un effet également très net pour des concentrations de l'ordre de 0,5 pour cent.)

2.2. Mesures quantitatives de l'intensité de la B.E.L. à l'arrière d'un dièdre à angle droit

Les mesures ont été réalisées avec la cellule à dièdre à angle droit (cellule en Y) où les phénomènes sont plus nets et stables sur une gamme de débit plus grande que pour le cylindre. Les mesures ont été faites au voisinage des points A, B, C, D tel que $OA = 0,8$ mm, $OB = 1,8$ mm, $OC = 6,8$ mm, $OD = 12$ mm (voir figure 69). Les caractéristiques utiles de la cellule étaient : h = épaisseur = 15 mm, $d = 1$ mm, $d' = 1,4$ mm. Un agrandissement important du champ d'observation a été nécessaire pour effectuer les pointés de façon satisfaisante. La variable est le débit Q qui est déterminé par une mesure de volume et de temps. Au-delà d'un certain seuil de débit, des instabilités se produisent dans l'écoulement, ce qui entraîne des fluctuations de Δn et limite le domaine utile. L'aspect global du champ se modifie également (figure 73).

Les résultats obtenus pour une solution aqueuse de POE 301 à 1 pour cent sont données sur la figure 74. Sur les graphiques 75 et 76 on a représenté les courbes de biréfringence aux points A et D respectivement pour trois concentrations (1 pour cent, 0,75 pour cent et 0,5 pour cent) de POE 301.

2.3. Discussion

Pour permettre une comparaison, au moins qualitative, avec les résultats obtenus pour des particules souples, nous avons testé nos deux obstacles, cylindre et dièdre, avec des solutions de particules rigides fortement biréfringentes (bentonites, benzopurpurine, pentoxyde de vanadium ...). On

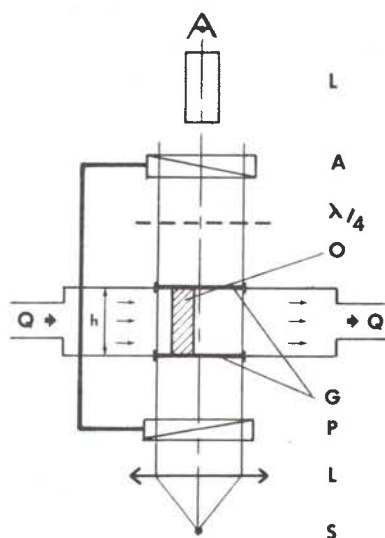


Figure 68. Schéma du montage optique. S, source lumineuse ; P, polariseur ; A, analyseur ; L, lunette de visée ; $\lambda/4$, lame quart d'onde amovible ; G, glaces de polarimètre ; O, obstacle.

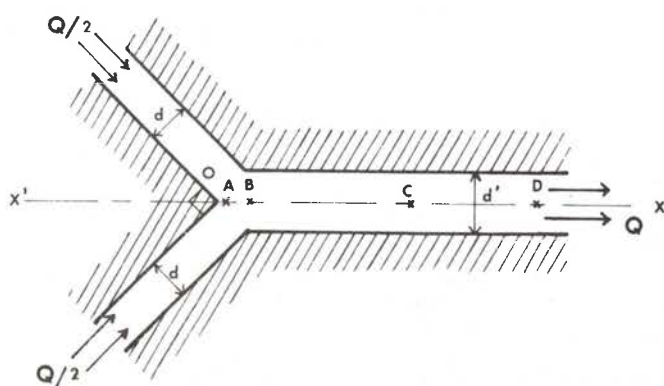


Figure 69. Schéma de la cellule à dièdre à angle droit (cellule en Y) et endroits de mesure A, B, C, D, de la biréfringence.

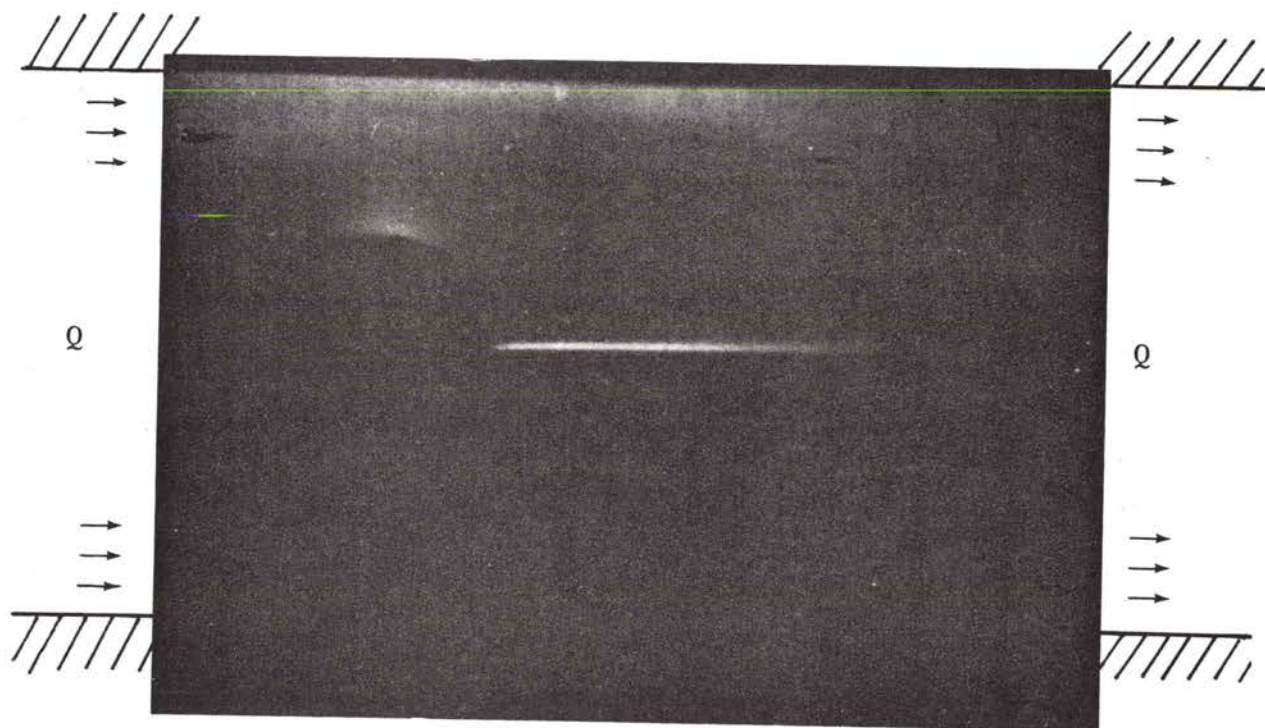


Figure 70. Biréfringence d'écoulement localisée à l'arrière d'un cylindre de diamètre 3 mm, de hauteur 15 mm, pour une solution de POE 301 à $c=1$ pour cent et un débit de $0,6 \text{ cm}^3/\text{s}$.

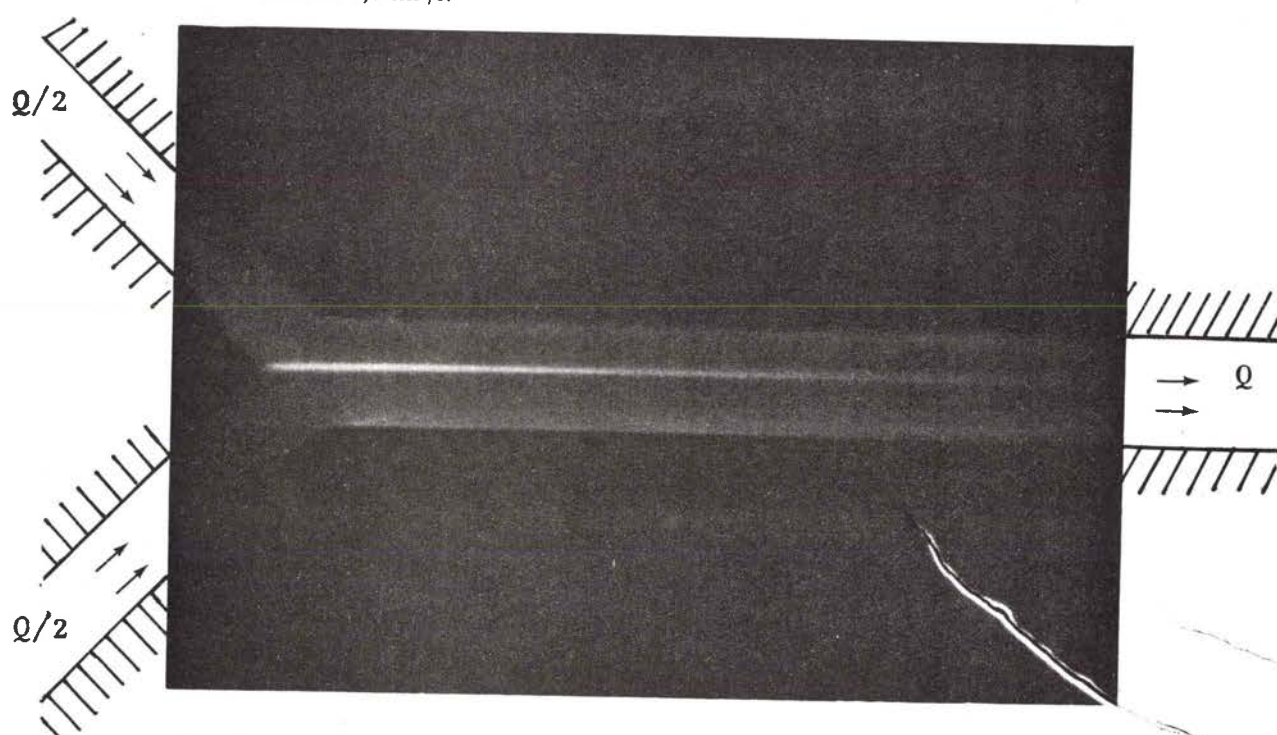


Figure 71. Biréfringence d'écoulement localisée à l'arrière d'un dièdre à angle droit de hauteur 15 mm, pour une solution de POE 301 à 1 pour cent et un débit de $1,2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

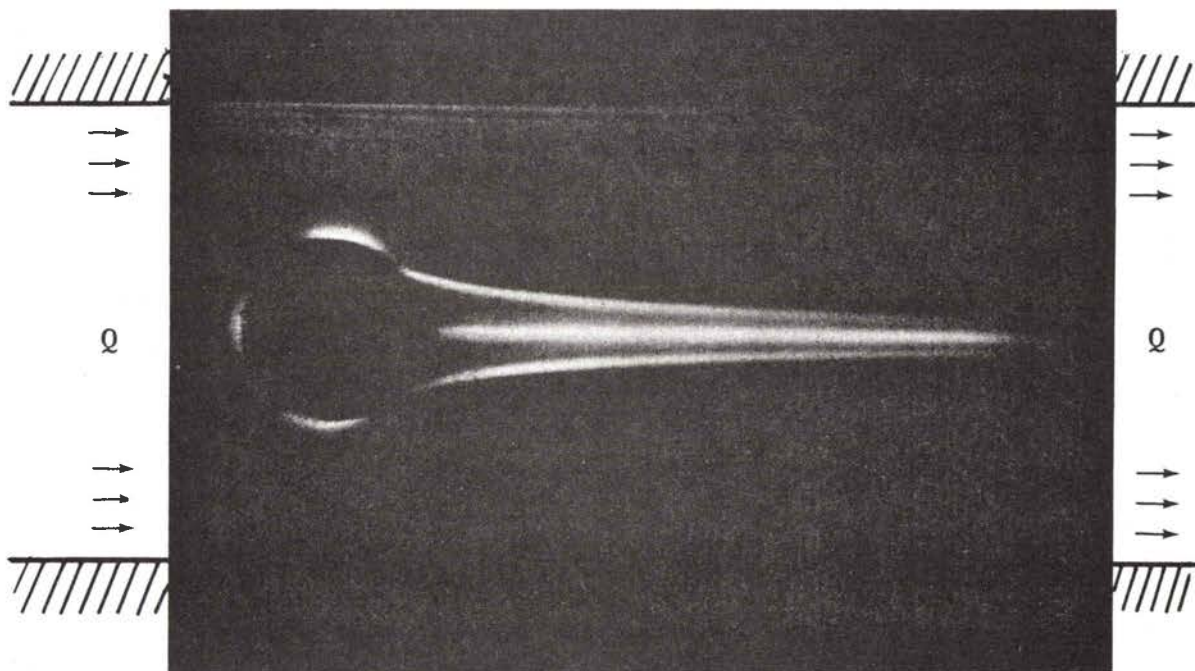


Figure 72. Biréfringence d'écoulement à l'arrière d'un cylindre, même montage que figure 70, pour un débit de $3,6 \text{ cm}^3/\text{s}$ et pour la même solution.

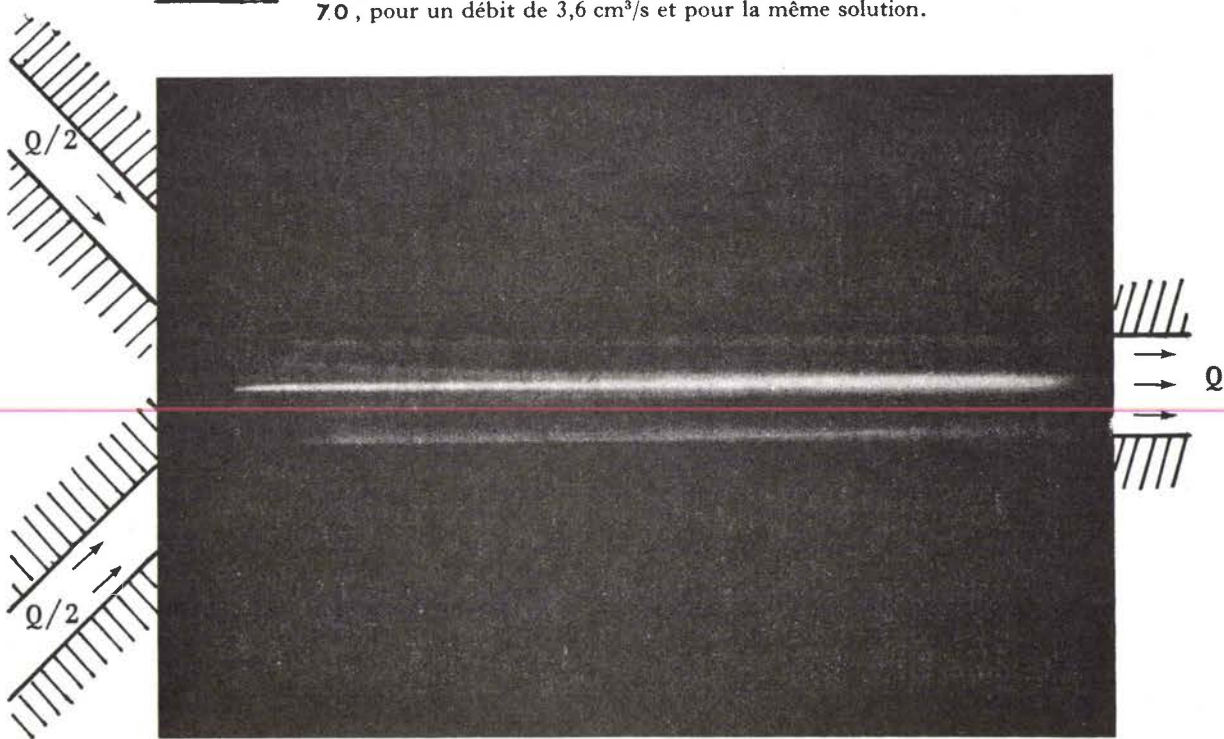


Figure 73. Biréfringence d'écoulement à l'arrière d'un dièdre (même montage que figure 71 et même solution) pour un débit de $8,2 \text{ cm}^3/\text{s}$.

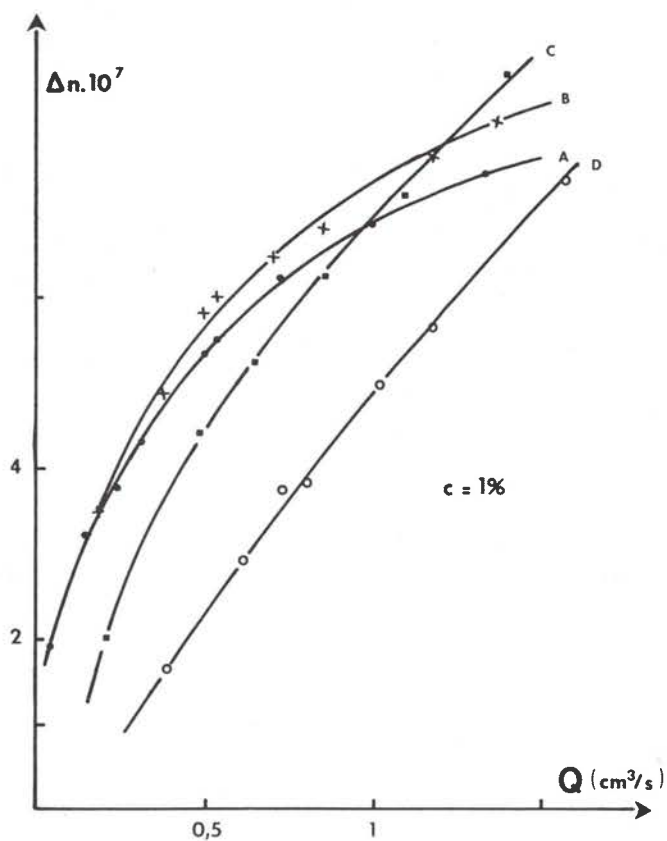


Figure 74. Courbes de biréfringence Δn en fonction de débit Q aux points A, B, C et D, pour une solution aqueuse de POE 301 à 1 pour cent.

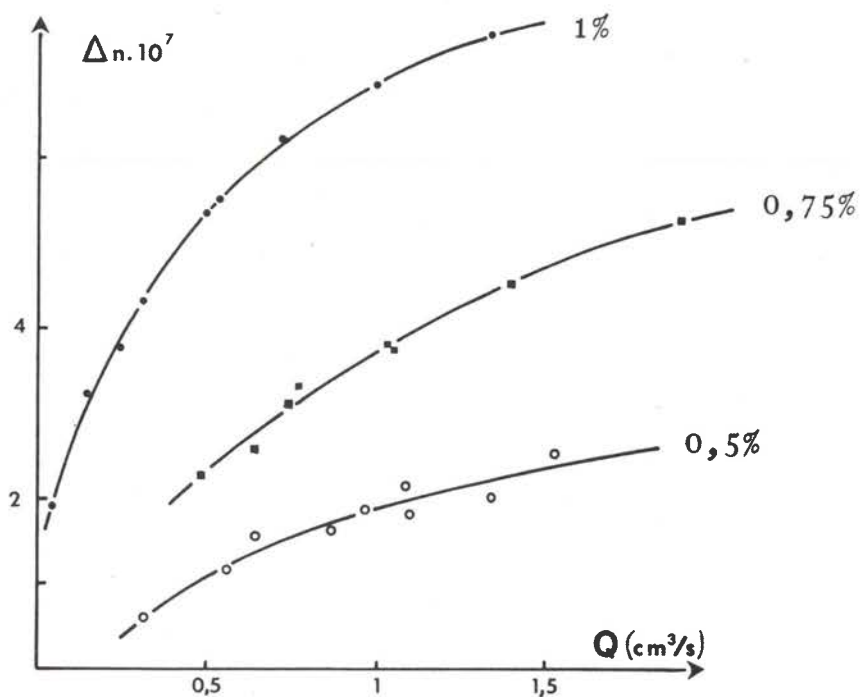


Figure 75. Courbes de biréfringence Δn en fonction du débit Q en A pour différentes concentrations ((1 pour cent), (0,75 pour cent), (0,5 pour cent)) de POE 301.

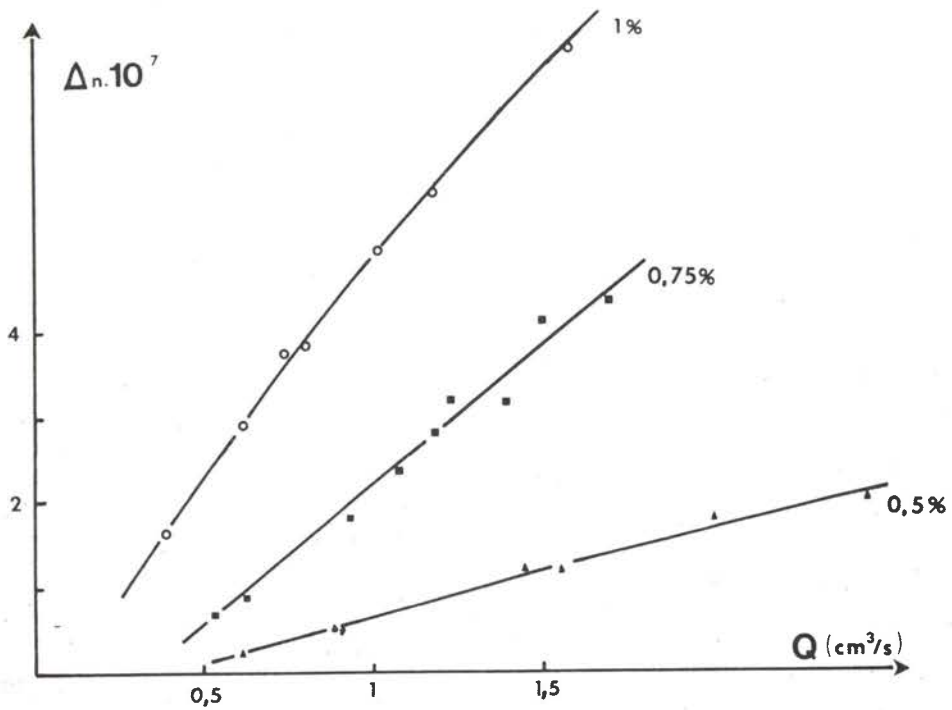


Figure 76. Courbes de biréfringence Δn en fonction du débit Q en D pour différentes concentrations ((1 pour cent), (0,75 pour cent), (0,5 pour cent)) de POE 301.

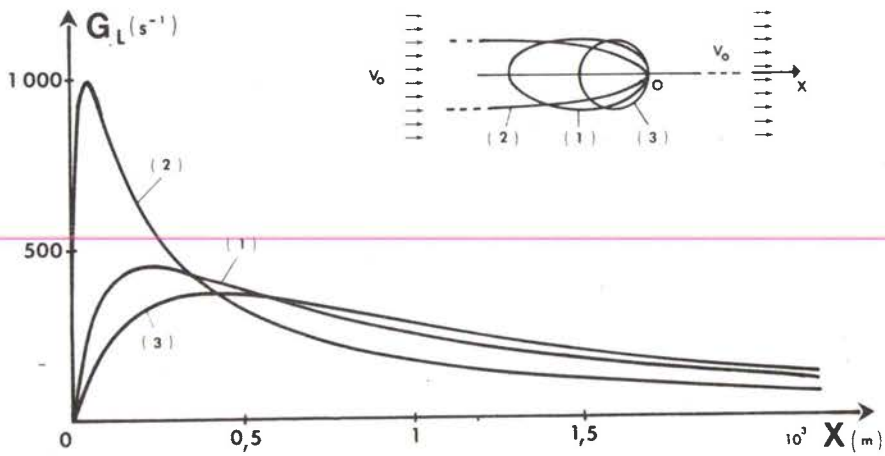


Figure 77. Evolution du gradient élongationnel G_L suivant Ox à l'arrière d'ellipsoïdes de révolution (1 et 2) ou d'une sphère (3).

