



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>

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : Physique de la matière et des matériaux

par

Valérie HARTMANN

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1997104S
Cote	S/M3 97/50
Loc	Magasin

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE

DU RHEOEPAISSISSEMENT

ET DES TRANSITIONS INDUITES SOUS ECOULEMENTS

DANS DES SOLUTIONS MICELLAIRES

Soutenue le 16 décembre 1997 devant la Commission d'Examen composée de :

Rapporteur	Mlle D. DUPUIS	<i>Université de Mulhouse</i>
Rapporteur	M. R. HOCQUART	<i>Université de Strasbourg</i>
Examineur	M. J.P DECRUPPE	<i>Université de Metz</i>
Examineur	M. J.F TASSIN	<i>Université du Maine</i>
Directeur de thèse	M. R. CRESSELY	<i>Université de Metz</i>

A tous ceux que j'aime...

A tous ceux qui m'ont aidé...

“ Nos paroles peuvent être le sujet de la réflexion et de l'analyse et nous permettent de pratiquer l'introspection, la critique et le doute. A d'autres moments et dans d'autres contextes les mêmes pensées, les mêmes mots, devenus instruments constituent la puissance de l'intelligence et le moyen de faire progresser nos lumières. “

J.R Oppenheimer.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces au sein de l'équipe "Rhéophysique des Colloïdes" de l'université de Metz.

Je désire adresser tout particulièrement ma reconnaissance au professeur R. Cressely pour m'avoir encadrée durant toute cette thèse, pour ses nombreux conseils, et pour la compréhension et la sympathie dont il a fait preuve tout au long de ces années de travail en commun.

Je souhaite également remercier :

Mlle D. Dupuis, professeur à l'université de Mulhouse

M R. Hocquart, professeur à l'université de Strasbourg

M J.F Tassin, professeur à l'université du Maine

qui ont accepté de juger ce travail malgré leurs impératifs professionnels.

Je voudrais aussi remercier J.P Decruppe, S. Lerouge et C. Humbert pour leur aides lors des expériences de biréfringence d'écoulement.

Merci encore à Christophe Humbert, Sandra Lerouge, Amina Aït-Ali et tous mes amis pour tous les bons moments qu'on a vécus ensemble. Leurs aides m'ont permis d'aller jusqu'au bout.

Remercions enfin E. Cappelaere, R. Makhoulfi, N. Fazel, C. Georges pour leurs discussions scientifiques ou non.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	5
--------------------------	----------

Chapitre I : Généralités

1. Surfactant.....	8
a. Définition.....	8
b. Application.....	8
c. Types de surfactant.....	8
2. Micelles.....	9
a. Définition.....	9
b. Concentration micellaire critique (CMC)	10
c. Température de Kraft.....	10
3. Propriétés statiques des micelles.....	11
a. Evolution de la structure des micelles.....	11
b. Critères stériques d'auto-association.....	12
c. Différents régimes de concentration.....	13
d. Rigidité, flexibilité.....	14
4. Propriétés dynamiques des micelles.....	14
a. Equilibre thermodynamique.....	14
b. Reptation.....	15
c. Modes de respiration et de Rouse.....	15
d. Mécanismes faisant intervenir des coupures et des recombinaisons de micelles.....	16
e. Echange d'extrémités.....	18
f. Echange de liens.....	18
g. Modèle de Cates.....	19
5. Lois d'échelle.....	21
Références du chapitre I.....	23

Chapitre II : Techniques instrumentales

A. Rheologie.....	25
--------------------------	-----------

1. Principales grandeurs physiques - Définitions.....	25
a. Mouvement laminaire de cisaillement.....	25
b. Contrainte de cisaillement.....	25
c. Vitesse de cisaillement.....	25
d. Viscosité dynamique.....	26
2. Comportement solide et liquide.....	27
a. Solide.....	27
b. Liquide.....	27
3. Comportement viscoélastique.....	27
a. Viscoélasticité linéaire.....	27
b. Modèle de Maxwell.....	28

c. Matériau viscoélastique linéaire (modèle de Maxwell).....	29
4.Appareil de mesure.....	30
a. Description du rhéomètre.....	30
b. Principe de fonctionnement du rhéomètre rotatif à cône-plateau.....	31
c. Choix de la géométrie.....	32
 B. Biréfringence d'écoulement.....	 33
1. Généralités.....	33
a) Mise en évidence.....	33
b) Action d'une lame cristalline sur un faisceau de lumière polarisé rectilignement.....	33
α) Lumière elliptique transmise par le milieu (biréfringent) en écoulement.....	34
β) Détermination des lignes neutres et de l'intensité de la biréfringence : méthode de Sénarmont.....	34
* Détermination de l'angle d'extinction.....	34
* Mesure de la biréfringence.....	35
2. Ecoulement de cisaillement.....	35
3. Ecoulement élongationnel.....	36
a) Ecoulement hyperbolique plan.....	36
b) Réalisation de la cellule.....	37
 C. Solutions utilisées.....	 39
Références du chapitre II.....	41

Chapitre III : Rhéoépaississement

Introduction.....	42
 A. Mesures rhéologiques.....	 47
1. Caractéristiques.....	47
a. Définitions.....	47
b. Incertitudes de mesures.....	48
c. Temps de mesure.....	49
2. Régimes transitoires.....	49
a. Etablissement du gradient de vitesse (contrainte constante appliquée).....	49
b. Durée de vie des structures induites.....	50
c. Phénomène d'hystérésis.....	52
3. Effet de la température.....	53
4. Effet de la nature et de la concentration en sel.....	54

4.1 Influence d'un sel organique.....	54
a. Comportement linéaire.....	54
b. Comportement non linéaire.....	57
4.2 Influence d'un sel simple supplémentaire.....	61
5. Effet de la concentration en surfactant.....	65
6. Effet de la dilution.....	67

B. Biréfringence d'écoulement présentée par une solution rhéoépaississante

1. Comportement rhéologique.....	70
2. Résultats de biréfringence d'écoulement (B.E) pour la solution CTAB 0.05 M / NaSal 0.016 M.....	70

C. Diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement de cisaillement

1. Conditions expérimentales.....	72
2. Comportement rhéologique dans l'eau lourde (D₂O).....	73
3. Résultats de DNPA pour la solution CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M.....	74

Conclusion du chapitre III.....	76
--	-----------

Références du chapitre III.....	77
--	-----------

Chapitre IV : Rhéofluidification

Introduction - Généralités - Rhéofluidification - Plateau de contrainte.....	82
---	-----------

A. Mesures rhéologiques..... 85

1. Caractéristiques.....	85
a. Définitions.....	85
b. Incertitudes de mesures.....	86
c. Temps de mesure.....	86
2. Régimes transitoires.....	87
a. Etablissement du gradient de vitesse (contrainte constante appliquée).....	87
b. Durée de vie des structures induites par cisaillement.....	88
c. Phénomène d'hystérésis.....	90
α) Influence du temps de balayage.....	90
β) Influence de la température.....	91
3. Influence de la concentration et de la nature du sel.....	92
3.1. Variation de la concentration en sel.....	92
a. Comportement linéaire.....	92
b. Comportement non linéaire.....	95

c. Loi de Cox-Merz.....	96
3.2 Influence de la nature du sel.....	97
a. Evolutions des paramètres linéaires.....	97
b. Evolutions des paramètres non linéaires.....	99
c. Evolutions des gradients de vitesse critiques.....	100
d. Comparaison avec la théorie de Cates.....	101
4. Influence de la température.....	102
5. Systèmes possédant la même viscosité η_0 à gradient nul.....	104

B. Biréfringence d'écoulement présentée par des solutions rhéofluidifiantes.....

1. Solution présentant un plateau de contrainte.....	106
2. Solution rhéofluidifiante (pente de $\eta(\dot{\gamma}) \neq -1$).....	107
3. Influence de la température.....	108
Conclusion du chapitre IV.....	109
Références du chapitre IV.....	110

Conclusion générale.....

Annexe I : Biréfringence d'écoulement de solutions micellaires soumises à des écoulements élongationnels (cellule à quatre cylindres).....

1. Ecoulement plan - Localisation de la biréfringence d'écoulement.....	117
2. Solution de CTAB sans sel - Influence de la température.....	118
3. Solution de CTAB + sel (KBr).....	119
a. Influence de la température.....	119
b. Influence de la concentration en sel.....	119
c. Influence de la concentration en surfactant.....	120
Conclusion - Prospectives.....	120
Références de l'annexe I.....	121

Publications résultant de ce travail de thèse.....

Résumé.....

INTRODUCTION

Les solutions tensioactives (ou de surfactants) sont souvent employées dans l'industrie car elles donnent lieu à de très nombreuses applications, notamment dans le domaine des cosmétiques (par exemple, avec les liposomes), de l'agro-alimentaire et des détergents.

Les molécules de surfactants (ou amphiphiles) possèdent des propriétés particulières dues à leur constitution. Elles sont formées de deux entités distinctes : une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et une partie terminale hydrophile, soluble dans un solvant polaire. Ces molécules peuvent s'associer en micelles, de manière réversible, au-dessus d'une concentration critique (CMC). La taille et la forme de ces agrégats dépendent de multiples paramètres, tels que la nature et la concentration du surfactant et du sel (si celui-ci est ajouté à la solution micellaire), la force ionique du milieu, et la température. Généralement, pour des concentrations justes au-dessus de la CMC et des températures supérieures à la température de Kraft, des micelles sphériques sont créées. Celles-ci se déforment et donnent des agrégats cylindriques plus ou moins flexibles et allongés, lorsque, par exemple, la concentration en surfactant ou en sel augmente. Les longueurs micellaires peuvent être grandes, de l'ordre parfois du micromètre. Ces systèmes sont en général très polydisperses et présentent de grandes ressemblances avec des systèmes formés de macromolécules souples enchevêtrées de grandes masses moléculaires. Cependant, les solutions micellaires sont en équilibre dynamique : la longueur des agrégats n'est pas fixe, contrairement à celle des polymères. Les micelles peuvent se couper et se recombinaison aléatoirement. C'est pourquoi, ces systèmes sont parfois appelés "polymères vivants". Cette possibilité de "rupture réversible" donne à ces solutions des propriétés particulières qui les ont fait utiliser comme systèmes modèles.

L'étude de la rhéologie des solutions micellaires aqueuses présente un intérêt considérable tant du point de vue pratique que fondamental. En effet, l'addition d'additifs, en faibles quantités, à des solutions micellaires peut conduire à des changements de comportement rhéologique notables. On peut ainsi augmenter la viscosité de certains produits de façon importante et également obtenir des solutions possédant des effets rhéofluidifiants considérables (diminution très nette de la viscosité apparente quand le gradient de vitesse augmente). Le phénomène de rhéoépaississement, que peuvent présenter des solutions vermiculaires de surfactant à faible

concentration (en général) est apparemment plus complexe et encore mal expliqué. Ces solutions montrent un accroissement rapide de la viscosité apparente dès que le gradient de vitesse atteint une valeur critique minimale. L'intérêt des études rhéologiques provient également de la possibilité d'obtenir avec des solutions micellaires (cationiques par exemple) des réductions de frottement très importantes. Ces phénomènes pourraient être corrélés au rhéoépaississement. Cependant, actuellement, malgré de nombreuses études sur le sujet, l'origine du rhéoépaississement comme celui du phénomène de réduction de frottement et les mécanismes mis en jeux ne sont pas encore complètement expliqués.

Au cours de ce travail de thèse, on s'est surtout intéressé aux comportements rhéologiques de solutions micellaires d'un surfactant cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), auquel on a ajouté différents sels. Sous écoulement, il peut apparaître, lorsque certaines conditions restrictives sont remplies, des nouvelles structures induites par le cisaillement.

Dans le premier chapitre de ce travail, on rappelle quelques généralités concernant la structure et les propriétés des micelles : création et évolution de la forme des micelles, dynamique de la croissance micellaire, ainsi que quelques lois d'échelle en fonction de la concentration en surfactant.

Dans le deuxième chapitre, on présente les appareillages et les différentes techniques mises en oeuvre pour l'étude des changements de structures induits par l'écoulement. La rhéologie est la principale méthode d'investigation utilisée au cours de ce travail. On expose aussi la technique expérimentale de biréfringence d'écoulement (de cisaillement et élongationnelle) utilisée. On peut noter que le dispositif expérimental de biréfringence d'écoulement élongationnelle a été totalement réalisé au cours de ce travail de thèse. Pour conclure cette deuxième partie, on décrira les produits utilisés et les méthodes de préparation des solutions micellaires.

Le troisième chapitre est consacré à la mise en évidence par des mesures rhéologiques du phénomène de rhéoépaississement induit par cisaillement. On étudie les régimes transitoires, ainsi que l'influence de différents paramètres tels que la température, la concentration en sel (simple et organique) et en surfactant sur les paramètres décrivant le phénomène de rhéoépaississement. Puis, on présente des résultats préliminaires obtenus en effectuant des

mesures de biréfringence en écoulement de cisaillement et de diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement avec des solutions rhéoépaississantes. On compare les résultats donnés par ces trois techniques.

Enfin, le quatrième chapitre concerne l'étude des comportements rhéologiques linéaire et non linéaire de systèmes micellaires rhéofluidifiants. On a analysé l'influence de la concentration et de la nature du sel ajouté, ainsi que celle de la température, sur l'apparition d'un plateau de contrainte (pente égale à -1 dans la partie décroissante de $\eta = f(\dot{\gamma})$ en représentation log-log). D'après la théorie de Cates, ce plateau pourrait être relié à des phénomènes d'instabilités mécaniques. Quand cette situation particulière apparaît, on étudie les régimes transitoires $\dot{\gamma}(t)$ correspondant aux différentes parties de la courbe d'écoulement. La biréfringence d'écoulement (de cisaillement) permettra de mesurer les changements d'anisotropie optique qui apparaissent dans des solutions rhéofluidifiantes, avec ou sans plateau de contrainte.

On terminera enfin cette thèse en donnant, en annexe I, les résultats préliminaires de mesures optiques de biréfringence d'écoulement réalisées, sur des solutions micellaires, à l'aide d'une cellule à quatre cylindres créant un champ hyperbolique plan élongationnel.

CHAPITRE I :

GENERALITES

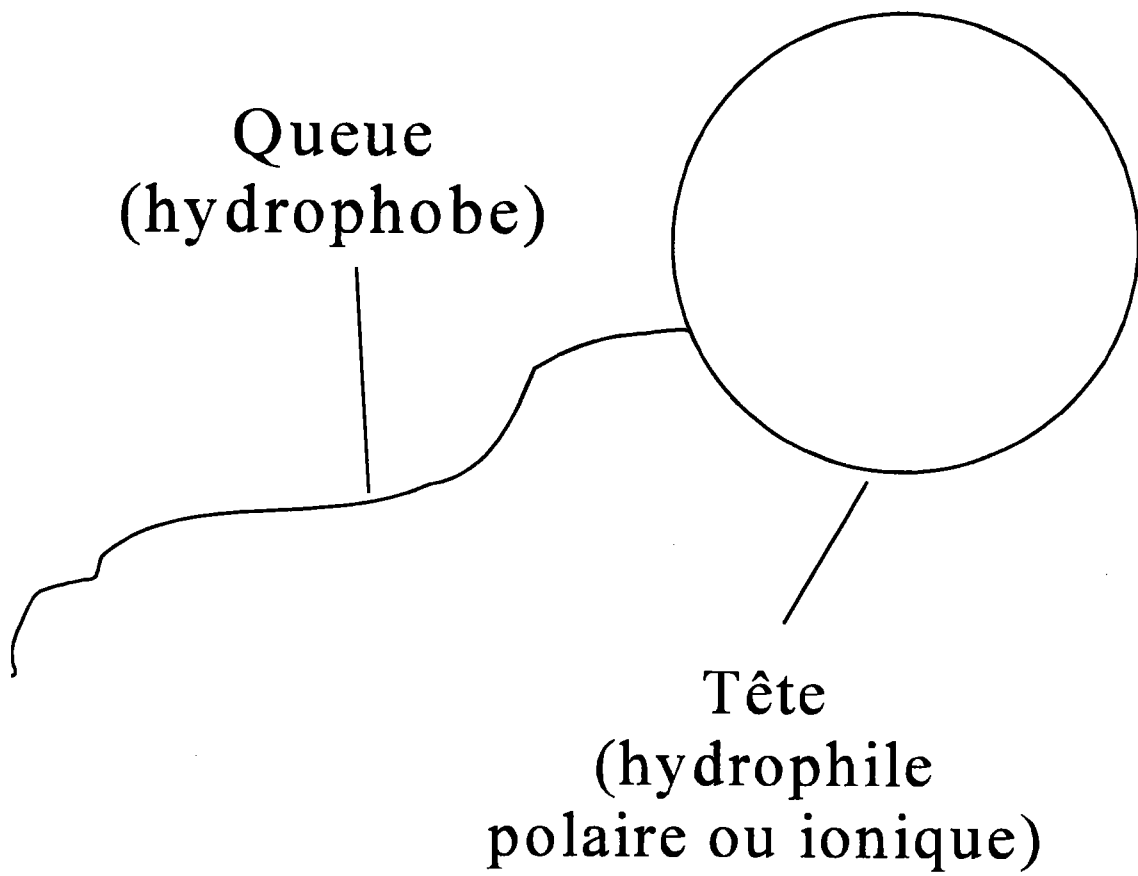


Figure I.1 - Représentation schématique d'une molécule de surfactant.

Dans ce chapitre de généralités, on rappellera quelques notions ou principes de base utiles concernant les surfactants, les micelles et leurs comportements [1-24].

1. Surfactant

a. Définition [1-4]

Un surfactant (terme provenant de l'expression anglaise "surface active agent") est un tensioactif. Il s'agit d'une substance qui, présente en faible concentration dans une solution, a la propriété de s'adsorber préférentiellement aux interfaces (frontières entre deux milieux non miscibles) du système et d'abaisser la tension interfaciale (travail requis pour créer une interface), facilitant ainsi la formation de nouvelles interfaces.

Les molécules tensioactives (ou amphiphiles) sont constituées de deux parties distinctes, liées entre elles chimiquement et dotées de solubilités différentes. Elles possèdent un groupement hydrophile formé par une tête polaire ou ionique et un groupement hydrophobe, appelé queue, constitué dans la majorité des cas par une chaîne d'hydrocarbure assez longue, typiquement de C_8 à C_{16} (cf figure I.1).

b. Application [1,4,5]

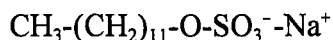
Les savons et les détergents sont les applications les plus connues pour ces molécules. En effet, la queue hydrophobe (qui ne se dissout pas dans l'eau) se mêle facilement aux graisses (elles aussi hydrophobes), et les "accroche". La tête, qui se lie sans effort avec l'eau, entraîne l'ensemble (savon + graisses) dans l'eau de rinçage.

c. Types de surfactant [3]

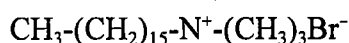
On peut classer les molécules amphiphiles en trois groupes selon la nature de leur groupement hydrophile :

- Les surfactants ioniques : la tête s'ionise en solution, libérant un ou plusieurs contre-ions :

- * surfactant anionique : la partie tensioactive est alors chargée négativement comme pour le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)



- * surfactant cationique : la partie tensioactive est alors chargée positivement comme pour le Bromure d'Hexadecyltriméthylammonium (ou Bromure de Cétyltriméthylammonium, CTAB)



Dans toute notre étude, nous avons utilisé ce surfactant cationique.

- Les surfactants “zwitterioniques” (ou amphotères) : deux charges opposées coexistent dans le groupement polaire rendant ainsi ces molécules globalement neutres. Elles possèdent par exemple un groupement acide ainsi qu'un groupement basique sur leur partie hydrophile.
- Les surfactants non ioniques : ils ne s'ionisent pas en solution aqueuse (le groupement polaire ne porte pas de charges). Il n'y a donc pas d'effets électrostatiques directs dans ce cas.

2. Micelles

a. Définition [1,2,4]

Aux faibles concentrations ($< 10^{-4}$ M), beaucoup d'amphiphiles sont solubles dans l'eau et dans le cas de composés ioniques comme les savons d'acides gras ou les détergents, ils se dissocient en électrolytes. Une partie des molécules est adsorbée aux surfaces de la solution, c'est à dire à l'interface air-eau et sur les parois. Lorsque la concentration augmente, cette adsorption croît jusqu'à atteindre la saturation, les molécules serrées les unes contre les autres occupant toute la surface, la tête polaire dans l'eau et les chaînes hydrophobes pointant vers l'extérieur.

Cependant, les solutions de surfactants ne pourront exister sous forme moléculairement dispersée que dans un petit domaine de concentration. En effet, les molécules de surfactant rajoutées ensuite doivent soit entrer dans l'eau soit précipiter. Elles ne peuvent favorablement pénétrer dans l'eau individuellement, car leurs chaînes s'y opposent, et si elles précipitent en masse, leurs têtes polaires ne seront plus baignées par l'eau. Les molécules doivent adopter un compromis.

Surfactant / Formule chimique	CMC *
Bromure de décyltriméthylammonium $C_{10} N^+ (CH_3)_3 Br^-$	$6.5 \times 10^{-2} \text{ m}$
Bromure de dodécyltriméthylammonium $C_{12} N^+ (CH_3)_3 Br^-$	$1.56 \times 10^{-2} \text{ m}$
Bromure d' hexadécyltriméthylammonium $C_{16} N^+ (CH_3)_3 Br^-$	$9.2 \times 10^{-4} \text{ m}$
Octylsulfate de sodium $C_8 SO_4^- Na^+$	$1.33 \times 10^{-1} \text{ M}$
Décylsulfate de sodium $C_{10} SO_4^- Na^+$	$3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$
Dodécylsulfate de sodium $C_{12} SO_4^- Na^+$	$8.3 \times 10^{-3} \text{ M}$
tétradécylsulfate de sodium $C_{14} SO_4^- Na^+$	$2.1 \times 10^{-3} \text{ M}$
$CH_3 (CH_2)_9 (OCH_2CH_2)_6 OH$	$9 \times 10^{-4} \text{ M}$
$CH_3 (CH_2)_9 (OCH_2CH_2)_9 OH$	$1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$
$CH_3 (CH_2)_{11} (OCH_2CH_2)_6 OH$	$8.7 \times 10^{-5} \text{ M}$

Table I.1 - Exemples de concentrations micellaires critiques (CMC) à 25°C.

* M : en moles / l; m : en moles / kg d'eau.

Un agent de surface en solution aqueuse commence à s'associer en agrégats ou en micelles au-dessus d'une certaine concentration que l'on appellera concentration micellaire critique (CMC). Les forces qui retiennent les molécules de surfactant ensemble pour créer des micelles ne sont pas dues à des liaisons covalentes fortes mais aux interactions groupements hydrophobes et hydrophiles, aux liaisons hydrogènes et aux interactions électrostatiques (ou polaires).

b. Concentration micellaire critique (CMC) [3]

La CMC est variable, en général de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-2} M/l suivant les composés étudiés.

Des exemples de CMC sont donnés dans la table I.1.

D'après cette table, certains comportements sont mis en évidence pour la CMC :

- La CMC diminue quand la chaîne hydrophobe s'allonge (même tête polaire) ce qui s'explique par une meilleure solubilité des monomères à chaînes courtes.
- Pour des amphiphiles de même longueur de chaîne, la CMC est beaucoup plus faible pour un surfactant à tête polaire non ionique : les interactions répulsives entre têtes hydrophiles sont plus faibles dans ce cas et la micellisation est donc favorisée. Pour la même raison, la CMC diminue quand on ajoute un sel dans une solution amphiphile ionique.
- La CMC dépend faiblement de la température.

c. Température de Kraft

On peut définir T_K (température de Kraft) de la façon suivante :

- Si $T < T_K$, les molécules amphiphiles sont peu solubles, leur concentration en solution reste inférieure à la CMC.
- A $T = T_K$, la concentration des monomères en solution devient égale à la CMC.
- Si $T > T_K$, la solubilité croît rapidement.

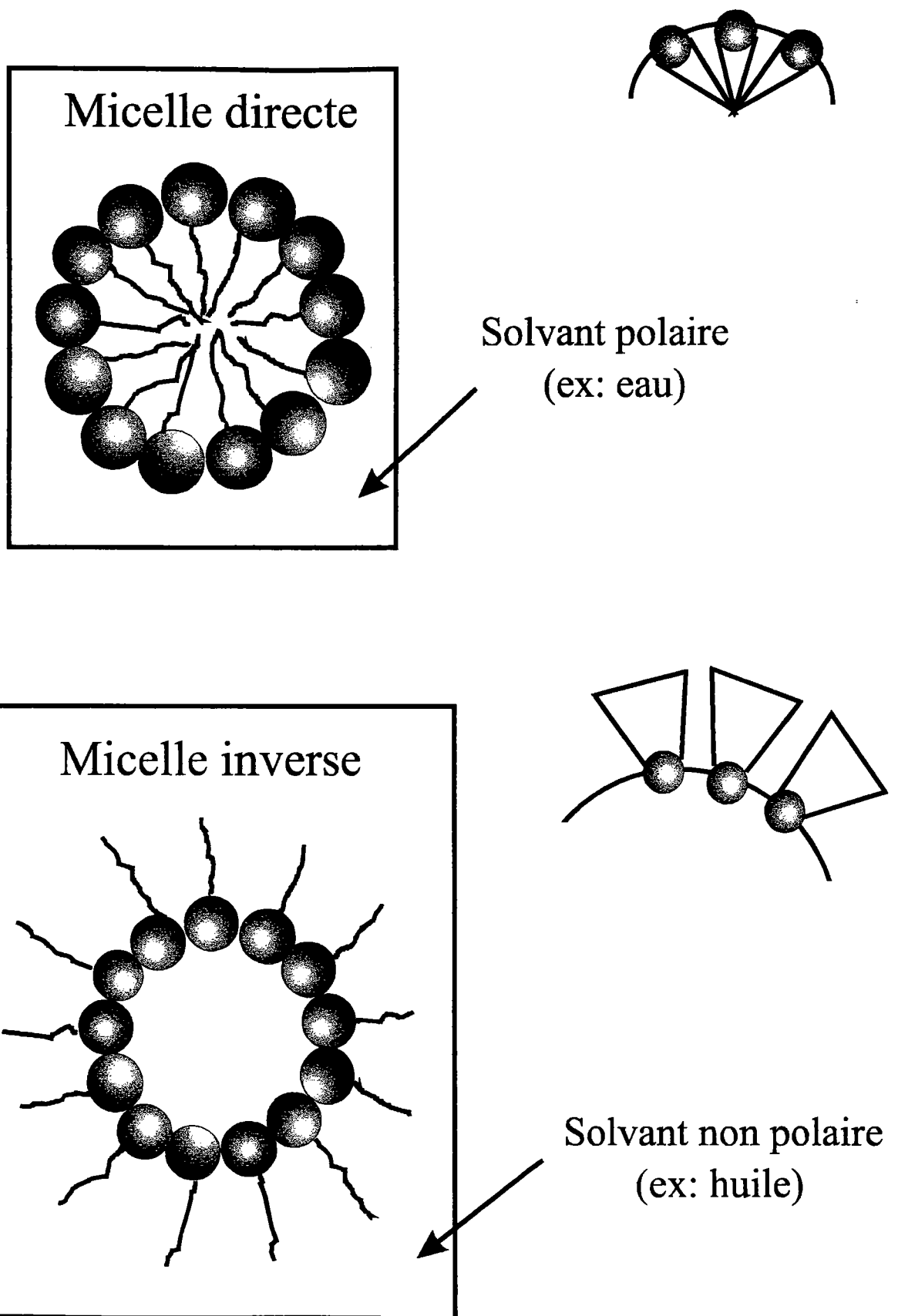


Figure I.2 - Représentation schématique d'une micelle directe, d'une micelle inverse et des molécules de surfactant (leur géométrie imposant la courbure de l'interface).

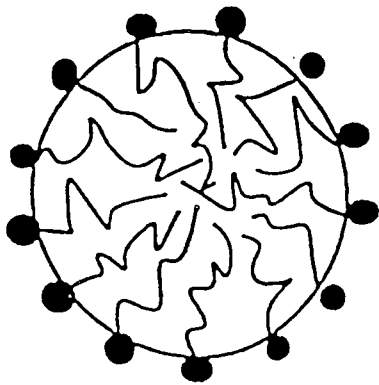
3. Propriétés statiques des micelles

a. Evolution de la structure des micelles [1-4,6]

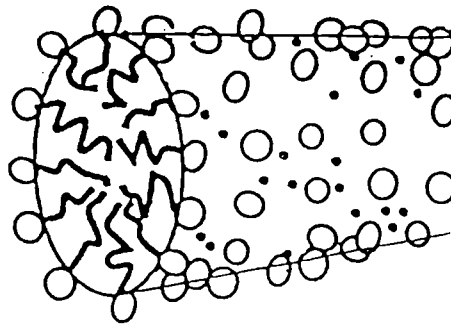
Les micelles, pour des concentrations justes au-dessus de la CMC et pour des températures supérieures à la température de Kraft, sont pratiquement des “gouttelettes” sphériques quasi-identiques qui ont une dimension de l’ordre de quelques dizaines à quelques centaines d’angströms (cf figure 1.2). Pour minimiser raisonnablement la zone de contact entre l’eau et les chaînes hydrocarbonées, le nombre de molécules s’auto-associant est supérieur à un nombre minimum (quelques dizaines) qui dépend principalement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et peu de la concentration. Ce nombre reste fini et relativement petit à cause d’une part des interactions répulsives entre les têtes polaires (il faut minimiser l’énergie de répulsion) et d’autre part pour des raisons entropiques. Par conséquent, les micelles près de la CMC sont monodisperses : elles forment une dispersion de particules de taille uniforme (50 à 150 molécules amphiphiles par micelle). L’intérieur de ces micelles est entièrement occupé par les chaînes hydrocarbonées, si le solvant est polaire (par exemple de l’eau) ou par les têtes polaires (micelle inverse), si le solvant est non polaire (par exemple de l’huile).

Différents facteurs provoquent dans certains cas un changement de forme et de taille des micelles. En augmentant la concentration en surfactant de la solution, la forme des agrégats, en général, change. En effet, le système préfère voir ses agrégats se modifier plutôt que de multiplier leur nombre. Cette dernière solution maintiendrait une courbure élevée et l’énergie augmenterait avec la courbure interfaciale (cette situation ne serait pas favorable énergétiquement). Les micelles sphériques commencent à se déformer en disques aplatis ou en cylindres plus ou moins allongés et flexibles (leurs longueurs peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres). Puis pour des concentrations encore plus élevées, on obtient des phases anisotropes (par exemples hexagonales, nématiques, lamellaires,...). L’influence de la concentration est liée en particulier à l’augmentation des interactions entre agrégats. L’addition de sel à des solutions d’amphiphiles ioniques modifie l’évolution de ces structures. En fait, la présence de contre-ions diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires et la surface optimum par tête polaire décroît. Par conséquent, l’apparition de micelles allongées peut devenir favorable. Des études expérimentales ont montré que l’écrantage des répulsions entre

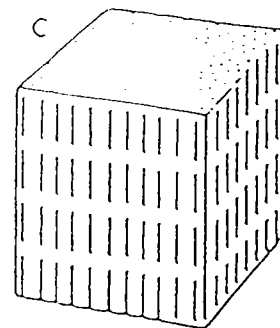
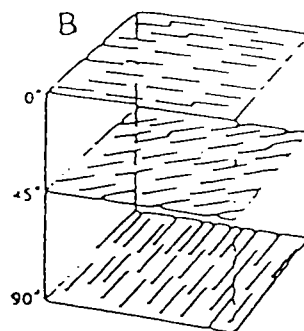
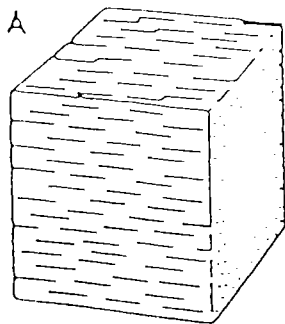
Micelle sphérique



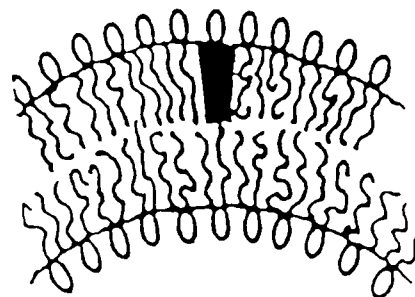
Micelle cylindrique



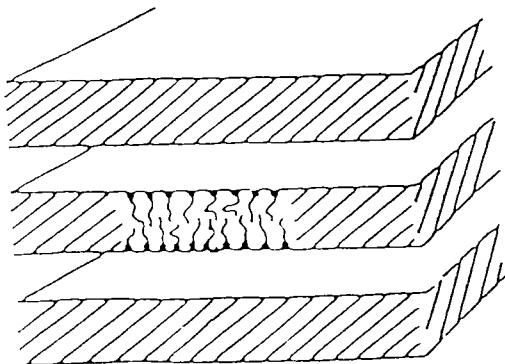
Phases cristal liquide de type : A : nématique ; B : cholestérique ; C : smectique



Bicouche flexible
Vésicule



Phase lamellaire



Bicouche planaire

Membrane

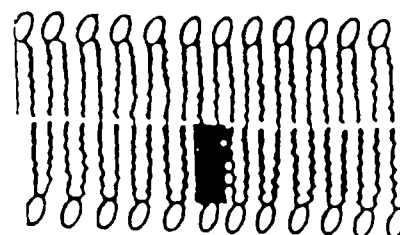


Figure I.3 - Schémas correspondant à des exemples de structures pour différents systèmes micellaires.

les têtes polaires dépend de la nature du contre-ion ajouté à la solution de surfactant. Sur la figure I.3, on a représenté des exemples de structures existant pour des solutions micellaires et sur la figure I.4, l'évolution des structures du CTAB seul (surfactant utilisé dans toutes les études présentées dans ce travail) en solution aqueuse lorsque sa concentration augmente. Dans ce cas des micelles sphériques sont présentes dans des solutions aqueuses pures de CTAB de la concentration micellaire critique (9×10^{-4} M à 25°C) jusqu'à approximativement 0.3 M. Pour des concentrations supérieures, les micelles commencent à grandir en taille, donnant des micelles cylindriques et des solutions viscoélastiques. A une concentration environ égale à 0.6 M une phase nématique est obtenue [7].

b. Critères stériques d'auto-association [4,8]

Des considérations de géométrie moléculaire très simples permettent d'expliquer et de prévoir les structures d'auto-assemblage de chaque type. Ces considérations reposent sur le rapport entre la surface a_0 des têtes et le volume v occupé par les chaînes hydrocarbonées. Les molécules de surfactant sont assimilées à des sections coniques (voir schémas, en particulier figure I.5).

Quantitativement, l'encombrement stérique de la chaîne peut être caractérisé par le rapport v/R (R est la hauteur d'un cône) et pour la tête par une surface effective a_0 prenant en compte les répulsions de coeur dur et électrostatiques entre les têtes voisines. La longueur R doit vérifier une condition assurant la fluidité de la chaîne, soit $R \leq l_c$, où l_c est une longueur de la chaîne étirée. Une estimation approchée de l_c et de v en fonction du nombre d'atomes de carbone n pour une chaîne hydrocarbonée saturée est donnée par les relations [9] :

$$l_c (\text{\AA}) \sim 1.5 + 1.265 n, \quad v (\text{\AA}) \sim 2.7 (1 + n)$$

La surface de tête, a_0 , varie pour un composé déterminé en fonction de la teneur en électrolytes dissous dans le milieu aqueux : les contre-ions entourant les têtes hydrophiles jouent un rôle d'écran qui diminue les répulsions électrostatiques entre têtes voisines, donc la valeur de a_0 . Dans le cas de la micelle sphérique, son rayon R est voisin de la longueur de chaîne et on peut calculer le nombre approché N de molécules constituantes en divisant le volume de la sphère par v ou sa surface par a_0 , soit :

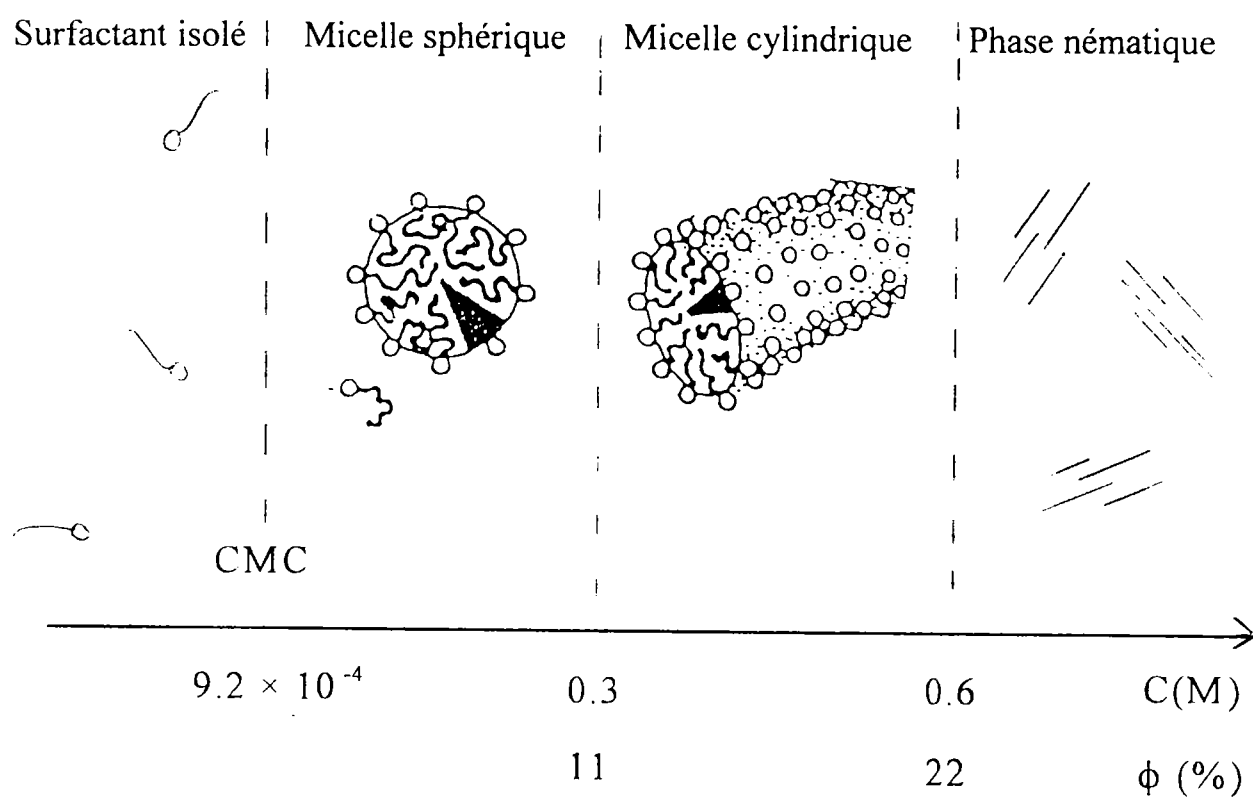


Figure I.4 - Evolution (schématique) des structures du CTAB seul, en solution aqueuse, lorsque sa concentration augmente.

attraction interfaciale

répulsion entre les têtes

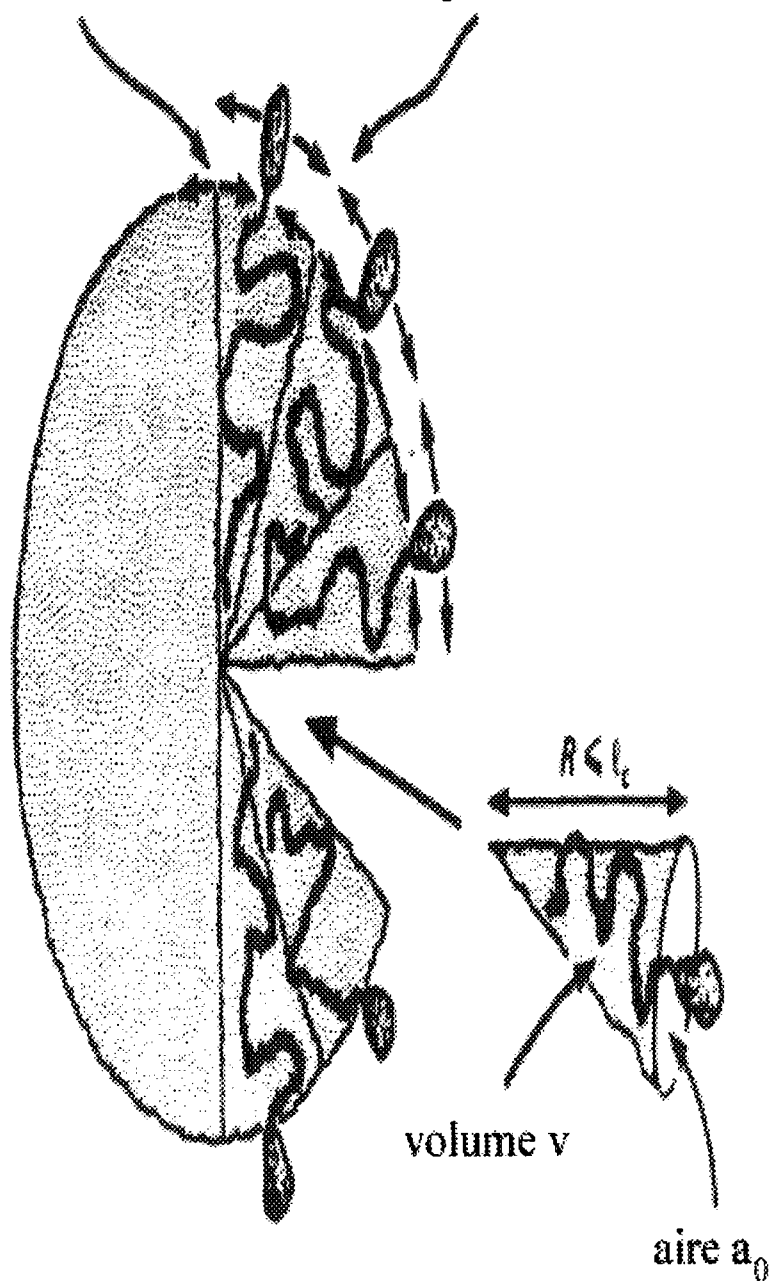


Figure I.5 - Schéma de la géométrie utilisée pour définir les critères stériques d'auto-association.

$v/a_0 l_c$	Structure	Exemples
$< 1/3$	Micelles sphériques	Lipides à chaîne simple (savons et détergents ioniques)
$1/2 \text{ à } 1/3$	Micelles cylindriques	Lipides à chaîne simple et petite tête (savons et détergents dans les solutions d'électrolytes concentrées)
$1/2 \text{ à } 1$	Bicouches (vésicules)	Lipides à double chaîne (phospholipides)
$1 \text{ à } 2$	Bicouches (membranes)	
$2 \text{ à } 3$	Micelles cylindriques inverses	Lipides à double chaîne et petite tête (cholestérol)
> 3	Micelles sphériques inverses	

Table I.2 - Critères stériques d'auto-association.

$$N = \frac{4 \pi R^3}{3 v} = \frac{4 \pi R^2}{a_0}$$

d'où

$$R = \frac{3 v}{a_0}.$$

Ainsi la condition de formation de micelles sphériques s'écrit (avec $l_c \geq R$) : $\frac{v}{a_0 \cdot l_c} \leq \frac{1}{3}$.

De même, pour la formation d'une micelle cylindrique de longueur L et de rayon R ,

$$N = \frac{\pi R^2 L}{v} = \frac{2 \pi R L}{a_0} \text{ et la valeur limite du rapport } \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \text{ est dans ce cas égale à } 1/2.$$

Le facteur de forme $\frac{v}{a_0 \cdot l_c}$ permet donc de caractériser le mode d'assemblage des molécules amphiphiles à l'aide de trois paramètres géométriques simples, pouvant être, soit estimés d'après la structure moléculaire, soit mesurés. Schématiquement, le tableau I.2 récapitule les différents types de structures formées selon les valeurs du facteur de forme.

c. Différents régimes de concentration [2] (figure I.6)

En régime dilué, on obtient des phases micellaires désordonnées. Les micelles n'interagissent pas entre elles. La solution est isotrope. Si la concentration en surfactant devient supérieure à une concentration critique que l'on appelle concentration de recouvrement c^* (de l'ordre de 10^{-2} M/l), les agrégats ne peuvent plus être considérés comme isolés : des interactions commencent à se manifester entre eux et les micelles à se toucher. On est en régime semi-dilué. Les micelles s'enchevêtrent et on peut obtenir des réseaux tridimensionnels dynamiques. Lorsque la concentration augmente le nombre de micelles enchevêtrées dans ce réseau croît et celui des micelles libres décroît. L'augmentation de la concentration conduit, comme l'ont montré des observations expérimentales, à l'établissement de corrélations à courte distance qui se manifestent par un ordre (orientationnel ou translationnel) local à plus ou moins grande portée. Pour des concentrations de l'ordre de la M/l, les agrégats s'organisent à longue distance et on entre dans le domaine des phases liquide-cristallines [6].