- | | | |
|-----------------------|--|--------------------------|
| | (1) $a = 2 \times 10^{-3} \text{ m,}$ | $b = 10^{-3} \text{ m,}$ |
| $V_0 = 1 \text{ m/s}$ | (2) $a = 10 \times 10^{-3} \text{ m,}$ | $b = 10^{-3} \text{ m,}$ |
| | (3) $a = 10^{-3} \text{ m,}$ | $b = 10^{-3} \text{ m.}$ |

notera sur les figures 78 et 79 la différence d'aspect du champ d'écoulement. La B.E. dans ces cas n'est plus localisée et se manifeste de façon très nette dans les régions où existent des gradients transverses (par exemple dans les canaux d'arrivée de la cellule en Y, sauf sur leurs axes). Cette différence de comportement se maintient même si l'on fait varier le débit, la concentration et la viscosité de la solution de particules rigides.

L'existence de gradient élongationnel G_L à l'arrière d'obstacles plongés dans un courant liquide est bien connue. Elle a été utilisée en particulier pour expliquer le mécanisme de cristallisation induite en solution. Dans ce but Mackley (175) a étudié l'écoulement newtonien d'un courant uniforme V_0 autour d'un ellipsoïde de révolution. Il a montré en étudiant le problème dans le cas d'ellipsoïdes d'allongement p grands ($p = a/b$ ou $a =$ demi grand axe de révolution de l'ellipsoïde et $b =$ demi petit axe transverse) l'existence, à l'arrière de cet ellipsoïde de révolution d'un gradient élongationnel G_L suffisamment important pour induire la cristallisation d'une solution appropriée.

Nous avons repris ces calculs dans le cas général (p quelconque) et étudié la variation de G_L à l'arrière d'ellipsoïdes de révolution, sur l'axe Ox (figure 77).

En utilisant les coordonnées sphéroïdales (ξ, η, ϕ) et la fonction de courant ψ correspondant à un écoulement de Stokes autour d'un ellipsoïde allongé d'axe de révolution parallèle à la direction de l'écoulement (176)

$$\psi = \frac{1}{2} V_0 \rho^2 \left[1 - \frac{\left\{ (\tau_0^2 + 1) \coth^{-1} \tau - \tau \frac{\tau_0^2 - 1}{\tau^2 - 1} \right\}}{(\tau_0^2 + 1) \coth^{-1} \tau_0 - \tau_0} \right]$$

on obtient :

$$V_x = V_0 \left[1 - \frac{(\tau_0^2 + 1) \coth^{-1} \tau - \tau \frac{\tau_0^2 - 1}{\tau^2 - 1}}{(\tau_0^2 + 1) \coth^{-1} \tau_0 - \tau_0} \right]$$

et

$$G_L = \frac{2}{c} V_0 \frac{\tau^2 - \tau_0}{(\tau^2 - 1)(\tau_0^2 + 1) \coth^{-1} \tau_0 - \tau_0}$$

Dans ces expressions, $V_0 =$ vitesse du courant uniforme loin de l'obstacle, $c = (a^2 - b^2)^{1/2}$, $x = c\tau$, $a = c\tau_0$ et $\rho = c \sinh \xi \sin \eta$.

Sur la figure 77 nous avons donné les résultats concernant G_L pour trois cas particuliers :

- (1) $a = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$, $b = 10^{-3} \text{ m}$,
- (2) $a = 10 \times 10^{-3} \text{ m}$, $b = 10^{-3} \text{ m}$,
- (3) $a = 10^{-3} \text{ m}$, $b = 10^{-3} \text{ m}$.

Le dernier cas correspond au cas de la sphère ou le calcul direct conduit évidemment au même résultat que par passage à la limite de l'ellipsoïde de révolution. Expérimentalement nous avons testé qu'il était possible d'obtenir de la B.E.L., mais l'écoulement n'étant pas plan dans ce cas, l'exploitation des résultats est plus complexe et l'intensité du phénomène est beaucoup plus faible, la couche 'utile' de liquide étirée au contact de la sphère étant très faible. L'examen des trois courbes de variation montre que :

- (1) Le gradient élongationnel G_L est nul sur l'obstacle, ce qui n'était pas intuitivement évident et que ne montre pas le travail de Mackley (175)
- (2) Plus l'allongement de l'ellipsoïde est grand, plus important est, pour un courant uniforme donné, la valeur maximale du gradient G_L que l'on peut obtenir.
- (3) Ce maximum se situe d'autant plus près de l'obstacle que l'allongement est important.
- (4) La décroissance de G_L est d'autant plus rapide que l'allongement est grand.

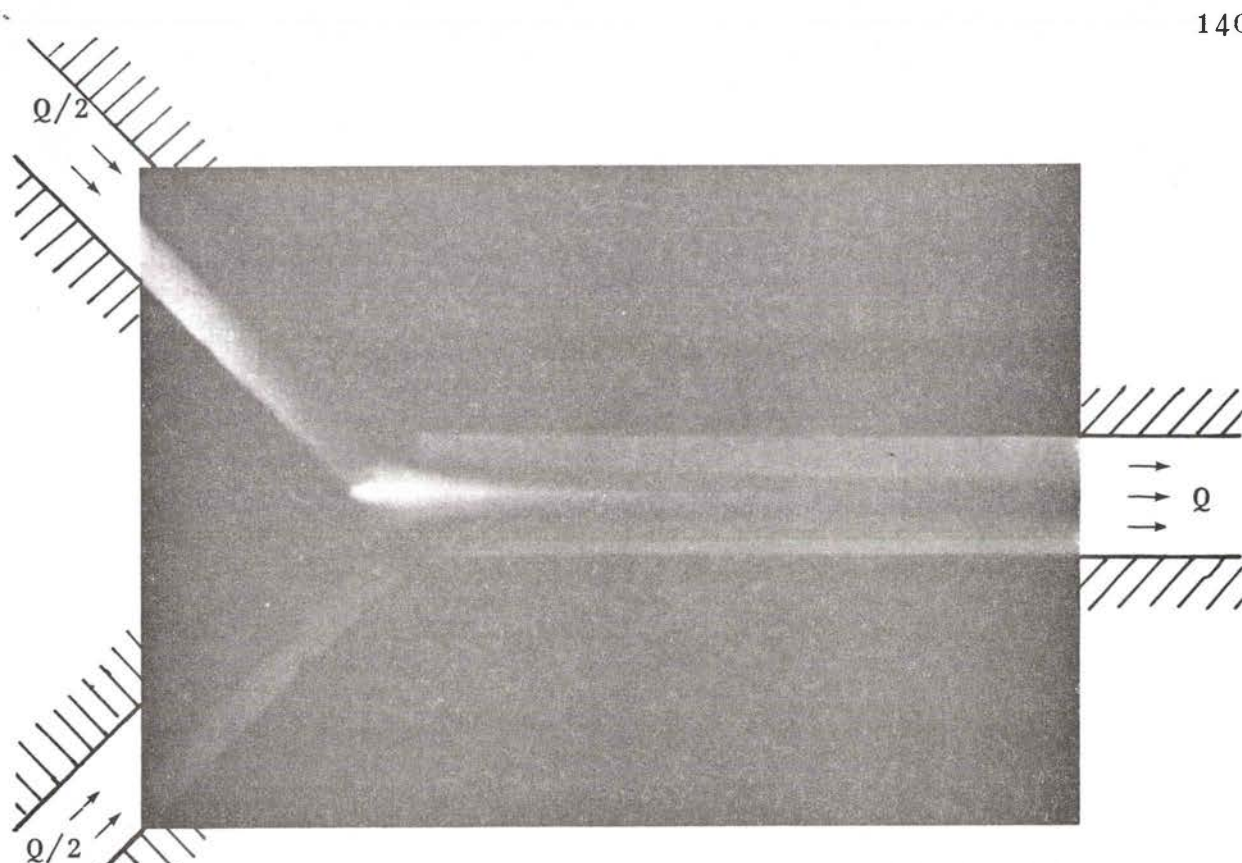


Figure 78. Birefringence d'écoulement dans le cas du dièdre pour une solution de particules rigides (benzopurpurine $c = 0,01$ pour cent, $Q = 0,17 \text{ cm}^3/\text{s}$ même montage que figures (71, 73) mais ici P et A croisés sont décalés de quelques degrés de la position à 45° de l'axe Ox dans le but de montrer la dissymétrie d'aspect caractéristique de l'orientation dans les deux demi-canaux d'arrivée).

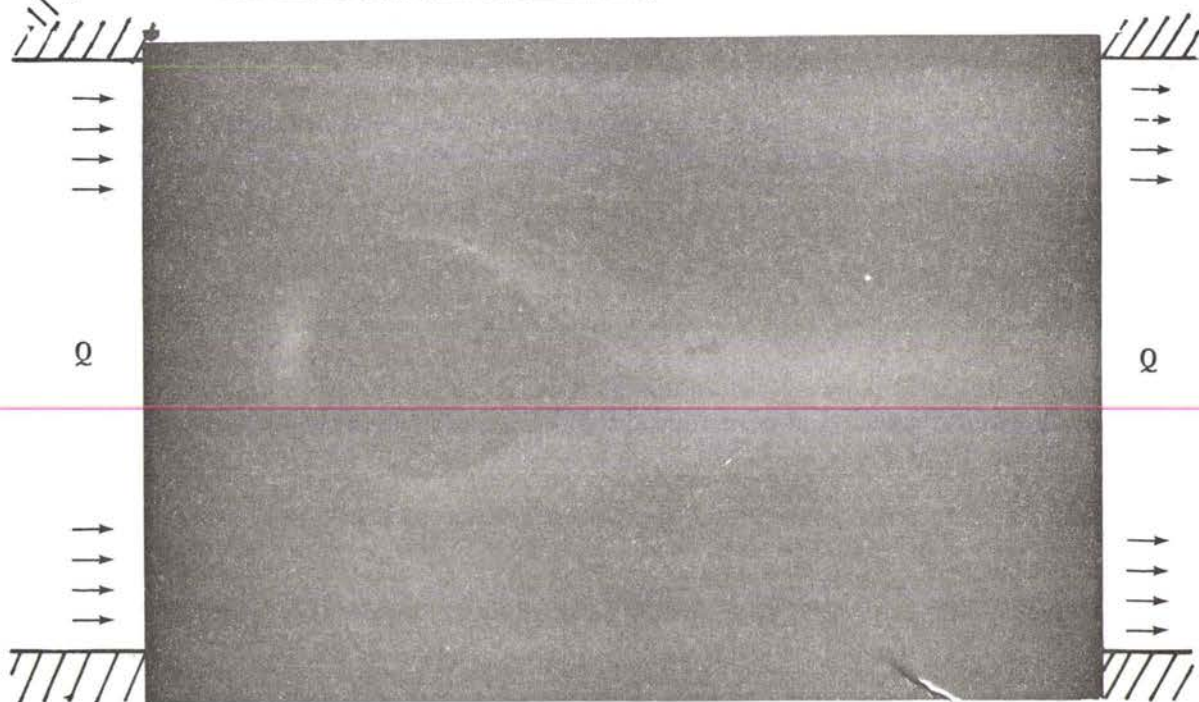


Figure 79. Birefringence d'écoulement dans le cas d'un cylindre (même montage que figures 70, 72) pour une solution de particules rigides (Benzopurpurine : $c = 0,01$ pour cent, $Q = 0,41 \text{ cm}^3/\text{s}$).

Pour le problème d'un cylindre, où n'existe pas de solutions exactes (paradoxe de Stokes), des formules approchées, comme celle de Berry et Swain(177) valables au voisinage du cylindre, laissent à penser que le comportement des gradients G_L , près du cylindre serait assez semblable.

La méconnaissance du champ de vitesse dans nos dispositifs expérimentaux nous a obligé à représenter les courbes de B.E. en fonction du débit, grandeur macroscopique facilement mesurable. La relation débit-gradient G_L est extrêmement difficile à obtenir théoriquement pour nos solutions viscoélastiques et dans l'état actuel de nos connaissances seule une mesure expérimentale du champ de vitesses nous fournirait la valeur réelle des gradients locaux

L'analyse de nos courbes expérimentales de B.E.L. permet néanmoins quelques remarques importantes :

(a) Malgré la bonne localisation de la zone biréfringente, l'intensité Δn reste relativement faible. Ceci implique probablement que seule une fraction des macromolécules subit l'allongement. Il convient de se souvenir que le POE 301 est un produit commercial polydispersé, et on peut penser que les plus grosses subissent en premier l'action du gradient élongationnel. Par ailleurs il est connu que le POE est susceptible d'associations macromoléculaires surtout en solutions peu diluées (130); vraisemblablement ce type d'édifice interviendrait en premier.

(b) Dans la première zone de débit, l'intensité locale de la biréfringence est plus faible dans le domaine OA qu'entre A et B. Elle passe par un maximum en un point situé entre A et C. La position de ce maximum pourrait s'expliquer par le temps qu'il faut à la macromolécule pour se déployer (créant ainsi la biréfringence) ainsi que par la variation du gradient élongationnel sur l'axe xx' . Remarquons que pour des débits plus importants (donc des gradients élongationnels plus grands) les courbes se coupent, ce qui traduit probablement une modification de la répartition des gradients dans la cellule.

(c) L'effet de concentration n'est pas linéaire : la biréfringence augmente plus rapidement que la concentration, ce qui montre que dans le domaine de concentration exploré ici, les interactions jouent un rôle dans l'évolution de l'intensité des phénomènes.

(d) On constate (figures 75 et 76) que les courbes aux différentes concentrations ont une abscisse à l'origine non nulle qui augmente avec la dilution : il faut un gradient minimum pour pouvoir dérouler la macromolécule, donc pour pouvoir observer de la B.E.L. Ceci est conforme aux théories élémentaires qui en milieu dilué prévoient que la relation $\tau_0 G_L > 1$ doit être vérifiée pour que l'allongement brutal puisse se produire (τ_0 étant le temps de relaxation de Zimm (179) le plus long, correspondant à la macromolécule non déformée, proportionnel à $\eta_s R_0^3 / T$ où η_s = viscosité du solvant, R_0 = rayon de la pelote macromoléculaire au repos, T = température). En fait, le déploiement pourra se produire, par suite d'un équilibre bistable en gradient élongationnel pour une valeur de $G_L = G_L^* (100)$ de l'ordre de $1/\tau_0$ ou comprise entre $1/\tau_0$ et $1/\tau_R$, $\tau_R > \tau_0$ étant le temps de relaxation de Rouse (180) (qui ne tient pas compte des interactions hydrodynamiques). Cette forme particulière de la loi de déformation en fonction du gradient G_L laisse prévoir la possibilité d'obtention de cycle d'hystérésis lors de certaines expériences. Les temps de relaxation augmentent avec la concentration c qui fait croître la viscosité de la solution. On doit donc bien s'attendre à ce que G_L^* minimum (donc aussi Q minimum) diminue quand c augmente, ce que l'on constate expérimentalement ici.

Notons que nos manipulations correspondent plutôt à un régime semi-dilué et que dans ces conditions on devrait prendre en considération les interactions inter-chaines.

2.4.

Conclusion

Les résultats présentés ici mettent en évidence les possibilités d'obtenir le déploiement, dans certaines conditions, de macromolécules souples en solution s'écoulant autour d'obstacles. Conformément aux théories, on a montré la nécessité d'un gradient élongationnel minimal pour obtenir l'étirement des pelotes macromoléculaires. La nécessité d'un point de stagnation dans toutes ces manipulations permettant d'observer de la B.E.L. montre l'importance d'un deuxième facteur : le temps de présence minimal de la particule dans l'écoulement élongationnel pour que l'étirement puisse se réaliser. La longueur de la ligne de B.E.L. devrait également apporter des renseignements sur la dynamique de ces solutions macromoléculaires en écoulement élongationnel. Pour permettre une exploitation complète de ces phénomènes, une connaissance expérimentale du champ de vitesse est nécessaire.

CHAPITRE IV : BIREFRINGENCE D'ÉCOULEMENT EN GRADIENT ÉLONGATIONNEL AVEC INFLUENCE POSSIBLE DU GRADIENT DE CISAILLEMENT

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude expérimentale de la B.E. dans des systèmes où peuvent se superposer des gradients transversaux au gradient élongationnel (centre d'intérêt de la partie B) de notre travail.

Nous envisageons tout d'abord le cas d'un dispositif à deux cylindres tournant soit dans le même sens, soit en sens contraire.

La seconde partie concerne l'étude de la B.E. à la base d'un disque tournant.

Nous comparons les résultats apportés, par cette technique avec ceux fournis par une méthode électrochimique.

Nous terminons enfin ce chapitre en donnant les résultats concernant l'écoulement forcé dans une cellule en forme de T, pour diverses conditions d'écoulement.

1. B.E.L. dans un dispositif à deux rouleaux (181-182)

1.1. Introduction

Il est possible à l'aide de dispositifs à rouleaux d'obtenir des champs hydrodynamiques élongationnels. Le système à 4 cylindres de TAYLOR, le plus connu et déjà décrit a été le plus utilisé. Un dispositif à deux cylindres a également été utilisé par FRANK et MACKLEY (129), ainsi qu'un à 6 rouleaux par KELLER, MACKLEY et BERRY (183, 125, 184). Le montage à deux cylindres tournant dans le même sens permet de faire varier de façon simple la partie rotationnelle de l'écoulement élongationnel créé et ainsi d'étudier l'influence de ce paramètre. FRANK et MACKLEY (129) proposent que dans les conditions d'extension d'une macromolécule dans un écoulement présentant une partie rotationnelle $\vec{\Omega}$ ($\vec{\Omega} = 1/2 \vec{\nabla} \wedge \vec{V}$) on remplace la valeur principale du gradient élongationnel G_L d'un écoulement purement extensionnel par σ . Ce paramètre σ peut être appelé gradient élongationnel "effectif". C'est ce gradient que les chaînes macromoléculaires, qui s'aligneront parallèlement aux axes asymptotiques de l'écoulement hyperbolique subiront effectivement. On a la relation $\sigma = \sqrt{G_L^2 - \Omega^2}$ et les conditions d'extension seront dans ce cas :

$$\sigma \tau \geq 1 \quad (\text{gradient suffisant})$$

$$\text{et} \quad \sigma t \gg 1 \quad (\text{temps de présence suffisant}).$$

Pour un écoulement purement élongationnel $\Omega = 0$ et $\sigma = G_L$.

σ a sa valeur maximale et par conséquent, ces écoulements seront les plus efficaces.

Pour les écoulements de cisaillement, $\Omega = G_L$ et donc $\sigma = 0$.

Les fortes extensions sont donc impossibles.

Deux cylindres tournant dans le même sens créent un écoulement (fig.81) où

$G_L > \Omega$. Cet écoulement près du point critique 0, au centre du champ, est hyperbolique et β étant l'angle obtus qui définit la position des asymptotes est donné par

$$\cos \beta = - \frac{\Omega}{G_L}$$

La valeur de β est donc une mesure directe de l'importance relative de Ω et G_L et peut être changée en écartant plus ou moins les cylindres ou en faisant varier leurs diamètres. Quand les rouleaux se rapprochent infiniment $\Omega \rightarrow G_L$ (écoulement de cisaillement) et quand ils s'éloignent à une grande distance $\Omega \rightarrow 0$. Nous avons pu confirmer l'existence d'une B.E.L. et ceci quel que soit le sens de rotation relatif des deux cylindres (alors que dans (129) on précisait que cette B.E.L. n'existait que lorsque les deux cylindres tournaient dans le même sens). Nous présentons ici les résultats, essentiellement qualitatifs, obtenus pour différents polymères (de masses variables) différents solvants et des concentrations variables. Si le cas des deux cylindres tournant en sens contraire est par souci d'homogénéité expérimentale (même montage) étudié dans ce chapitre, signalons qu'il aurait pu être inclus dans le précédent.

1.2. Dispositif expérimental

Cellule et montage optique

Un schéma de la cellule à deux rouleaux, d'axes verticaux parallèles, est représenté sur la figure 80. Deux modèles ont été réalisés: le premier (A) en matière plastique (plexiglass) permet d'étudier les solutions de macromolécules dans l'eau, le deuxième (B) en métal (Dural-Inox) est destiné aux solvants organiques. Les caractéristiques géométriques utiles des deux cellules sont données par le tableau 10.

L'entraînement des cylindres se fait par poulies et courroies crantées. L'utilisation d'un moteur unique avec ou sans pignon intermédiaire entre les deux axes des cylindres permet de les faire tourner à la même vitesse angulaire soit dans le même sens, soit en sens contraire. L'adjonction d'un deuxième moteur permet d'obtenir toutes les combinaisons possibles de vitesses relatives et de sens de rotation. L'un des moteurs est synchrone et muni d'une boîte de vitesse, l'autre a une vitesse stabilisée continuellement variable, déterminée de façon précise à l'aide d'un capteur. Différents jeux de cylindres, associés par paires, ou même dépareillés, donnent de nombreuses combinaisons afin de déterminer l'influence des différents facteurs géométriques.

Deux hublots fermés par des glaces sans contraintes ont été aménagés dans les parties inférieures et supérieures de la cellule pour faire passer le faisceau lumineux parallèle en perturbant le moins possible son état de polarisation. La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure haute pression de 150 W. La cellule est placée entre un polariseur P et un analyseur A croisés, solidaires, orientés à 45° de la ligne des axes des deux cylindres. La zone étudiée est observée à l'aide d'une lunette mise au point sur le liquide en écoulement (voir figure 80).

1.3. Résultats obtenus

La présence de particules ou d'impuretés dans la solution, ou l'adjonction en très faible quantité de traceurs en cas de besoin, permet de visualiser le champ d'écoulement en matérialisant les lignes de courant. A ce schéma hydrodynamique peut se superposer suivant les produits utilisés et un certain nombre de facteurs un fond lumineux plus ou moins intense correspondant à l'orientation et éventuellement aux déformations subies par l'ensemble des particules soumises à l'écoulement. Dans les zones où les conditions d'extension sont réunies apparaît une BEL (trait très fin d'épaisseur de l'ordre du vingtième de millimètre) dont l'aspect varie avec les régimes d'écoulement engendrés par la rotation des cylindres.

L'apparition de cette BEL n'est pas instantanée après la mise en rotation des cylindres, elle se fait dans des temps de l'ordre de quelques secondes, la disparition après arrêt des cylindres se faisant plus rapidement en général (ordre de la seconde) sauf dans les cas de solutions assez concentrées (un ou plusieurs pour cents) où elle peut persister, en se troublant lentement, plusieurs dizaines de secondes. La BEL n'existe que pour une vitesse de rotation minimale qui dépend et de la solution et de la géométrie. L'intensité du phénomène augmente avec la vitesse de rotation et dépend des produits utilisés. La très bonne localisation de cette biréfringence donne une apparence très nette au phénomène et un contraste important aux figures bien que l'intensité (difficilement mesurable) reste relativement faible (en général Δn est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6}).

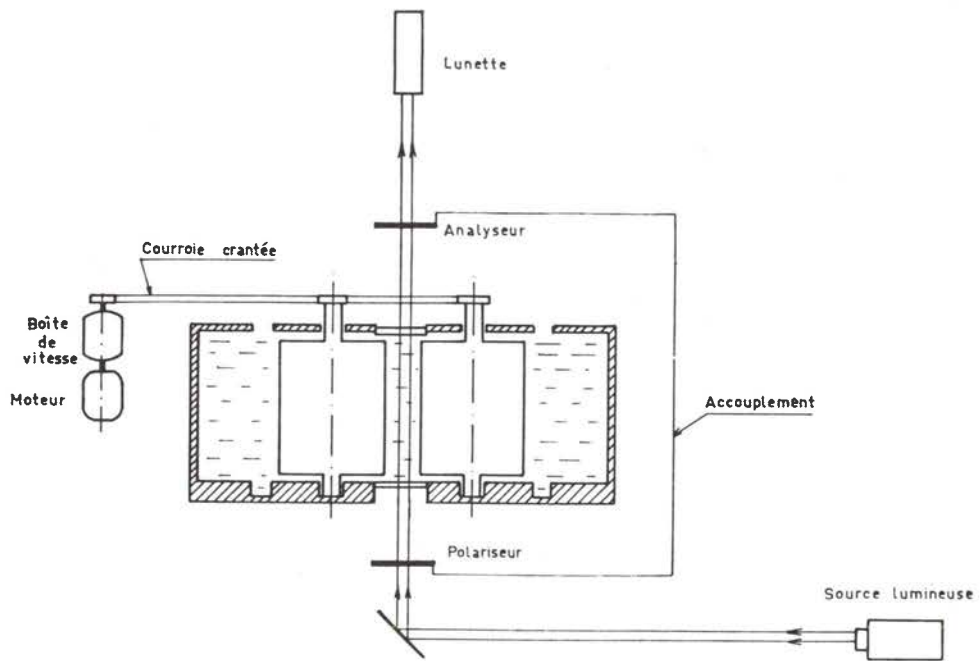


Figure 80 Montage expérimental.