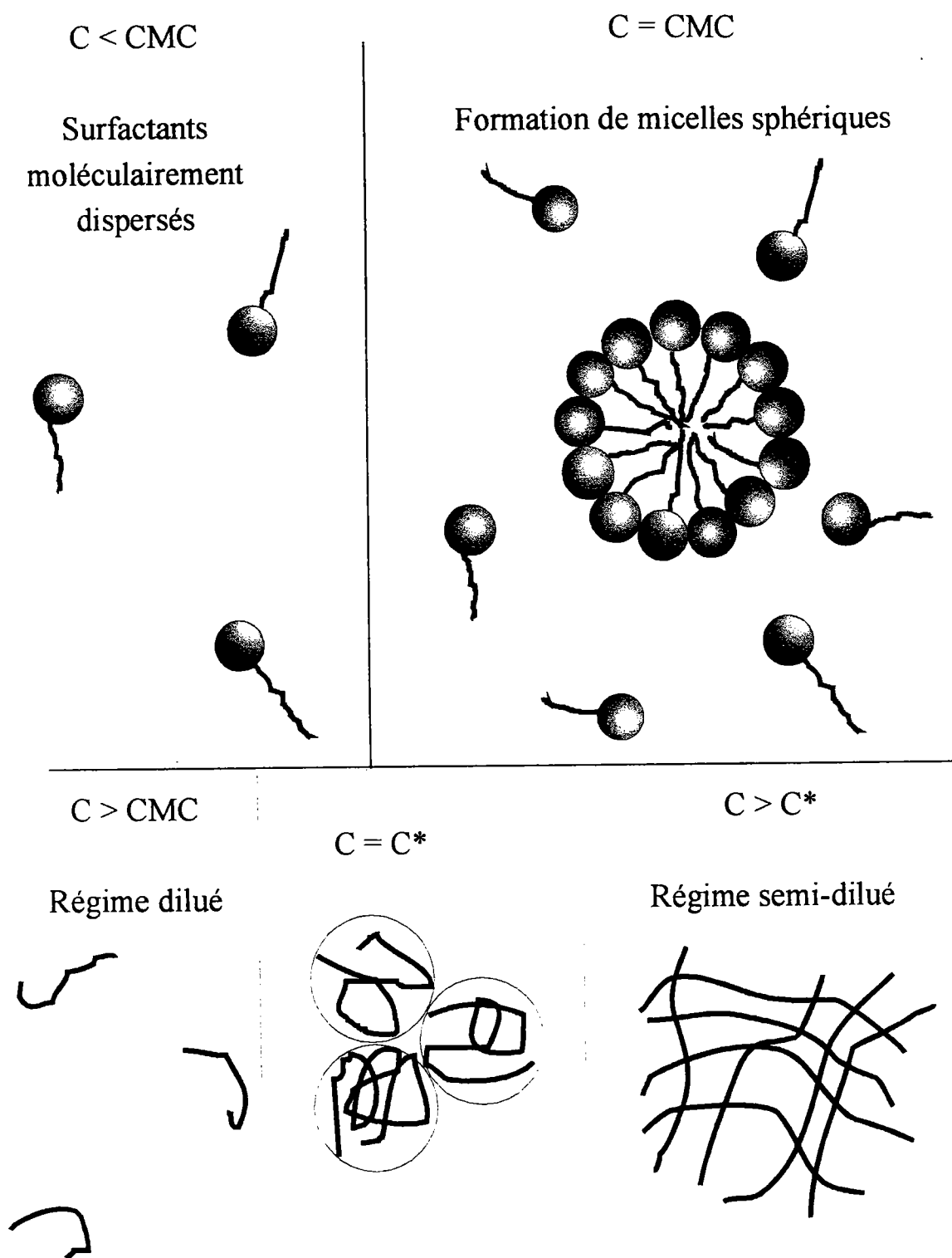


Figure I.6 - Différents régimes de concentration.

d. Rigidité, flexibilité

Selon la concentration en sel (par exemple), les micelles peuvent être plus ou moins rigides. Un système très chargé est fortement étiré dans un solvant de faible force ionique (forces répulsives importantes entre les charges de surface). Dans ces conditions, les micelles cylindriques devraient se comporter comme des particules plutôt rigides. Par contre, lorsque la quantité de sel ajoutée est importante, les forces électriques sont faibles, car elles sont écrantées par les contre-ions. Par conséquent, les micelles possèdent une flexibilité rappelant celle de certaines chaînes de polymères.

La rigidité de ces structures peut être caractérisée par la longueur de persistance l_p qui est la distance au delà de laquelle il n'existe plus de corrélations d'orientation entre deux morceaux de chaîne. Chaque fois que l_p est beaucoup plus petite que la taille totale de la micelle, on peut dire que l'agrégat est encore flexible aux grandes échelles. Par contre, si l_p est beaucoup plus grande que la longueur totale de la chaîne, on obtient un cylindre rigide. Dans les solutions de surfactant, la longueur de persistance est une fonction compliquée de la nature du système, de la concentration en surfactant et de phénomènes d'interactions. Des valeurs typiques de l_p sont de l'ordre de 10 à 100 nm. Dans le régime où la concentration en surfactant est relativement élevée et la concentration en sel forte on observe habituellement la formation de micelles anisotropes très flexibles qui se comportent comme des macromolécules souples enchevêtrées.

4. Propriétés dynamiques des micelles

a. Equilibre thermodynamique [2,10]

Les micelles sont en équilibre dynamique entre elles et avec les monomères qui sont en solution. En effet, les molécules de la micelle s'échangent rapidement avec celles dispersées en faible concentration dans la solution ($\tau_1 \sim 10^{-6}$ s). La micelle a un temps de vie assez court ($\tau_{\text{break}} \sim 10^{-3}$ s). Dans un vrai équilibre, l'échange net est égal à zéro. De plus, chaque micelle peut être caractérisée par un nombre d'agrégation N (obtenu par une moyenne sur de longs temps ou beaucoup d'agrégats). Il faut cependant garder en mémoire qu'une micelle est une particule fragile et dynamique qui fluctue et qui modifie sa taille et sa forme continuellement par suite de

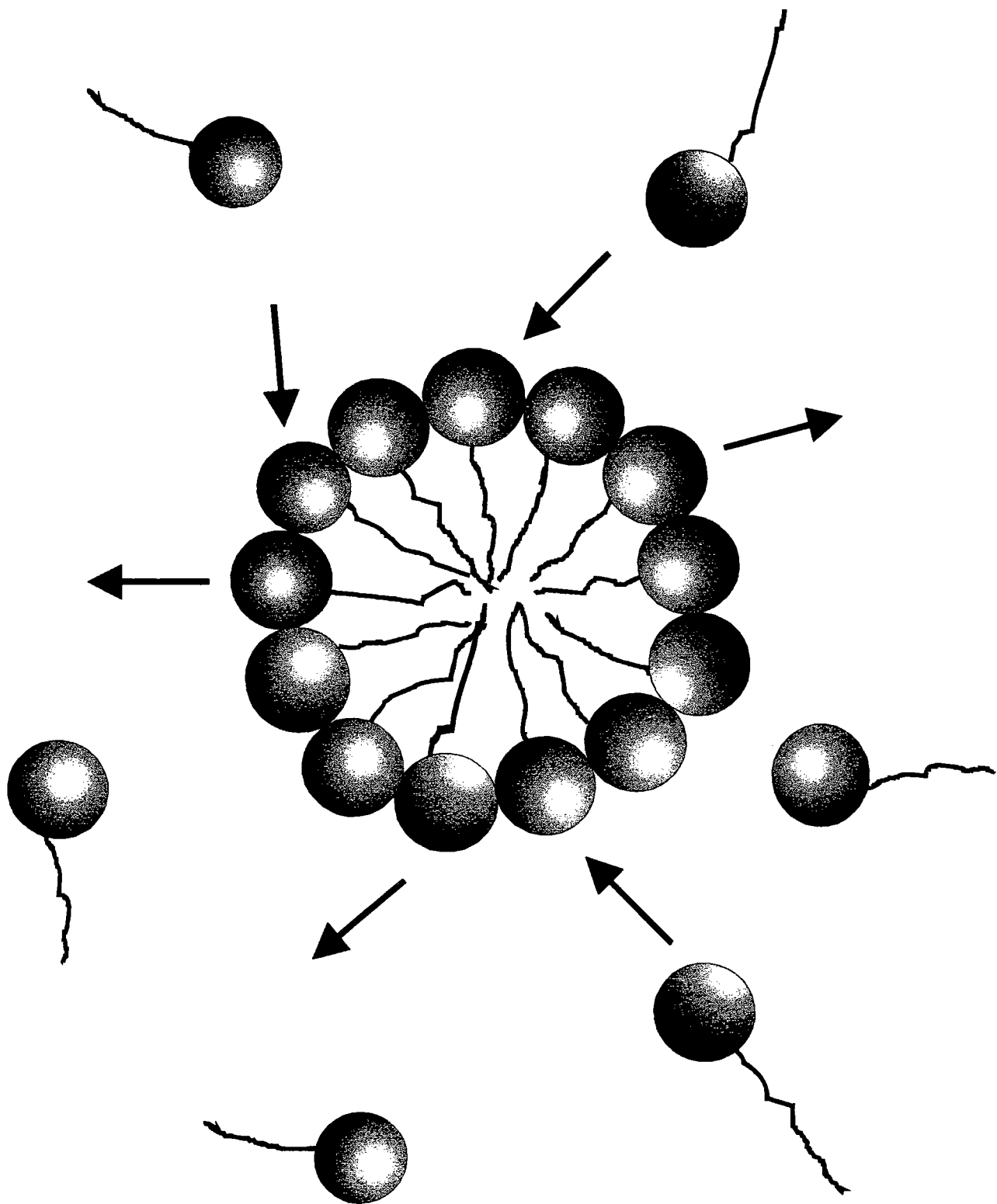


Figure I.7 - Equilibre dynamique entre les molécules de surfactant constituant la micelle et celles du milieu extérieur.

l'addition et de la perte de monomères de surfactant (cf figure I.7). Cette situation peut être décrite par deux temps de relaxation différents : le temps court τ_1 d'échange entre monomères de surfactant et τ_{break} , le temps (plus long) de cassure des micelles.

Une micelle cylindrique flexible (vermiculaire) peut être caractérisée par sa longueur moyenne $\bar{L}$.

b. Reptation [10-12]

Le concept théorique de reptation, proposé pour la première fois par de Gennes [12] comme le mécanisme principal de la relaxation pour de longues chaînes linéaires de polymères enchevêtrées et incassables, est basé sur différents arguments physiques.

Dans ce modèle, il est posé qu'il existe une analogie entre une macromolécule gênée dans ses mouvements par les enchevêtrements dus aux chaînes voisines et une chaîne relativement libre bougeant dans un environnement qui a la forme d'un tube. Cette situation est représentée sur la figure I.8.

Si on observe cette figure, on voit que la chaîne flexible étudiée se trouve à l'intérieur d'un tube constitué par les chaînes qui lui sont immédiatement voisines. La chaîne est incapable de s'échapper latéralement (perpendiculairement au contour du tube) car les chaînes ne peuvent pas se "traverser". Le seul chemin, que la molécule peut emprunter pour sortir du tube fictif et par conséquent permettre à l'écoulement de se produire, correspond à la diffusion curviligne le long du contour du tube. Ce désengagement graduel sous forme de "tortillements" est appelé reptation. Le temps que met une chaîne pour sortir du tube formé par les obstacles dus aux enchevêtrements est appelé τ_{rep} .

c. Modes de Rouse et de respiration

Les temps caractéristiques associés aux fluctuations locales de la chaîne sont appelés temps de Rouse si la relaxation a lieu à des distances inférieures à la longueur l_e qui existe entre deux enchevêtrements.

Les modes de relaxation les plus lents associés aux fluctuations locales correspondent aux modes de respiration. Ils se produisent uniquement pour des longueurs de chaînes supérieures à l_e .

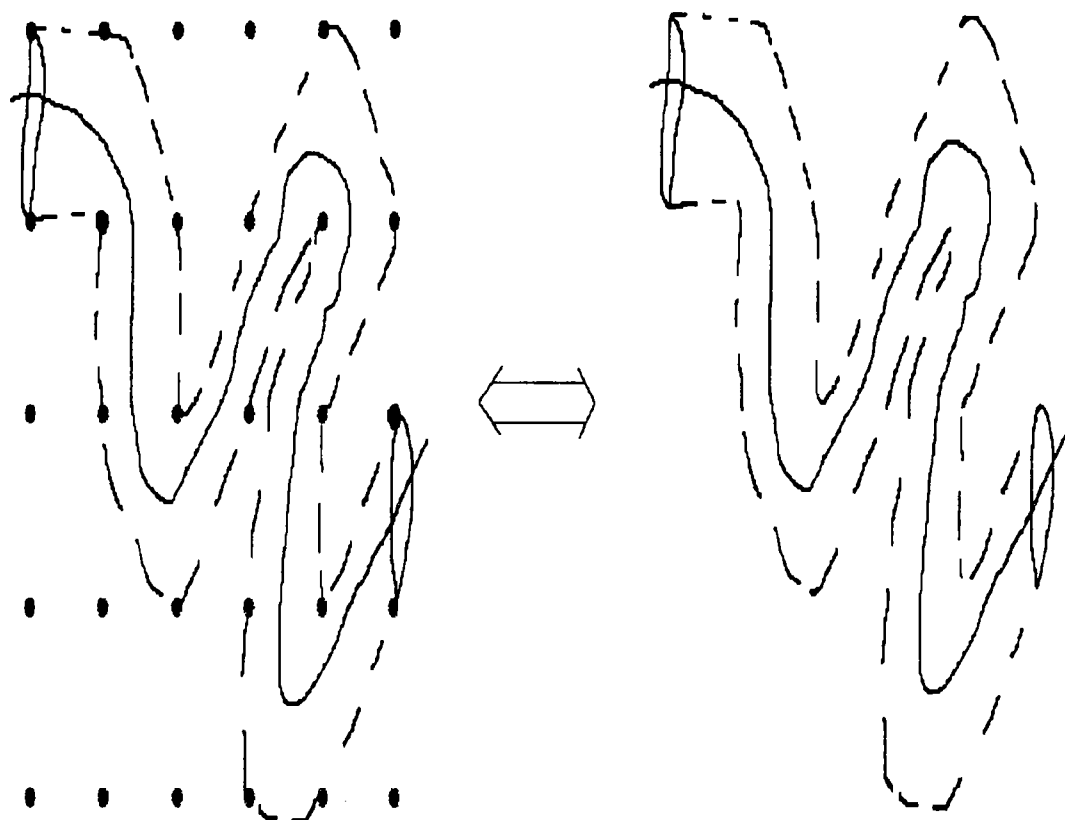
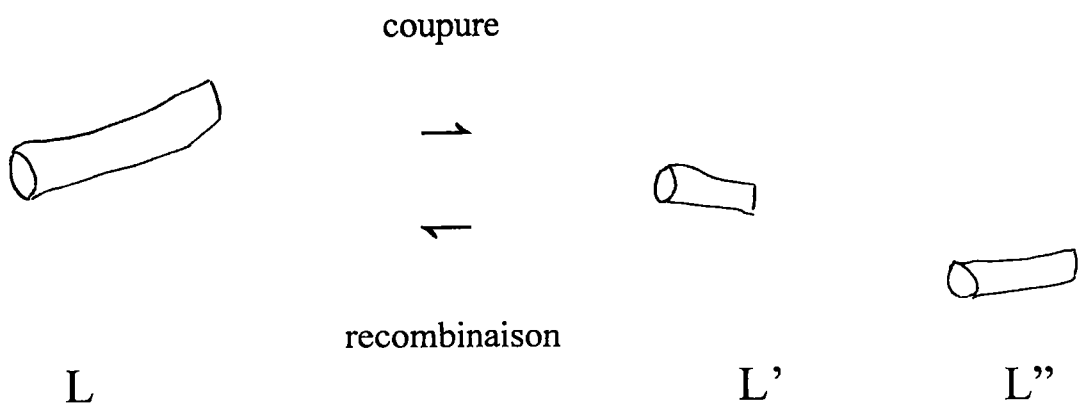
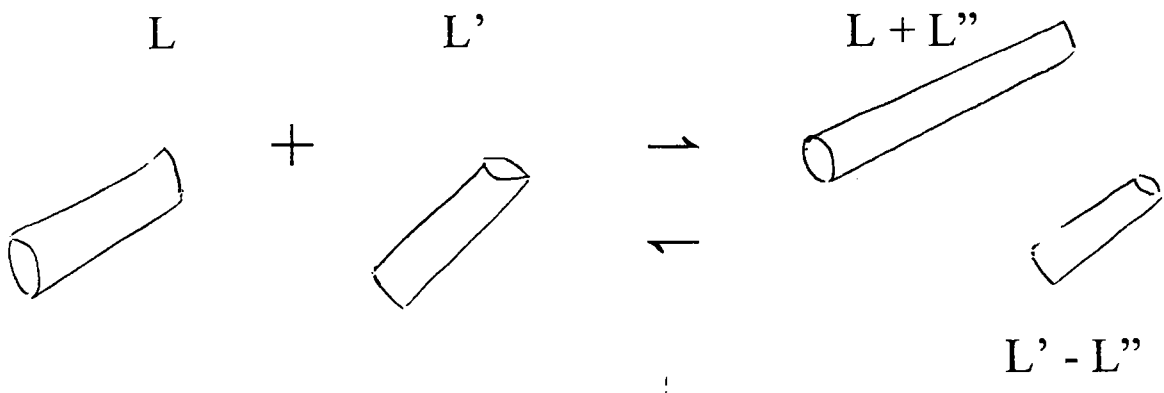


Figure I.8 - Modèle de reptation. Les ronds (●) représentent les autres chaînes (constituant des obstacles) perpendiculaires au plan de diffusion dans lequel se trouve la chaîne étudiée (—). Le schéma montre l'équivalence avec un déplacement dans un tube (- - -).

Mécanisme de coupure-recombinaison



Processus échange d'extrémités



Mécanisme échange de liens

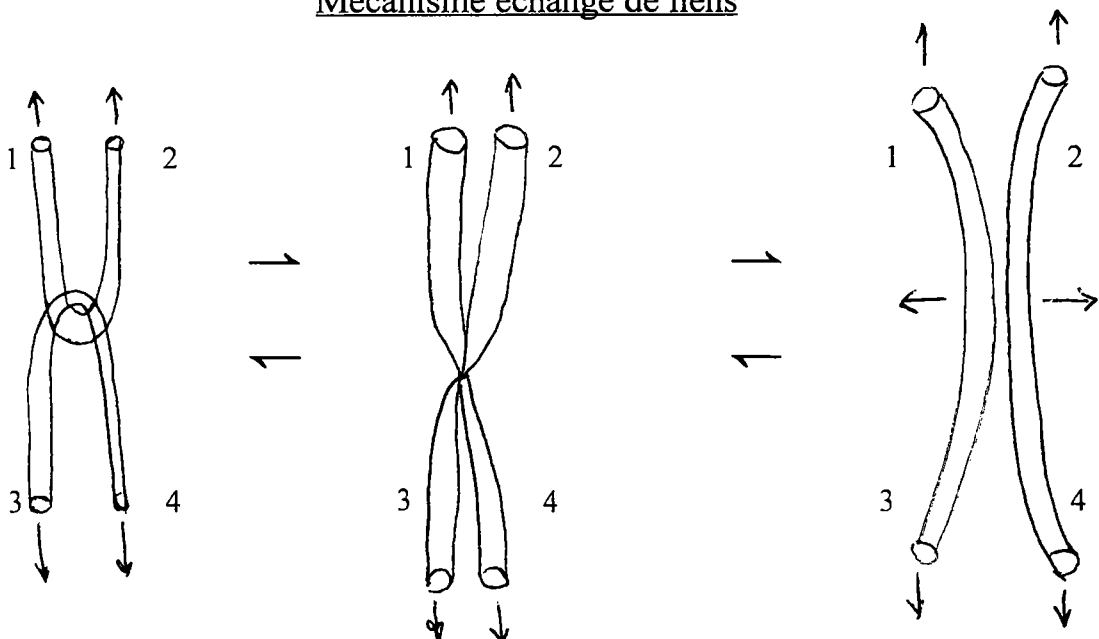


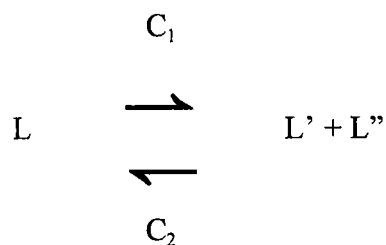
Figure I.9 - Trois mécanismes faisant intervenir une micelle de longueur L

d. Mécanismes faisant intervenir des coupures et des recombinaisons de micelles [13]

Contrairement aux macromolécules pour lesquelles la longueur de la chaîne est fixée une fois pour toutes au moment de la synthèse, les micelles vermiculaires, elles, peuvent se casser et fusionner.

Avec le mécanisme “coupure / recombinaison”, on peut observer les phénomènes suivants : une micelle vermiculaire de longueur L se coupe en deux sous chaînes de longueur L' et L'' . Ce processus est réversible, c'est à dire que les deux chaînes plus courtes obtenues peuvent se recombiner pour redonner la micelle de départ.

La réaction cinétique peut s'écrire sous la forme :



avec C_1 et C_2 qui sont respectivement les taux de coupure et de recombinaison et $L = L' + L''$.

Une représentation schématique est donnée sur la figure I.9.

Pour obtenir le temps de vie τ_{break} d'une chaîne de longueur L avant une coupure en deux sous chaînes, le modèle utilise plusieurs hypothèses :

- * la coupure d'une chaîne est un processus aléatoire avec une probabilité constante par unité de temps et par unité de longueur sur toutes les chaînes
- * le taux de recombinaison C_2 est indépendant des masses moléculaires des deux chaînes qui se recombinent mais proportionnelle au produit de leurs concentrations respectives. Une chaîne ne se recombine pas préférentiellement avec sa partenaire de la précédente dissociation. Le temps de vie d'une chaîne libre avant recombinaison est aussi τ_{break} .