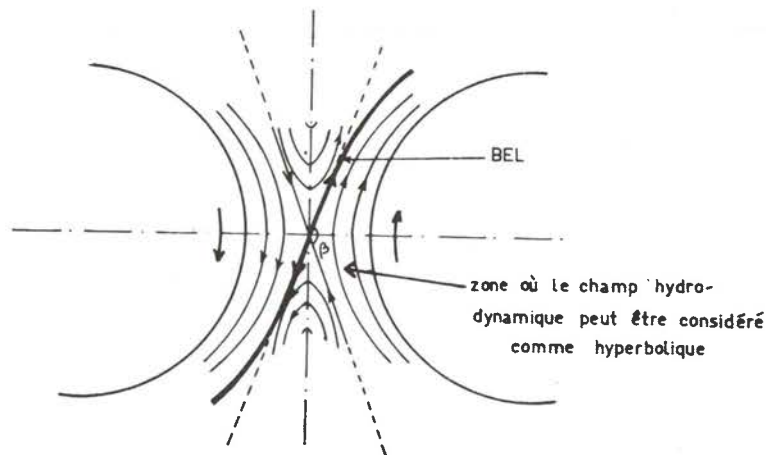


Figure 81 Cylindres tournant dans le même sens: champ d'écoulement.

Tableau 10 Caractéristiques géométriques des cellules.

Cellule A (Plexiglass) Hauteur des cylindres 45 mm (Trajet utile de la Lumière)			
Diamètre des cylindres (mm)	Entr'axe (mm)	Entrefer (mm)	Géométrie No.
30	41	11	A 1
	75	45	A 2
34	41	7	A 3
	75	41	A 4
37,5	41	3,5	A 5
	75	37,5	A 6
39	41	2	A 7
	75	36	A 8
48	41	—	A 9
	75	27	A 10
Cellule B (Dural-inox) Hauteur des cylindres 77 mm (Trajet utile de la Lumière)			
Diamètre des cylindres (mm)	Entr'axe (mm)	Entrefer (mm)	Géométrie No.
22	36	14	B 1
	40	18	B 2
29	36	7	B 3
	40	11	B 4
33	36	3	B 5
	40	7	B 6
35	36	1	B 7
	40	5	B 8

1.3.1.

Les deux cylindres tournent dans le même sens

Dans ce cas le champ d'écoulement a été déterminé par visualisation. Dans sa partie centrale il possède une structure hyperbolique et on constate l'existence d'un fort gradient élongationnel suivant une ligne oblique correspondant à une des asymptotes des hyperboles. Les deux asymptotes font entre elles un angle β (voir figure 81).

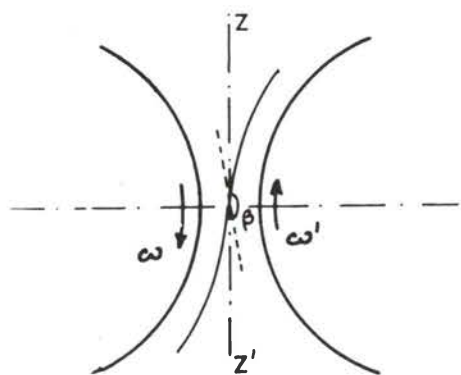
Dans le cas d'une rotation des cylindres à vitesse égale, on observe différentes configurations de la ligne de biréfringence suivant la vitesse de rotation. Pour le POE WSR 301 ($\overline{M} = 4 \times 10^6$) en solution dans l'eau la BEL a pu être observée jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,1 pour cent. Dans le cas de la géométrie A₇ (voir tableau), avec une solution à 0,5 pour cent, on observe :

à 15 t/mn une ligne fine de BEL suivant la configuration de la figure 82(a)

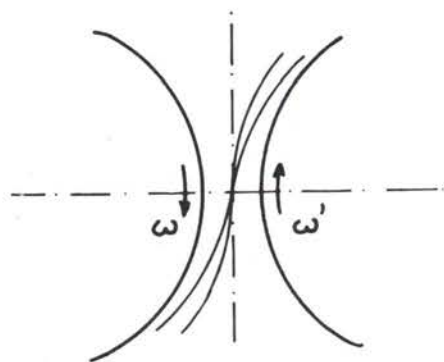
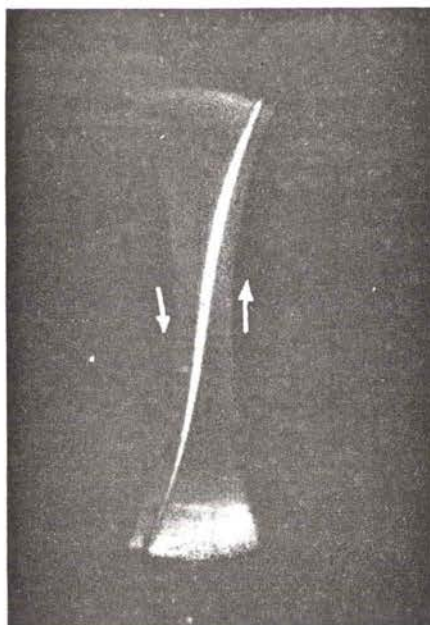
à 30 t/mn l'existence d'un fuseau (figure 82(b))

à 150 t/mn une ligne, plus large, sensiblement tangente aux cylindres (figure 82(c)).

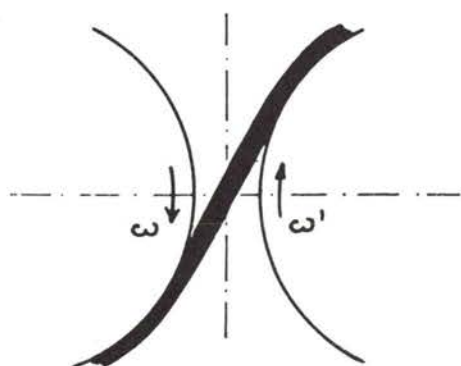
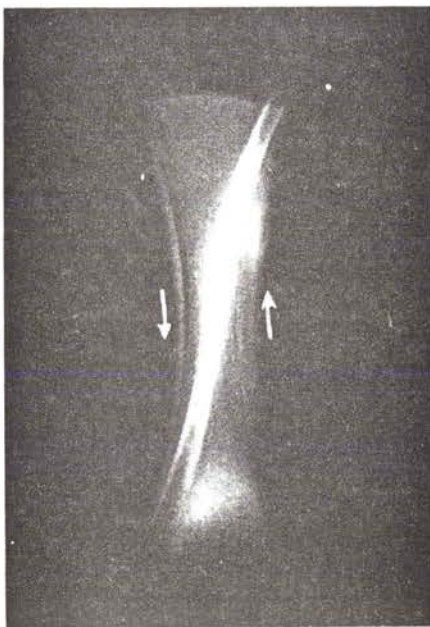
L'inversion du sens de rotation des cylindres fait apparaître une ligne symétrique de la précédente. Cela permet de définir l'angle β ($\beta = 160^\circ$ dans l'exemple ci-dessus).



(a)



(b)



(c)

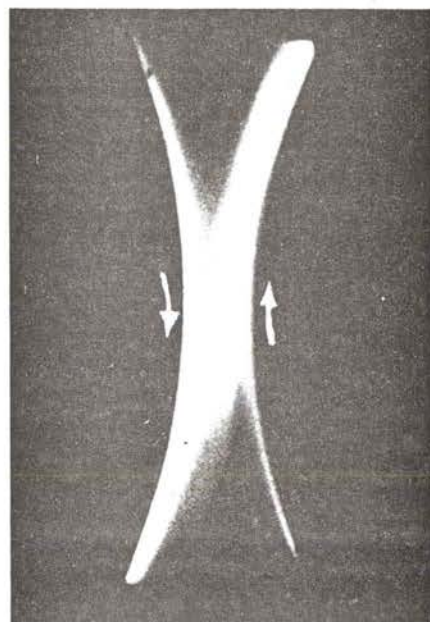


Figure 82 Figures de biréfringence d'écoulement localisée (Polyox 301; $c=0,5$ pour cent).
 (a) $\omega=\omega'=15$ t/mn; (b) $\omega=\omega'=30$ t/mn; (c) $\omega=\omega'=150$ t/mn.

L'apparition de la BEL et des différents aspects de la ligne dépend de plusieurs paramètres (type de polymère, masse moléculaire, concentration, viscosité de la solution, géométrie du dispositif) dont nous allons étudier l'influence.

Dans le cas des POE deux produits ont été étudiés en dehors du POE WSR 301. Pour le POE N 3000 de masse moléculaire $\overline{M}=0,8 \times 10^6$, le cas de figure 82(a) apparaît pour une concentration de 0,5 pour cent au démarrage du système pour disparaître aussitôt. A même concentration, pour une masse $\overline{M}=0,4 \times 10^{-6}$ (WSR 205), le phénomène n'apparaît plus. Dans les deux cas, l'augmentation de la viscosité par adjonction de glycérol (mélange à 50 pour cent eau-glycérol) permet de retrouver un phénomène très net et stable, dont l'intensité est toutefois nettement plus faible dans le cas du WSR 205. Un effet de BEL a pu être obtenu pour une solution de polyacrylamide FA 20H ($\overline{M}=10^7$) à 0,05 pour cent également dans un mélange à 50 pour cent eau-glycérol alors qu'aucun effet n'était plus observé pour une solution à 0,1 pour cent dans l'eau.

Le phénomène, lorsqu'il était perceptible l'a été toujours lorsque les cylindres étaient le plus rapprochés (géométrie A_7). Il faut noter pourtant que ce cas correspond à une valeur de β élevée, et donc à l'existence d'une partie rotationnelle importante pour le fluide (le cas $\beta=180^\circ$ correspondrait à l'écoulement à gradient transverse ou de Couette). Lorsqu'on écarte les cylindres, on arrive à une valeur maximale de l'écartement pour laquelle il n'est plus possible d'obtenir de BEL (c'est le cas d'une solution de POE WSR 301 à 0,5 pour cent avec la configuration A_{10}). L'intensité du phénomène diminue lorsque l'on passe de la géométrie A_7 à A_1 et la vitesse à l'apparition augmente.

D'autres solutions aqueuses comme l'ACTIGUM HV5 (une gomme guar de masse moléculaire $\overline{M}=0,5 \times 10^6$) à 0,3 pour cent, de l'hydroxyéthylcellulose 100 M ($\overline{M}<10^6$) à 0,1 pour cent ont permis d'observer de la BEL avec toutefois une intensité apparemment plus faible qu'avec le POE WSR 301.

L'influence du vieillissement, de la dégradation mécanique et de la température a été étudiée sur des solutions aqueuses de POE WSR 301. Le vieillissement, comme la dégradation mécanique (solutions soumises à des agitations intenses à l'aide d'un agitateur à pales pendant des temps variables) ont montré que pour ces solutions, dont la viscosité avait diminué, les phénomènes de BEL diminuaient d'intensité avec le temps (jusqu'à disparaître complètement). De plus un décalage des phénomènes vers les vitesses de rotation plus élevée a été observé. La configuration de la figure 82(a) apparaissait à une vitesse supérieure, mais, ce qui peut paraître plus surprenant, elle restait stable, avant de passer à 82(b) pour des vitesses nettement supérieures à celle où intervenait la transition dans le cas des solutions non agitées et fraîches.

L'influence de la température a été également testée. En faisant passer la température de la solution de POE WSR 301 de 20°C à 60°C on constatait que :

- les phénomènes de BEL devenaient moins intenses avec la température;
- comme lors de dégradations mécaniques, la configuration de la figure 82(a) restait stable jusqu'à des vitesses plus élevées.

Il faut noter la réversibilité du phénomène dans ce cas; après retour à la température de 20°C les phénomènes reprenaient exactement leurs caractéristiques initiales.

Dans la cellule B, supportant les solvants organiques, nous avons étudié un polystyrène de grande masse ($\overline{M}=4 \times 10^6$) dans la cyclohexanone. La figure 83 montre le résultat obtenu pour une solution à 0,9 pour cent et un entrefer de 5 mm (configuration B_8). Dans ce cas, la BEL est encore plus intense que pour le POE WSR 301 (le plus performant des produits aquasolubles testés).

Des essais ont été faits pour des vitesses de rotation différentes des deux cylindres. On constate un déplacement de la ligne de BEL vers le cylindre qui tourne le plus vite (figure 84).

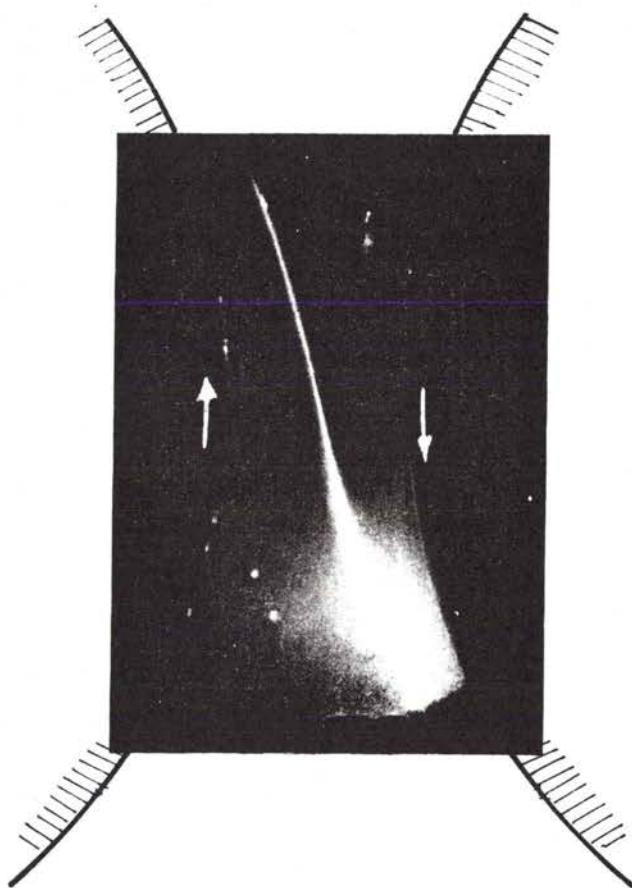


Fig. 83 : Biréfringence d'écoulement localisée
(Polystyrène dans la cyclohexanone ; $C = 0,9 \%$)

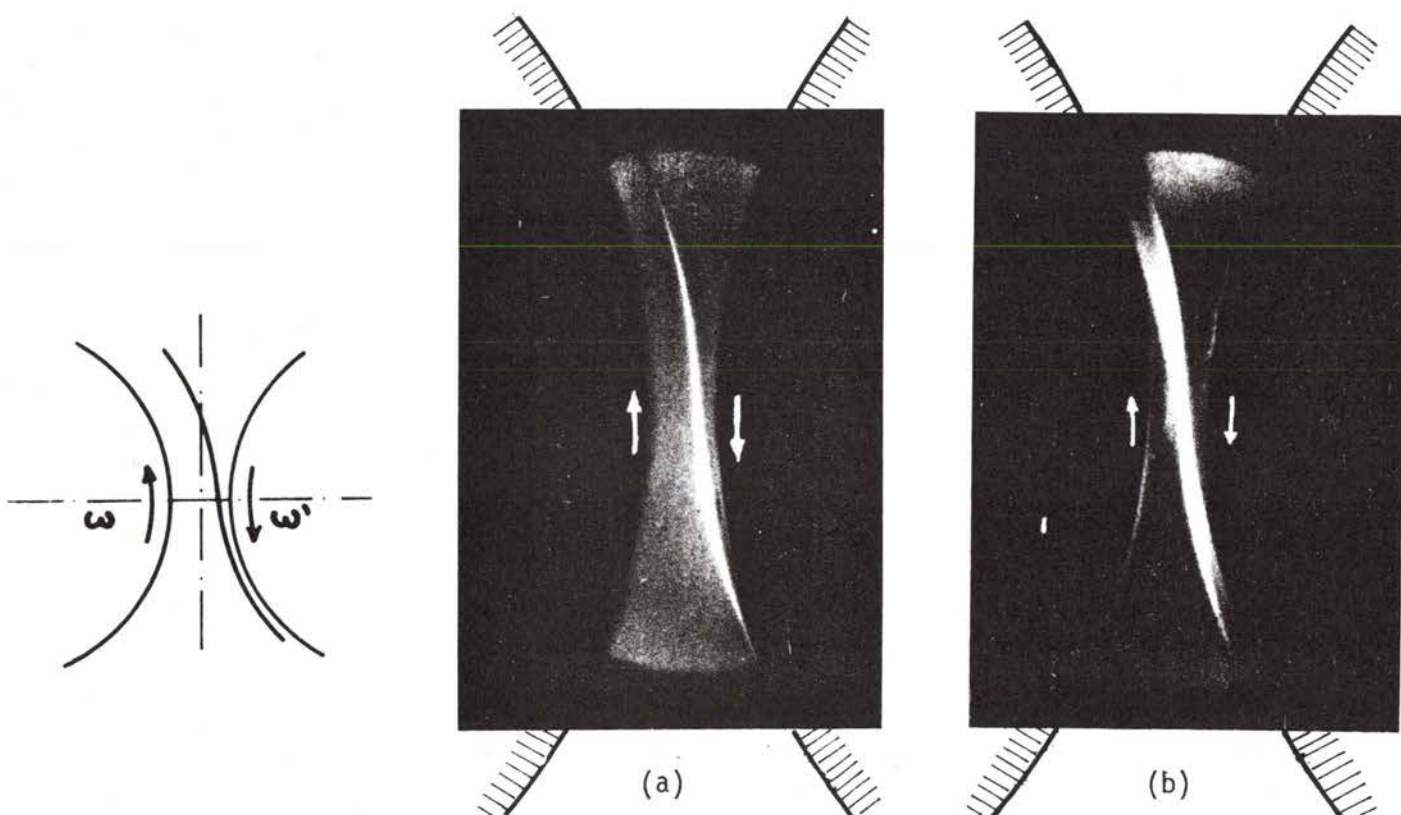


Fig. 84 : Cas des vitesses de rotation inégales des cylindres

(a) $\omega = 7,5 \text{ t/mn}$, $\omega' = 15 \text{ t/mn}$

(b) $\omega = 7,5 \text{ t/mn}$, $\omega' = 20 \text{ t/mn}$

1.3.2.

Les deux cylindres tournent en sens contraire1.3.2.1. Partie centrale de l'écoulement [1]

Cette configuration est particulièrement intéressante car il est possible de la considérer comme un écoulement convergent-divergent à parois mobiles. Un gradient élongationnel règne dans la partie amont de l'écoulement jusqu'à l'emplacement de la contraction maximum. Les particules fluides sont ralenties en aval de cette zone, qui serait ainsi 'contractionnelle'.

Contrairement à ce qui a été mentionné dans l'article (129), toutes les solutions présentant une BEL pour des cylindres tournant dans le même sens, et en particulier les POE, ont présenté dans nos essais un effet de BEL très net. Cet effet s'est traduit par l'apparition d'une ligne de BEL située sur la ligne de courant centrale, axe de symétrie des deux cylindres lorsque ceux-ci tournent en sens inverse. La photo (a) de la figure 85 montre l'effet observé pour la solution de PS à 0,9 pour cent dans la cyclohexanone avec le dispositif B₈. L'intensité du phénomène semble être du même ordre que celle obtenue lorsque les deux cylindres tournent dans le même sens.

On constate que la ligne de biréfringence n'est plus localisée dans la seule partie élongationnelle de l'écoulement mais qu'elle persiste en aval dans la partie 'contractionnelle'. Cette persistance peut être attribuée au fait que les macromolécules ne reprennent pas instantanément leurs conformations initiales. La longueur de cette ligne montre que le temps de persistance est supérieur au temps de relaxation de la molécule. Ce résultat confirme les prévisions théoriques de Hinch.

Lorsque la vitesse de rotation des cylindres augmente, la ligne de BEL disparaît au bout d'un temps d'autant plus court que la vitesse est plus élevée. Pour le POE WSR 301 à 0,5 pour cent dans la géométrie A₇, par exemple, la ligne est très nette et stable à 30 t/mn quelle que soit la durée de rotation, mais elle se trouble jusqu'à disparaître après quelques secondes à 150 t/mn et ne s'établit plus pour des vitesses supérieures. Une explication de cette évolution peut être trouvée dans l'apparition d'instabilité et de turbulence dans l'écoulement et éventuellement dans les vibrations engendrées par la rotation des cylindres à vitesse plus élevée.

On constate également que la ligne de BEL qui est axe de symétrie du système lorsque les vitesses de rotation des cylindres sont les mêmes se déplace vers le cylindre qui tourne le moins vite lorsque les deux vitesses sont différentes (figure 86).

1.3.2.2. Aspect global du champ d'écoulement.Cellule et montage optique

Le principe de la cellule reste le même que celui décrit dans notre première étude [1]. La cuve a été réalisée en Inox et les couvercles de fermeture ont été remplacés par des disques de verre ou de plexiglass transparent, permettant ainsi l'observation de presque tout le champ d'écoulement entre et à l'extérieur des deux cylindres. Afin de mettre en évidence des faibles biréfringences, les deux glaces de fermeture ont été choisies de façon à présenter des biréfringences résiduelles faibles. De plus on les a positionnées de façon à se compenser, au moins partiellement. Les axes des cylindres sont guidés et entraînés de façon à réduire au maximum les biréfringences de contraintes qui apparaissent lors de leurs rotations. La cellule est placée entre polariseur et analyseur, le montage optique et l'entraînement des cylindres étant le même dans [1]. Les caractéristiques géométriques de la cellule sont:

Diamètre intérieur de la cuve contenant les deux cylindres: 130 mm.

Diamètre des deux cylindres: 22,5 mm.

Valeur de l'entraxe: 24 mm (ce qui entraîne une valeur de l'entrefer de 1,5 mm).

Longueur utile des rotors (= trajet utile de la lumière): 38 mm.