Dans ces calculs, il faudra faire intervenir différents processus qui concernent une chaîne de longueur L :

* disparition par coupure $L \rightarrow L' + L''$

* disparition par recombinaison avec une autre chaîne pour former une chaîne plus longue

$$L + L' \rightarrow L''$$

* création par cassure d'une chaîne plus longue

$$L' \rightarrow L + L''$$

* création par fusion de deux chaînes plus courtes

$$L' + L'' \rightarrow L$$

Avec ces hypothèses, à l'équilibre [13,14], on obtient :

- la concentration de chaînes de longueur L à l'instant t : $N(L) = 2 \frac{C_1}{C_2} \exp \left(-\frac{L}{\bar{L}} \right)$

- la longueur moyenne $\bar{L}$: $\bar{L} = \left(\frac{C_2}{C_1} \right)^{1/2} \phi^{1/2}$

(la fraction volumique totale étant ici : $\phi = \int_0^{\infty} L N(L) dL$)

$$\text{avec} \quad \frac{C_2}{2 C_1} = \exp \left(\frac{E_{sciss}}{k_B T} \right)$$

où E_{sciss} est l'énergie requise pour casser une micelle en deux parties, T la température et k_B la constante de Boltzmann :

$$N(L) \text{ peut s'écrire : } N(L) = \frac{\phi}{\bar{L}^2} \exp \left(-\frac{L}{\bar{L}} \right)$$

$$\text{avec} \quad \bar{L} \approx \phi^{1/2} \exp \left(\frac{E_{sciss}}{2 k_B T} \right)$$

Finalement on obtient pour le temps de vie τ_{break} d'une chaîne de longueur moyenne $\bar{L}$ l'expression :

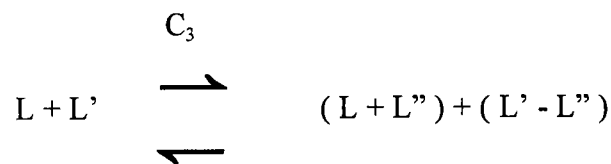
$$\tau_{break} = \frac{1}{C_1 \bar{L}}$$

Ce mécanisme réversible a souvent un rôle prépondérant dans la relaxation de systèmes micellaires.

e. Echange d'extrémités (ou de bouts) [13]

Dans ce processus "échange d'extrémités ou de bouts", l'extrémité d'une micelle de longueur L peut s'accoler en un point quelconque d'une autre micelle de longueur L' , la cassant en deux parties (L'' et L'''), et restant attachée à l'une d'elles (L''). Ce mécanisme est réversible.

La réaction cinétique peut s'écrire sous la forme suivante :



$$0 < L'' < L'$$

C_3 est considérée ici comme constante.

Une représentation schématique de ce mécanisme est donnée sur la figure I.9.

La théorie donne l'expression suivante pour le temps de vie d'une micelle de longueur L :

$$\tau_{break} = \frac{1}{C_3 \phi}$$

L'analyse de ce mécanisme est très proche du processus "coupure-recombinaison".

f. Echange de liens [13]

On peut enfin signaler un mécanisme où deux chaînes fusionnent et se séparent en deux nouveaux agrégats. Une représentation schématique est donnée sur la figure I.9. Ce processus est réversible. La dynamique peut être décrite par des théories de réseaux transitoires.

g. Modèle de Cates [13-16]

Les propriétés dynamiques de micelles vermiculaires (longs cylindres flexibles) ont été étudiées par Cates. Partant du modèle de reptation, où la relaxation se fait par un processus de diffusion curviligne, Cates introduit le concept de temps de vie limité d'une micelle pour inclure les réorganisations dues aux cassures et aux recombinaisons.

Ici, on rappelle les résultats principaux obtenus pour la relaxation de contrainte (quand on applique une petite déformation) dans deux cas limites.

Premier cas

Le processus de reptation est dominant ($\tau_{rep} \ll \tau_{break}$). La relaxation se produit comme dans le cas de solutions de polymères concentrées. La rhéologie ressemble à celle des polymères "insécables" classiques (à longueur de chaîne fixe).

L'évolution de la contrainte correspond à une évolution du type :

$$\sigma(t, \gamma) = \sigma(0, \gamma) \exp \left(- K \left[\frac{t}{\tau_{rep}} \right]^{1/4} \right)$$

K une constante et γ la déformation de cisaillement appliquée.

La contrainte varie donc comme une exponentielle étirée avec un exposant caractéristique de 0.25.

Le temps de reptation est donné par la relation :

$$\tau_{rep} \simeq \frac{\bar{L}^2}{D_c}$$

D_c est la constante de diffusion curviligne de la chaîne dans son tube, elle est proportionnelle à l'inverse de la longueur de la chaîne :

$$D_c (L) \sim \frac{1}{L}$$

Par conséquent, τ_{rep} sera proportionnel à la longueur moyenne de la micelle au cube :

$$\tau_{rep} \sim \bar{L}^3$$

Deuxième cas

Le processus “coupure-recombinaison” est dominant ($\tau_{break} \ll \tau_{rep}$).

De nombreuses coupures et recombinaisons d’une chaîne se produisent avant qu’elle ne se désengage de son tube par reptation. Dans ce cas particulier, un segment de tube ne garde pas en mémoire la longueur initiale de la chaîne ou la position initiale qu’il occupait sur la chaîne. Par conséquent tous les segments du tube relaxent à la même vitesse, et donc il n’y a pas de dispersion dans les temps de relaxation : un seul τ_R apparaît.

L'évolution de la contrainte aura la forme suivante :

$$\sigma(t, \gamma) = \sigma(0, \gamma) \exp \left(- \frac{t}{\tau_R} \right)$$

La décroissance est monoexponentielle.

Ce temps dépend de τ_{rep} et de τ_{break} et est donné par :

$$\tau_R \approx (\tau_{break} \tau_{rep})^{1/2}$$

Remarque :

Si la théorie considère que le mécanisme principal n’est plus le processus “coupure-recombinaison” mais :

- l’échange d’extrémités de micelles, l’expression de τ_R reste : $\tau_R \approx (\tau_{break} \tau_{rep})^{1/2}$

- l’échange de liens, l’expression de τ_R devient : $\tau_R \approx \tau_{break}^{1/3} \tau_{rep}^{2/3}$.

5. Lois d'échelle [17-25]

Le modèle de Cates (décrit précédemment) et les prédictions basées sur une théorie de champ moyen conduisent à des lois d'échelle, en régime semi-dilué, pour η_0 la viscosité à gradient nul, τ_R le temps de relaxation et le module plateau G_0 en fonction de la concentration en surfactant. En régime semi-dilué, il a été montré que les micelles obéissent à des lois semblables à celles prédites pour les solutions de polymères flexibles enchevêtrées. Le système micellaire sera décrit par un seul paramètre d'interaction : la longueur de corrélation ξ . Cette longueur ξ introduite par Edwards [17], correspond à la distance entre points de contact de chaînes distinctes.

De Gennes [18] et des Cloizeaux [19] ont montré que : $\xi \propto \phi^{\frac{v}{1-dv}}$.

avec

ϕ : fraction volumique du polymère

$v = 0.5$ pour une solution en solvant θ , $v = 0.588$ pour un système à volume exclu

d : la dimension de l'espace.

Ils ont obtenu pour une solution en bon solvant, la variation de ξ en fonction de la concentration en polymère c :

$$\xi \sim c^{-0.77} \sim c^{-3/4}.$$

La théorie de Cates (avec ϕ la fraction volumique du surfactant) prévoit les exposants :

$$\tau_{rep} \propto \bar{L}^3 \phi^{\frac{3}{2}}$$

$$\bar{L} \propto \phi^{\frac{1}{2}}$$

$$\tau_{break} \propto \frac{1}{\bar{L}} \propto \phi^{-\frac{1}{2}}$$

Pour des micelles neutres, on obtient ainsi :

$$\tau_R \propto (\tau_{rep} \tau_{break})^{\frac{1}{2}} \propto \phi^{\frac{5}{4}}$$

$$G_0 \propto \frac{k_B T}{\xi^3} \propto \phi^{\frac{9}{4}}$$

$$\eta_0 = G_0 \tau_R \propto \phi^{\frac{7}{2}}$$

$$\eta_0 \propto C^{3.25-3.55} \quad (1)$$

C est la concentration en surfactant.

Remarque : $\eta_0 \propto C^{5-5.3}$ si $\tau_{break} \gg \tau_{rep}$

Ces résultats ne sont valables, en toute rigueur, que pour un régime de micelles linéaires enchevêtrées sans interactions électrostatiques.

Certains systèmes vérifient l'équation (1), par exemple le système CTAB/KBr [14,20,21]. Par contre, le système CPClO₃/ClO₃Na présente des déviations par rapport à la loi d'échelle concernant η_0 . Quand le sel est en excès [22], l'exposant est inférieur à 7/2. Lorsque la force ionique est très faible [23], l'exposant est supérieur à 7/2.

On peut encore citer (à titre d'exemple) les exposants trouvés pour deux systèmes :

	valeurs expérimentales de l'exposant *	valeurs expérimentales de l'exposant **
η_0	2.42	3.44
G_0	1.85	1.5

* CTAB (entre 0.1 et 0.4 M) + KBr 1.5 M, 35°C [24], le sel est en excès

** CTAB (0.2 à 0.8 M) + KBr 0.25 M, 30°C [25], système avec moins de sel

REFERENCES

- [1] **A. Lattes, I. Rico**, *La sociologie moléculaire et les produits tensioactifs*, Pour la science n°173, Mars 1992, pp 44-50
- [2] **J. Charvolin**, *Agrégats de molécules amphiphiles en solution*, Ecole d'été Colloïdes et interfaces à Aussois (France), Responsable scientifiques : A.M Cazabat et M. Veyssie, 6-17 septembre 1983, pp 33-53
- [3] **J. Appell**, *Micelles : agrégats de molécules amphiphiles en solution aqueuse diluée*, Ecole d'été Colloïdes et interfaces à Aussois (France), Responsable scientifiques : A.M Cazabat et M. Veyssie, 6-17 septembre 1983, pp 305-322
- [4] **A. Gerschel**, *2.6 Ordre orientationnel : Micelles, Membranes, Vésicules*, Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée, Savoirs actuels, Interéditions / CNRS éditions, 1995, pp 46-55
- [5] **E. Parizot**, *Dis pourquoi ... Le savon lave-t-il?*, Sciences et avenir, Février 1997, p 83
- [6] **C. Williams**, *L'aventure des cristaux liquides*, Science et vie Hors série n°192, septembre 1995, pp 21-27
- [7] **G. Hertel, H. Hoffmann**, *Lyotropic nematic phases of double chain surfactants*, Prog. Colloid Polym. Sci., 76 (1988) 123-131
- [8] **J.N Israelachvili**, *Part II : Geometric Aspects of Amphiphile Aggregation*, Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions, édité par V. Degiorgio et M. Corti, Elsevier : Amsterdam, 1985, pp 39-49
- [9] **C. Tanford**, *The Hydrophobic Effect*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1980
- [10] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research*, Molecular Physics, 74 (1991) 933-973
- [11] **L. Léger**, *Polymères : l'invention des "blobs"*, Science et vie Hors série n°192, septembre 1995, pp 30-40
- [12] **P.G de Gennes**, *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*, J. of Chemical Physics, 55 (1971) 572-579
- [13] **M.E Cates**, *Chapter 2 : Theoretical Modeling of Viscoelastic Phases, Structure and Flow in Surfactant Solutions*, édité par C.A Herb et R.K Prud'homme, American Chemical Society, Washington DC, 1994, pp 32-49

- [14] **M.E Cates, S.J Candau**, *Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles*, J. Phys. : Condens. Matter, 2 (1990) 6869-6892
- [15] **M.E Cates**, *Reptation of Living Polymers : Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions*, Macromolécules, 20 (1987) 2289-2296
- [16] **M.E Cates**, J. Phys., 49 (1988) 1593
- [17] **S.F Edwards**, Proc. Phys. Soc. (London), 88 (1966) 265
- [18] **P.G de Gennes**, *Scaling Concepts in Polym Physics*, Ithaca, New York : Cornell University Press, 1979
- [19] **J. des Cloizeaux**, J. Phys., 36 (1975) 281
- [20] **S.J Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Adam**, *Network Properties of Semidilute Aqueous KBr Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide*, J. of Colloid Interf. Sci., 122 (1988) 430-440
- [21] **S.J Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Delsanti**, *Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide*, Langmuir, 5 (1989) 1225-1229
- [22] **F. Lequeux, S.J Candau**, *Dynamical Properties of Wormlike Micelles : Deviations from the "Classical" Picture*, Structure and Flow in Surfactant Solutions, Chapitre 3, édité par C.A Herb et R.K Prud'homme, ACS Symposium Series 578, (1994) 51-62
- [23] **S.J Candau, A. Kathory, F. Lequeux, F. Kern**, *Rheological behaviour of wormlike Micelles : effect of salt content*, J. Phys. IV, Colloque C1, supplément au J. Phys. II, 3 (1993) 197-209
- [24] **A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S.J Candau**, *Linear and Nonlinear viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content*, Langmuir, 9 (1993) 1456-1464
- [25] **F. Kern, P. Lemarechal, S.J Candau, M.E Cates**, *Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide*, Langmuir, 8 (1992) 437-440

CHAPITRE II :

TECHNIQUES
INSTRUMENTALES

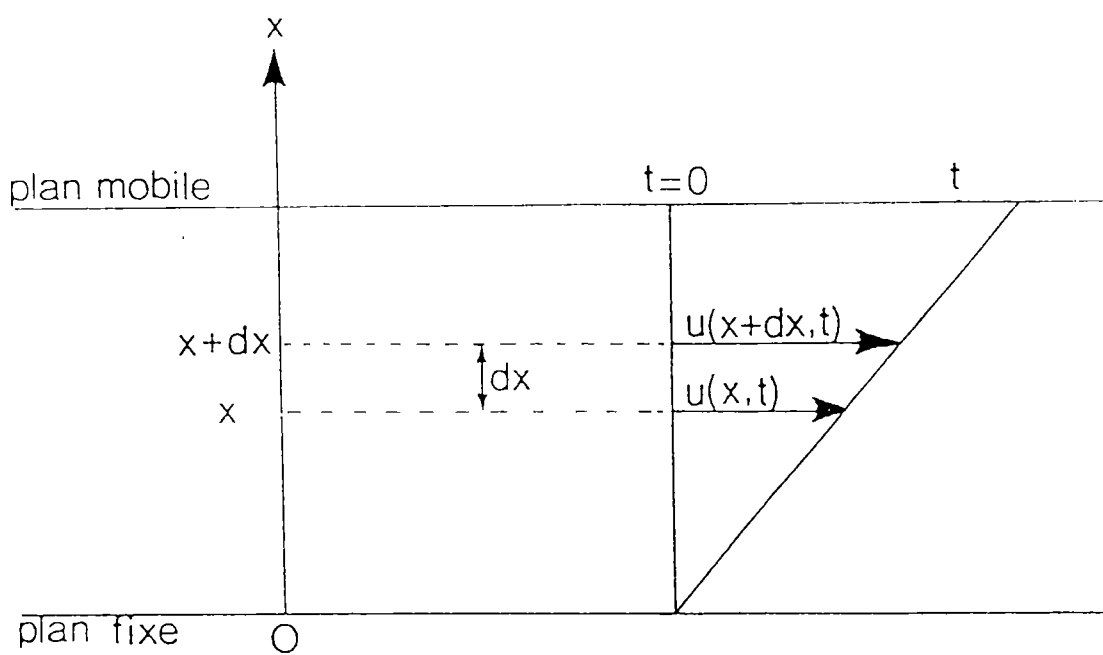


Figure II.1 - Mouvement laminaire entre deux plans parallèles.

A. Rheologie [1]

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut lui appliquer pour les obtenir.

Avant de décrire l'appareil permettant d'effectuer les mesures rhéologiques, on va donner quelques définitions et rappeler en quoi consiste le modèle de Maxwell qui sera utilisé au cours de ce travail.

1. Principales grandeurs physiques - Définitions

a. Mouvement laminaire de cisaillement

C'est un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces.

b. Contrainte de cisaillement

Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, deux couches successives (au contact l'une de l'autre) glissent l'une par rapport à l'autre. Il en résulte l'apparition de forces de frottement F (forces de cisaillement) qui s'exercent tangentiellement à la surface S de la couche. Le quotient entre ces forces de cisaillement et la surface sur laquelle elles s'exercent est égale à la contrainte

de cisaillement : $\sigma = \frac{F}{S}$. L'unité (SI) de σ est le pascal (Pa).

c. Vitesse de cisaillement

On applique un mouvement laminaire de cisaillement présentant la symétrie plane (exemple : deux plans parallèles, l'un fixe l'autre mobile, cf figure II.1). Considérons les particules de matière qui se trouvent au temps $t = 0$ dans une certaine section droite. A un instant ultérieur, chaque particule de matière aura parcourue la distance $u(x,t)$ où x (distance séparant la particule de matière du plan solide inférieur) permet de repérer les différentes couches planes du matériau.

La déformation de cisaillement dans ce cas est : $\gamma(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx}$

et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est définie comme :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \frac{du}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{du}{dt}$$

$$\boxed{\dot{\gamma} = \frac{dv(x,t)}{dx}} \quad (1)$$

$v(x,t)$ représente la vitesse de la couche x à l'instant t . La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est souvent appelée gradient de vitesse, ce qui se justifie dans ce cas particulier (cf equation 1). L'unité (SI) de $\dot{\gamma}$ est l'inverse de la seconde (s^{-1}).

Remarque:

Ces expressions de γ et de $\dot{\gamma}$ ne sont valables que pour un mouvement laminaire avec une symétrie plane. C'est une bonne approximation dans de nombreux autres cas (en particulier pour des entrefers étroits).

d. Viscosité dynamique

Elle est définie par :

$$\boxed{\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}}$$

η est appelée aussi viscosité apparente. Son unité (SI) est le pascal seconde (Pa.s).

Les corps dont la viscosité ne dépend pas de la contrainte de cisaillement sont appelés newtonien et $\eta = \eta_0 = \text{constante}$.

2. Comportement solide et liquide

On peut donner les définitions simples suivantes.

a. Solide

Une substance est solide si, soumise à une contrainte constante ne provoquant pas la rupture, elle tend vers un état d'équilibre statique, pour lequel sa déformation reste constante.

Un solide élastique parfait sera symbolisé en rhéologie par un ressort de module de cisaillement G . Son équation rhéologique est la suivante :

$$\boxed{\sigma(t) = G \gamma(t)} \quad (2)$$

b. Liquide

Une substance est liquide si, soumise à une contrainte constante, elle n'atteint jamais un état d'équilibre statique: sa déformation augmente indéfiniment, la substance s'écoule.

L'équation rhéologique du liquide visqueux newtonien est:

$$\boxed{\sigma(t) = \eta \dot{\gamma}} \quad (3)$$

avec

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Ce liquide sera symbolisé par un piston de coefficient de viscosité η .

3. Comportement viscoélastique

C'est un comportement qui s'apparente à la fois à celui du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien.

a. Viscoélasticité linéaire

Par définition, on dira qu'un matériau a un comportement linéaire, ou qu'il satisfait au principe de superposition de Boltzmann, si soumis à une contrainte σ telle que

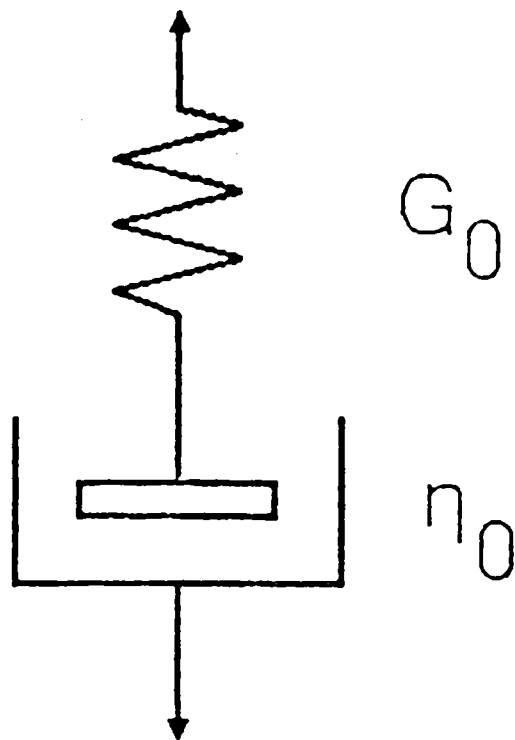


Figure II.2 - Représentation schématique d'un matériau de Maxwell

$$\sigma = \sum_i \sigma_i ,$$

il subit une déformation:

$$\gamma = \sum_i \gamma_i .$$

γ_i est la déformation qu'il subirait s'il était soumis isolément à une contrainte σ_i .

L'équation rhéologique d'un matériau viscoélastique sera obtenue en utilisant les équations rhéologiques des constituants élémentaires (définis dans le paragraphe 2.) et en respectant les lois d'association en série et en parallèle des différents éléments.

b. Modèle de Maxwell

Le modèle le plus simple qui peut décrire une solution de surfactant viscoélastique est le modèle de Maxwell. Il consiste en un ressort et un piston associés en série. Le ressort élastique correspond à un module de cisaillement G_0 et le piston représente la viscosité constante η_0 (cf figure II.2).

Soit γ_1 et γ_2 les déformations et σ_1 et σ_2 les contraintes respectivement du ressort et du piston. D'après les lois d'association en série:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad \text{et} \quad \sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

D'après les relations (2) et (3) du paragraphe 2. :

$$G_0 \gamma_1 = \sigma_1 \qquad \sigma_2 = \eta_0 \frac{d\gamma_2}{dt}$$

D'où

$$\boxed{\dot{\gamma} = \frac{1}{G_0} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta_0} \sigma} \quad (4)$$

L'équation rhéologique d'un élément de Maxwell est donc représentée par l'équation différentielle linéaire (4).

Remarque: Un liquide de Maxwell est un liquide visqueux possédant une élasticité instantanée.

c. Matériau viscoélastique linéaire soumis à des contraintes ou déformations sinusoïdales (utilisation du modèle de Maxwell)

On peut étudier le matériau de façon dynamique pour obtenir des informations sur ses propriétés viscoélastiques. On soumet celui-ci à une contrainte de cisaillement $\sigma^*(t)$ qui varie sinusoïdalement au cours du temps avec la pulsation ω .

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

σ_0 est l'amplitude de σ^* . Si σ_0 est suffisamment petite, alors la réponse du matériau est linéaire. La réponse consiste en une déformation de cisaillement $\gamma^*(t)$ également sinusoïdale et de même pulsation que $\sigma^*(t)$ mais déphasée. Son amplitude est γ_0 .

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

$\gamma^*(t)$ contient deux termes différents. Le premier est en phase avec la contrainte $\sigma^*(t)$ et le deuxième est déphasé d'un angle δ .

On peut écrire :

$$\sigma^*(t) = G^*(\omega) \gamma^*(t).$$

$G^*(\omega)$ est une grandeur complexe, fonction algébrique de la pulsation ω mais indépendante du temps, appelée module de rigidité complexe. $G^*(\omega)$ peut se décomposer en parties réelle et imaginaire:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

$G'(\omega)$ est appelé module de conservation et $G''(\omega)$ module de perte. $G'(\omega)$ décrit les propriétés élastiques du milieu, et est proportionnel à l'énergie emmagasinée dans le matériau (énergie élastique). $G''(\omega)$ est une composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée par frottement.

En utilisant l'équation rhéologique de l'élément de Maxwell (équation 4), nous obtenons:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ G''(\omega) &= G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned}$$

avec τ (appelé temps de relaxation) :

($\tau = \tau_R$)

$$\tau = \frac{\eta_0}{G_0}$$

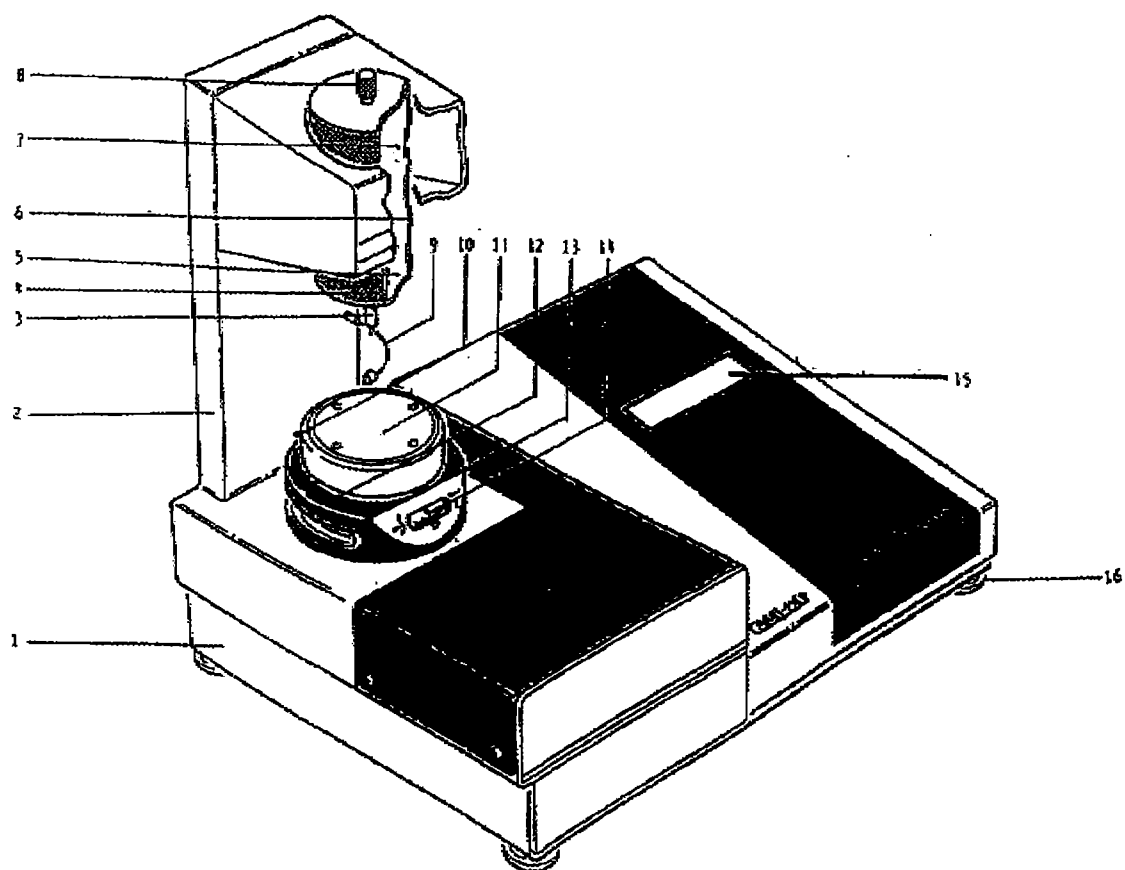


Figure II.3 - Schéma du rhéomètre Carri-med CSL 100.

Pour un fluide de Maxwell, on voit que pour $\omega\tau \gg 1$, G' atteint une valeur limite G_0 appelée module plateau. Dans ces conditions, la solution se comporte comme un solide élastique. Par contre, quand $\omega\tau \ll 1$, G' devient proportionnel à ω^2 et la solution se comporte comme un liquide.

La représentation $G''(\omega)$ en fonction de $G'(\omega)$ est appelée Cole-Cole. Le Cole-Cole d'une solution maxwellienne se caractérise par un demi-cercle parfait.

On peut donner une expression de la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

avec

$$\begin{aligned} \eta'(\omega) &= \eta_0 \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \eta''(\omega) &= \eta_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

4. Appareil de mesure

a. Description du rhéomètre

Les mesures rhéologiques présentées dans toutes les études ont été réalisées avec le rhéomètre Carri-Med CSL 100 (appareil piloté par ordinateur) fonctionnant à contrainte imposée.

Pour toutes les mesures de ce travail, on a utilisé une géométrie plan-cône (en inox). Le diamètre du cône est égal à 4 cm et l'angle à 0.5° . Cette géométrie permet d'obtenir un gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ compris approximativement entre 0.1 et 5000 s^{-1} et en oscillatoire une vitesse angulaire entre 0.01 et 250 rad/s approximativement.

Des photos et un schéma de l'appareil et du cône sont donnés sur les figures II.3 et II.4.

Les numéros sur la figure II.3 représentent:

- 1: Bâti métallique rigide incorporant les circuits électroniques
- 2: Colonne supportant le palier fluide
- 3: Axe du moteur à induction sur lequel est montée la géométrie de mesure

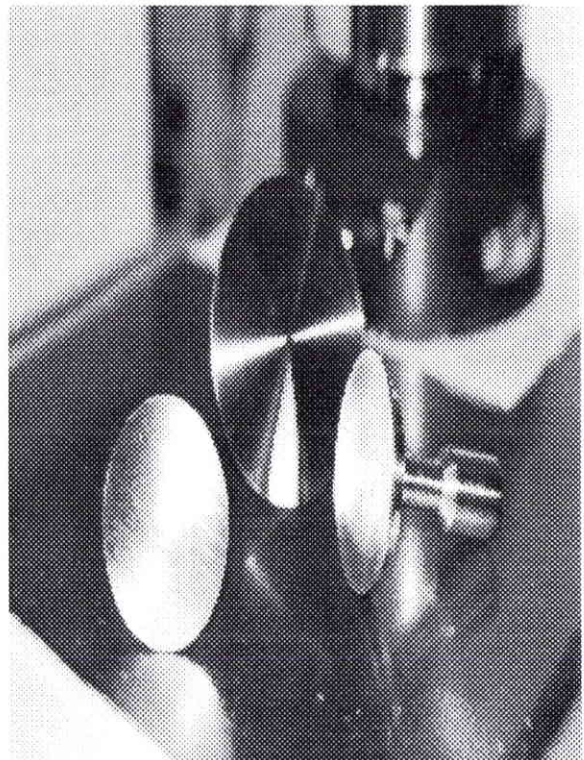
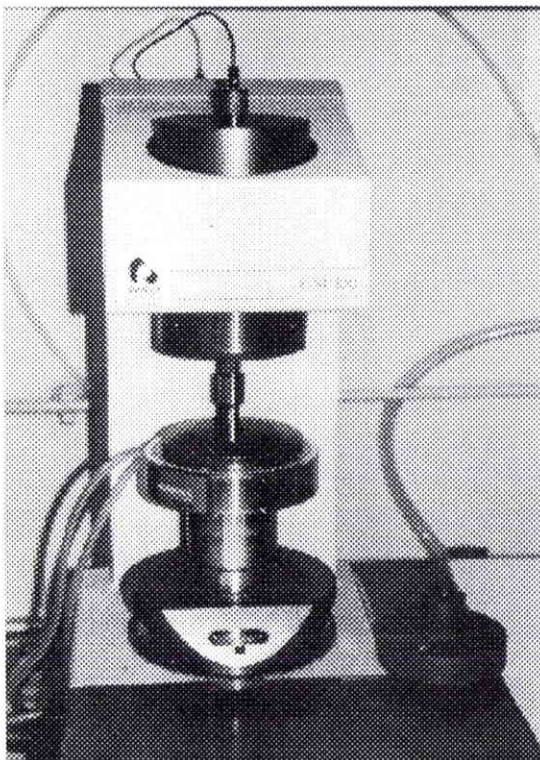
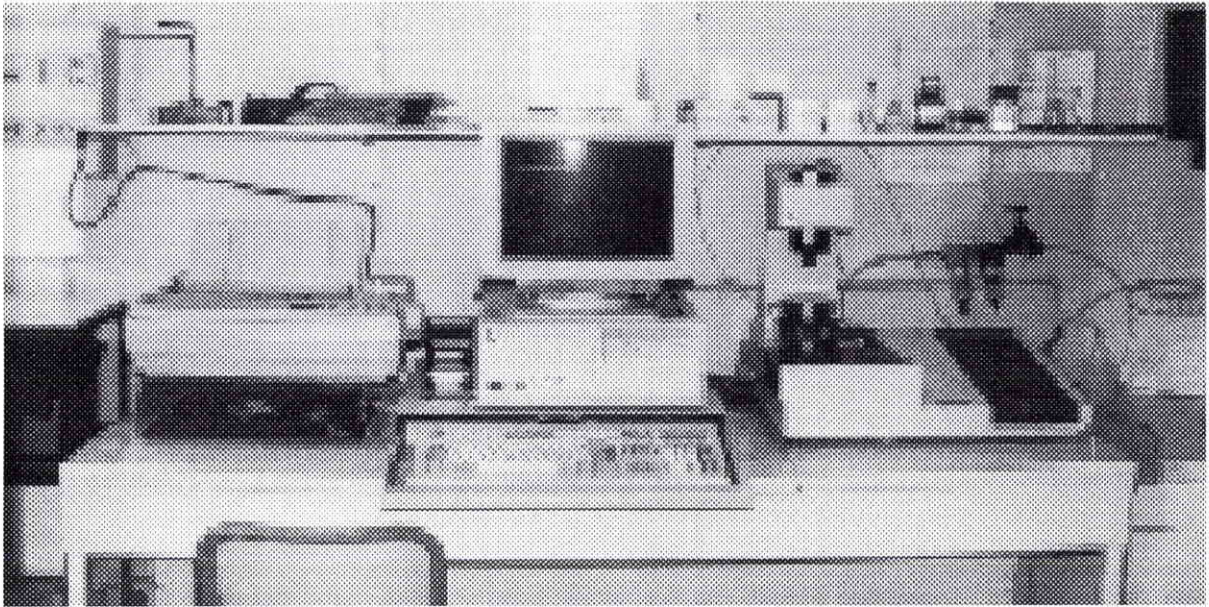


Figure II.4 - Photos du dispositif expérimental (en haut), de la cellule de mesure (en bas, à gauche), et de la géométrie de mesure (en bas, à droite) utilisés.

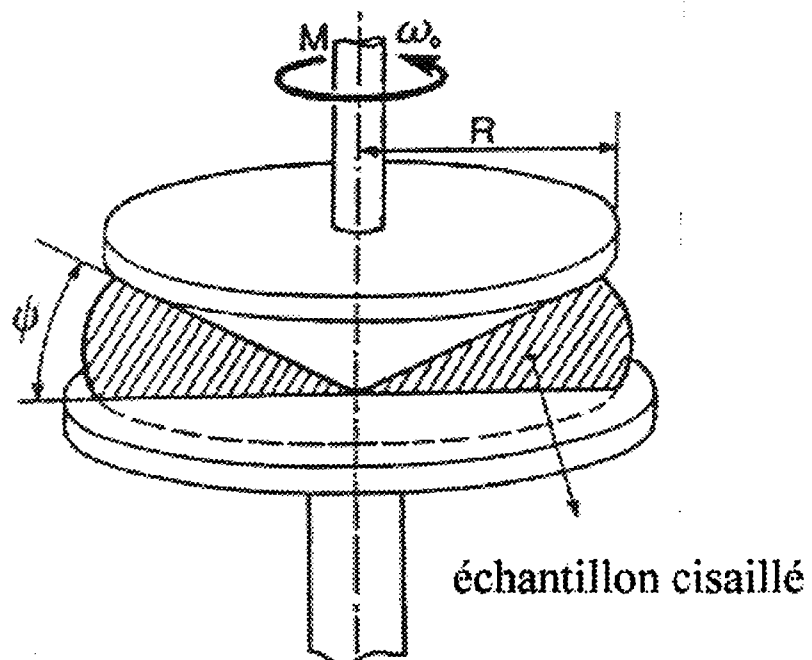


Figure II.5 - Schéma du dispositif cône-plateau.

4: Enveloppe du palier fluide

5 et 6: Moteur à induction (5) piloté électroniquement dont l'axe est maintenu suspendu par un palier fluide (6)

7: Capteur de déplacement, constitué par un encodeur optique-numérique, capable de détecter des déplacements de l'ordre de 10^{-5} radian

8: Le moteur est équipé d'un axe dans lequel passe une tige dont une extrémité est filetée alors que l'autre extrémité supporte un bouton moleté (8). Celui-ci bloqué en translation permet le blocage des géométries de mesure.

9: Fil électrique utilisé pour le réglage de l'entrefer

10: Alimentation en eau de l'élément Peltier

11: Plan de mesure en cuivre avec chromage dur, régulé en température par sonde Pt100 et élément Peltier

12, 13 et 14: L'élément inférieur des géométries de mesure est supporté par un ensemble piston et vis micrométrique (12). Le piston présente automatiquement l'échantillon en fermant l'entrefer. L'ajustement précis de la position de cet élément se fait au moyen du micromètre dont chaque division correspond à 5 microns. La fenêtre de lecture (14) est sur la face avant de l'ensemble et le réglage se fait par le rebord moleté du disque (13).

15: L'affichage LCD (15) donne principalement une information sur l'état actuel du dispositif de mesure ou sur l'activité actuelle de l'instrument.

16: Pieds réglables permettant d'ajuster le niveau du plan à effet Peltier et du palier fluide.

b. Principe de fonctionnement du rhéomètre rotatif à cône-plan

La substance étudiée est emprisonnée entre un plateau et un cône de révolution, de rayon R , dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau, et dont le sommet est situé sur le plateau. L'angle ψ (cf figure II.5) entre la génératrice du cône et le plateau est petit: il est toujours inférieur à 5° et peut descendre jusqu'à 0.3° .

Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant au cône une vitesse de rotation constante ω_0 , le plateau demeurant fixe. La substance se décompose alors en couches, qui sont constituées par des cônes de révolution de même sommet et de même axe que le cône solide, animées de vitesses angulaires de rotation différentes, variant continûment de zéro (pour la couche en contact avec le plateau) à ω_0 (pour la couche en contact avec le cône solide). Par

suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et une contrainte de cisaillement σ .

Pour des angles cône-plateau très petits (inférieurs à 5°), la contrainte σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont pratiquement constantes dans tout l'espace occupé par l'échantillon entre le cône et le plateau, et s'expriment par :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3}$$
$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_0}{\psi}$$

ψ s'exprime en radians.

Par la connaissance de M (couple exercé sur l'axe du cône) et ω_0 (ψ et R étant spécifiés par le constructeur), on peut déterminer les σ et $\dot{\gamma}$ correspondants.

c. Choix de la géométrie

Le très grand avantage de la géométrie plan-cône sur les autres types de géométrie réside dans le fait que, si $\psi < 5^\circ$, on peut considérer avec une grande précision que σ et $\dot{\gamma}$ sont constantes en tout point de l'échantillon. Les relations du paragraphe précédent sont par conséquent utilisables, quel que soit le comportement rhéologique du matériau étudié.

Le rhéomètre cône-plan et particulièrement l'appareil Carri-Med CSL 100 présente des avantages intéressants :

- Un très faible volume d'échantillon est nécessaire pour effectuer une mesure.
- Placer l'échantillon entre le cône et le plan est simple.
- Le nettoyage du dispositif de mesure est rapide et facile.
- La mise en température du plan ne prend que quelques secondes et celle de l'échantillon moins de deux minutes (couches de fluide très minces).
- Les différents cônes permettent d'atteindre une large gamme de gradients de vitesse et par conséquent de viscosités.

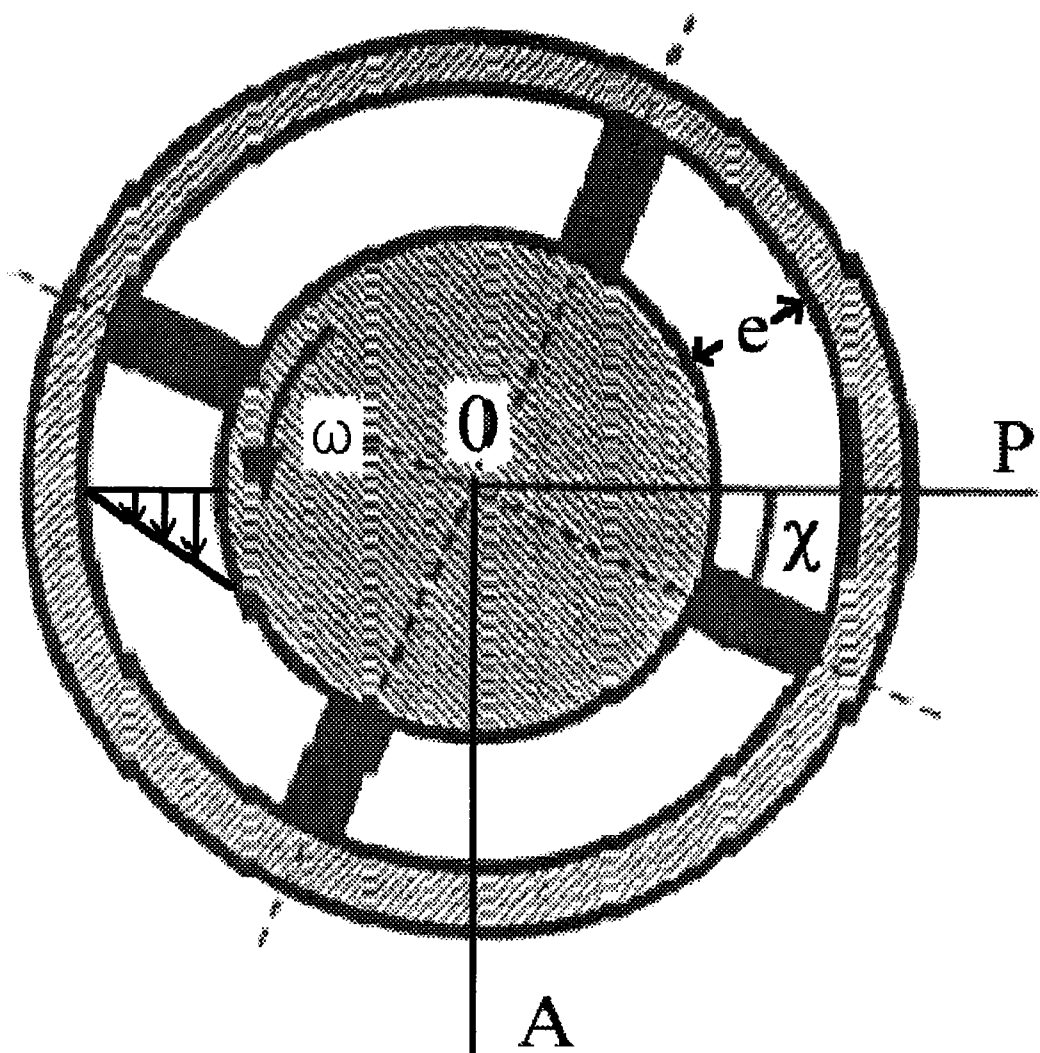


Figure II.6 - Représentation de la croix d'isocline.

B. Biréfringence d'écoulement

1. Généralités [2,3]

a) Mise en évidence

Observons une solution placée entre un polariseur et un analyseur croisés et faisons tourner l'ensemble de ces deux nicols autour de la direction du faisceau lumineux incident. Quand la solution est au repos, elle est isotrope : il y a extinction de la lumière transmise, quelle que soit la position des nicols croisés. S'il en est de même lorsque la solution est soumise à un écoulement, elle ne présente pas de biréfringence d'écoulement (B.E). Par contre, elle en présente s'il y a rétablissement de la lumière lors de l'écoulement (la solution a modifié l'état de polarisation). L'extinction ne se produit plus alors que pour deux directions perpendiculaires de l'ensemble des nicols croisés, directions pour lesquelles l'axe optique de la solution est parallèle ou perpendiculaire au plan de vibration de la lumière transmise par chacun des nicols. Les deux directions sont appelées lignes neutres. On observera une croix d'isocline (cf. figure II.6). Le plus petit angle entre une ligne neutre et la direction de l'écoulement est appelé angle d'extinction (χ). La solution se comporte alors, en chaque point de l'écoulement, comme une lame cristalline.

Remarque :

L'apparition de la B.E nécessite le fait que les molécules contenues dans la solution puissent être orientées ou déformées par un champ hydrodynamique. D'autre part, il faut que l'indice des particules en solution soit différent de celui du solvant ou que les particules soient intrinsèquement anisotropes.

b) Action d'une lame cristalline sur un faisceau de lumière polarisé rectilignement

Le milieu en écoulement étant équivalent à une lame cristalline, il sera entièrement déterminé si on connaît l'intensité de sa biréfringence ainsi que son orientation.

α) Lumière elliptique transmise par le milieu (biréfringent) en écoulement

L'orientation du milieu étant quelconque, une vibration rectiligne le rencontrant peut être décomposée en deux vibrations parallèles aux deux directions des lignes neutres Ox et Oy du milieu en écoulement. La traversée du milieu biréfringent introduit une différence de marche entre la vibration parallèle à Ox et celle parallèle à Oy : elles se propagent à des vitesses différentes, l'indice de réfraction étant différent suivant Ox et Oy.

Si n_1 est l'indice pour une vibration parallèle à Ox et n_2 l'indice pour une vibration parallèle à Oy, alors la différence $n_1 - n_2$ est la biréfringence du milieu.

La différence de phase φ introduite par la traversée du milieu d'épaisseur h entre les deux composantes parallèles aux lignes neutres est :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_2) h$$

Remarque :

La vibration transmise par le milieu biréfringent est elliptique.

Une lame quart d'onde ($\Delta n \cdot e = \lambda / 4$) transforme une vibration elliptique dont les axes coïncident avec ses lignes neutres en une vibration rectiligne.