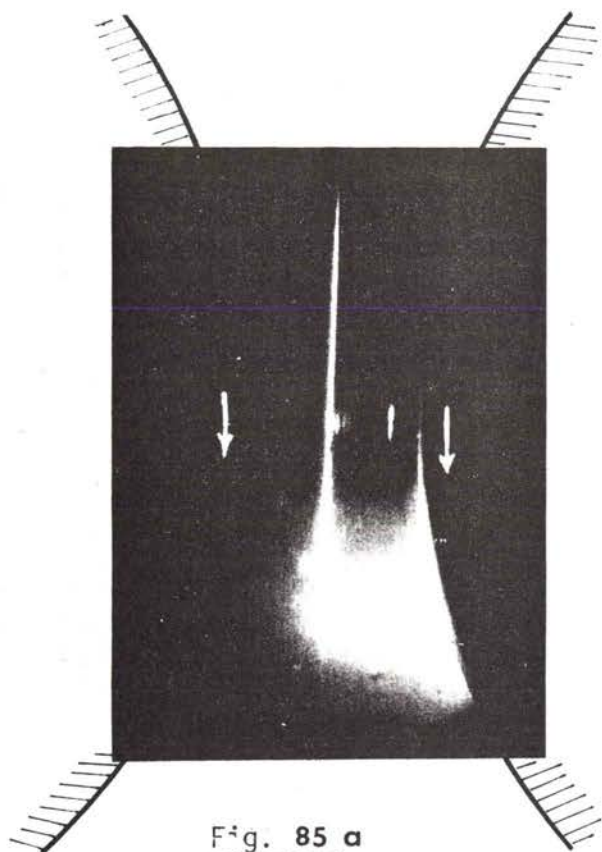


Fig. 85 a



Fig. 85 b

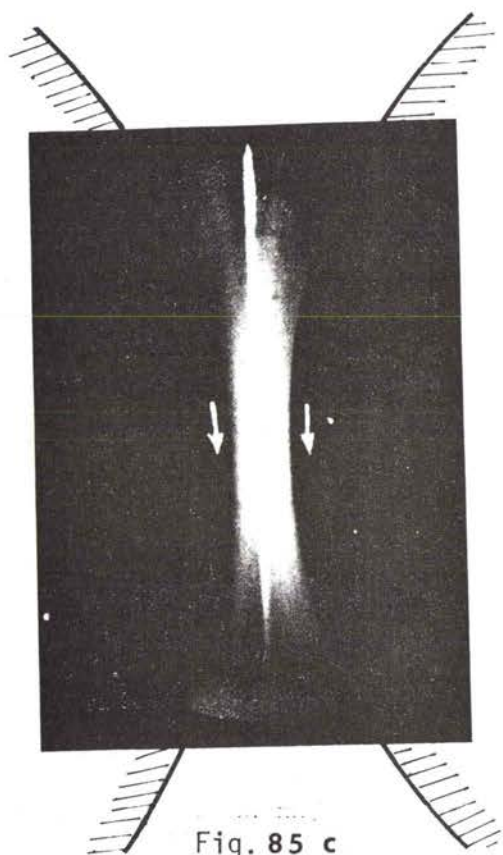


Fig. 85 c

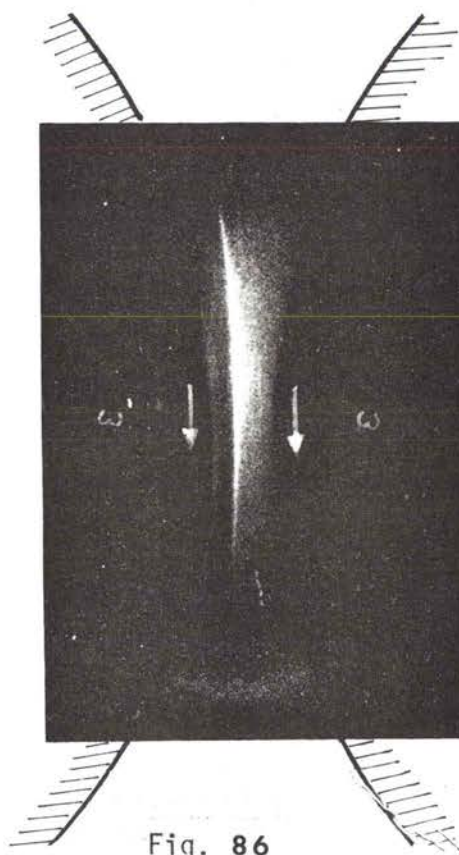


Fig. 86

Fig. 85 : Figures de biréfringence d'écoulement localisée.

(a) $\omega = \omega' = 30 \text{ t/mn}$ (Polystyrène C = 0,9 %)

(b) $\omega = \omega' = 15 \text{ t/mn}$ (POE WSR 301 C = 0,5 %)

(c) $\omega = \omega' = 30 \text{ t/mn}$ (POE WSR 301 C = 0,5 %)

Fig. 86 : Cas des vitesses de rotation inégales des cylindres

$\omega = 30 \text{ t/mn}$, $\omega' = 15 \text{ t/mn}$

Résultats obtenus

De même que dans [1], des essais ont été faits avec des solutions de différents polymères à hauts poids moléculaires. Nous nous limitons ici au cas de polyoxyéthylène (POE WSR 301 de masse molaire moyenne $\bar{M} = 4 \times 10^6$) à 2 pour cent dans l'eau.

Champs hydrodynamiques

Dès 1922 Jeffery(203) avait traité le problème de la rotation de deux cylindres d'axes parallèles plongés dans un fluide visqueux infini (cas des fluides newtoniens, et en négligeant les termes d'inertie). La figure 87 schématise le champ d'écoulement que l'on peut observer par visualisation. Une étude(185) dans le cas d'un fluide newtonien (glycérol) montre l'existence de deux points d'arrêt A et B symétriques par rapport à une ligne passant par les centres des rouleaux dont l'écartement dépend du rayon des cylindres et de leur écartement. Cette position est indépendante de leur vitesse angulaire ω commune. Mackley(125) a pu montrer expérimentalement qu'il n'en était plus de même pour une solution non newtonienne (de POE en l'occurrence).

Le champ d'écoulement a été visualisé dans notre cas par adjonction de traces d'eau. Le contraste d'indice de réfraction ainsi obtenu permet de matérialiser les lignes de courant sans changer notablement les propriétés rhéologiques des solutions. La figure 88 montre deux exemples de visualisation obtenus dans les cas où $\omega = \omega'$ (vitesses de rotation égales des deux cylindres), et $\omega' = 0$. Dans les deux cas l'existence d'un point d'arrêt est observée.

Lorsque les vitesses de rotation des deux cylindres augmentent simultanément, le déplacement du point d'arrêt A vers l'extérieur est visible par observation directe du champ d'écoulement. Le mouvement de B, plus faible peut être déterminé à l'aide des lignes de B.E.L. comme on le verra dans le paragraphe suivant.

Observation des lignes de biréfringence d'écoulement localisées (B.E.L.)

On a noté auparavant que l'observation de lignes de B.E.L. pouvait être attribuée à une modification de la configuration des chaînes macromoléculaires. On a pu observer cette ligne de part et d'autre du point d'arrêt A et constater, en particulier, qu'elle persistait au delà du point où G_L (gradient élongationnel) s'annulait, preuve d'un retour différé de la macromolécule à sa configuration de départ. Une deuxième ligne de B.E.L. d'intensité plus faible, liée au point d'arrêt B a été mise en évidence ici (figure 89) dans le cas où polariseur et analyseur croisés sont orientés à 45° de la ligne d'axe des cylindres 00' ($\omega = \omega' = 60$ t/mn).

On peut constater que l'intensité de cette ligne augmente avec la vitesse de rotation et que le point de stagnation B se déplace de façon parfaitement mesurable grâce à la finesse des traits de B.E.L. Avec notre géométrie et notre solution, un passage de $\omega = 30$ t/mn à $\omega = 60$ t/mn entraîne un rapprochement du point d'arrêt B de la ligne des centres 00' de $1,3 \pm 0,2$ mm (figure 90). La précision pourrait être améliorée pour une étude du champ d'écoulement. Cette remarque montre l'intérêt de cette technique de B.E.L. dans l'étude de la modification de position de ce point de stagnation B lorsque la solution contient des polymères et que l'on fait varier la vitesse de rotation des cylindres.

Dans certains cas un dédoublement de la deuxième ligne issue de B a pu être observé (figure 91), montrant une instabilité de la position du point d'arrêt.

Lorsque la vitesse de rotation des deux cylindres augmente (naissance d'instabilités) il se produit un épaissement de cette ligne très fine. De plus elle vient se placer sensiblement en position de tangente aux deux cylindres. On note par ailleurs l'apparition d'une zone de forte biréfringence contre les parois des deux cylindres en rotation (figure 92) en l'absence de point d'arrêt bien caractérisé ($\omega = \omega' = 150$ t/mn). L'existence de cette zone d'extension dans la région pariétale peut être rapprochée de la localisation des phénomènes de réduction de frottement dans la même zone.

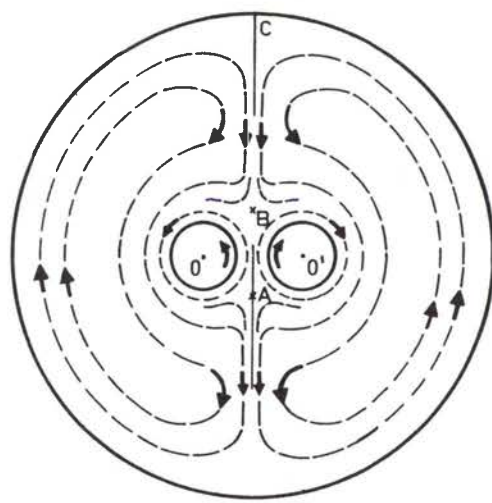
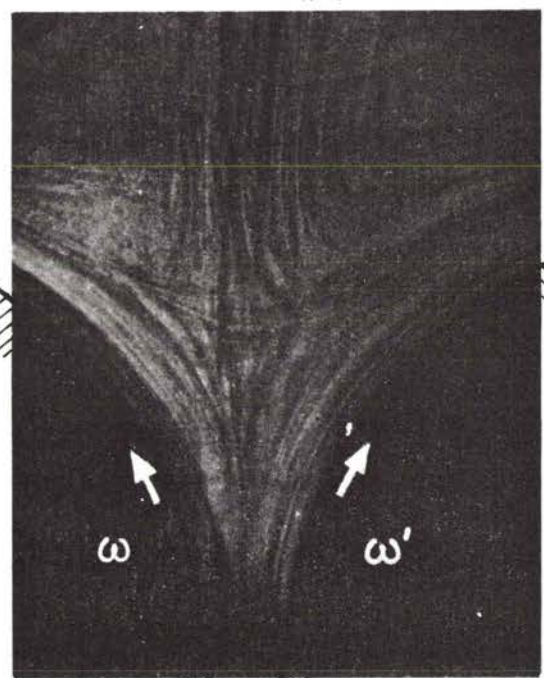
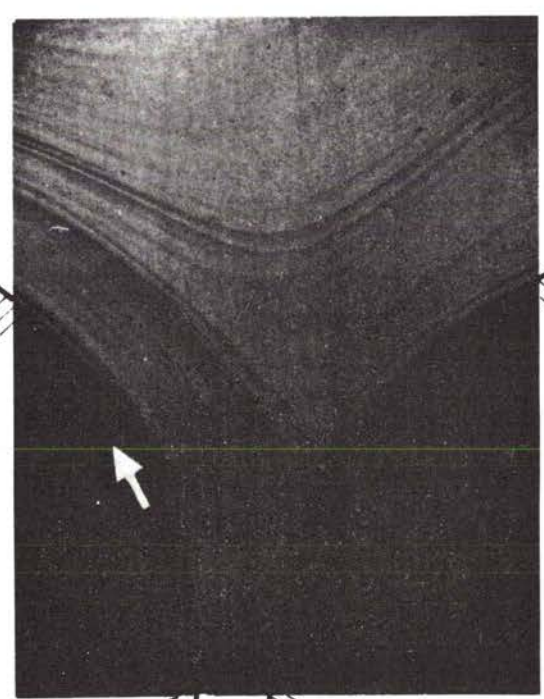


Figure 87 Schéma du champ d'écoulement; A, B, C: points d'arrêt.



(a)



(b)

Fig. 88 : Visualisation du champ d'écoulement

(a) $\omega = \omega' = 50 \text{ t/mn}$

(b) $\omega' = 0$

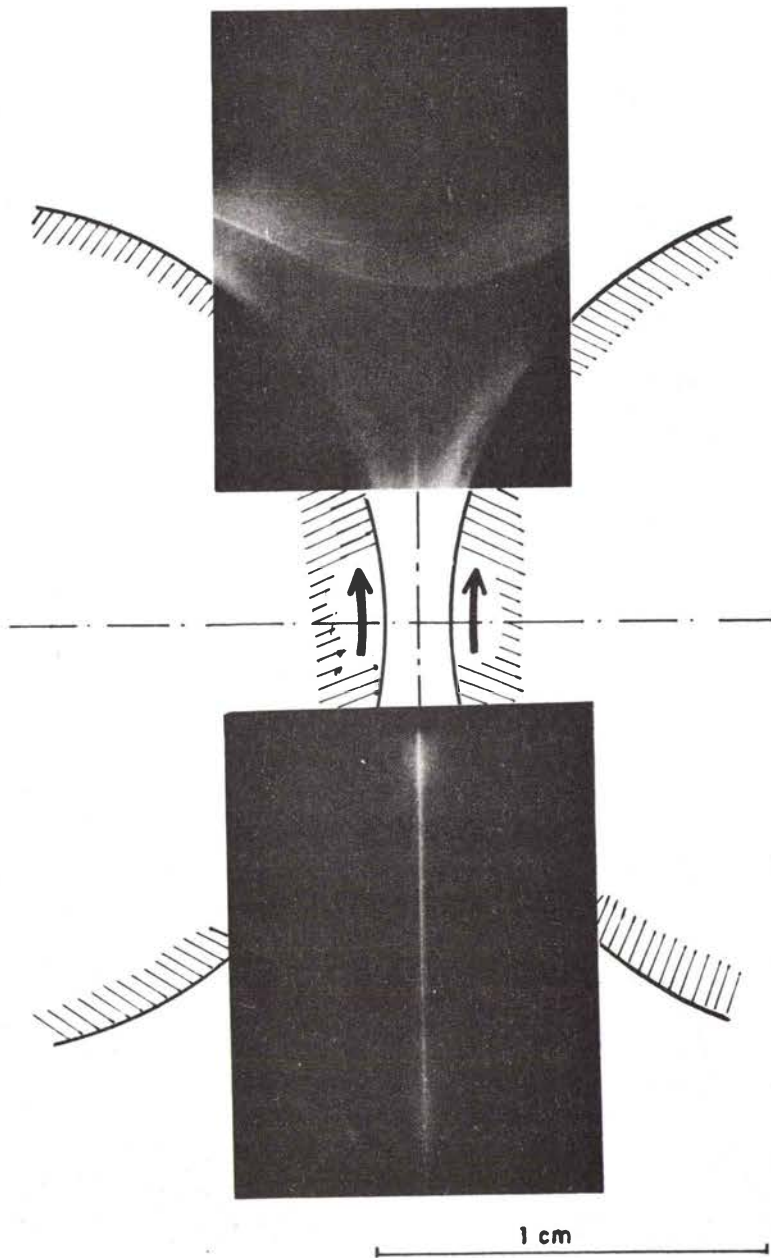
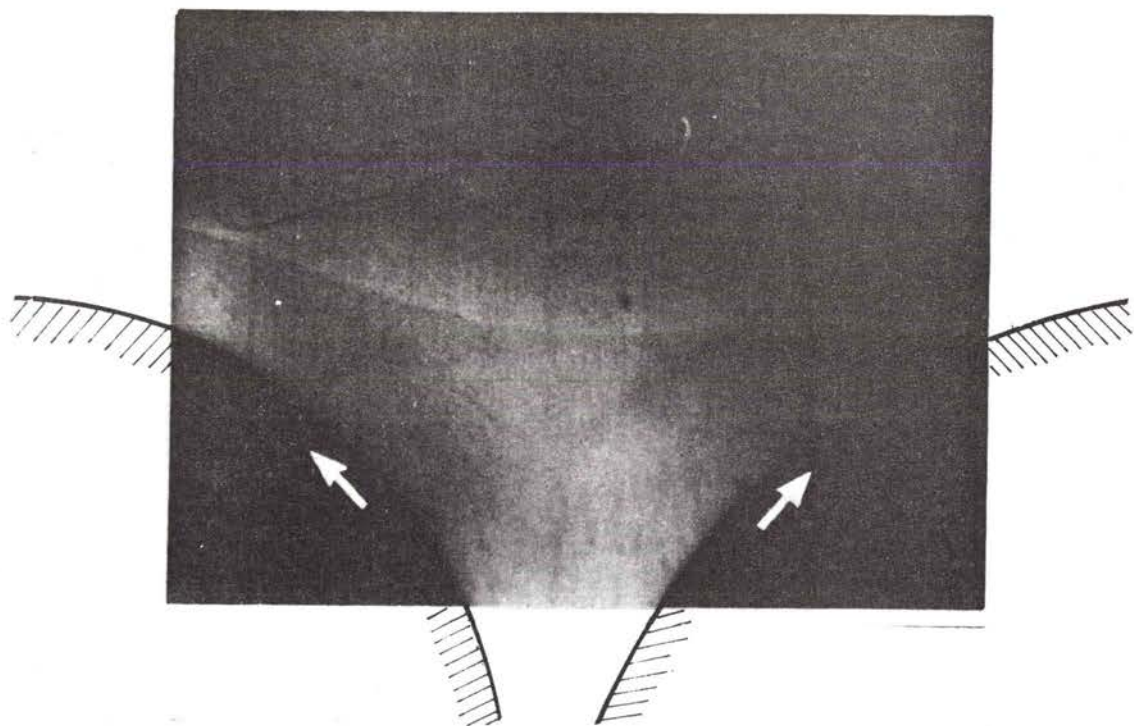


Figure 89 Lignes de biréfringence localisées: $\omega = \omega' = 60 \text{ t/mn.}$

(a)



(b)

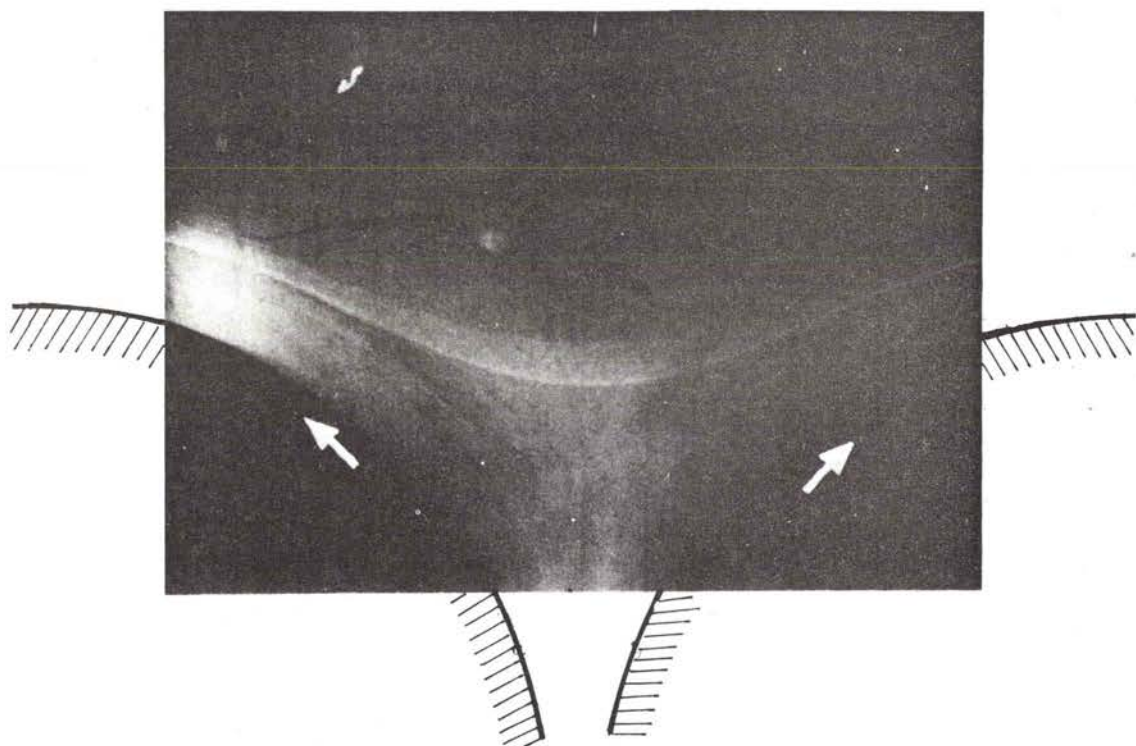


Fig. 90 :Déplacement du point d'arrêt avec la vitesse de rotation ; (a) $\omega = \omega' = 30$ t/mn, (b) $\omega = \omega' = 60$ t/mn

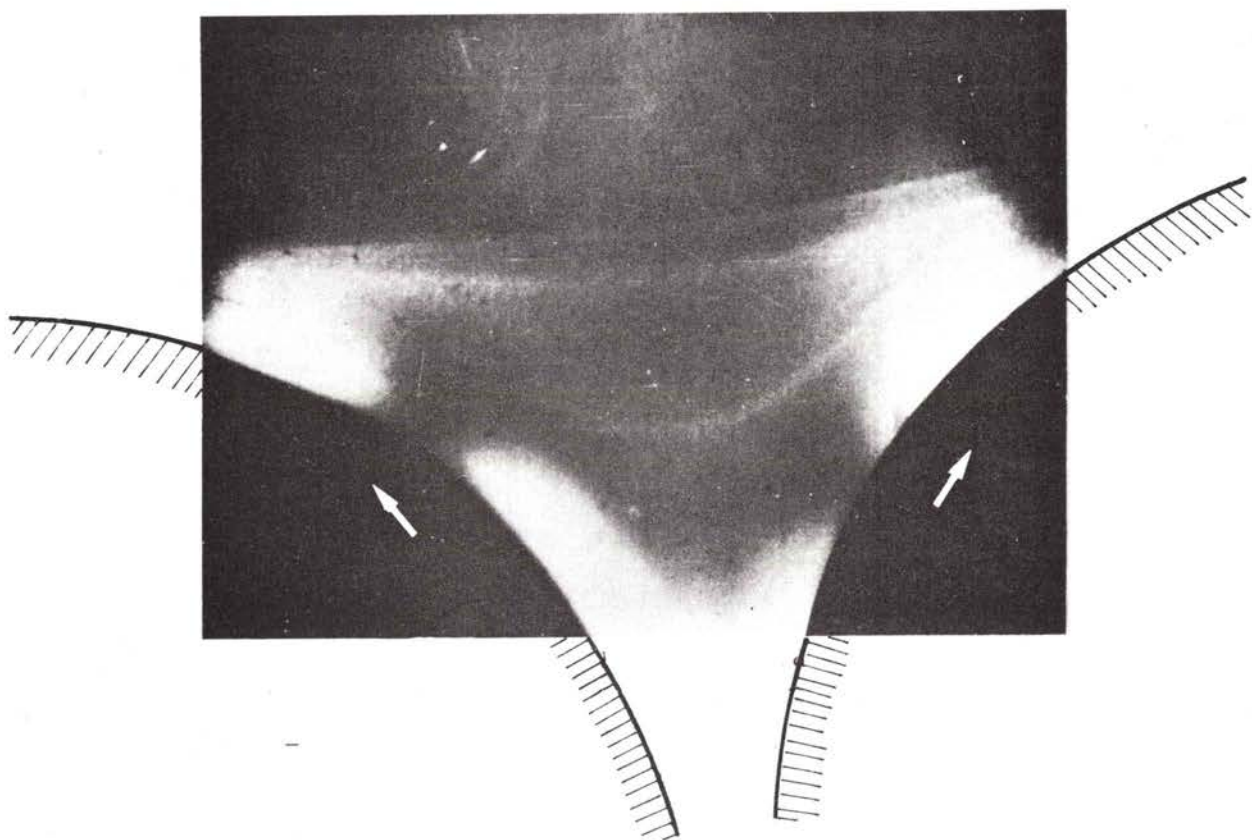


Fig. 91 : Dédoublément de la deuxième ligne de biréfringence

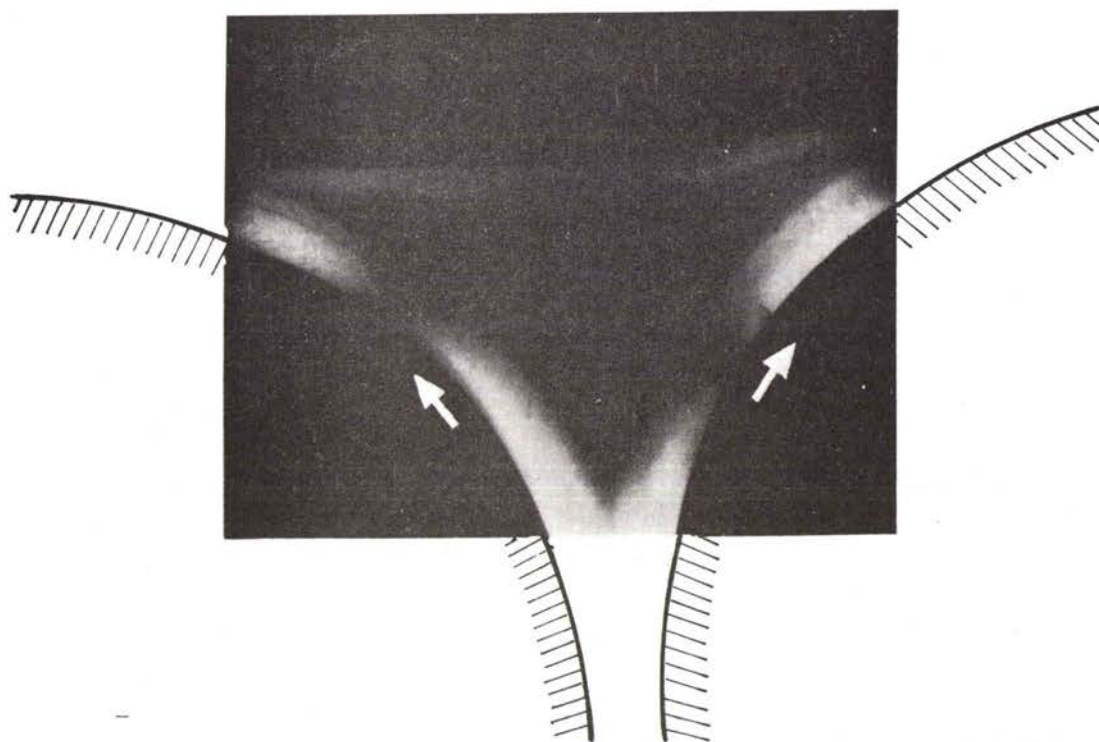


Fig. 92 : Biréfringence d'écoulement localisé à forte vitesse de rotation ;
 $\omega = \omega' = 150 \text{ t/mn.}$

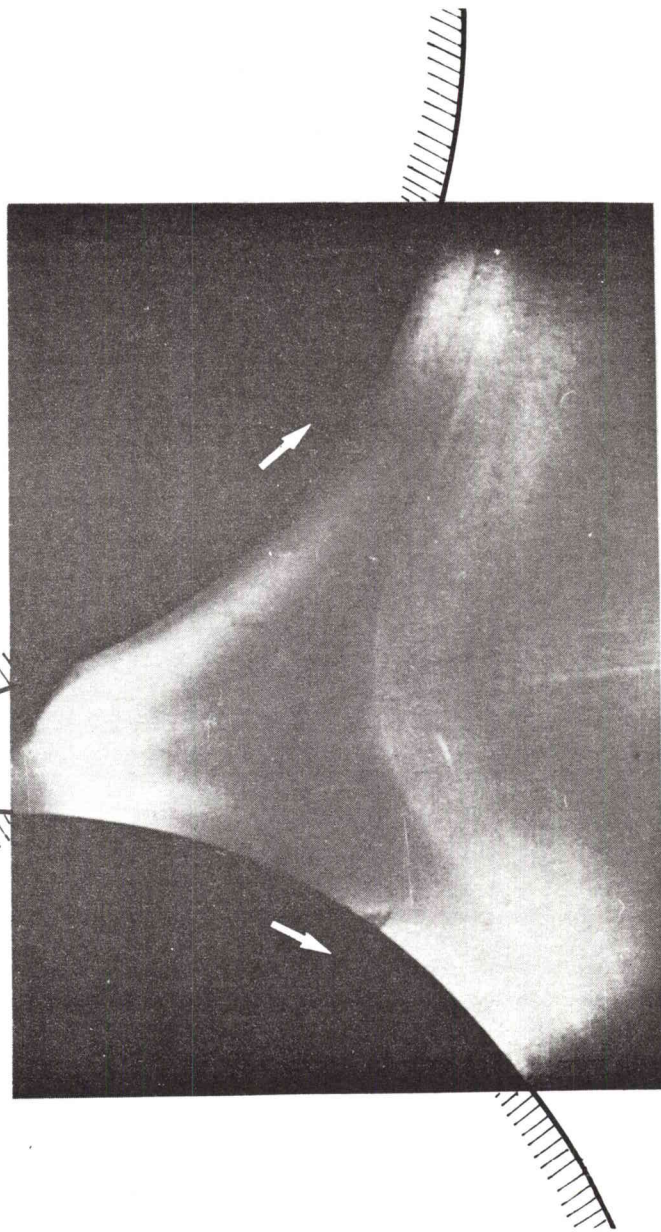


Fig. 94 : Lignes de biréfringence

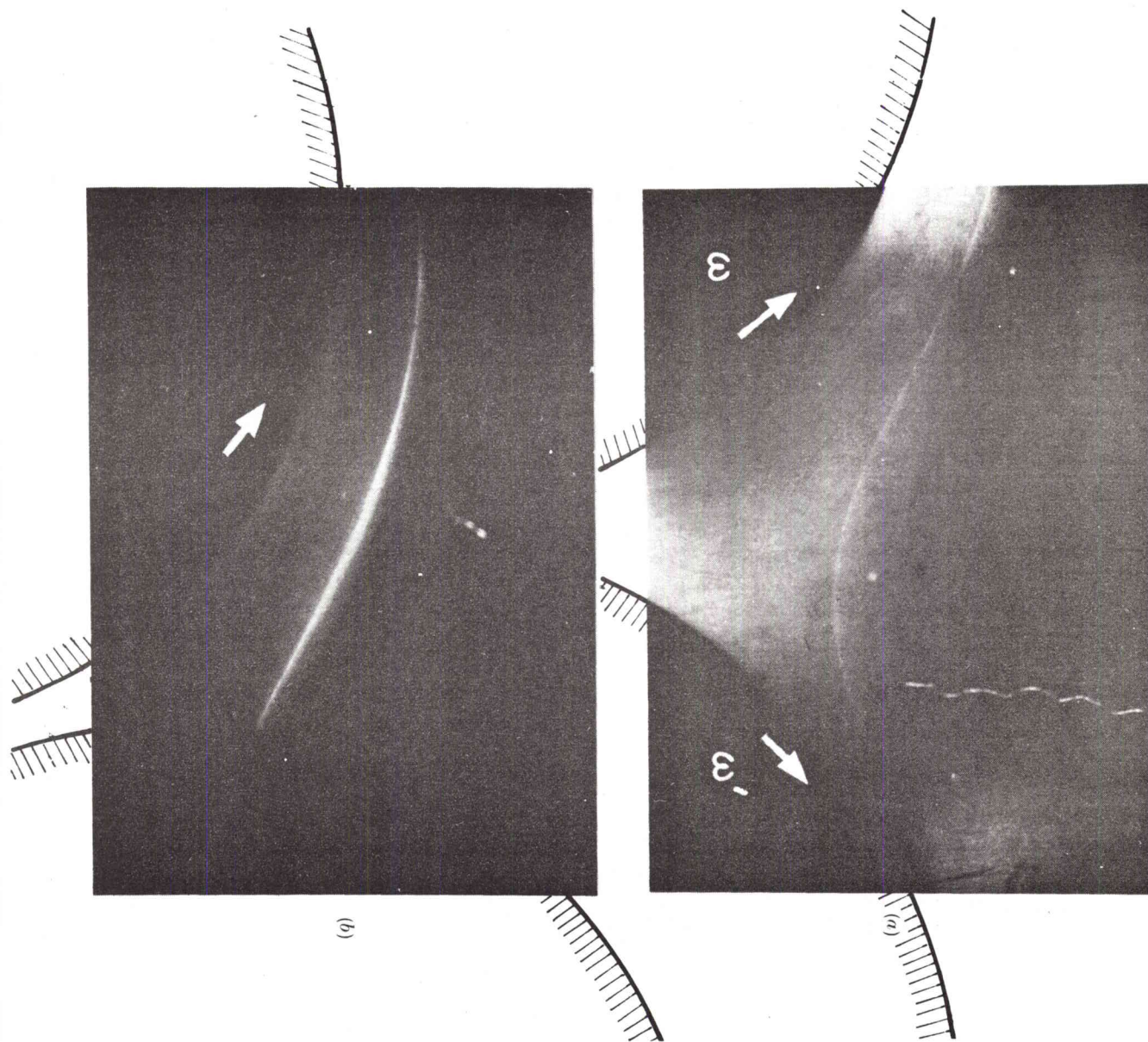


Fig. 93 : Dissymétrie des lignes de B.E.L. pour $\omega \neq \omega'$
 (a) $\omega = 50$ t/mn, $\omega' = 6$ t/mn, (b) $\omega = 60$ t/mn, $\omega' = 0$

Lorsque les vitesses de rotation des cylindres sont différentes, $\omega \neq \omega'$, en régime laminaire, la ligne de B.E.L. issue de B (voir figure 93a) se déforme comme le champ d'écoulement.

Dans le cas limite où $\omega' = 0$ on observe une ligne de B.E.L. très nette issue du point de vitesse nulle du cylindre fixe (figure 93b).

1.4. Discussion - Conclusion

Ces expériences de B.E.L. dans un dispositif à deux rouleaux ont permis de préciser les conditions d'apparition de ce phénomène. Comme pour sa manifestation dans la cellule en croix on constate qu'on ne peut l'obtenir que pour des solutions de macromolécules souples de très grandes masses dont la concentration est supérieure à un seuil. Ici aussi, ce seuil peut être diminué, toutes caractéristiques géométriques et vitesses de rotation restant par ailleurs égales, lorsqu'on augmente la viscosité de la solution. Ainsi l'adjonction de glycérol, ou l'abaissement de température, en augmentant la contrainte du milieu extérieur sur les macromolécules en solution permet de faire apparaître la B.E.L. ou d'en augmenter l'intensité sans changer de concentration. On constate également que toutes les lignes de B.E.L. obtenues sont issues d'un point d'arrêt au sein du liquide. Dans ce dispositif existe aussi pour les rouleaux tournant en sens contraire un 3ème point d'arrêt en C (fig. 87) à partir duquel, dans certaines conditions, une autre ligne de B.E.L. est perceptible (fig. 94). Cette situation, comme celle représentée par la photo de la fig. 93b) où un des cylindres est à l'arrêt est à rattacher au chapitre précédent III.2 où le point d'arrêt est situé sur le bord de fuite d'un obstacle. Cette nécessité d'un point de stagnation souligne encore l'importance du temps de présence minimum de la macromolécule dans l'écoulement élongationnel pour pouvoir être étirée. Dans le cas de cylindres tournant dans le même sens, une ligne de B.E.L. a pu être obtenue même dans les conditions où β est grand (de l'ordre de 160° par exemple) et où donc la partie rotationnelle Ω est loin d'être négligeable par rapport à G_L , tout en lui restant inférieure (dans l'ex. : $\Omega \approx 0,94 G_L$). On peut noter d'ailleurs, comme l'avaient déjà remarqué FRANK et MACKLEY, que, contrairement à ce qui se passe pour un fluide newtonien, l'angle β dans le cas de nos solutions viscoélastiques augmente avec la vitesse de rotation des cylindres. La technique de B.E. peut se montrer fort utile pour une étude précise de l'évolution du champ hydrodynamique en fonction de certains paramètres, comme la vitesse de rotation. Si on superpose deux photos correspondant au sens direct, puis au sens inversé de rotation pour les deux cylindres, la forte localisation de la B.E.L. permettrait d'effectuer des mesures très précises de β , en fonction de ω par exemple. Dans le même ordre d'idée, le

déplacement de telles lignes peut être optiquement aisément suivi pour ces solutions et ainsi apporter des renseignements utiles sur le comportement hydrodynamique, pouvant être fort complexe, de ces solutions viscoélastiques.

2. Disque tournant (186)

2.1. Introduction

Si les modèles classiques de comportements rhéologiques permettent de rendre compte de certaines propriétés non newtoniennes ou viscoélastiques de solutions macromoléculaires au voisinage d'un disque tournant (187), ils ne peuvent, en revanche, expliquer la perte de stabilité de l'écoulement qui peut apparaître sous certaines conditions (188).

DESLOUIS et TRIBOLLET (188) utilisant une méthode électrochimique ont observé en effet, avec cet écoulement, une décroissance brutale et importante du flux de matière, à une vitesse angulaire critique Ω_c du disque, qui implique une discontinuité dans l'écoulement et / ou dans la structure du fluide. La transition s'accompagne également d'instabilités et se caractérise par un effet d'hystérésis. Cette transition stable $\rightleftharpoons$ instable, déjà signalée pour d'autres géométries d'écoulement (189) et également qualifiée de turbulence structurelle (190) ou précoce (191), serait due au changement de conformation des macromolécules qui, de leur forme de pelote statistique initialement au repos, pourraient passer plus ou moins brutalement à un état déroulé sous l'effet des déformations locales du fluide. Comme on l'a déjà vu précédemment, cette transition n'est possible que si G_L est suffisant pour que la condition $G_L \cdot \tau \gg 1$ soit satisfaite.

L'analyse du champ de vitesse tridimensionnel au voisinage d'un disque tournant montre que la déformation globale est la résultante d'un cisaillement et d'une élongation. La prise en compte de l'élongation seule conduit à une valeur maximum du taux de déformation dans la couche limite qui est de l'ordre de Ω et sensiblement indépendante de la coordonnée radiale. La condition d'extension devient donc pour le disque tournant $\Omega_c \tau \approx 1$ (133). Dans ce même travail, TRIBOLLET a bien confirmé l'accord existant entre τ calculé d'après la relation de ZIMM et Ω_c^{-1} , ainsi d'ailleurs que l'indépendance relative de Ω_c avec le rayon extérieur du disque tournant pourvu que l'écoulement reste laminaire.

L'interprétation proposée pour expliquer les effets observés restant tributaire des limites inhérentes à la méthode électrochimique, il semblait intéressant d'utiliser la technique de la B.E. pour atteindre d'autres informations, notamment l'anisotropie de structure du milieu qui doit accompagner la transition.

Nous allons décrire ici, en insistant sur la B.E., les résultats obtenus, lors d'une collaboration avec DESLOUIS et TRIBOLLET pour la méthode électrochimique, avec ces deux techniques utilisées conjointement, c'est-à-dire avec des électrodes semblables et des solutions de macromolécules préparées à partir des mêmes échantillons et dans les mêmes conditions.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Cellule et montage optique

Le schéma de la cellule à disque tournant est représenté sur la figure (95). Cette cellule est constituée par un récipient de 1 litre environ, limité sur 2 côtés opposés par 2 glaces parallèles de biréfringence résiduelle faible, à travers lesquelles passe un faisceau de lumière intense issu d'une source de lumière blanche. L'électrode, entraînée par un moteur M à la vitesse angulaire variable Ω , est un cylindre circulaire dont seule la section droite engendre l'écoulement étudié. Celui créé par la surface latérale du cylindre n'est pas pris en compte dans cette étude. La base du cylindre est placée sensiblement au niveau de l'axe optique du système de façon que les phénomènes se déroulant à son voisinage immédiat puissent être observés en incidence rasante grâce à une lunette dont la mise au point s'effectue sur l'axe de rotation du cylindre. La cellule est placée entre polariseur et analyseur croisés, à 45° de l'axe de rotation du disque tournant.

Des disques de différents diamètres (1,2, 3 cm) ont été réalisés, non en métal mais en matière plastique opaque, de façon à minimiser les phénomènes de polarisation par réflexion sur le plan des disques susceptibles de se produire lors de l'observation sous incidence rasante.

2.2.2. Mesures électrochimiques - Solutions

Les mesures électrochimiques s'effectuent avec la même géométrie mais les électrodes à disque tournant (section droite des cylindres) sont en platine poli.

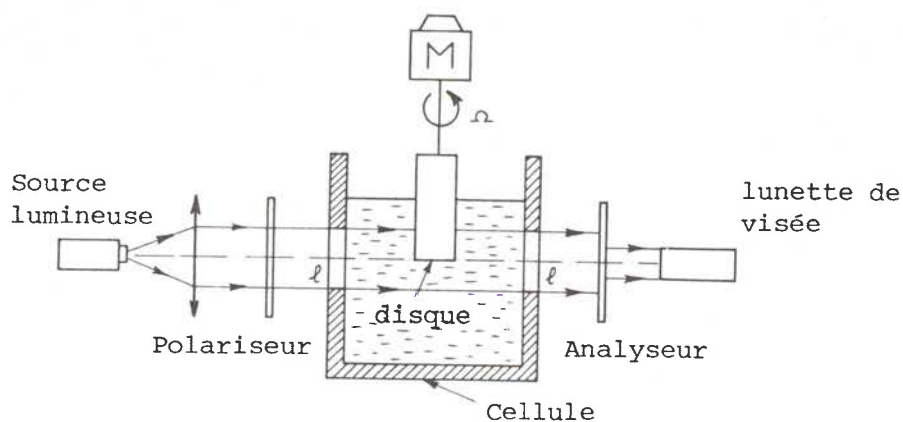


Fig.95 Dispositif d'observation de la birefringence d'écoulement.

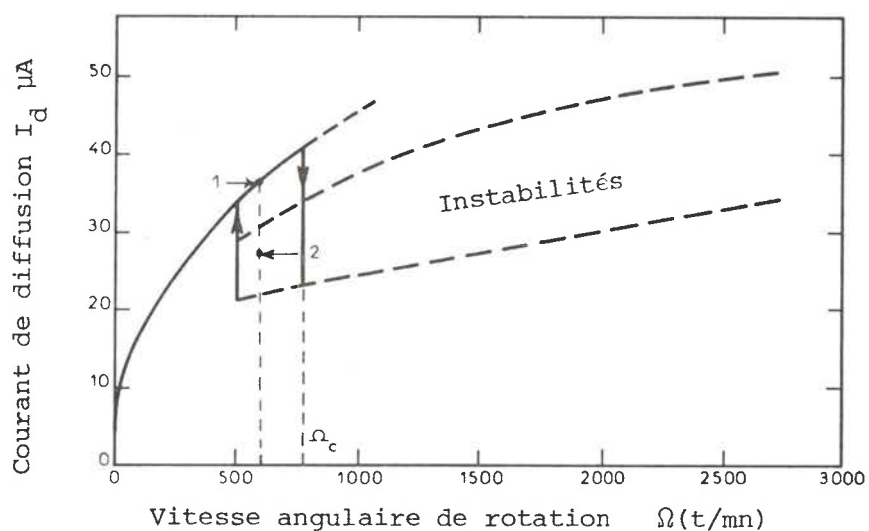
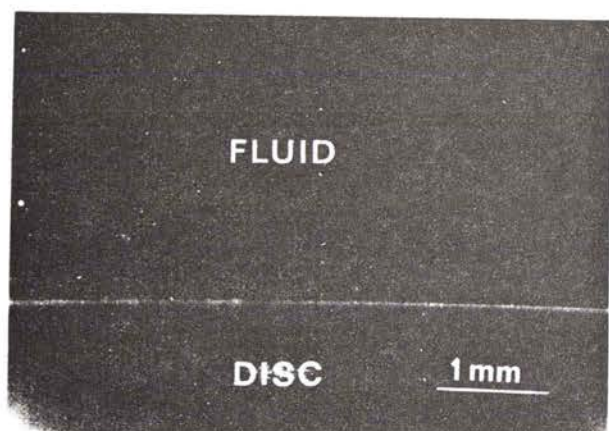
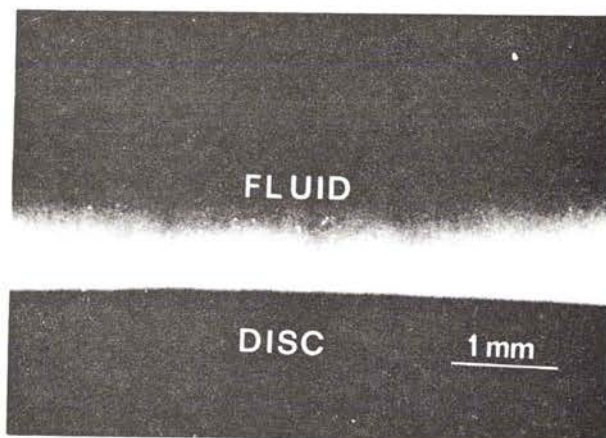


Fig.96 Variation du courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante dans une solution de POE WSR 301 (6,56 g/litre)



a)



b)

Fig.97 Birefringence d'écoulement au contact d'un disque tournant de 3cm de diamètre.

- a) Photographie prise en 1 de la figure précédente (état stable du cycle d'hystérésis)
- b) Photographie prise en 2 (état instable).

Rappelons que le principe de la méthode consiste à effectuer une réaction d'oxydo-réduction à la paroi, en se plaçant dans les conditions du courant limite de diffusion qui est proportionnel au flux de matière arrivant à cette même paroi par diffusion et convection. La réaction électrochimique indicatrice est la réduction de ferricyanure de potassium (10^{-3} M) qui s'effectue en présence d'un électrolyte support, en l'espèce KCl (M). Les résultats de BE ont été obtenus dans ce même électrolyte. Au cours de cette étude, nous n'avons utilisé que des solutions de POE WSR 301.

2.3. Résultats

Les observations sur le solvant pur révèlent la présence d'une ligne lumineuse de très faible épaisseur à la base du disque, due comme on l'a dit plus haut à des phénomènes de diffusion (et de polarisation induite par réflexion de la lumière rasante), inévitables à l'interface paroi en rotation-solution. Cette ligne est inextinguible par rotation de l'ensemble polariseur-analyseur croisés, et d'intensité pratiquement constante quelle que soit la vitesse de rotation Ω du disque. Elle se conserve en présence du polymère, tout en restant très localisée au voisinage immédiat du disque (épaisseur de l'ordre de 0,1mm) mais son intensité augmente ici avec la vitesse de rotation du disque.

En montant lentement et progressivement la vitesse de rotation, on voit apparaître brutalement à une valeur Ω_2 -valeur qui s'identifie à Ω_c déterminé par la méthode électrochimique- des strates instables biréfringentes se détachant du disque, sensiblement parallèles à sa base et donnant sur une épaisseur de l'ordre du millimètre une zone fluctuante lumineuse. Il est important de souligner que l'éclairement du champ, primitivement sombre, se propage très rapidement à partir de la paroi vers le sein du fluide, c'est-à-dire à contre courant de l'écoulement. Ce phénomène étant obtenu, il faut redescendre à une valeur Ω_1 de la vitesse nettement inférieure à Ω_2 pour le voir disparaître. L'apparition de ces instabilités ne peut être reliée à la turbulence classique car le nombre de Reynolds égal en Ω_c à 10^3 environ, est de 2 ordres de grandeur inférieur au nombre de Reynolds critique marquant la transition laminaire turbulent ($\approx 2 \cdot 10^5$).

A titre d'exemple, la figure (96) reproduit les variations du courant diffusionnel (mesure électrochimique) avec la vitesse de rotation angulaire d'un disque tournant de diamètre extérieur isolant 3 cm (le diamètre de la partie métallique active est de 5 mm) dans une solution de POE à 6,56 gr/litre, dont la valeur de $|\eta|$ est de

17,5 dl/gr. Les vitesses caractéristiques Ω_1 et Ω_c sont de 500 et 750 t.mm⁻¹. Les photos (97 a, b) ont été prises à la vitesse $\Omega = 600$ t.mm⁻¹ dans la même solution et avec un cylindre plastique de diamètre 3 cm : la photo a) correspond à l'état stable du cycle d'hystérésis (point 1 sur la figure (96) et la photo b) à l'état instable (valeur moyenne de la zone d'instabilités repérée par le point 2 sur la figure (96)).

2.4. Discussion- conclusion

De façon générale l'ensemble des résultats apportés par le B.E. permet de confirmer les points suivants obtenus à partir des mesures électrochimiques

- L'existence de vitesses critiques de transition Ω_1 et Ω_2 délimitant un cycle d'hystérésis.
- L'augmentation faible du courant moyen dans la région des instabilités est à rapprocher de la relative invariance de l'épaisseur de la zone biréfringente lumineuse.
- L'influence négligeable du rayon extérieur des disques sur Ω_1 et Ω_2 pour une concentration donnée en polymère.
- La variation linéaire croissante de Ω_2^{-1} avec la concentration c du polymère.
- Le déplacement de Ω_2 vers des valeurs croissantes lorsqu'on maintient le système dans l'état instable. Cette irréversibilité traduit vraisemblablement la dégradation mécanique des polymères consécutive à leur déroulement.