β) Détermination des lignes neutres et de l'intensité de la biréfringence d'un milieu biréfringent en écoulement en utilisant la méthode de Sénarmont

* Détermination de l'angle d'extinction

Au départ, le polariseur (P) et l'analyseur (A) sont croisés et couplés (P+A) et la lame quart d'onde (Q) n'est pas encore disposée sur le parcours du faisceau. Si la solution est au repos, aucune lumière n'est observée. On applique un gradient de vitesse (le cylindre intérieur d'une cellule de Couette est mis en mouvement). La solution, placée dans l'entrefer, devient biréfringente : en général l'extinction n'est plus réalisée car la lumière transmise par la solution est elliptique. Tournons et repérons l'orientation de (P+A) jusqu'à extinction (orientation parallèle ou perpendiculaire à une ligne neutre du milieu en écoulement). Re commençons cette

procédure pour différents gradients de vitesse. On obtient une courbe donnant les variations de χ en fonction du $\dot{\gamma}$ pour laquelle il est nécessaire de déterminer l'origine des angles. Pour ce faire, on change le sens de rotation du cylindre et on refait le même type de mesures. On obtient ainsi une deuxième courbe, symétrique de la première. L'axe de symétrie permet d'obtenir l'origine O (direction des lignes de courant) de la courbe $\chi(\dot{\gamma})$.

* Mesure de la biréfringence

Pour chaque valeur fixée de $\dot{\gamma}$, il faudra suivre la procédure suivante.

On oriente les lignes neutres Ox et Oy (obtenues précédemment) de la solution à 45 degrés de (P) et (A). Pour mesurer le déphasage, il faut transformer la vibration elliptique transmise par la solution biréfringente et d'axes OP et OA en une vibration rectiligne à l'aide d'une lame quart d'onde (Q) dont les lignes neutres coïncident avec OP et OA. Pour cela on stoppe l'écoulement. Puis, on interpose (Q) que l'on oriente de manière à retrouver l'extinction : les lignes neutres de (Q) coïncident alors avec OP et OA.

On rétablit l'écoulement. On désolidarise (P+A). Pour rétablir l'extinction, il faut tourner (A) seul d'un angle α (défini à π près) et on a la relation :

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{\alpha \lambda}{\pi h}$$

2. Ecoulement de cisaillement [4]

En pratique, on effectuera des mesures de l'angle d'extinction χ et de la biréfringence Δn en utilisant la méthode que l'on vient de décrire.

La cellule de Couette est constituée de deux cylindres de révolution, coaxiaux, de rayons intérieur r_i et extérieur r_e et de hauteur h . On crée un mouvement laminaire de cisaillement en communiquant au cylindre intérieur un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire ω , le cylindre extérieur demeurant immobile. La valeur du gradient de vitesse dans la solution est légèrement variable dans l'entrefer e . Cependant, lorsque $e (= r_e - r_i)$ est petit par rapport à r_i (r_e

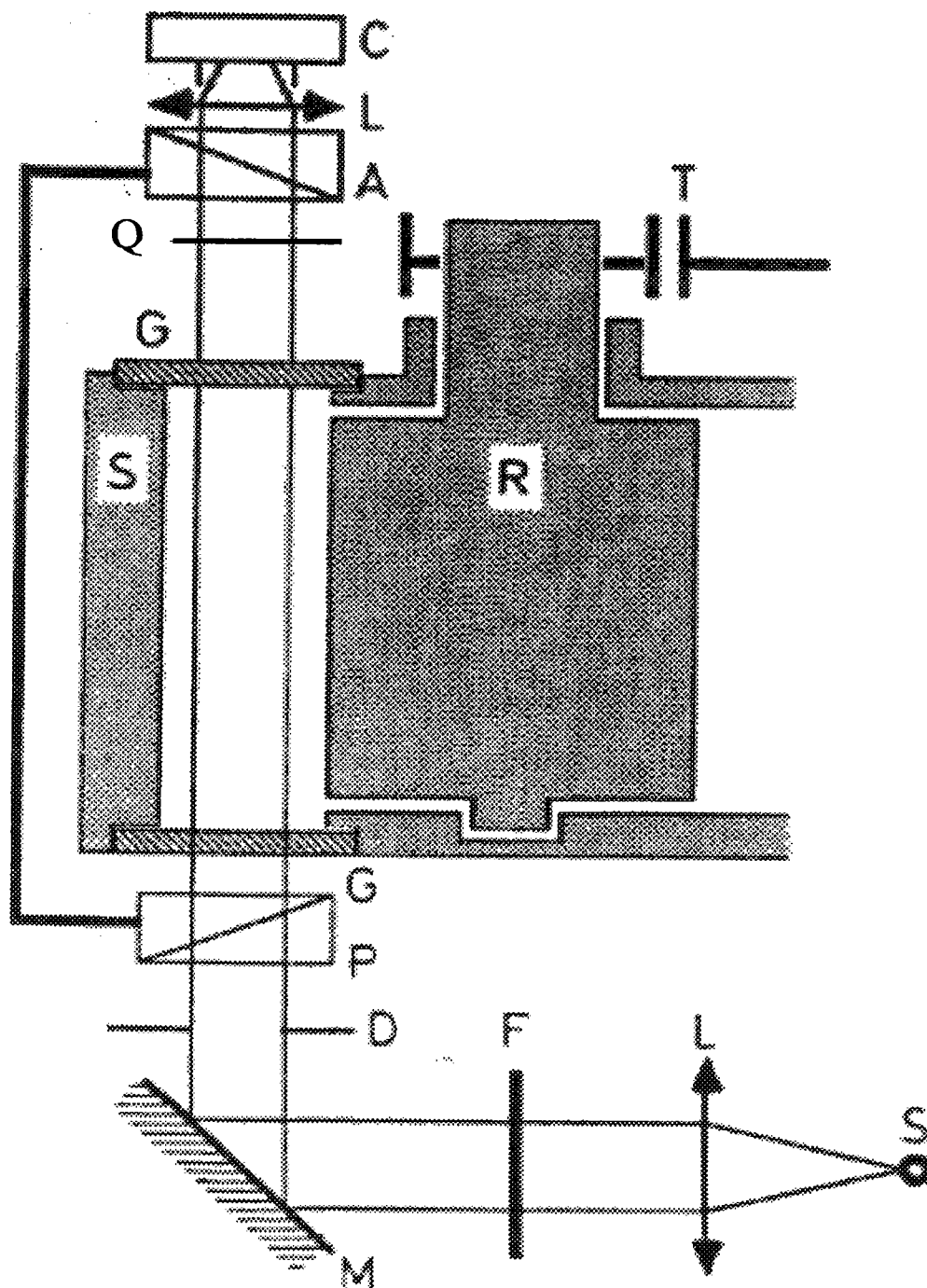


Figure II.7 - Schéma du dispositif expérimental d'étude de la biréfringence en écoulement de cisaillement; P : Polariseur, A : Analyseur, L : Lentille, C : Oeil ou appareil photo, G : Fenêtre de la cellule, T : Transmission au moteur, M : Miroir, S : Source de lumière (blanche ou laser), R : Rotor, S : Stator, F : Filtre monochromatique, D : Diaphragme.

/ $r_i < 1.15$) on a sensiblement :

$$\dot{\gamma} = \frac{r_i \omega}{r_e - r_i}$$

La cellule utilisée dans notre laboratoire est en inox, thermostatée grâce à une circulation d'eau. Elle a les dimensions suivantes :

$r_e - r_i = 1.5 \text{ mm}$ (le plus souvent)

et $h = 15, 30, 50$ ou 73 mm .

Pendant une expérience, la cellule de Couette est placée entre un polariseur et un analyseur croisés. Un fin faisceau de longueur d'onde $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ (source laser) traverse la cellule parallèlement à l'axe des cylindres au centre de l'entrefer. Les mesures de l'angle d'extinction et de la biréfringence sont effectuées à l'aide de la méthode de Sénarmont. Lorsque cela est nécessaire, un large faisceau de lumière blanche permet d'observer simultanément tout l'entrefer. Un schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure II.7.

3. Écoulement élongationnel

Pour effectuer les mesures de biréfringence en écoulement élongationnel, on utilisera une cellule à quatre cylindres.

Cette cellule a été créée par G.I Taylor pour étudier les particules grasses du lait [5].

a) Description de la cellule [6-10]

Cette cellule de mesure est constituée de quatre cylindres qui sont positionnés aux quatre coins d'un carré de côté d . Ils tournent alternativement dans des directions opposées avec la même vitesse angulaire de rotation. Deux cylindres diamétralement opposés tournent avec la même vitesse angulaire : $\omega_1 = \omega_3 = \omega_{1,3}$ et $\omega_2 = \omega_4 = \omega_{2,4}$.

Si on faisait varier le rapport $\lambda = -\omega_{1,3} / \omega_{2,4}$, on pourrait simuler toute une gamme d'écoulement. On a choisi d'imposer $\lambda = 1$. L'écoulement est alors purement élongationnel. Les cylindres "aspirent" la solution dans laquelle ils sont placés, le long d'un axe Oy et l'expulsent le long d'un

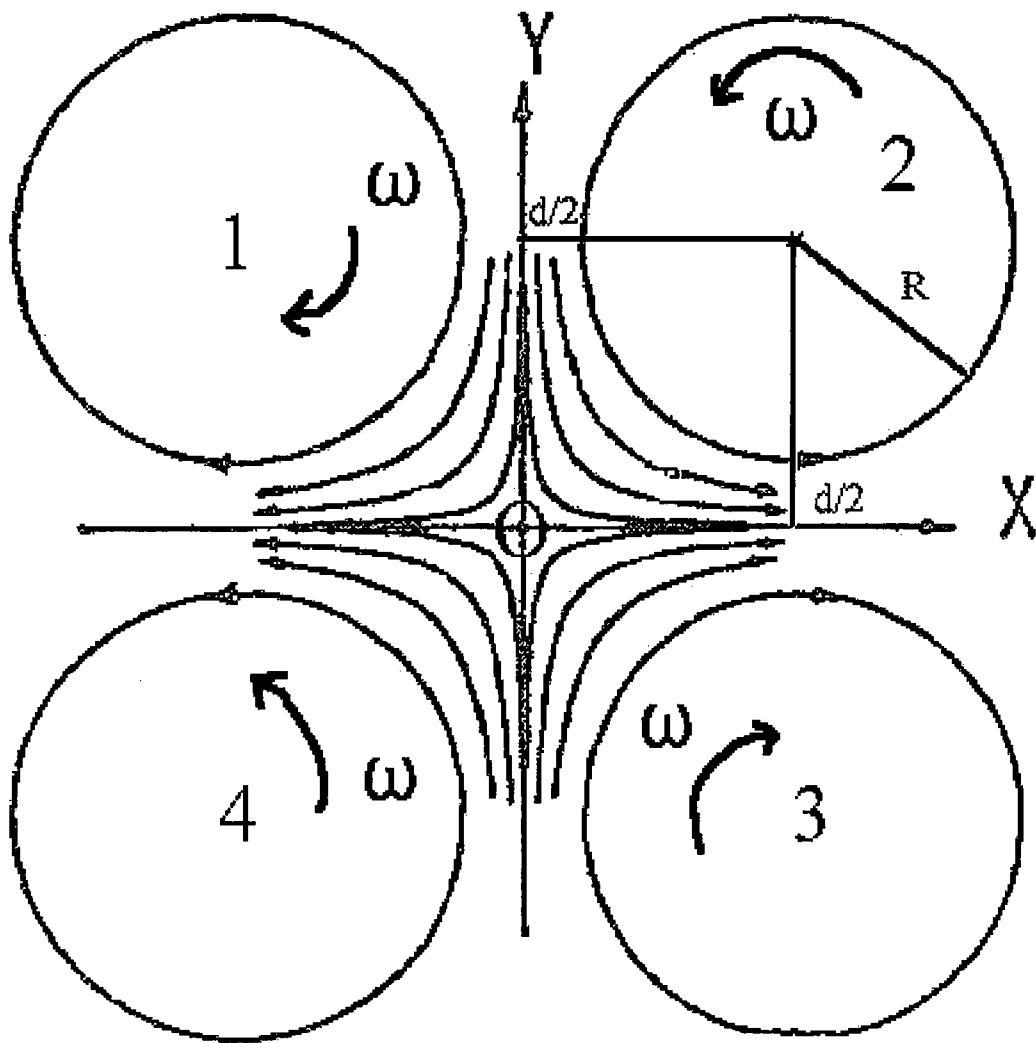


Figure II.8 - Représentation schématique de la cellule à quatre cylindres

axe Ox perpendiculaire à Oy (cf. figure II.8). La vitesse de déformation est constante le long des lignes de courant mais un problème subsiste car le gradient de vitesse ne peut pas être uniforme à la frontière des cylindres.

Le champ de vitesse est du type : $v = G(x, y, 0)$

L'écoulement dans cette cellule est du type "étirement plan", conduisant à un mouvement irrotationnel à deux dimensions, ce qui permet d'espérer obtenir des déformations plus importantes pour les "particules" soumises à cet écoulement que celles obtenues avec un écoulement de cisaillement.

Dans un écoulement élongationnel de ce type (figure II.9), une ligne de liquide dans la direction des x est continûment étirée avec le gradient. Pour un écoulement cisailé simple, à la partie élongationnelle se superpose une partie rotationnelle qui a pour conséquence de réduire la déformation.

Les lignes de courant sont de la famille des hyperboles équilatères avec les axes Ox et Oy comme asymptotes (cf. figure II.9), car leurs équations paramétriques sont :

$x = x_0 e^{Gt}$, $y = y_0 e^{-Gt}$, avec $x = x_0$ et $y = y_0$ à $t = 0$.

b) Réalisation de la cellule

Nous avons effectué des calculs pour déterminer les rayons des cylindres que nous allons utiliser. Il faut que la trace circulaire des cylindres approxime au mieux une ligne de courant hyperbolique (cf figure II.10).

Hypothèse :

Pour que le cercle approxime au mieux l'hyperbole, on cherche à rendre les surfaces S_h et S_c égales.

S_h est la surface se trouvant, dans le quadrant représenté sur la figure II.10, sous l'hyperbole entre les droites $y = d/2$ et $x = d/2$.

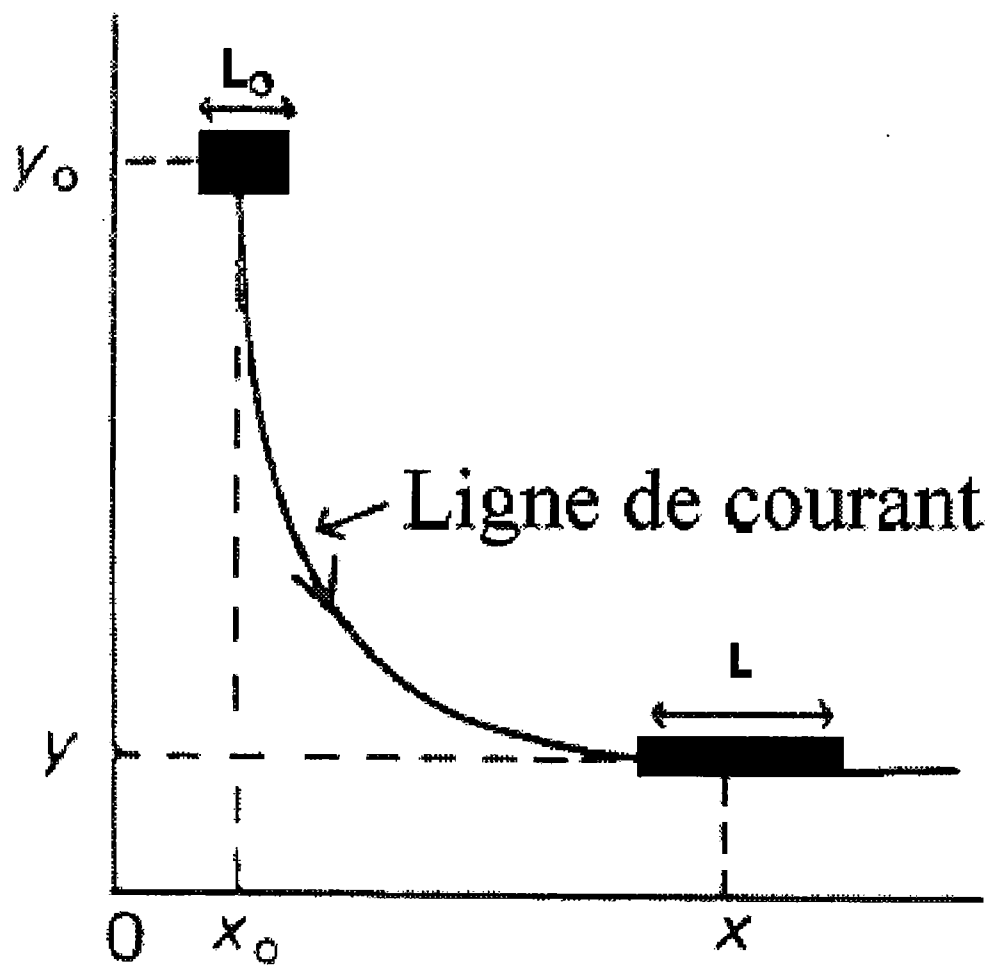


Figure II.9 - Représentation schématique d'une ligne de courant.

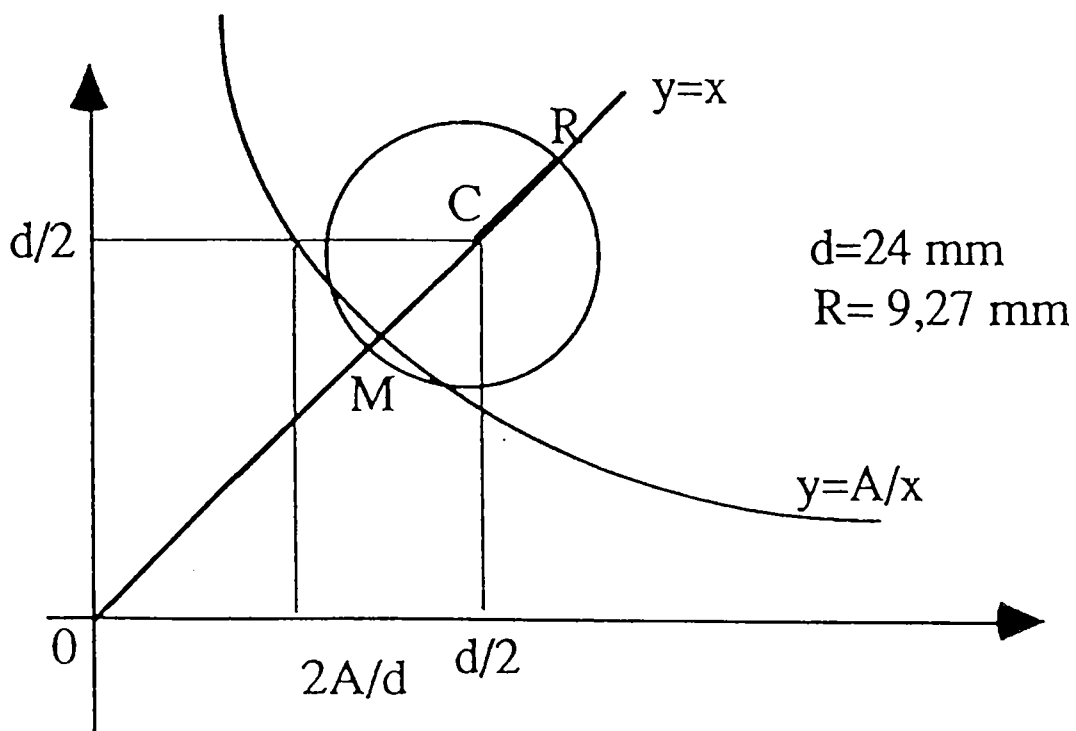


Figure II.10 - La “trajectoire” des cylindres doit approximer au mieux une ligne de courant hyperbolique.

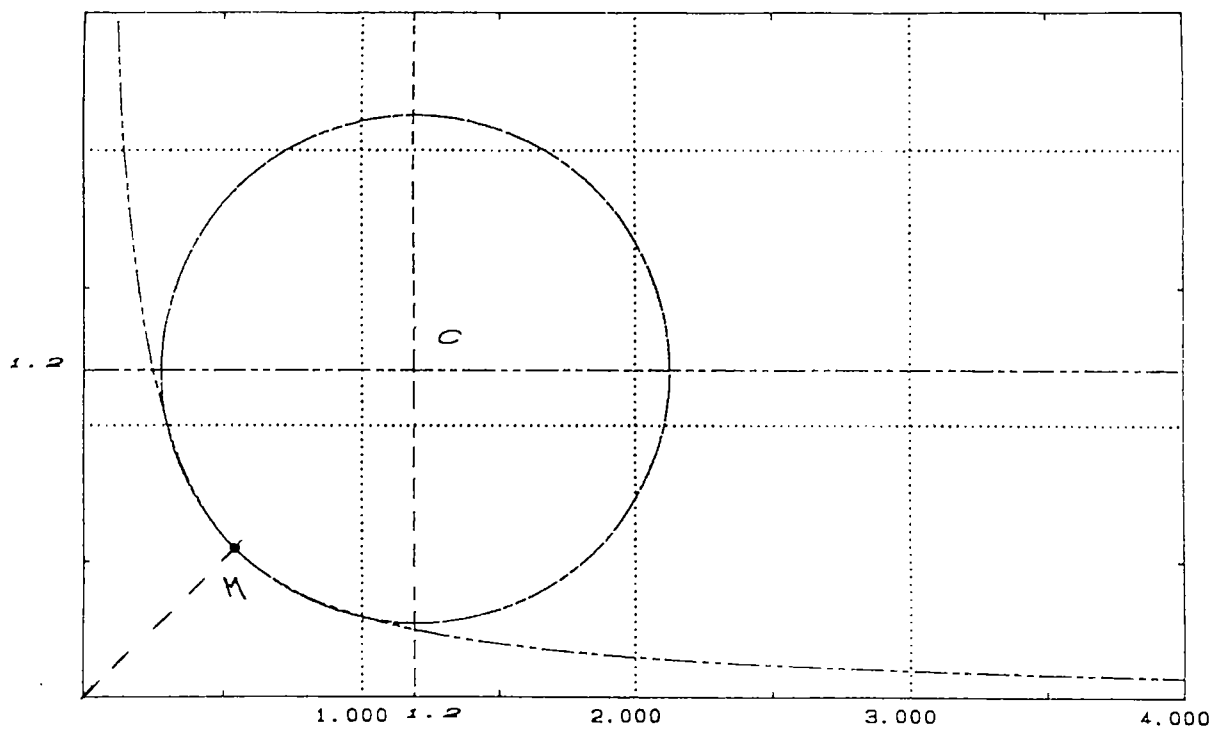


Figure II.11 - Calcul du rayon d'un cylindre dont la surface latérale lisse au mieux une ligne de courant de type hyperbolique. On obtient : Rayon = 0.927 cm

S_c est la surface se trouvant, toujours dans ce premier quadrant, sous le cercle entre les droites $y = d/2$ et $x = d/2$.