La biréfringence d'écoulement apporte les points originaux suivants non directement déductibles des mesures électrochimiques :

- La biréfringence d'écoulement semble étendue à toute la surface. Cependant, compte tenu de la direction d'observation, la contribution de la partie centrale est difficile à estimer.
- L'épaisseur de cette zone de B.E. apparaît sensiblement constante sur l'ensemble du disque. Dans les conditions de la photo b) on peut l'évaluer à 1 mm, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche hydrodynamique déterminée pour les conditions de l'état stable à la même vitesse angulaire.
- En faisant tourner l'ensemble polariseur P et analyseur A croisés, on obtient une extinction satisfaisante de ces phénomènes optiques lorsque P et A sont dirigés parallèlement et perpendiculairement à l'axe du disque.

Une ligne neutre du milieu se trouve donc dans un plan parallèle au disque. On a vérifié en outre que l'étirement des particules s'effectue bien dans ce plan. Compte tenu de la symétrie cylindrique du problème ces lignes neutres pourraient s'identifier aux lignes de courant de l'écoulement qui sont des spirales logarithmiques peu inclinées par rapport au plan du disque.

L'analyse du champ de vitesse donnée dans (183) se trouve ainsi justifiée.

En résumé, ces faits corroborent la présence d'une anisotropie du milieu induite par l'existence d'un gradient élongationnel et ils s'apparentent aux observations de biréfringence d'écoulement localisée sur les autres écoulements modèles élongationnels, en solution de polymère, étudiés au cours de ce travail.

Ces faits montrent également l'intérêt de ce type d'écoulement qui fournit directement un temps caractéristique de la solution de polymère (Ω_c^{-1}) sans nécessiter le recours d'une vitesse dans l'écoulement et d'une dimension caractéristique arbitraires.

Des mesures quantitatives systématiques sont indispensables pour une meilleure exploitation de ces observations mais il ne faut cependant pas méconnaître les difficultés d'ordres théorique et expérimental : problème hydrodynamique non plan, mesures en incidence rasante, polydispersité des échantillons de polymère. Enfin, une évaluation plus fine du taux de déformation global de l'écoulement doit être entreprise.

3. Cellule en T (192)

3.1. Introduction

Une autre géométrie permettant d'obtenir des écoulements élongationnels plans est celle correspondant à une cellule en T. Une telle géométrie avait été proposée par DE GENNES (100) pour étudier la B.E. correspondant à des forts gradients longitudinaux. Le schéma du plan d'écoulement d'une telle cellule est représenté sur la fig (98). La biréfringence devant apparaître près du plan TT' , les macromolécules seront soumises à une action combinée d'un écoulement élongationnel avec simultanément une composante de cisaillement due à la présence de la paroi TT' . Ce type de cellule, comme le disque tournant se prête à des mesures électrochimiques et nous avons prévu une confrontation entre les résultats obtenus par cette technique et par la B.E. Nous présentons ici l'étude réalisée par B.E.

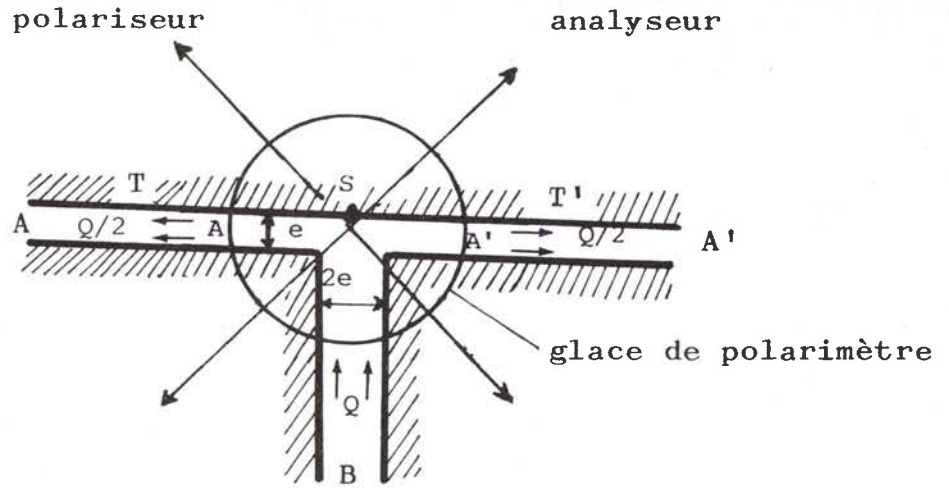
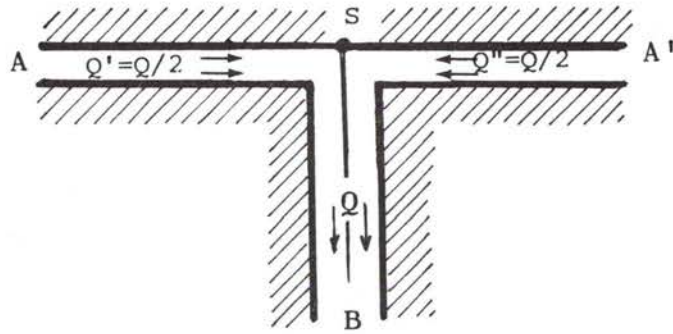
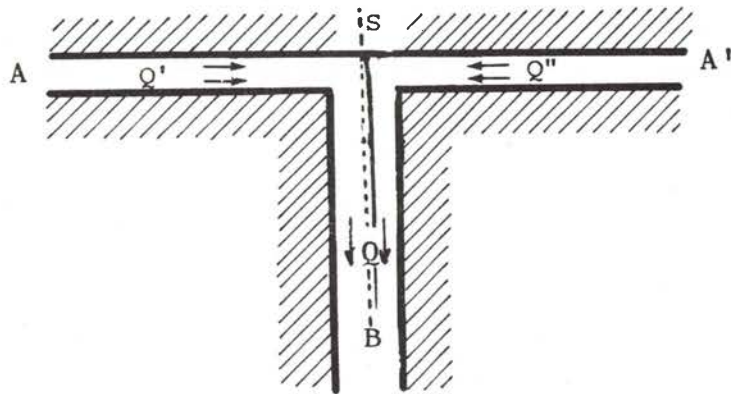


Fig.98:Schéma de la cellule en T
(écoulement correspondant au cas β)



(a)



(b)

Fig.99:B.E.L. dans la cellule en T (cas α)

(a) $Q' = Q'' = Q/2$

(b) $Q' > Q'' \quad Q = Q' + Q''$

3.2. Dispositif expérimental

Pour cette étude optique, nous avons construit une cellule métallique en T, fermée en haut et en bas par deux glaces de polarimètre, qui permet de créer l'écoulement plan recherché, aux effets de bord près (fig (98)). L'entrefer e des deux canaux latéraux A et A' a été fixé à 1 mm (moitié de l'entrefer du canal principal B). L'épaisseur d de la cellule a été prise égale à 15 mm. Deux possibilités d'écoulement α) et β) ont été envisagées :

Cas α)

La solution macromoléculaire entre par les deux côtés et ressort par l'axe de symétrie. Il est possible de réaliser des débits Q' et Q'' par ces deux côtés latéraux différents, (fig. 99) entraînant sur la paroi TT' l'existence d'un point singulier S (de vitesse nulle) de position légèrement variable : il se situe du côté où le débit est le plus faible.

Cas β)

L'écoulement entrant, de débit Q se fait par l'axe de symétrie de la cellule, la solution, de débit $Q/2$ sortant par les deux sorties latérales. (fig (98)).

Cette cellule, comme dans les montages étudiés précédemment, est placée entre polariseur et analyseur croisés, à 45° des axes des différents canaux. Le faisceau lumineux parallèle la traverse perpendiculairement au plan de la figure. Les mesures de la B.E. sont toujours faites à l'aide de la méthode classique de SENARMONT. Les résultats rapportés ici correspondent toujours aux mêmes solutions aqueuses de POE WSR 301.

3.3. Résultats obtenus

Cas α)

Pour une concentration suffisante (de l'ordre de 1 %), et en écoulement laminaire, il est possible, pour un débit de l'ordre de quelques cm^3/s d'obtenir une fine ligne lumineuse de B.E.L. initiée au point d'arrêt S. On peut obtenir suivant les valeurs relatives de Q' et Q'' les cas représentés sur les photos de la fig.(100)

Cas β)

Dans cette situation hydrodynamique, la B.E. est localisée sur la paroi TT' et est initiée au point S situé sur l'axe de symétrie de la cellule. La fig.(101)

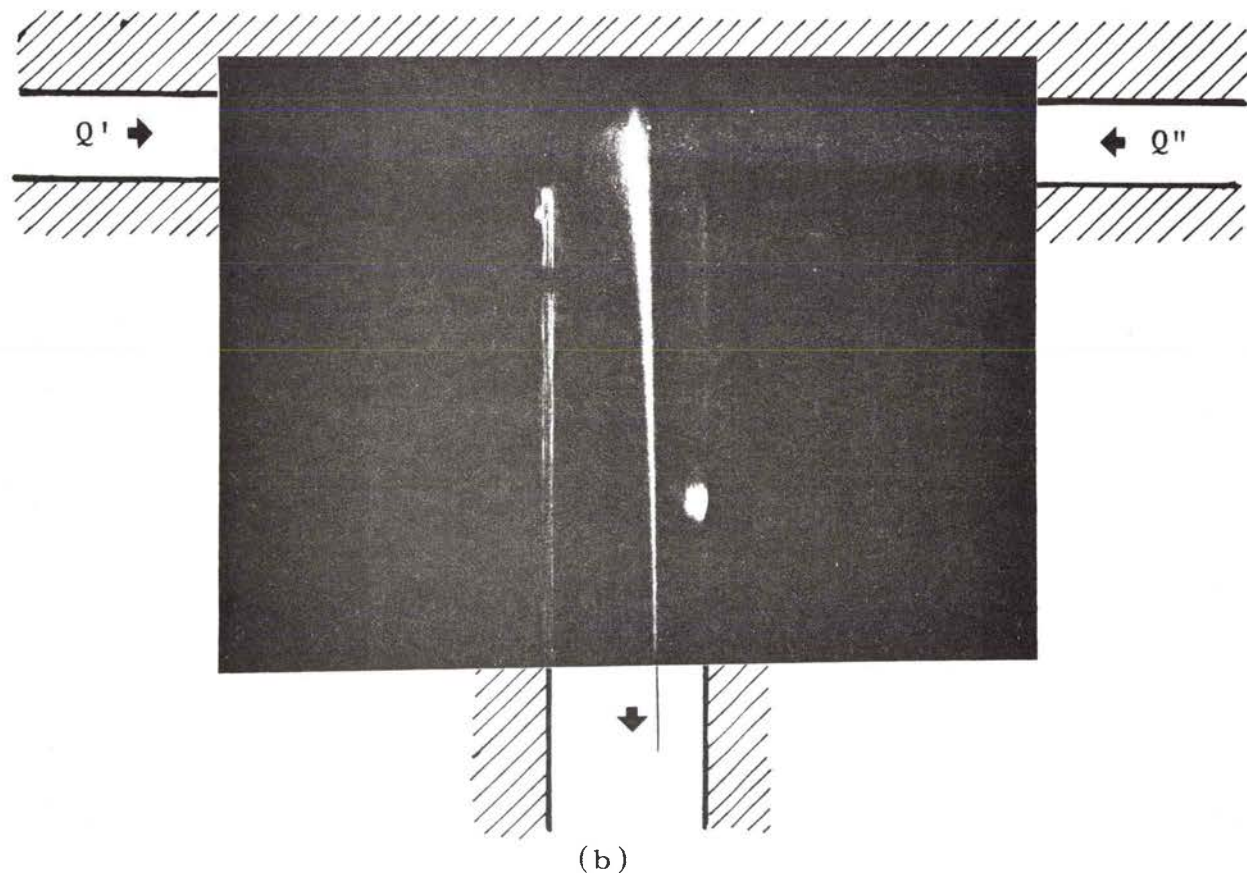
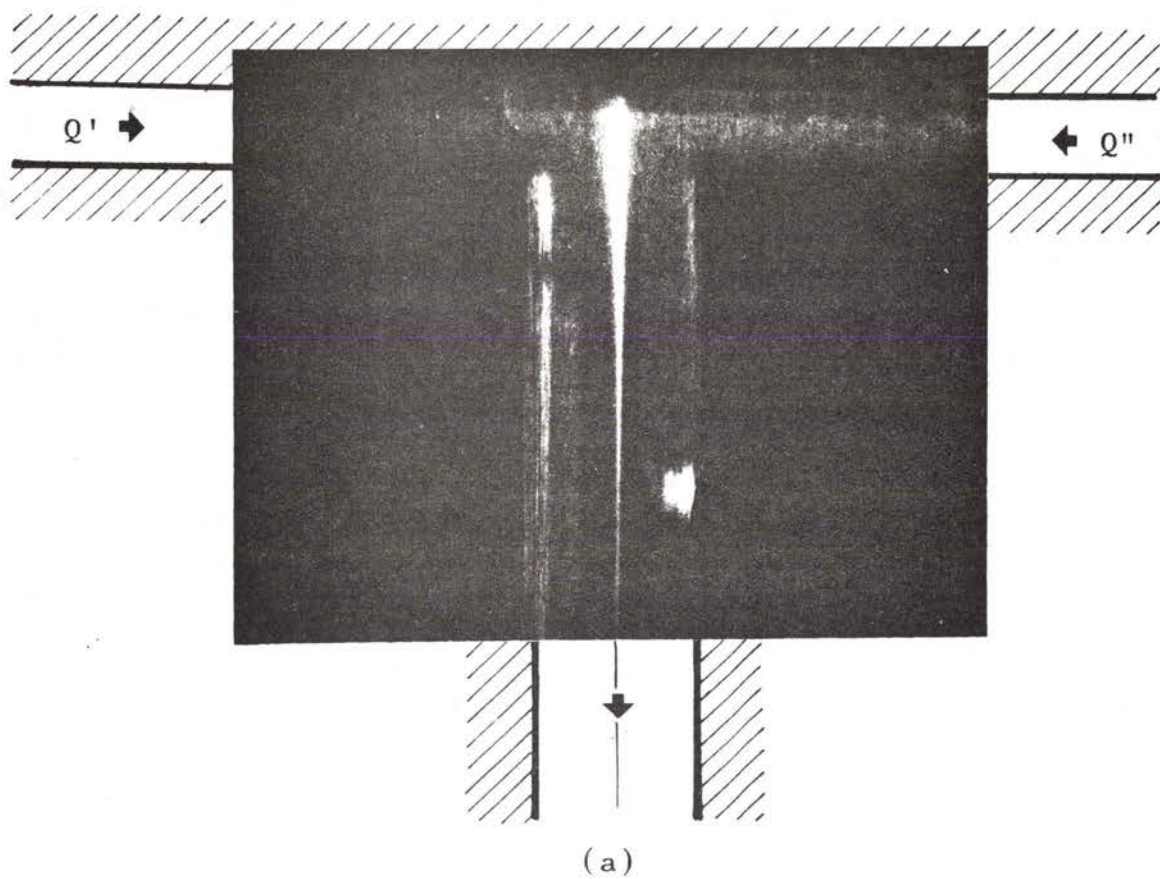


Fig.100: POE WSR 301; $c=1,5\%$; Biréfringence d'écoulement localisée dans la cellule en T.

(a) $Q' = Q''$

(b) $Q' > Q''$

donne les courbes représentatives de l'évolution de la biréfringence au voisinage de S en fonction du débit Q, pour les différentes concentrations notées sur cette figure.

d) Discussion - Conclusion

La situation α) correspond à un cas particulier de B.E.L. induite à l'arrière d'un obstacle (ici la paroi TT') et correspond aux résultats attendus d'après l'étude (III.2) La position du bord de fuite ici est toutefois moins bien définie que l'arête du dièdre étudié précédemment et le phénomène optique apparaît dans ce cas légèrement plus flou, surtout près de S, (S pouvant se déplacer légèrement par suite des fluctuations des débits relatifs Q' et Q''). Lorsque Q' et Q'' sont différents, la forte localisation de la ligne de B.E.L. permettrait néanmoins d'obtenir des renseignements hydrodynamiques, de façon simple, sur les écoulements de ces solutions viscoélastiques complexes dans ce type d'écoulements. Les courbes correspondant à la situation β) sont sensiblement linéaires dans le domaine étudié. Elles montrent clairement la nécessité d'un gradient minimum G_{Lm} , relié à Q_m , abscisse à l'origine de ces courbes, pour que les macromolécules subissent l'étirement dans ce champ hydrodynamique. La présence du gradient de cisaillement due à la présence de la paroi TT' n'empêche pas l'extension des macromolécules dans des conditions appropriée Ce type d'écoulement reste un écoulement fort. Apparemment, comme on pouvait s'y attendre il faut un débit Q_m supérieur à celui qu'il faudrait utiliser en écoulement purement élongationnel. Une étude quantitative nécessiterait une connaissance du champ hydrodynamique que des hypothèses simplificatrices ne peuvent permettre de représenter correctement pour l'écoulement de ces solutions viscoélastiques (comme on l'a vu dans le cas de la cellule en croix). Une étude par anémométrie laser serait donc souhaitable dans cette situation également. Si on représente l'évolution de $1/Q_m$ en fonction de la concentration ($1/Q_m$ correspond à une quantité liée au temps de relaxation τ le plus long de la particule ou de l'agglomérat, puisque pour l'extension on doit avoir $G_{Lm} \cdot \tau \geq 1$ et que G_{Lm} dépend de Q_m) on remarque (fig (102)) que cette évolution est sensiblement linéaire. Ce résultat semble en accord avec un résultat semblable obtenu par une méthode électrochimique par TRIBOLLET (133) pour le dispositif à disque tournant. Par ailleurs on peut penser qu'ici aussi, le couplage de ces deux méthodes pourrait s'avérer fructueux.

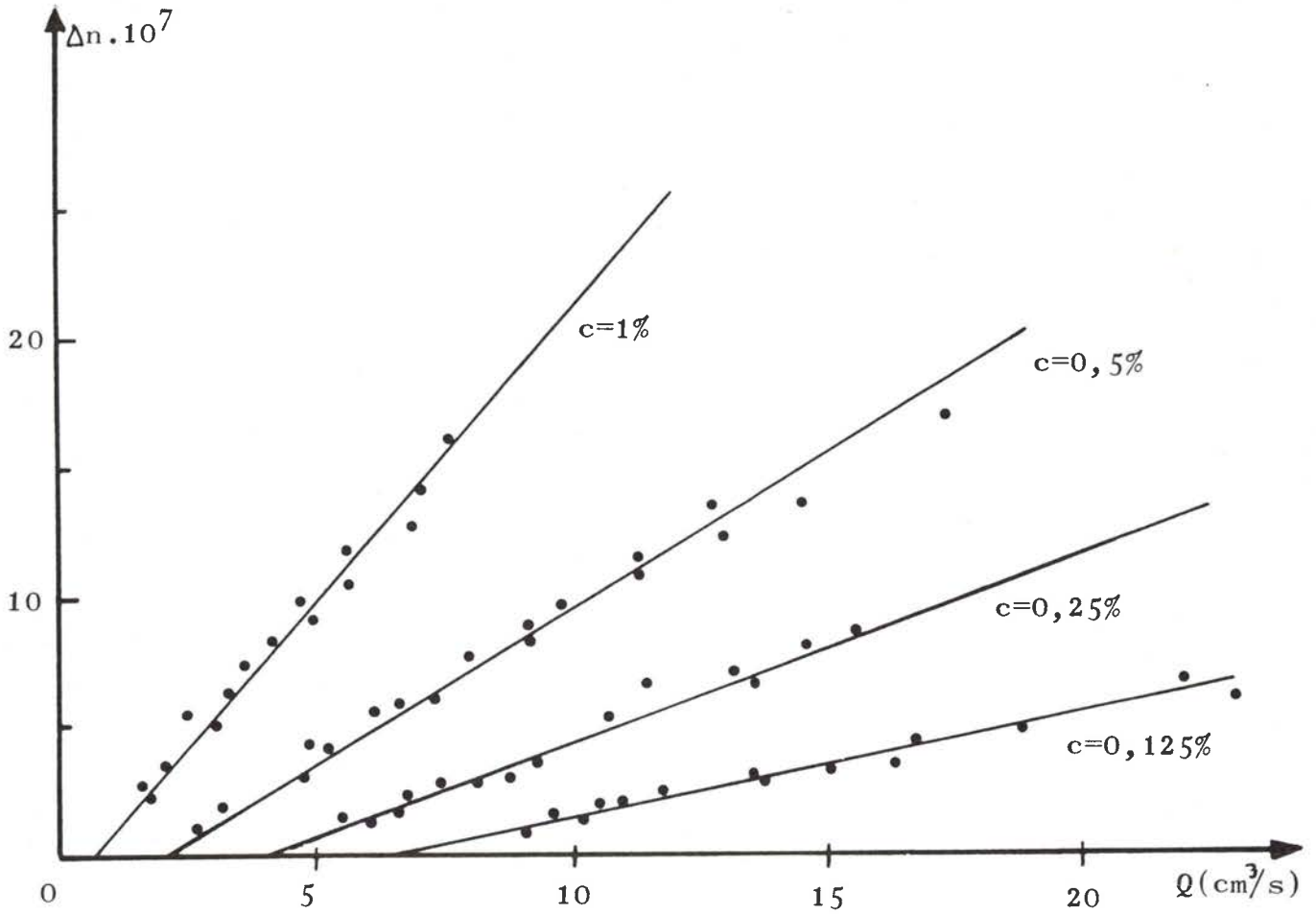


Fig.101: POE WSR 301; cellule en T. Evolution de la biréfringence en fonction du débit.

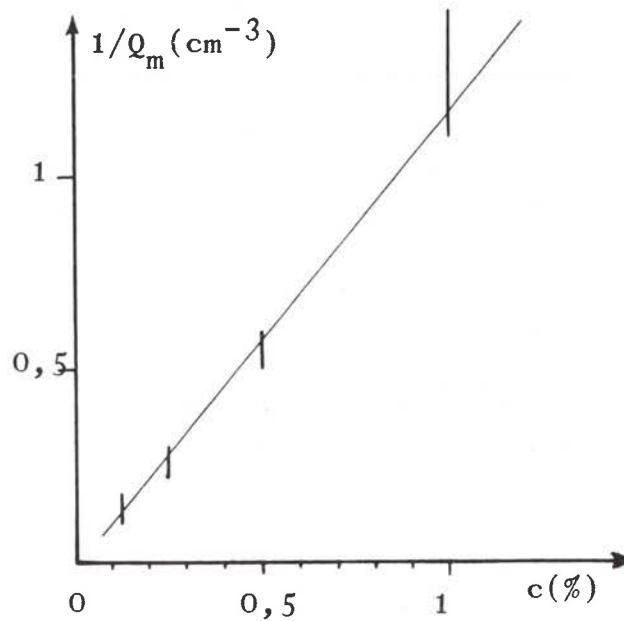


Fig.102: POE WSR 301. Evolution de $1/Q_m$ (inverse de l'abscisse à l'origine des courbes de la Fig.101) en fonction de la concentration.

CHAPITRE V : BIREFRINGENCE EN ECOULEMENT ELONGATIONNEL OSCILLATOIRE

1. Introduction

Comme on l'a vu précédemment, avec les différents dispositifs décrits, il est possible pour des écoulements forts d'obtenir, si la macromolécule est soumise pendant un temps suffisamment long (ce que l'on peut réaliser en utilisant un dispositif à point d'arrêt par exemple), le passage de la forme pelote à l'état fortement étiré. Sans point d'arrêt, par la nature même des écoulements élongationnels purs, la particule n'est souvent soumise à l'action du champ que pendant un temps trop court, et l'étirement ne peut se produire. DAOUDI (144) a étudié théoriquement le comportement de macromolécules dans des conduites à strictions périodiques. Dans ce cas, le gradient de vitesse vu par une molécule donnée sera modulé périodiquement. Un cas pratique de ce genre de situation se rencontre en récupération assistée du pétrole (déplacement des huiles par des solutions de polymère). Le gradient de vitesse longitudinal est modulé par la géométrie locale du milieu poreux (succession de passages étroits et larges...). Le changement de conformation de macromolécules dans de tels écoulements a déjà été utilisé (194) pour expliquer certains comportements viscosimétriques (remontée de la viscosité). Nous décrirons dans cette partie de notre travail les premiers résultats obtenus en B.E. à l'aide de deux dispositifs à écoulement oscillatoire (193).

2. Dispositifs expérimentaux

2.1. Succession de convergents - divergents

Différentes cellules à profils périodiques ont été réalisées. Pour des raisons de commodités expérimentales de réalisation, des orifices cylindriques (de section circulaire) ont été percés, puis le dispositif a été coupé en deux, les deux parties étant séparées de e . (voir fig. 103) Dans cette étude nous avons utilisé des cellules de ce type, fermées par deux glaces parallèles. Le nombre de strictions variait de 5 à 20 et e a été choisi ici égal à 1 mm.

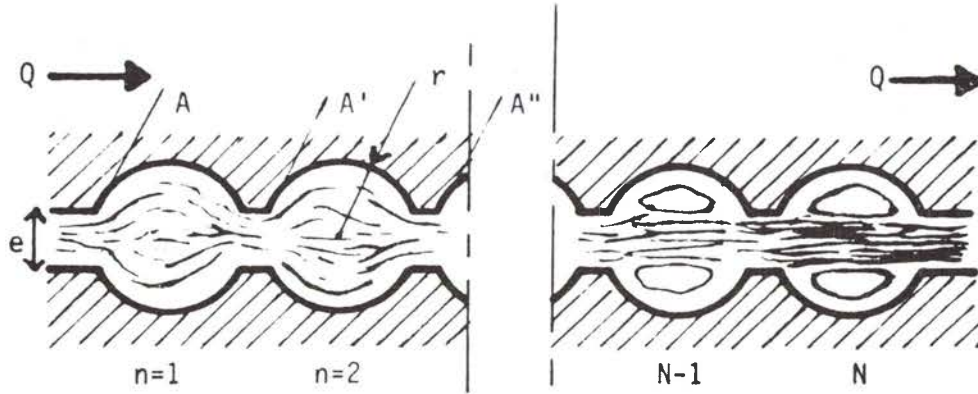


Fig.103:Schéma de la cellule à profil périodique.
Succession de convergents-divergents.

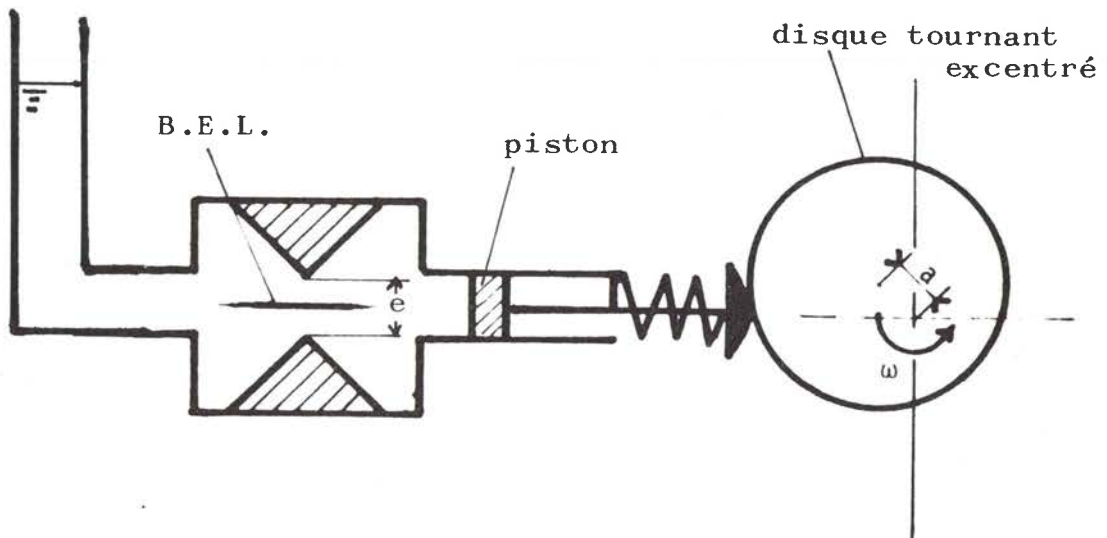


Fig.104:Schéma de la cellule à convergent-divergent
et débit oscillant.

2.2. Un convergent - divergent avec débit oscillant

Une cellule de ce type est réalisée à l'aide de deux pièces métalliques à angle droit, placées comme l'indique la fig. 104 et dont les arêtes sont séparées par la distance e . La solution est mise en mouvement oscillatoire à l'aide d'un piston et d'un excentrique ajustable (disque décalé de a variable par rapport à l'axe du moteur le faisant tourner à la vitesse angulaire ω . L'épaisseur de la cellule est $d = 14$ mm, et e a une valeur, suivant le prototype de cellule utilisée de 0,9 ou 1,8 mm. Nous avons également réalisé une cellule de ce type, thermostatée, à écartement e continuellement variable.

Nous donnons les résultats obtenus à l'aide de ces deux dispositifs pour les solutions de POE WSR 301. Pour d'autres solutions de macromolécules de haut poids moléculaire, (polystyrène, polyacrylamide, ..) les résultats sont semblables.

3. Résultats expérimentaux

Dans la cellule correspondant à une succession de convergents-divergents, nous n'avons pu obtenir de lignes de B.E.L. aussi fines et définies que dans certaines des cellules étudiées dans les chapitres III et IV. Nous avons néanmoins pu observer un phénomène intéressant : pour un débit d'écoulement Q suffisant il est possible d'observer contraction après contraction une évolution de la B.E. Celle-ci devient de plus en plus intense (comme on peut le voir sur la photo (105)), pour finalement saturer.

Pour l'autre dispositif oscillatoire, on peut observer trois situations différentes, dépendant de la vitesse angulaire ω d'oscillation et de l'amplitude a du mouvement.

- a) pour de faibles valeurs de ces deux paramètres on n'observe pas ou peu de biréfringence entre les deux pièces à angles droits. De plus quand elle est présente elle n'est pas localisée.
- b) pour de fortes valeurs de ω et a , de la B.E., qui peut être intense, apparaît dans l'entrefer, mais n'est pas localisée non plus. (fig.(106)).
- c) pour des valeurs intermédiaires, comme on peut le voir sur la photo (107) il est possible d'obtenir sur l'axe de la cellule une ligne rectiligne fine et bien définie de B.E.L.

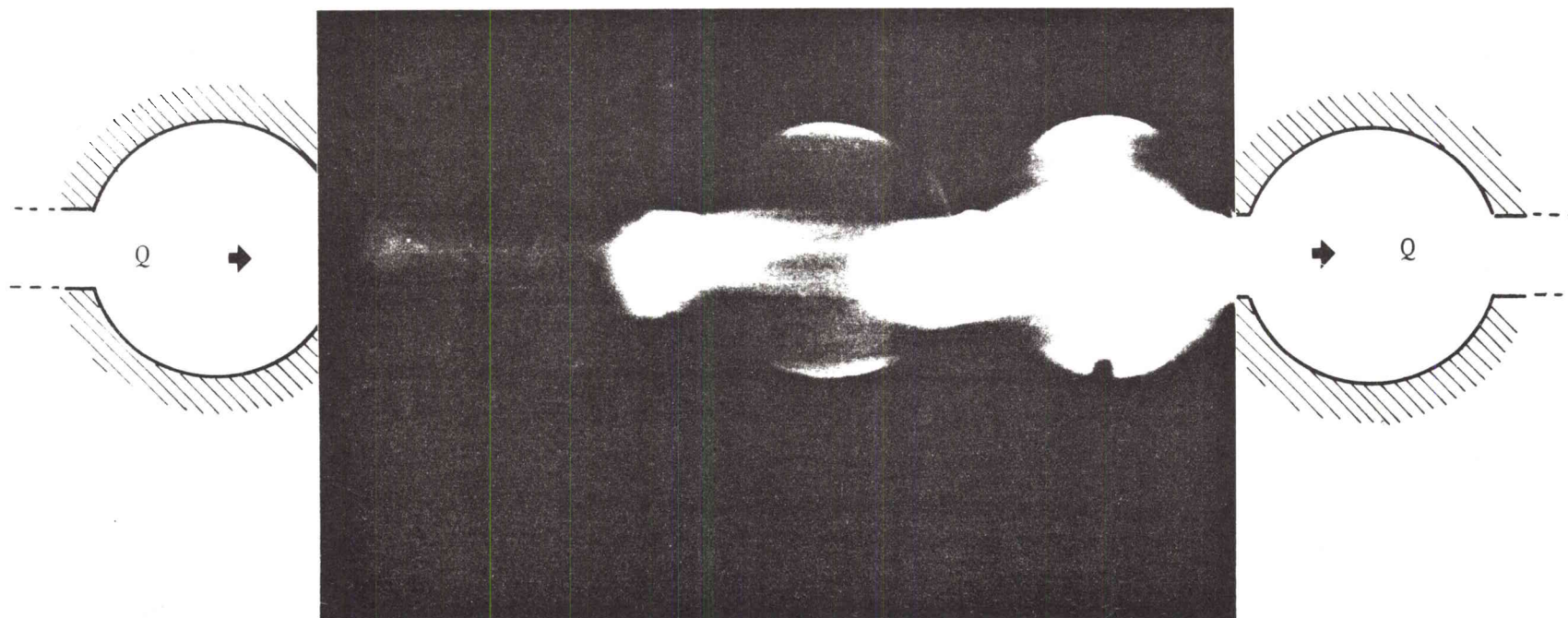


Fig.105. POE WSR 301; $c=0,5\%$. Photographie de la cellule à convergents-divergents successifs. Polariseur et Analyseur à 45° de l'axe d'écoulement.

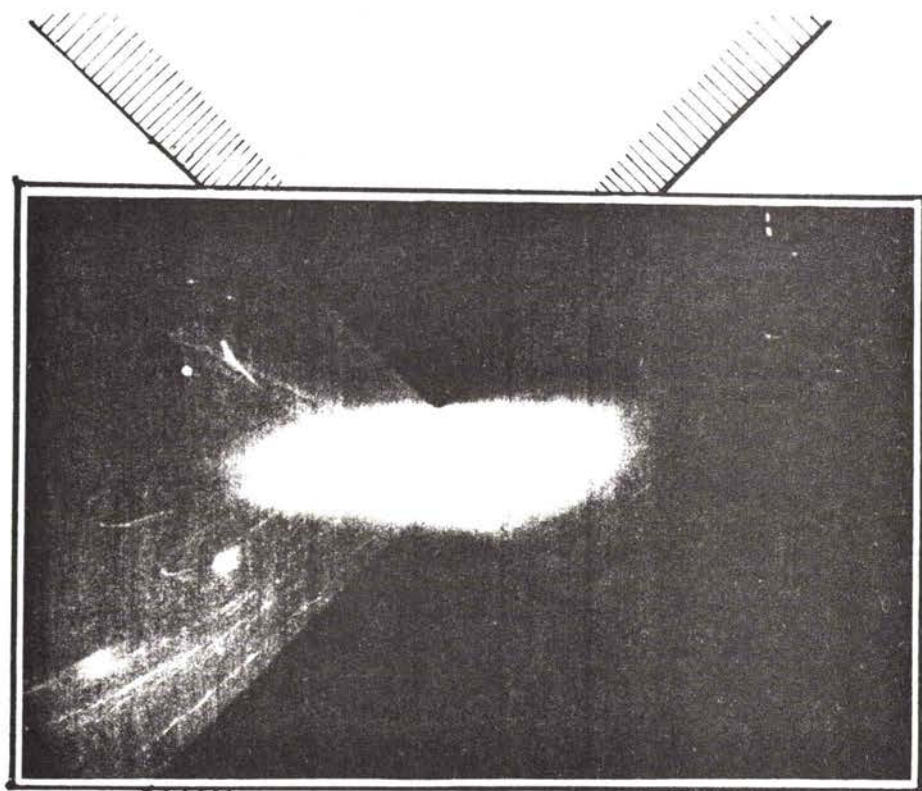


Fig.106. POE WSR 301; $c=0,5\%$; $\omega=1200t/mn$. Photographie de la cellule à un convergent-divergent et débit oscillant. Situation b). Polariseur et Analyseur à 45° de l'axe du dispositif.

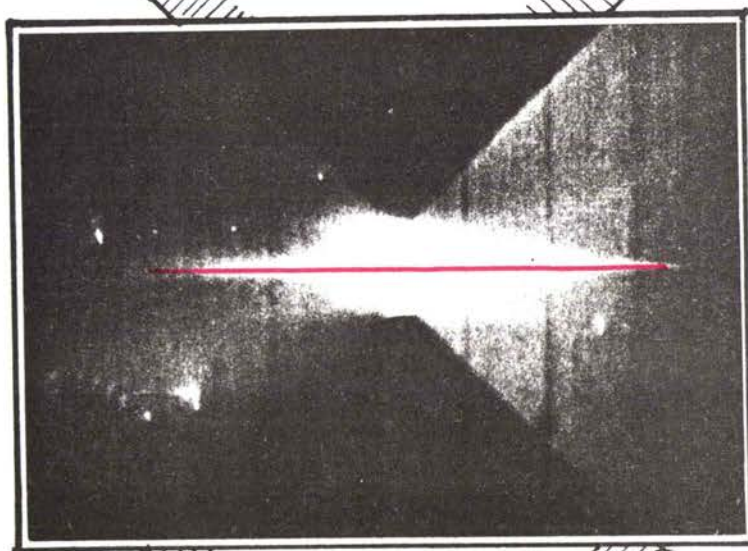


Fig.107. POE WSR 301. $c=0,5\%$; $\omega=260t/mn$. Photographie de la cellule à un convergent-divergent et débit oscillant. Situation c). Polariseur et analyseur à 45° de l'axe du dispositif.

4. Discussion - Conclusion

Ces expériences montrent que l'étirement des macromolécules peut être observé au moyen d'une succession, dans l'espace ou dans le temps de convergents-divergents. Ces résultats peuvent s'expliquer avec la théorie de l'haltère non harmonique, que l'on a vu lors de l'exploitation des résultats obtenus à l'aide de la cellule en croix. Elle montre qu'en écoulement élongationnel, par suite des effets d'hystérésis, provenant de l'augmentation du coefficient de friction avec l'extension de la particule, la déformation de la macromolécule dans la partie convergente n'est pas annulée complètement dans la partie divergente qui lui succède. Ainsi la macromolécule resterait partiellement déformée, et le deviendrait de plus en plus lors des passages successifs. Finalement l'extension complète de la particule pourrait ainsi être atteinte.

Dans le cas du débit oscillant on constate que, pour une amplitude du mouvement oscillatoire du fluide donnée, il faut utiliser une valeur de ω d'autant plus grande que la concentration de la solution est plus importante pour obtenir une ligne stable et nette de B.E.L. telle qu'elle est représentée sur la photo (107). Notons encore qu'ici les solutions utilisées ne peuvent pas être considérées comme diluées mais correspondent au régime semi-dilué. On devrait donc dans les interprétations tenir compte des interactions et utiliser les modèles adaptés à ces situations. Signalons qu'ici aussi une ligne de B.E.L. nette et stable peut être observée jusqu'à des concentrations de l'ordre 0,008 %, lorsque $e = 1,8$ mm, à condition d'augmenter très fortement la viscosité de la solution par adjonction de glycérol (70 %). Quelle que soit la valeur du débit Q permanent à travers cette cellule en coins il est impossible d'obtenir, par un passage unique, une ligne de B.E.L. Dans le cas du profil périodique la succession des gradients élongationnels derrière les "obstacles" de trace A', A" A"',... (fig.103) est responsable partiellement de l'extension des macromolécules. On peut remarquer, comme l'indique le schéma (103), par observation visuelle directe, que l'aspect du champ d'écoulement évolue à mesure que l'on rencontre les contractions successives. Après l'extension, des zones mortes se créent, entraînant la formation d'un canal presque parallèle. Ces premiers résultats obtenus en écoulements élongationnels oscillatoires sont prometteurs et devraient par une exploitation quantitative permettre une meilleure compréhension de la dynamique macromoléculaire telle qu'on peut la rencontrer dans des situations pratiques comme par exemple en récupération assistée du pétrole.

CONCLUSION GENERALE

La majorité des travaux effectués à l'aide de la technique de la biréfringence d'écoulement porte sur le comportement de particules en gradient de cisaillement, les observations étant faites perpendiculairement au plan de l'écoulement. Au cours de ce travail nous avons étendu les possibilités offertes par cette technique à d'autres situations, apportant ainsi des renseignements nouveaux, principalement

- a) lorsqu'on utilise des directions d'observation différentes, ou qu'on les couple, dans le cas de particules rigides soumises à des gradients transversaux
- b) lorsqu'on soumet de grandes macromolécules linéaires souples à divers écoulements à caractère élongationnel.

Nous avons tout d'abord réalisé, d'après des bases existantes, un montage de mesure de B.E. classique de haute sensibilité, permettant de réaliser des mesures en gradient de cisaillement (à l'aide d'une cellule de Couette). Nous donnons les résultats obtenus avec un tel montage pour une étude en fonction de la température de la B.E. du cinnamate d'éthyle. Elle donne des résultats conformes à ce que prévoient les théories. Nous étudions également la B.E. de solutions de pentoxyde de vanadium et ses modifications au cours du temps, mettant ainsi en évidence les possibilités qu'apporte cette technique pour suivre l'évolution de ces phénomènes de floculation très complexes.

Dans la partie suivante, nous avons étudié, d'abord théoriquement, puis pratiquement, l'apport de la B.E. pour différentes directions d'observation : suivant le gradient de vitesse, suivant les lignes de courant et leurs couplages avec la direction conventionnelle. Ces mesures de B.E. permettent à elles seules de distinguer particules allongées et aplaties (ce que ne donnait pas la B.E. classique utilisée seule) et permettent par d'autres approches la détermination du coefficient de diffusion de rotation et du facteur de forme. Des calculs à l'ordinateur nous ont permis de donner des tableaux théoriques correspondant aux biréfringences relatives à ces trois directions d'observations en fonction de σ et de p . Pour les observations complémentaires ce travail n'avait jamais été effectué à notre connaissance, et, dans le cas classique, la précision apportée ici est supérieure à celle que l'on trouvait dans la littérature (28).

Expérimentalement, pour ces observations complémentaires, nous avons réalisé une cellule à bande originale permettant l'observation et la mesure de la B.E. suivant les lignes de courant sur une longueur permettant d'espérer une bonne précision.

Les mesures réalisées à l'aide de solutions de pentoxyde de vanadium semblent, par suite de phénomènes complexes ne pas correspondre aux espérances théoriques alors que l'accord semble être acceptable pour des solutions de virus de la mosaïque du tabac. Il semblerait souhaitable que des mesures de ce type soient reprises à l'aide de produits bien fractionnés. Notons enfin que l'utilisation de cette cellule à bande pour des solutions de particules déformables serait intéressante lors d'une comparaison hydrodynamique de mesures de différences de contraintes normales dans le cadre de théories basées sur les lois de la photoélasticité.

La deuxième grande partie de ce travail est relative aux possibilités d'observation et d'exploitation de la biréfringence d'écoulement localisée (B.E.L.) consécutive au passage, en écoulement élongationnel, d'une macromolécule linéaire souple de la forme pelote statistique à l'état déroulé. Nous y décrivons et donnons les résultats obtenus à l'aide de nombreuses cellules possédant la propriété de créer des écoulements élongationnels variables. Pour que l'extension de la macromolécule puisse se produire dans ces dispositifs, il faut utiliser des produits de grandes masses. Nous avons obtenu ces phénomènes de B.E.L. pour des solutions de polyacrylamide, de polystyrène, de polyoxyéthylène, ... Les résultats qui ont été rapportés dans ce travail concernent essentiellement ce polymère, et plus précisément le POE WSR 301, produit commercial utilisé dans de nombreux travaux scientifiques de recherche portant essentiellement sur les phénomènes de réduction de frottement.

Après une étude viscosimétrique de ce polyoxyéthylène, nous avons donné les résultats complets obtenus avec une cellule originale appelée cellule en croix permettant une étude quantitative de la B.E. dans des écoulements du type $v = G_L(x, -y, 0)$ dans lesquels les macromolécules pénètrent avec le minimum de prédéformations. Nos résultats expérimentaux mettent en évidence de façon très nette l'obligation d'utiliser un gradient élongationnel G_L minimum ainsi que la nécessité d'un temps de présence minimum t_m dans ce champ d'écoulement (qui explique la très forte localisation de la B.E.) pour pouvoir obtenir la transition pelote-particule étirée. La théorie élaborée à l'aide d'un modèle très simplifié permet de rendre compte de façon acceptable des phénomènes observés, dont la décroissance de la biréfringence sur l'axe de la cellule, après avoir quitté le domaine central élongationnel. L'étude expérimentale originale de la biréfringence d'écoulement localisée induite à l'arrière d'obstacle aboutit à des conclusions semblables.

Dans le chapitre suivant, les résultats obtenus dans des régions où existent simultanément une composante élongationnelle et de cisaillement montrent qu'on peut obtenir, et, expérimentalement mettre en évidence la transition pelote $\longleftrightarrow$

particule étirée malgré la présence de la composante rotationnelle qui peut être importante. Nous avons donné les résultats obtenus avec un dispositif à deux rouleaux, (montrant la possibilité d'obtenir plusieurs lignes de B.E.L.), un disque tournant, où nous avons confronté nos résultats avec ceux obtenus par une méthode électrochimique dans les mêmes conditions expérimentales, et enfin une cellule en T.

Nous avons enfin terminé notre travail en montrant expérimentalement, à l'aide de deux dispositifs élongationnels oscillatoires, (spatialement et temporellement) qu'il était possible par effet répétitif cumulatif d'obtenir l'étirement des macromolécules en solution dans certaines conditions.

Il serait intéressant de

poursuivre les études réalisées en utilisant des produits bien caractérisés et monodisperses de façon à pouvoir exploiter quantitativement certaines observations qualitatives. Un effort théorique devrait également être apporté pour traiter de façon plus réaliste et plus complète le problème hydrodynamique, moléculaire, et optique (où l'effet de forme par exemple est souvent négligé). La comparaison des résultats obtenus en B.E. avec ceux que donnent d'autres techniques serait également souhaitable. La connaissance du champ hydrodynamique, fort complexe dans ces situations, pour les solutions viscoélastiques utilisées ici, est une nécessité et doit être déterminée expérimentalement. L'utilisation de méthodes électrochimiques, comme on l'a vu dans le cas du disque tournant peut s'avérer utile et peut être exploitée dans d'autres géométries. Enfin, les résultats préliminaires, obtenus avec notre cellule en croix, par diffusion de neutrons, donnent des résultats encourageants, et indiquent une nouvelle voie que l'on pourrait suivre pour atteindre une meilleure compréhension de la dynamique macromoléculaire dans ce type d'écoulement.