Par une méthode numérique, pour $R < d/2$, on obtient [11] : **$A = 0.296$** ,
ce qui entraîne **$R = 0.927 \text{ cm}$** .

On peut remarquer par représentation graphique des cylindres et des hyperboles que l'approximation souhaitée est très satisfaisante et que les points d'intersection de la première bissectrice avec respectivement l'hyperbole et le cercle sont pratiquement confondus en un point M (cf. figure II.11).

Une expression approximative du gradient de vitesse G qui existe au centre de la cellule est donnée en fonction de la vitesse de rotation des cylindres par [11] :

$$\mathbf{G \approx 1.2 \omega}$$

Le dispositif optique expérimental utilisé en B.E élongationnelle est du même type de celui réalisé lors de l'étude en cisaillement (cf figure II.7). On a seulement remplacé la cellule de Couette par la cellule de mesure à quatre cylindres réalisée au laboratoire. Des photos de cette cellule sont données sur la figure II.12.

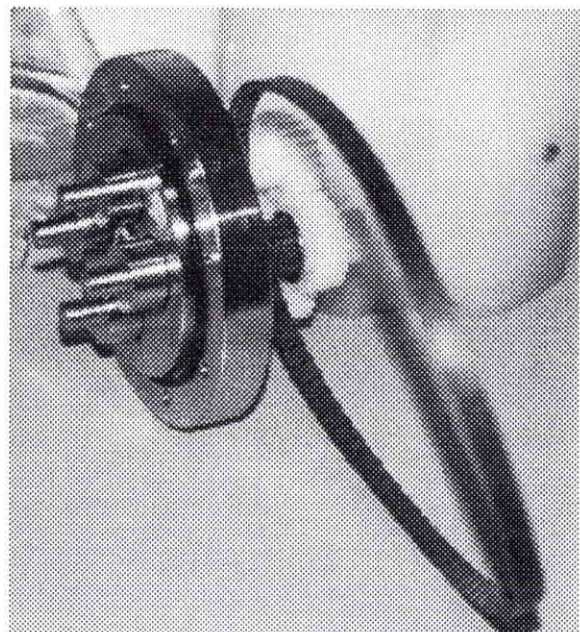
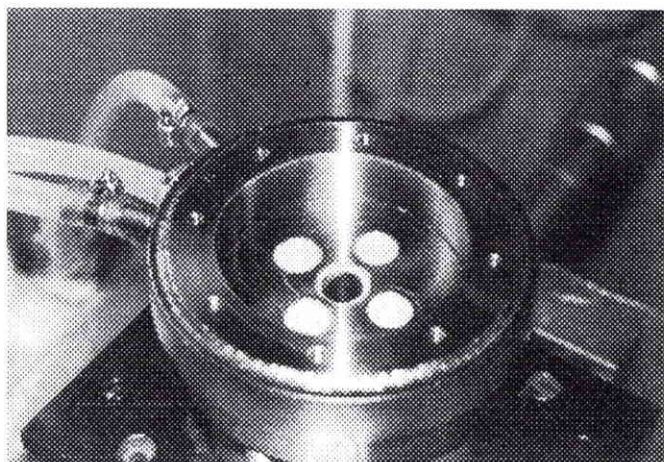
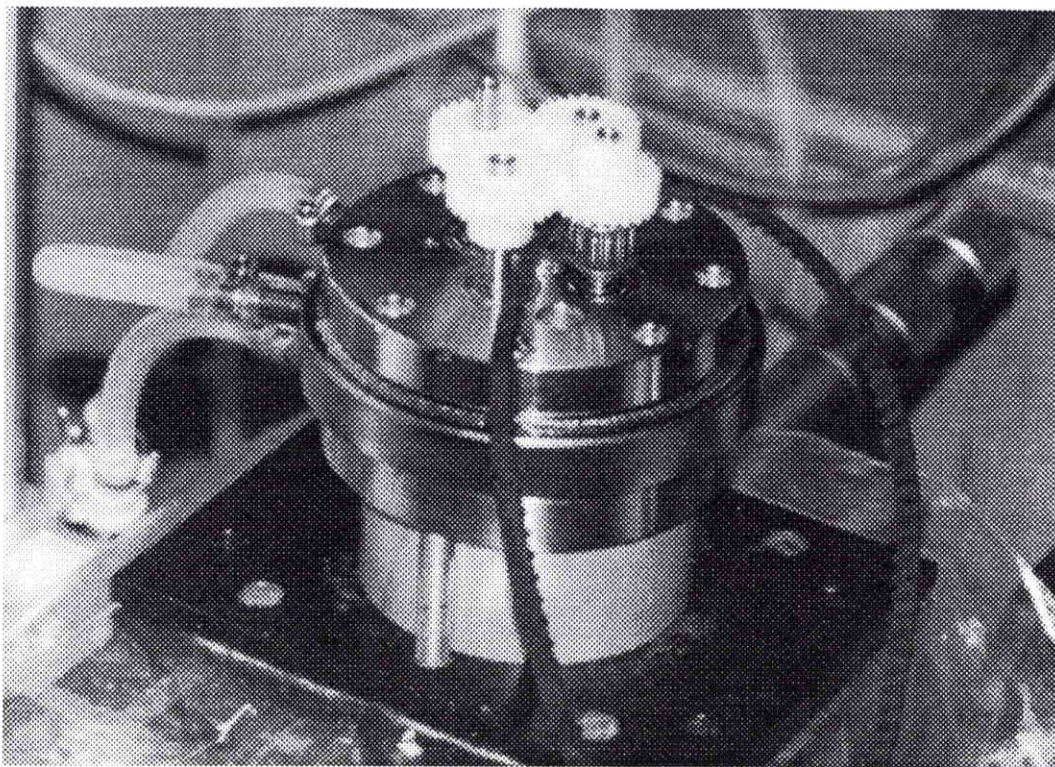
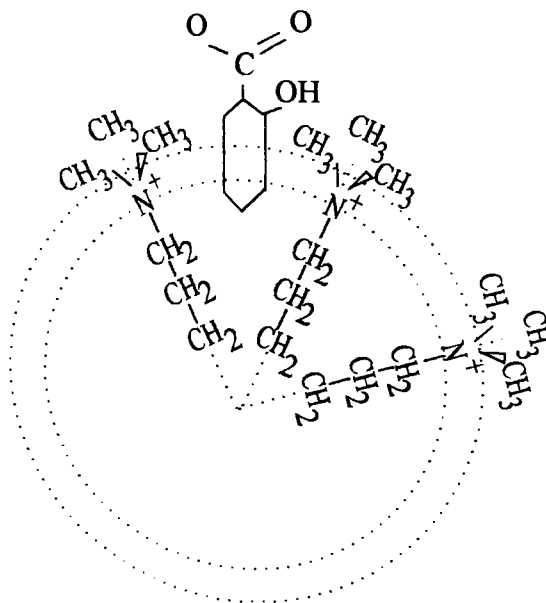
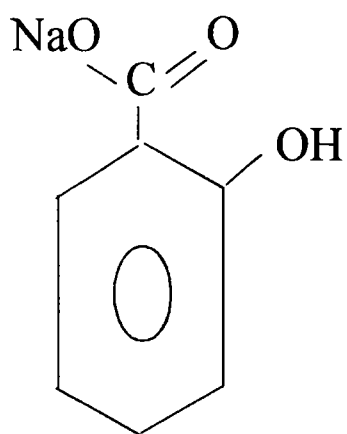
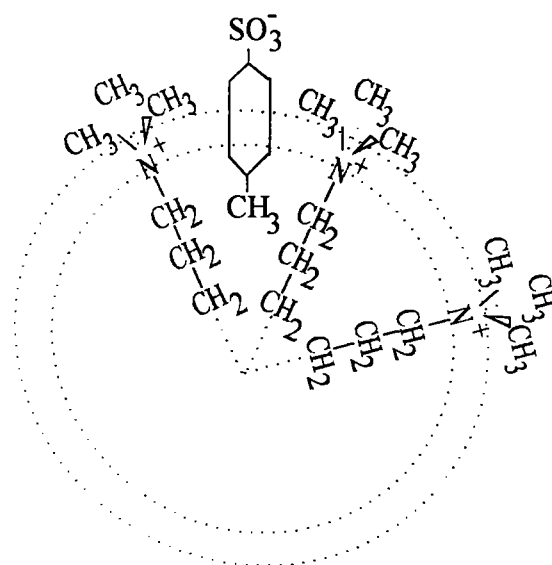
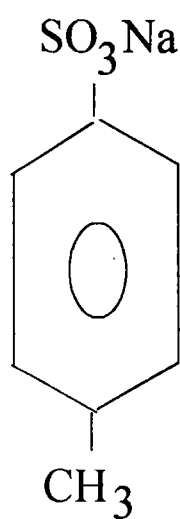


Figure II.12 - Photos de la cellule de mesure de biréfringence en écoulement élongationnel.

NaSal



NaTos



NaBz

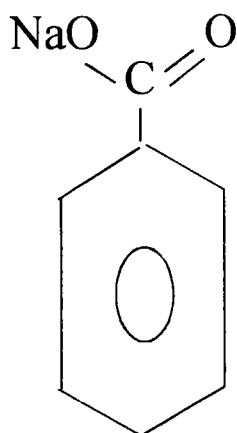


Figure II.13 - Représentation schématique des sels organiques NaSal, NaTos et NaBz.
Adsorption de l'ion salicylate et de l'ion tosylate à la surface micellaire.

C. Solutions utilisées

Dans toutes les solutions étudiées, le solvant est de l'eau distillée et on a utilisé un surfactant cationique très connu : le bromure de cetyltriméthylammonium ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium, **CTAB**.

Sa formule chimique est $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{N}^+ - (\text{CH}_3)_3 - \text{Br}^-$.

Le produit utilisé dans ce travail est commercialisé par ACROS sous forme de poudre, il est pur à plus de 99%.

Souvent, on a rajouté au CTAB un sel organique. Les sels suivants ont été utilisés :

* le **salicylate de sodium**, **NaSal**. L'ion salicylate (Sal^-) (cf figure II.13) s'adsorbe fortement sur la surface micellaire [12-14] avec les groupes COO^- se dirigeant vers l'extérieur de la micelle.

* le **tosylate de sodium**, **NaTos**. La portion hydrocarbonée aromatique de l'ion tosylate (Tos^-) (cf figure II.13) est un peu plus grande que celle de l'ion Sal^- . Le groupe phényle est inséré dans la micelle entre les têtes cationiques [15].

* le **benzoate de sodium**, **NaBz**. Sa structure est proche de celle du salicylate de sodium, cependant, le groupement OH est absent (cf figure II.13).

On a étudié aussi l'influence de sels simples sur une solution de CTAB/NaSal.

Les sels utilisés dans ce travail sont commercialisés par Aldrich-Chemie pour NaSal, NaNO_3 et NaF, par Acros pour NaTos et NaBz, Prolabo pour NaCl et par Alfa Products pour NaBr.

On a utilisé **deux types de préparation des solutions aqueuses** :

*** vraies concentrations : solution de CTAB avec un sel**

On pèse tous les composants (eau distillée, CTAB, sel) pour obtenir les concentrations souhaitées en moles par kilogramme de solution. On les mélange dans une fiole en verre, puis on attend trois jours environ que la solution (placée dans une étuve à 40°C) soit devenue homogène et que l'équilibre soit atteint.

*** environnement constant : CTAB dans une solution salée, sel simple dans une solution de CTAB + NaSal**

On commence par préparer une solution maîtresse de x moles de sel par kg de solution (eau distillée + sel). Puis des masses appropriées de CTAB sont ajoutées à cette solution pour obtenir les concentrations désirées (en moles de CTAB / kg de la solution eau/sel/CTAB). On attend encore deux ou trois jours pour obtenir une bonne dissolution et que l'équilibre soit atteint avant de commencer les mesures.

On utilise la même procédure pour préparer les solutions sels simples (NaBr, NaCl, NaNO_3 et NaF) dans une solution de CTAB/NaSal (solution maîtresse).

Les solutions utilisées étaient transparentes. Tous les résultats présentés par la suite correspondent à des expériences à la fin desquelles la solution est aussi claire qu'au début de la mesure (le produit n'avait pas moussé et n'avait pas été éjecté de la cellule).

Références

- [1] **G. Couarraze et J.L Grossiord**, *Initiation à la rhéologie*, éditions Lavoisier technique et Documentation, 1983
- [2] **J. Faget et L. Martin**, *Exercices et Problèmes d'optique physique*, Paris, Librairie Vuibert, 1987, Quatrième Edition
- [3] **G. Bruhat**, *Cours de physique générale, Optique*, éditions Masson, sixième édition par A. Kastler
- [4] **R. Cressely et J.P Decruppe**, *Flow birefringence visualization of transitions in circular Couette flow*, Experiments in Fluids, 13 (1992) 43-48
- [5] **G.I Taylor**, Proc. Roy. Soc. (London), 146 (1934) 501
- [6] **D.G Crowley, F.C Franck, M.R Mackley et R.G Stephenson**, *Localized Flow Birefringence of Polyethylene Oxide Solutions in a Four Roll Mill*, J. of Polym Sci., 14 (1976) 1111-1119
- [7] **G.G Fuller et L.G Leal**, *Flow Birefringence of Concentrated Polymer Solutions in Two-Dimensional Flows*, J. of Polym Sci., 19 (1981) 557-587
- [8] **L.G Leal**, *Birefringence Studies of Flow-Induced Conformation Changes in Polymer Solutions*, Proc. IX Intl. Congress on Rheology, Mexico, (1984) 191-209
- [9] **M.A Taylor, D.N Batchelder, J.A Odell**, *Flow-induced birefringence in polydiacetylene solutions*, Polymer Communications, 29 (1988) 253-254
- [10] **P. Barham**, *Solids, liquids and gateaux*, Physics World, Octobre 1991, pp 41-43
- [11] **V. Hartmann**, *Biréfringence d'écoulement de solutions soumises à des écoulements élongationnels*, Mémoire de DEA, Université de Metz, 1994
- [12] **S.J Bachofer, U. Simonis, T.A Nowicki**, *Orientational Binding of Substituted Naphthoate Counterions to the Tetradecyltrimethylammonium Bromide Micellar Interface*, J. Phys. Chem., 95 (1991) 480-488
- [13] **A.L Underwood et E.W Anacker**, *Organic Counterions and Micellar Parameters : Substituent Effects in a Series of Benzoates*, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2390-2393
- [14] **C. Manohar, U.R.K Rao, B.S Valaulikar, R.M Iyer**, *On the Origin of Viscoelasticity in Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Salicylate*, J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1986) 379-381
- [15] **C.A Bunton, M.J Minch, J. Hidalgo, L. Sepulveda**, *Electrolyte Effects on the Cationic Micelle Catalysed Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoxazole-3-carboxylate Anion*, J. Of the American Chemical Society, 95 (1973) 3262-3272

CHAPITRE III :

RHEOEPAISSISSEMENT

INTRODUCTION

La rhéofluidification est le comportement rhéologique le plus couramment rencontré lorsqu'on s'intéresse aux solutions de polymères. Néanmoins dans le cas de solutions diluées ou semi-diluées, le cisaillement peut induire la précipitation du produit ou des séparations de phase. Dans certaines circonstances, des phénomènes de rhéoépaississement (c'est à dire une augmentation de la viscosité apparente avec la vitesse de cisaillement) peuvent se manifester [1]. Pour des suspensions concentrées de particules sphériques, on peut expliquer l'augmentation de viscosité par la destruction de l'arrangement de structures sous cisaillement [2]. Dans le cas de solutions polymériques, le mécanisme est différent : des changements de conformation des macromolécules ou de leurs associations [3,4] en seraient responsables.

Les solutions micellaires, elles aussi, présentent le plus souvent un comportement rhéofluidifiant (ce sera le sujet de la quatrième partie). Avec certaines conditions expérimentales restrictives, il est possible néanmoins de mettre en évidence des phénomènes de rhéoépaississement. Ce sera l'objet de ce chapitre.

Dans cette introduction, après avoir précisé certains points acquis concernant les solutions micellaires de surfactants cationiques (du même type que le CTAB) en présence de sels organiques (qui seront utilisés au cours de ce travail), nous rappellerons de façon succincte certaines observations et explications concernant les phénomènes de rhéoépaississement présentés par des solutions micellaires cationiques.

La taille et la structure de micelles ioniques dépendent de différents paramètres tels que la concentration en surfactant, la force ionique ou la température. L'évolution de ces systèmes est particulièrement riche et compliquée lorsque les interactions entre les micelles chargées cylindriques ne sont pas (ou seulement partiellement) écrantées par l'addition de sel. Des micelles cylindriques peuvent se former dans les solutions de surfactant ioniques pour des concentrations en sel suffisantes [5,6]. Elles se forment aussi dans des solutions auxquelles des contre-ions fortement adsorbés tel que le salicylate [7-9] et le tosylate [10] ont été additionnés.

Les systèmes de surfactant cationiques de type alkyltriméthylammonium RTA^+ (comme le CTAB) montrent des comportements viscoélastiques marqués quand le contre-ion salicylate est présent [11-19]. La viscosité à gradient nul peut présenter deux maximums quand la concentration en sel varie.

Sakaiguchi et al [20] ont observé de très grandes micelles cylindriques lorsque la concentration en CTAB est supérieure ou égale à 10^{-2} M avec $0.8 \leq C_{\text{NaSal}} / C_{\text{CTAB}} \leq 3.0$. La spectroscopie à proton NMR [21] a révélé que si $C_{\text{NaSal}} \leq C_{\text{CTAB}}$, toutes les molécules de NaSal se dissocient et les ions Sal^- forment des complexes avec CTA^+ pour former des micelles allongées. L'addition de NaSal en excès, pour des systèmes de $\text{RTA}^+/\text{NaSal}$, peut conduire à une évolution inverse de celle obtenue en ajoutant le sel de façon modérée : les micelles voient leur taille diminuer, avec à la limite, obtention à nouveau de micelles sphériques [16,19,22].

Ces expériences de NMR donnent des renseignements sur la structure de ces systèmes $\text{RTA}^+/\text{NaSal}$ [12,13,15,21,23]. Le salicylate insère au moins partiellement son noyau benzénique dans la partie hydrophobe de la micelle. Le salicylate s'intercale entre les RTA^+ , les ions Sal^- sont donc fortement adsorbés sur la surface micellaire. Le noyau aromatique de NaSal peut être plus ou moins en ligne avec le plan des groupes des têtes de triméthylammonium. Il existerait une attraction électrostatique entre les électrons du noyau benzénique du salicylate et les charges positives du groupe des têtes d'ammonium quaternaire [24,25]. Pour les sels de ce type, les groupes OH et COO^- sont dirigés vers l'extérieur de la micelle et sont donc au contact du milieu aqueux. Cette structure provoque une grande réduction de la charge de surface facilitant ainsi la croissance micellaire.

Bunton et al [26] ont montré que la viscosité d'une solution de CTAB augmente de façon très importante quand on ajoute du tosylate de sodium (NaTos). Ils n'observent cette fois qu'un seul maximum de la viscosité (quand les concentrations en CTAB et en ions tosylate sont approximativement égales). Comme pour le NaSal, le NaTos facilite l'allongement de la micelle et lorsqu'il est en excès on peut à nouveau, à la limite, obtenir des micelles sphériques. Ces auteurs ont également étudié les solutions de CTATos. Elles présentent aussi de très grandes viscosités même aux faibles concentrations. Cependant on peut noter que lorsque les concentrations en sel et en surfactant sont égales, la viscosité des solutions de CTAB/NaTos est supérieure à celle des solutions de CTATos. Cette différence peut être attribuée à la présence des ions libres Br^- et Na^+ qui ne sont pas présents dans les solutions de CTATos et qui facilitent la

croissance micellaire. Bunton et al [26] ont effectué des expériences de NMR sur ces solutions CTAB/NaTos. L'anion du tosylate de sodium contient un groupe phényle. La partie hydrophobe hydrocarbonée est légèrement plus grande que celle présente dans le salicylate de sodium. Ces auteurs [26] proposent une structure micellaire où le groupe phényle est inséré dans la micelle entre les têtes cationiques. Par conséquent le groupe sulfonate peut encore être en contact avec l'eau et le groupe phényle riche en électrons peut interagir avec les têtes cationiques du surfactant. La structure est assez semblable à celle correspondante à l'addition de NaSal et les conséquences sont les mêmes : l'addition de NaTos réduit les répulsions électrostatiques entre les têtes des molécules de surfactant, favorisant ainsi la croissance micellaire.

Dans des conditions très restrictives des phénomènes de rhéoépaississement peuvent se manifester dans ces solutions. Le mécanisme exact responsable de ce comportement et la nature précise des structures induites restent controversés.

Hu et al [27,28] ont observé le rhéoépaississement pour des solutions très diluées de CTAB/NaSal. L'amplitude du phénomène augmente dans un premier temps avec l'augmentation de la concentration en NaSal et atteint une valeur maximale quand la concentration en CTAB est égale à la concentration en NaSal puis la tendance est inversée. Ils pensent que le rhéoépaississement d'une solution provient d'un auto-assemblage, provoqué par le cisaillement, de grandes micelles vermiculaires, absentes de la solution au repos. Ce phénomène peut ou non conduire, par la suite, à la formation de structures micellaires, qui ne sont pas stables.

Rao et al [23] proposent pour ce système qu'il diminue son énergie totale en "attachant" la charge sur le groupe COO^- à la surface positive d'une seconde micelle. Ceci produit effectivement un dimère de micelles. La seconde micelle, si elle possède un ion Sal^- adsorbé, peut interagir avec une troisième micelle, formant ainsi un trimère. Ce processus peut continuer et donner des n-mères (grandes structures en collier). Actuellement, cette hypothèse semble abandonnée.