ANNEXE

PARTICULES RIGIDES EN ECOULEMENT ELONGATIONNEL

Le modèle le plus souvent adopté pour représenter la particule rigide est celui de l'ellipsoïde de révolution. WAYLAND (195) a étudié la B.E. en régime laminaire de ce type de particule dans le cas général d'écoulements bidimensionnels incluant ceux présentant une partie élongationnelle. TAKSERMAN-KROZER (196) a réalisé une étude approfondie de l'orientation d'ellipsoïdes rigides en solution diluée, placés dans un champ d'écoulement uniaxial ou le champ de vitesse est donné par :

$$V = (Gx, -\frac{Gy}{2}, -\frac{Gz}{2}) \quad \text{où} \quad G = \frac{\partial V_x}{\partial x} \quad \text{est appelé le}$$

gradient de vitesse parallèle, ou longitudinal ou encore élongationnel. La technique utilisée est celle de PETERLIN-STUART, appliquée à ce type de gradient. Les résultats obtenus sont fondamentalement différents de ceux qu'on obtient en gradient de cisaillement. Dans ce cas, la fonction de distribution stationnaire F prend les valeurs extrêmes suivantes lorsque $\sigma R \rightarrow \pm \infty$ ($\sigma = G/D$) :

$$F_{\infty} \rightarrow \delta(\theta) \quad R > 0$$

$$\text{et } F_{\infty} \rightarrow \delta\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \quad R < 0$$

où δ représente la fonction Dirac et θ l'angle entre l'axe de révolution de la particule et la direction d'étirement.

On peut définir un facteur d'orientation f tel que l'on ait :

$$f = \frac{\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}}{(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})_{\text{alig.}}}$$

rapport de l'anisotropie de polarisation du système sur celle que l'on aurait si toutes les particules étaient alignées suivant la direction d'étirement.

Ce facteur d'orientation est proportionnel à la biréfringence et vaut ici

$$f = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta.$$

On obtient, en utilisant la fonction de distribution, pour $\sigma = \infty$:

$f = 1$ pour les particules allongées ($R > 0$)

$f = -1/2$ pour les particules aplaties ($R < 0$)

Pour cet étirement uniaxial, f augmente de façon monotone avec σR de $-1/2$ (pour $\sigma R = -\infty$) à $+1$ (pour $\sigma R = +\infty$).

En gradient de cisaillement on rappelle que f dépendait dans ces cas extrêmes de la forme de l'ellipsoïde : le degré d'orientation maximum $f = 1$ ne pouvait être atteint que lorsque simultanément $|R| = 1$ et $\sigma = \infty$. La fonction de distribution et le facteur d'orientation f sont ici des fonctions exponentielles apériodiques du temps, tendant vers un état d'équilibre défini.

Signalons enfin que la viscosité intrinsèque dans ce type d'écoulement (197) croît avec σR : partant d'une valeur initiale $|\eta|_0$ correspondant à la distribution isotrope des directions de l'ellipsoïde elle augmente jusqu'à une valeur $|\eta|_\infty$ caractéristique d'une orientation complète. On constate donc, ici aussi, qu'au point de vue de la viscosité, le comportement de $|\eta|$ est totalement différent de celui obtenu en cisaillement (où $|\eta|$ décroît avec σ).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. HOCQUART, R., CRESSELY, R., C.R. Acad. Sci. Paris, B, 279, 163 (1974).
2. JERRARD, H.G., Chem. Rev. 59, 345 (1959).
3. WALES, J.L.S., "The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts" Delft University Press (1976).
4. HESS, S., Phys. Letters 30A, 239 (1969).
5. BAAS, F., BREUNESE, J.N., KNAPP, H.F.P., BEENAKKER, J.J.M., Physica 88 A, 1, (1977).
6. ONUKI, A., et KAWASAKI, K., Phys. Letters 78 A, 354 (1980).
7. CHOU, Y.C. et GOLDBURG, W.I., Phys. Rev. Lett. 47, 1155 (1981).
8. PETERLIN, A., STUART, H.A., Z. Physik, 112, 1, 129 (1939).
9. RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S., Physik. Chem. A, 152, 47 (1931).
10. PETERLIN, A., STUART, H.A., Z. Physik, 113, 663 (1939).
11. CHAMPION, J.V., Proc. Phys. Soc., 72, 711 (1958).
12. CHAMPION, J.V., SUDDABY, A., Proc. Phys. Soc. 75, 799 (1960).
13. MEETEN, G.H., J. Chim. Phys., 66, 1565 (1969).
14. VUKS, M.F., Optics Spect., 20, 361 (1966).
15. PERRIN, F., J. de Phys. 5, 497 (1934) - 9, 1 (1939).
16. CHAMPION, J.V., Proc. Phys. Soc. 75, 421 (1960).
17. EISENSCHITZ, R., Proc. Phys. Soc. A 62, 41 (1949).
18. BRAGG, W.L., Proc. Roy. Soc. A 105, 370 (1924).
19. CHAMPION, J.V., MEETEN, G.H., Proc. Phys. Soc. 88, 1033 (1966).
20. TOLSTOI, N.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 59, 1563 (1948).
21. HARRINGTON, R.E., "Flow Birefringence" Encyclopedia of Polymer Science 7, 100-179 (1967).
22. SCHERAGA, H.A., SIGNER, R. "Streaming Birefringence" Technique of Organic Chemistry, Physical Methods, I, part III, 2387-2457 (1958) Weissenberger Ed.
23. CERF, R., SCHERAGA, H.A., Chem. Rev., 51, 185 (1952).
24. PETERLIN, A., "Streaming and Stress Birefringence" Rheology, 1, 615 (1956) Eirich, F., R., Ed., Academic Press, N.Y.
25. CERF, R., J. Polym. Sci., 12, 15 (1954).
26. TSVETKOV, V.N., "Flow Birefringence", Newer Methods of Polymer Characterization, p. 536 (1964) Ed. K. BACON. Interscience.
27. JEFFERY, G.B., Proc. Roy. Soc. Lond. 102 A, 162 (1922).
28. SCHERAGA, H.A., EDSALL, J.T., GADD, O., J. Chem. Phys. 19, 110 (1951).
29. SADRON, Ch., J. Phys. Rad., 9, 381 (1938).
30. SNELLMAN, O., BJORNSTAHL, Y., Kolloid-Beih. 52, 403 (1941).
31. JOLY, M., J. Phys. Radium, 12, 900 (1951). - J. Chim. Phys. 48, 1 (1951) - Kolloid - Z, 126, 77 (1952) - Trans. Farad. Soc. 48, 279 (1952).

32. BJORNSTAHL, Y., *Kolloïd - Z.* 97, 46 (1941).
33. RAMACHANDAN, G.N., RAMASESHAN, S. *J. Opt. Soc.*, 42, 49 (1951).
34. TAYLORS, E., CRAMERS, W., *Biophys. Journ.* 3, 143 (1963).
35. WORKMAN, H.J., Ph. D. Thesis, Univ. Pittsburg (1968).
36. WORKMAN, H.J., HOLLINGSWORTH, C.A., *J. Coll. Interf. Sci.* 30, 305 (1969).
37. KUHN, W., *Koll. Z.*, 62, 269 (1933).
38. ZOCHER, H., *Z. Phys. Chem.*, 98, 296 (1921).
39. PHILIPPOF, W., *Kolloïd - Z.*, 83, 163 (1938).
40. CONNER, W.P., DONNELLY, P., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1136 (1951).
41. JIBAWI, M.F., Th. Doct. Ing. Toulouse (1975).
42. CRESSELY, R., HOCQUART, R., LERAY, J., *C.R. Acad. Sci. Paris B*, 277, 151 (1973).
43. CRESSELY, R., HOCQUART, R., LAYEC, Y., LERAY, J. *Eur. Polym. Journ.* 11, 347 (1975).
44. SAITO, N., *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 297 (1951).
45. HOCQUART, R., CRESSELY, R., LERAY, J. *C.R. Acad. Sci. Paris B*, 274, 863 (1972).
46. HOCQUART, R., CRESSELY, R., TOUSSAINT, G., LERAY, J., *C.R. Acad. Sci., Paris B*, 277, 37 (1973).
47. HOCQUART, R., Th. Doct. Etat METZ (1982).
48. LAYEC, Y., WOLFF, C., *J. Polym. Sci*, 11, 1653 (1973).
49. LERAY, J., SCHEIBLING, G., GRAMAIN, Ph. *J. Chim. Phys.*, 60, 1396 (1963).
50. GRAMAIN Ph. Th. Doct. Etat. STRASBOURG (1966).
51. LERAY, J., SCHEIBLING, G., *C.R. Acad. Sci.*, 251, 349 (1960).
52. LERAY, J., SCHEIBLING, G., *C.R. Acad. Sci.*, 251, 677 (1960).
53. LERAY, J., Th. Doct. Etat. STRASBOURG (1959).
54. JERRARD, H.G., *J. Appl. Phys.*, 21, 1007 (1950).
55. SENARMONT, H. de, *Ann. Chim. Phys.*, 73, 337 (1840).
56. LERAY, J., *J. Chim. Phys.*, 52, 755 (1955).
57. EDSALL, J.T., RICH, A., GOLDSTEIN, M., *Rev. Sci. Instr.*, 23, 695 (1952).
58. WAYLAND, H., *J. Appl. Phys.*, 26, 1197 (1955).
59. CHAMPION, J.V., NORTH, P.F., *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2287 (1968).
60. CHAMPION, J.V., NORTH, P.F., *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2559 (1971).
61. SADRON, CH., *J. de Phys. et le Radium*, 6, 263 (1936).
62. FOREMAN, W.T., *J. Chem. Phys.* 32, 277 (1960).
63. BURGERS, J.M. Second Report on Viscosity, *Ver. der Kon. Akad.*, D 16, 4 (1938).
64. DONNET, J.B., ZBINDEN, H., BENOIT, H., DAUNE, M., DUBOIS, N., POUIYET, J., SCHEIBLING, G., VALLET, G., *J. Chim. Phys.* 47, 51 (1950).
65. TAYLOR, J.G., *Phil. Trans.*, 223 A, 289 (1923).
66. FURTH, R., BLECK, O., *Koll.Zs.*, 34, 259 (1924).
67. ERRERA, J., *J. de Phys.*, 9 (6), 307 (1928).

68. DONNET, J.B., C.R. Ac. Sci., 229, 189 (1949).
69. DONNET, J.B., J. Chim. Phys. 47, 697 (1950).
70. HOCQUART, R., CRESSELY, R., LERAY, J., J. Chim. Phys., 9, 1256 (1974).
71. PIRIE N.W. Adv. In Virus Research 4, 159 (1957).
72. CERF, R., Th. Doct. Etat, STRASBOURG (1950).
73. ZIABICKI, A., J. Appl. Polym. Sci., 2, 24 (1959).
74. TOMS, B.A., Proc. First Int. Congr. Rheology 11, 135 (1949).
75. JAMES, D.F., Mc LAREN, D.R., J. Fluid Mech., 70, 733 (1975).
76. BIRDS, R.B., ARMSTRONG, R.C., HASSAGER O., "Dynamics of Polymeric liquids" John Wiley and Sons (1977).
77. KUHN, W., KUHN, H., Helv. Chim. Acta, 26, 1394 (1943).
78. KUHN, W., KUHN, H., Helv. Chim. Acta, 28, 1533 (1945).
79. HERMANS, J.J., Physica, 10, 777 (1943).
80. HERMANS, J.J., Rec. Trav. Chim., 63, 25 (1944).
81. CERF, R., Compt. Rend. Acad. Sci., 226, 1586 (1948).
82. CERF, R., J. Chim. Phys., 48, 59 (1951).
83. KRAMERS, H.A., J. Chem. Phys., 14, 415 (1946).
84. CERF, R., J. Phys. Radium 19, 122 (1958).
85. KUHN W., GRUN, F., Kolloid Z., 101, 248 (1942).
86. PETERLIN, A., Annual Reviews of Fluid Mechan. 8, 35 (1976).
87. COPIC, M., J. Chim. Phys., 53, 440 (1956).
88. COPIC, M., J. Polym. Sci., 20, 493 (1956).
89. TSVETKOV, V.N., J. Polym. Sci., 23, 151 (1957).
90. TSVETKOV, V., FRISMAN, E., PITSIN, O., KOTLJAR, S., J. Tech. Phys., (USSR) 28, 1428 (1958).
91. TSVETKOV, V., Vysokomol. Soedin., 5, 740 (1963).
92. FRISMAN, E.V., DADIVANAYAN, A.K., J. Polym. Sci., 16, 1001 (1967).
93. FRISMAN, E.V., DADIVANAYAN, A.K., Polym. Sci. URSS, 8, 1492 (1966).
94. GIESEKUS, H., Rheol. Acta, 2, 101 (1962).
95. GIESEKUS, H., Rheol. Acta, 2, 113, (1962).
96. NOLL, W., Arch. Ratl. Mech. Anal., 11, 97 (1962).
97. TANNER, R.I., STEHRENBARGER, W., J. Chem. Phys., 55, 1958 (1971).
98. TANNER, R.I., Trans. Soc. Rheol., 19, 37 (1975).
99. TANNER, R.I., HUILGOL, R.R., Rheol. Acta., 14, 959 (1975).
100. DE GENNES, P.G., J. Chem. Phys., 60, 5030 (1974).
101. TAKSERMAN-KROZER, R., Bull. Acad. Polonaise Sci., 9, 603 (1963).
102. TAKSERMAN-KROZER, R., J. Polym. Sci. 1, 2477 (1963).

103. TAKSERMAN-KROZER, R., J. Polym. Sci., 1, 2487 (1963).
104. TAKSERMAN-KROZER, R., J. Polym. Sci., 16, 2855 (1967).
105. PETERLIN, A., J. Polym. Sci., 4, 287 (1966).
106. PETERLIN, A., Pure and Appl. Chem., 12, 563 (1966).
107. STEVENSON, J.F., BIRD, R.B., Trans. Society Rheol., 15, 1, 135 (1971).
108. KRAMERS, H.A., Physica, 11, 1 (1944).
109. GRECO, R., TITOMANLIO, G., MARRUCCI, G., Rheol. Acta, 14, 127 (1975).
110. ACIERNO, D., TITOMANLIO, G., MARRUCCI, G., Trans. Soc. Rheol., 16, 651 (1972).
111. NICODEMO, L., MARRUCCI, G., HERMANS, J.J., J. Polym. Sci., A-2, 10, 1351 (1972).
112. ACIERNO, D., TITOMANLIO, G., GRECO, R., Chem. Eng. Sci., 29, 1739 (1974).
113. HINCH, E.J., Proc. Symp. Polym. Lubrification, Brest (1974).
114. FULLER, G.G., Ph. D. Thesis, Calif. Inst. Technol. (1980).
115. FULLER, G.G., LEAL, L.G., Rheol. Acta, 19, 580 (1980).
116. LEAL, L.G., FULLER, G.G., OLBRICHT, W.L., Viscous Flow Drag Reduction, Progress in Astronautics and Aeronautics, 72, 351 (1980).
117. FULLER, G.G., LEAL, L.G., J. Polym. Sci., 19, 557 (1981).
118. TANNER, R.I., Trans. Soc. Rheol., 19, 557 (1975).
119. PHAN-THIEN, N., TANNER, R.I., J.N.N.F.M., 3, 309 (1978).
120. FULLER, G.G., LEAL, L.G., J.N.N.F.M., 8, 271 (1981).
121. PETERLIN, A., Polymer, 2, 257 (1961).
122. MARRUCCI, G., TITOMANLIO, G., HERMANS, J.J., Polym. Lettres, 10, 197 (1972).
123. TANNER, R.I., AIChE J., 22, 910 (1976).
124. MARRUCCI, G., Polym. Eng. Sci., 15, 643 (1979).
125. MACKLEY, M.R., J.N.N.F.M., 4, 111 (1978).
126. MACKLEY, M.R., KELLER, A., Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 278, 29 (1975).
127. TAYLORS, G.I., Proc. Roy. Soc. A 146, 501 (1934).
128. CROWLEY D.G., FRANK, F.C., MACKLEY, M.R., STEPHENSON, R.G., J. Polym. Sci., 14, 1111 (1976).
129. FRANK, F.C., MACKLEY, M.R., J. Polym. Sci., 14, 1121 (1976).
130. BAILEY, F.E., KOLESKE, J.V., "Poly (ethylene oxyde)", Academic Press (1976).
131. SCRIVENER, O., Th. Doct. Etat, STRASBOURG (1975).
132. SIGLI, D., Th. Doct. Etat, POITIERS (1976).
133. TRIBOLLET, B., Th. Doct. Etat, PARIS (1978).
134. WHITE, A., J. Mech. Eng. Sci., 8, 452 (1966).
135. HOYT, J.W., FABULA, A.G., 5th Symp. on Nara! Hydr., Paris (1964).
136. VIRK, P.S., AIChE Journ., 21, 625 (1975).
137. LUMLEY, J.L., J. Polym. Sci., Macrom. Reviews, 7, 263 (1973).
138. HOYT, J.W., Transact. of the ASME, 10, 258 (1972).
139. GRAMAIN, P., PHILIPPIDES, P., Coll. Int. C.N.R.S., Polym. et Lubrification, 349 (1974) Brest.

140. KLIJN,P.J., ELLENBERGER,J., FORTUIN,J.M.H., *Rheol. Acta*, 18, 360 (1979).
141. SHIN,H., Sc. D. Thesis, M.I.T. (1965).
142. DE GENNES,P.G., *Macromolecules*, 9, 587 (1976).
143. DE GENNES,P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press (1979).
144. DAOUDI,S., Th. Doct. Etat, ORSAY (1978).
145. BRANDRUPT,J., IMMERGUT, E.H., "Polymer Handbook" Interscience, New-York (1966).
146. HUGGINS,M.L., J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716 (1942).
147. MARK,H. "Der Feste Körper" Hirzel, Leipzig, 103 (1938).
148. HOUWINK,R., J. Prakt. Chem., 157, 15 (1940).
149. FLORY,P.J. "Principle of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953).
150. BAYLEY,F., KUCERA,J.L., IMHOF,L.G., J. Polym. Sci, 32, 517 (1958).
151. WOLFF,C., Canad. J. Chem. Eng., 58, 634 (1980).
152. CHAMPETIER,G., "Chimie Macromoléculaire", Hermann, II, 240 (1972).
153. Mc GARY,C.W., J. Polym. Sci., 147, 51 (1960).
154. ASBECK,W.K., BAXTER,M.K., Chicago ACS Meeting (1958).
155. MINOURA,Y., KASUYA,T., KAWAMURA,S., NAKANO,J. J. Polym. Sci., 5, 125 (1967).
156. NAKANO,A., MINOURA,Y., J. Appl. Polym. Sci., 15, 927 (1971).
157. LAYEC,M.N., WOLFF,C., Rapport de synthèse intermédiaire, contrat N° 75/111 Brest (1976).
158. CARPENTER,D.K., SANTIAGO,G., HUNT,A.M., J. Polym. Sci. Polym. Sympos., 44, 75 (1974).
159. COX,L.R., DUNLOP,E.H., NORTH, A.M., *Nature*, 249, 243 (1974).
160. LANGBEIN, Von G., *Kolloid-Z.*, 203,1 (1965).
161. HINCH,E.J., ELATA,C., J.N.N.F.M., 5, 411 (1979).
162. KOWALSKI,T., BRUNDRETT,E., Proc. Int. Conf. on Drag Reduction, BHRA, Cambridge (1974).
163. REMP,P., J. Chim. Phys. 54, 421 (1957).
164. STRAZIELLE,C., *Makromol. Chem.*, 119, 50 (1968).
165. FOURCHE,G., J. Chim. Phys., 44, 320 (1968).
166. LITTLE,R.C., I and E.C. Fundamentals, 8, 557 (1969).
167. DANDRIDGE,T., MEETEN,G.H., LAYEC-RAPHALEN, M.N., WOLFF,C., *Rheol. Acta*, 18, 275 (1979).
168. SCRIVENER,O., BERNER,C., CRESSELY,R., HOCQUART,R., SELLIN ,R., VLACHOS,N.S., Non Newt. Fluid Mech. Symp. IUTAM, Belgique (1978), J.N.N.F.M., 5, 475 (1979).
169. CRESSELY,R., HOCQUART,R., LYAZID,A., SCRIVENER,O., 26th Int. Symp. on Macromolecules IUPAC, Makromainz, 2, 999 (1979).
170. CRESSELY,R., HOCQUART,R., 8th Int. Congr. on Rheology Naples 1980. "Rheology", 2, 377 (1980) Plenum Press.
171. CRESSELY,R., HOCQUART,R., DUJARDIN,F., DECRUPPE,J.P., 27th Int. Symp. on Macromolecules, IUPAC, Strasbourg, 2, 674 (1981).

172. POPE,D.P., KELLER,A., Colloid and Polym. Sci., 255, 633 (1977).
173. LYAZID,A., SCRIVENER,O., TEITGEN,R., 8th Int. Congr. on Rheol. Naples 1980, "Rheology", 2, 141 (1981).
174. WARNER,H.R., Ind. Eng. Chem. Fund., 11, 375 (1972).
175. MACKLEY,M.R., Colloid Polym. Sci., 253, 373 (1975).
176. HAPPEL,J., BRENNER,H., "Low Reynolds Number Hydrodynamics", Amsterdam, Noordhoff, (1973).
177. BERRY,A., SWAIN,L.M., Proc. Roy. Soc. A, 102, 766 (1923).
178. CRESSELY, R., HOCQUART,R., Optica Acta, 27, 699 (1980).
179. ZIMM,B.H., J. Chem. Phys., 24, 269 (1956).
180. ROUSE,P.E., J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953).
181. CRESSELY,R., HOCQUART,R., SCRIVENER,O., Optica Acta, 25, 559 (1978).
182. CRESSELY,R., HOCQUART,R., SCRIVENER,O., Optica Acta, 26, 1173 (1979).
183. BERRY,M.V., MACKLEY,M.R., Phil. Trans. Roy. Soc., 287, 1 (1977).
184. KELLER,A., MACKLEY,M.R., 2^d Int. Conf. on Drag Reduction, Cambridge (1977).
185. BROADBENT,J.M., POUNTNEY,D.C., WALTERS,K., J.N.N.F.M., 3, 359 (1978).
186. DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., CRESSELY,R., HOCQUART,R., Rheol. Acta, 20, 29, (1981).
187. HANSFORD,G.S., LITT,M., Chem. Eng. Sci., 23, 849 (1968).
188. DESLOUIS,C., TRIBOLLET,B., J. Chim. Phys., 2, 224 (1975).
189. PIAU,J.M., Coll. Int. C.N.R.S., Polym. et Lubrification, Brest (1974).
190. RAM,A., TAMIR,A., J. Appl. Polym. Sci., 8, 2751 (1964).
191. HANSEN,R.J., LITTLE,R.C., REISCHMAN,M.M., Int. Conf. on Drag Reduction, Cambridge (1974).
192. CRESSELY,R., HOCQUART,R., DECRUPPE,J.P., TRIBOLLET,B., DESLOUIS,C., 28th Int. Symp. on Macromolecules, IUPAC, Amherst USA (1982).
193. CRESSELY,R., HOCQUART,R., ACS Polymer Preprint, 22; 120 (1981).
194. CHAUVETEAU,G., MOAN, M., J. Phys. Lettres, 42, 201 (1981).
195. WAYLAND,H., J. Chem. Phys., 33, 769 (1960).
196. TAKSERMAN-KROZER,R., ZIABICKI,A., J. Polym. Sci. A, 1, 491 (1963).
197. TAKSERMAN-KROZER,R., ZIABICKI,A., J. Polym. Sci. A, 1, 507 (1963).
198. FARELL, C.J., KELLER,A., MILES,M.J., POPE,D.P., Polymer, 21, 1292 (1980).
199. POPE,D.P., KELLER,A., Colloid and Polym. Sci., 256, 751 (1978).
200. MILES,M.J., KELLER,A., Polymer, 21, 1295 (1980).
201. FARELL,C.J., KELLER,A., Colloid and Polym. Sci., 966, 256 (1978).
202. PETRIES,C.J.S., "Elongational Flows" Pitman Publi. London, (1979).
203. JEFFERY, G.B., Proc. Roy. Soc., 101,169 (1922).
204. HOCQUART, R., CRESSELY, R., LERAY, J. C.R. Acad. Sci. B, 277, 223 (1973).