Hoffmann, Rehage et leur groupe à l'université de Bayreuth ont concentré, il y a quelques années, une grande partie de leurs études sur le phénomène de rhéoépaississement avec les solutions diluées d'alkyltriméthylammonium et aussi d'alkylpyridinium salicylate [29-32]. Ils ont observé le rhéoépaississement avec des solutions diluées de TTASal (salicylate de

tetradecyltrimethylammonium) même à des fractions volumiques de surfactant aussi faibles que 10^{-3} [31]. Ils supposent qu'il existe un mécanisme de coalescence pendant l'écoulement. Les micelles acquièrent suffisamment d'énergie pour surmonter les forces répulsives entre elles. Quand les micelles se touchent, elles peuvent se lier ensemble (fusionner). Elles peuvent ainsi former des longues structures (absentes du fluide au repos) sous écoulement. La formation de ces structures dépend du temps de cisaillement, du gradient de vitesse et des processus d'orientation. Ces grandes structures peuvent seulement s'allonger (ou s'étirer) dans la direction de l'écoulement et seront complètement alignées pour un gradient de vitesse critique. La structure supermoléculaire est construite à partir de micelles uniques qui sont trop petites au repos pour être alignées par un simple cisaillement. Quand le gradient de vitesse augmente, il existe deux possibilités : plus de micelles fusionnent (la viscosité continue à augmenter) ou les structures supermoléculaires peuvent être étirées, puis se casser. Il existe un phénomène de balance entre ces trois comportements. Quand l'écoulement est stoppé, les grandes micelles se cassent et retournent à leur forme initiale.

Hoffmann et al [7] ont observé aussi le rhéoépaississement avec des mélanges de surfactant, zwitterionique (C_{14} DMAO) et anionique (SDS). Dans ce cas, ils supposent qu'ils ont obtenu une transition de phase (isotrope vers nématique) induite par le cisaillement. Ils proposent que la formation de structures induites soit un processus dans lequel une partie des petites micelles cylindriques (molécules fortement chargées non enchevêtrées présentes dans l'écoulement au repos) s'alignent dans la direction de l'écoulement quand le gradient de vitesse est supérieur à une valeur critique. Il n'existe pas d'indication d'orientation à grande distance. Les tailles des micelles cylindriques ne changent pas avec le gradient de vitesse. En conclusion, les micelles font des arrangements intermicellaires pour former des domaines nématiques ou des zones alignées sous écoulement.

En résumé, il existe plusieurs explications concernant la nature des structures induites. Elles peuvent consister en :

- de très grandes micelles, par exemple : CTAB/NaSal [27], autres systèmes [7,29,30,33,34]
- un réseau [7,33]
- une phase cristal liquide, par exemple :
 - hexagonal avec le système CODMABr (hexadecyloctyldimethylammoniumbromide) [30]

- nématique avec les solutions de TDMAO (tetradecyldimethylaminoxide) / SDS [30,33]
- une transition de phase avec le système CPyCl (cetylpyridinium chloride) / NaSal [35]
- un couplage entre les interactions électrostatiques et l'écoulement de cisaillement [32], mais la formation de structures induites dans des systèmes non-ioniques fait penser que les interactions électrostatiques ne sont pas le seul mécanisme qui peut conduire à la formation de structures induites [36].

Plus récemment, par une technique de visualisation appelée "light scattering microscopy" (LSM), Liu et Pine [37] ont observé une gélification induite par cisaillement dans des solutions extrêmement diluées de micelles vermiculaires (CTAB / NaSal). Cette gélification est suivie par une fracture du gel ce qui produit des bandes de gel élastique se déplaçant avec différentes vitesses et suivant différentes directions après que l'écoulement ait été stoppé. Ces structures sont instables.

Concernant les mécanismes de formation des structures induites par cisaillement différentes approches théoriques ont été proposées.

Turner et Cates [38] ont suggéré une agrégation colinéaire : deux micelles ne peuvent fusionner sous cisaillement que si elles sont colinéaires. Le système est entraîné par le cisaillement de l'état "sol" vers l'état "gel". Bruinsma et al [39] ont considéré l'effet du gradient de vitesse sur la taille des micelles cylindriques dans des solutions diluées et semi-diluées. Ils proposent une coagulation orthocinétique. Ce phénomène ne requiert pas d'interactions attractives. Ici le mouvement brownien n'est pas le mécanisme de transport dominant : les agrégats sont dus à des interactions purement hydrodynamiques. L'écoulement de cisaillement empêche l'établissement de l'équilibre thermique, il augmentera le nombre de collisions particule-particule. Pour ces deux descriptions du mécanisme impliqué dans la formation des structures induites, des micelles plus grandes et des forces électrostatiques répulsives mieux écrantées devraient maintenir la formation des structures induites par cisaillement. Wang [40,41] pense enfin que les micelles peuvent croître pour des raisons thermodynamiques.

Dans ce chapitre 3, on s'est intéressé en particulier à l'influence de la température, de la concentration en sel et de la concentration en surfactant sur les caractéristiques du rhéoépaississement (lorsqu'il existe) présenté par des solutions de CTAB/NaSal, CTAB/NaTos et de CTAB/NaBz.

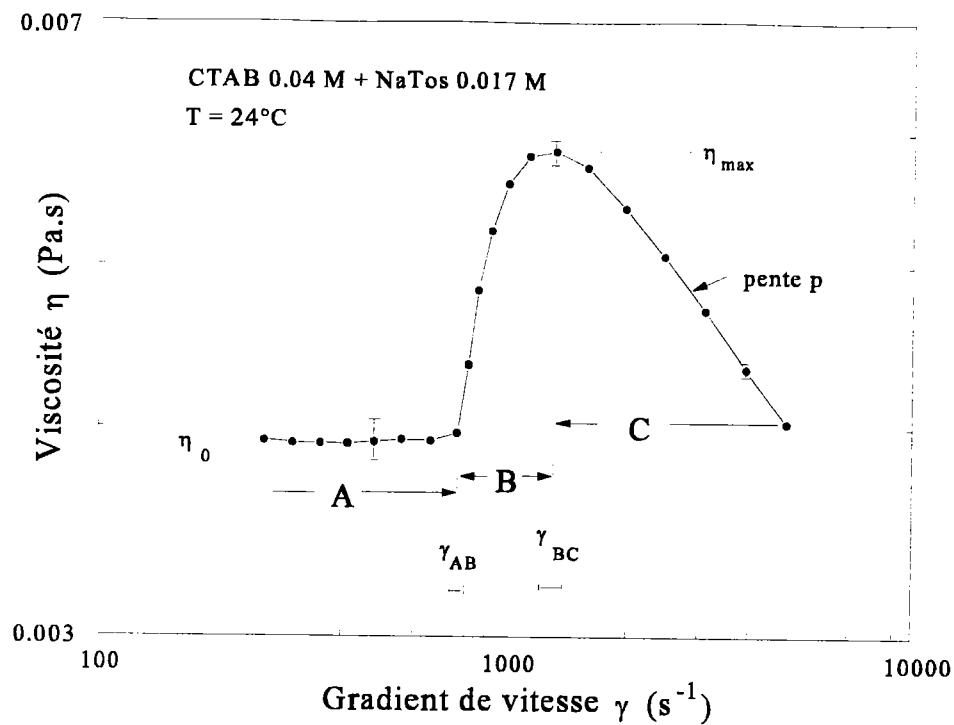


Figure III.1a - Viscosité apparente (mesures à l'équilibre) en fonction du gradient de vitesse (coordonnées log-log). Paramètres définissant le rhéoépaississement.

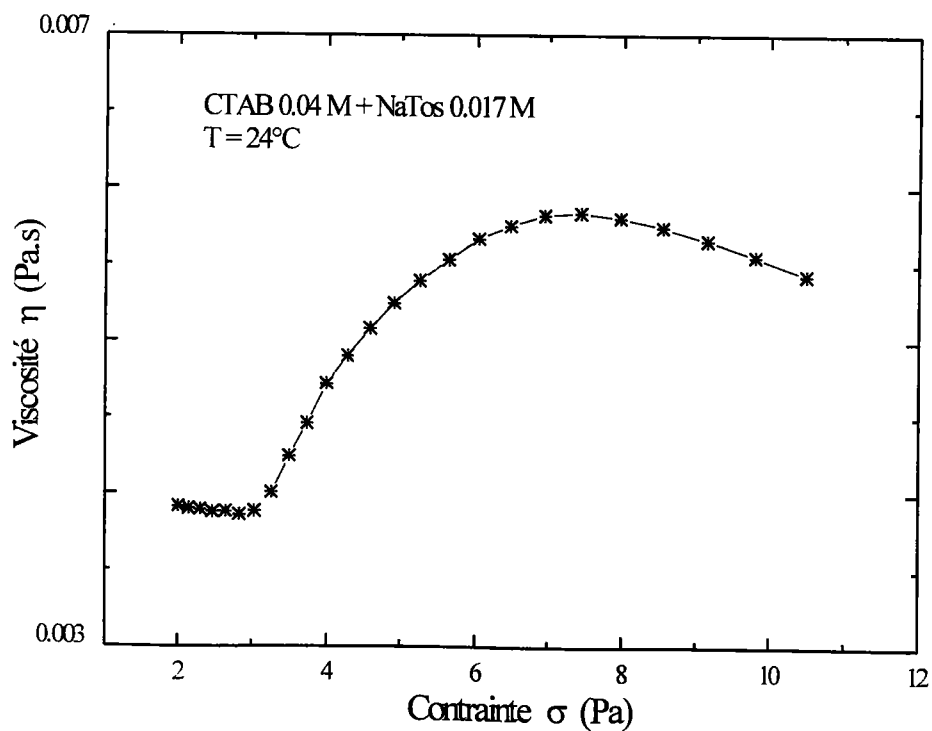


Figure III.1b - Viscosité apparente (mesures à l'équilibre) en fonction de la contrainte en coordonnées linéaires.

A. Mesures rhéologiques

1. Caractéristiques

a. Définitions

Pour décrire schématiquement le phénomène de rhéoépaississement et introduire les paramètres nécessaires, on peut utiliser, par exemple, les résultats obtenus avec une solution composée de CTAB 0.04 M et de NaTos 0.017 M (à 24°C).

Sur la figure III.1a, on a représenté (en coordonnées log-log) l'évolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour cette solution. Chaque point de la courbe est obtenu à partir des courbes du gradient de vitesse en fonction du temps (certaines de ces courbes seront décrites dans le paragraphe 2. Régimes transitoires). Tous les points de mesure sont obtenus à l'équilibre (le gradient de vitesse reste constant). Cette courbe décrit un comportement de rhéoépaississement bien défini. Lorsque le gradient de vitesse est faible, inférieur à un gradient de vitesse critique qu'on appellera $\dot{\gamma}_{AB}$, la viscosité reste constante et est égale à la viscosité η_0 à gradient nul. Ce premier domaine est appelé A ou domaine newtonien. Pour d'autres systèmes ou domaines de concentrations, la première partie de la courbe peut être décroissante comme on pourra l'observer par la suite. Entre ce gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ et un second appelé $\dot{\gamma}_{BC}$ (constituant le domaine B), la viscosité augmente abruptement jusqu'à une valeur maximum nommée η_{max} . Dans cette partie de la courbe, on peut remarquer qu'il existe des points expérimentaux (même pour des mesures à l'équilibre). Quand le gradient de vitesse devient supérieur à $\dot{\gamma}_{BC}$, le comportement devient rhéofluidifiant : la viscosité, aux forts gradients, décroît linéairement (dans une représentation log-log) avec une pente p . Ce domaine est appelé C. Sur la figure III.1b, on a représenté la viscosité apparente en fonction de la contrainte appliquée dans une représentation linéaire. Ici, le domaine de contrainte étudié est limité mais on a augmenté le nombre de points expérimentaux pour obtenir une meilleure précision dans la représentation du domaine B (rhéoépaississement).

Hu et al [27,28] ont observé des évolutions du même type avec le système CTAB/NaSal mais beaucoup moins concentré (quelques mM). Pour leurs solutions [28] le domaine A n'est pas

clairement représenté. Dans la littérature, on peut trouver une décroissance de la viscosité dans la partie A pour des systèmes tel que CTAB 0.01 M/acide salicylique [42] ou CpyCl 30 mM/NaSal [35]. Dans d'autres cas, un domaine A newtonien est obtenu, par exemple pour les systèmes suivants C_{14} TASal [43], C_{14} DMAO/SDS [7], TTASal [29], TDMAO / SDS [33] et un système nommé 12-2-12 [32]. Quand le comportement de rhéoépaississement existe, on peut trouver dans la littérature des points expérimentaux [7,29,32,33,42,43] ou pas [27,28,35] dans le domaine B. Parfois, le domaine C n'est pas visible [7] ou la viscosité reste constante après un maximum [44]. On peut noter qu'il est difficile de trouver dans la littérature des courbes présentant du rhéoépaississement bien défini.

b. Incertitudes de mesures

Pour tester la reproductibilité des résultats, on a répété les mesures une vingtaine de fois pour ce système. On a obtenu à chaque fois une courbe globale semblable à celle de la figure III.1a. Cependant les caractéristiques définissant le rhéoépaississement (η_0 , $\eta_{\max}$, $\dot{\gamma}_{AB}$, $\dot{\gamma}_{BC}$, p) peuvent varier d'une mesure à l'autre. Si le domaine C de la courbe est apparemment presque toujours le même (avec une bonne approximation) la plus grosse différence apparaît pour η_0 . On peut remarquer que ce domaine de mesure correspond aux plus petites valeurs de contraintes imposées. Pour les faibles valeurs de viscosités correspondant à cette partie A, la sensibilité du rhéomètre utilisé est la moins bonne. On peut indiquer aussi que lorsque de plus petites contraintes encore sont appliquées des oscillations de la viscosité apparente, en fonction du temps, peuvent apparaître. Ce phénomène n'est qu'un artefact de mesure. Les écarts obtenus pour les différentes mesures de η_0 pourraient provenir du fait que la quantité de solution testée n'est jamais rigoureusement la même ou que la position de l'échantillon sur le plan du rhéomètre cône-plateau est plus ou moins centrée. On pourra voir par la suite que même dans cette partie A, si on ne change pas d'échantillon la reproductibilité est bonne. Des estimations des zones expérimentales d'incertitude pour la viscosité et le gradient de vitesse sont données sur la figure III.1a.

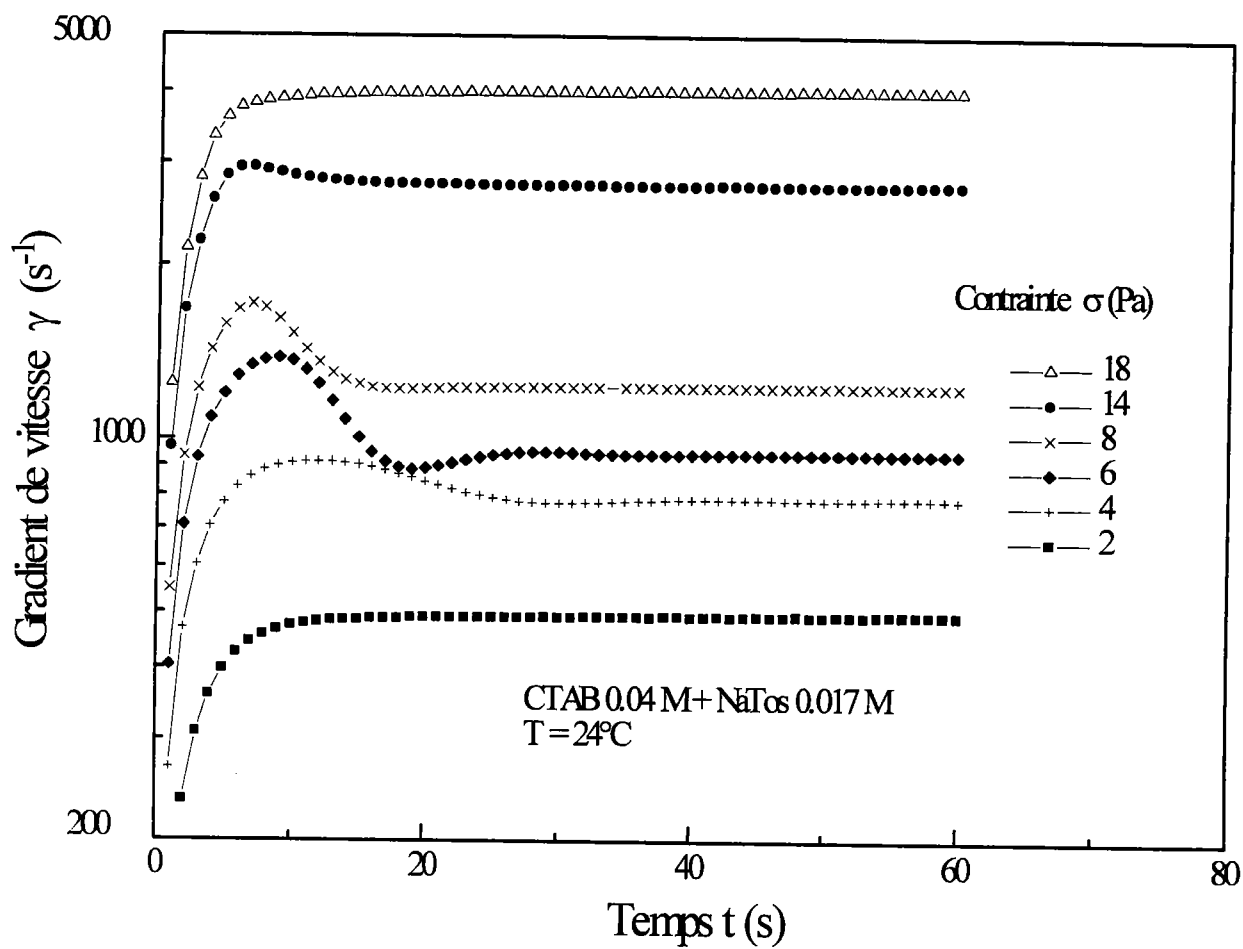


Figure III.2 - Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps. Une contrainte de cisaillement constante σ (Pa) a été appliquée au temps $t = 0$.

c. Temps de mesure

Les précédentes remarques concernaient les courbes faites à l'équilibre. On a effectué des expériences avec différentes durées de balayages de contraintes. Celles-ci pouvaient être logarithmiques ou linéaires. En modifiant le temps de balayage, on peut observer des différences avec la courbe obtenue à l'équilibre. Si le temps de balayage est trop court (inférieur approximativement à 10 minutes) la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ est fortement affectée (cf figure III.5). Plus le temps de balayage est élevé, plus, logiquement, les différences avec la courbe à l'équilibre diminuent. La première partie de la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ peut montrer une apparence de comportement de rhéofluidification (d'autant plus important que le temps de balayage est court). Les études réalisées montrent, qu'en général, on peut estimer que les mesures effectuées avec un temps de balayage supérieur ou égal à 20 minutes, avec une variation linéaire ou logarithmique de la contrainte, donnent pratiquement les mêmes résultats que celles faites à l'équilibre.

2. Régimes transitoires

a. Etablissement du gradient de vitesse (contrainte constante appliquée)

Dans les études de rhéoépaississement de solutions micellaires, il a été signalé qu'un grand temps pouvait être nécessaire pour obtenir des valeurs d'équilibre. Ce temps est fonction du système étudié, de la concentration, du gradient de vitesse ou de la contrainte appliquée. On a relevé certains exemples dans la littérature : approximativement 100 s pour les solutions de TDMAO 10 mM/SDS et $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ [34], 240 s pour les systèmes de CpySal 0.9 mM et $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ [45], 2000 s pour CTASal 5 mM et $\dot{\gamma} = 0.046 \text{ s}^{-1}$ [46], 3200 s pour CTASal 0.6 mM et $\dot{\gamma} = 0.99 \text{ s}^{-1}$ [47].

Pour le système CTAB 0.04 M/NaTos 0.017 M (considéré dans ce travail), on a étudié les régimes transitoires de $\dot{\gamma}$ pour des contraintes imposées correspondant aux trois domaines de la figure III.1a. La figure III.2 donne des exemples de l'évolution du gradient de vitesse en fonction du temps dans les différents cas.

On a appliqué un échelon de contrainte au temps t égal à zéro. On peut remarquer que pour des contraintes $\sigma \leq 3 \text{ Pa}$ (correspondant au domaine A, précédant le phénomène de rhéoépaississement) le gradient de vitesse atteint sa valeur d'équilibre de façon monotone dans

un temps relativement court, inférieur à 20 secondes. Pour des contraintes fortes (fin du domaine C, avec rhéofluidification), une évolution similaire est obtenue. Pour des valeurs de contrainte intermédiaires, $3 \text{ Pa} \leq \sigma \leq 14 \text{ Pa}$, correspondant au domaine B et début de la partie C, l'évolution du gradient de vitesse est plus compliquée. Il existe un dépassement de la valeur d'équilibre de $\dot{\gamma}$ ("overshoot") plus ou moins important, suivi éventuellement (uniquement dans le domaine B) par un petit nombre d'oscillations amorties. Dans ces situations, le temps nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre du gradient de vitesse est plus important (il est de l'ordre de 40 secondes). On remarquera que la courbe obtenue pour $\sigma = 6 \text{ Pa}$ (montrant les oscillations les plus prononcées) correspond à un point dans la partie croissante de la courbe d'écoulement juste avant le maximum de la viscosité. Dans ce domaine une structure est induite par le cisaillement. La figure III.2 montre que, dans tous les cas, le temps maximum nécessaire pour obtenir les valeurs d'équilibre du gradient de vitesse est de l'ordre, au maximum, d'une quarantaine de secondes. Ces temps sont notablement inférieurs à ceux mentionnés dans d'autres travaux (cités précédemment). Il est à noter que la solution micellaire utilisée ici est nettement plus concentrée que celles habituellement rencontrées (en général de l'ordre de la millimole) dans les études citées.

Pour être certain que la valeur de $\dot{\gamma}$ obtenue après une minute est bien la valeur d'équilibre, en particulier pour des points appartenant au domaine B de la courbe où des transitions relativement abruptes (augmentation de la viscosité) existent, on a prolongé le temps de cisaillement (durée pendant laquelle on impose la contrainte) jusqu'à une heure. La valeur d'équilibre de $\dot{\gamma}$ reste approximativement la même que celle obtenue après un cisaillement d'une minute. En particulier, pour les points justes après le début de l'augmentation de la viscosité, on n'a pas obtenu en augmentant très fortement le temps de cisaillement (supérieur à une heure) une transition conduisant à $\eta_{\max}$.

b. Durée de vie des structures induites

Il est intéressant aussi d'étudier la stabilité, au cours du temps, de la structure induite par cisaillement après l'arrêt de l'écoulement. Dans un premier temps, sur la figure III.3, on a choisi d'appliquer une contrainte constante égale à 6 Pa (domaine B) pendant une minute (solution fraîche), puis on stoppe l'écoulement. Quand $\dot{\gamma} = 0$, on attend pendant 5 s puis on applique de nouveau 6 Pa pendant une minute. On répète cette procédure six fois avec la même solution

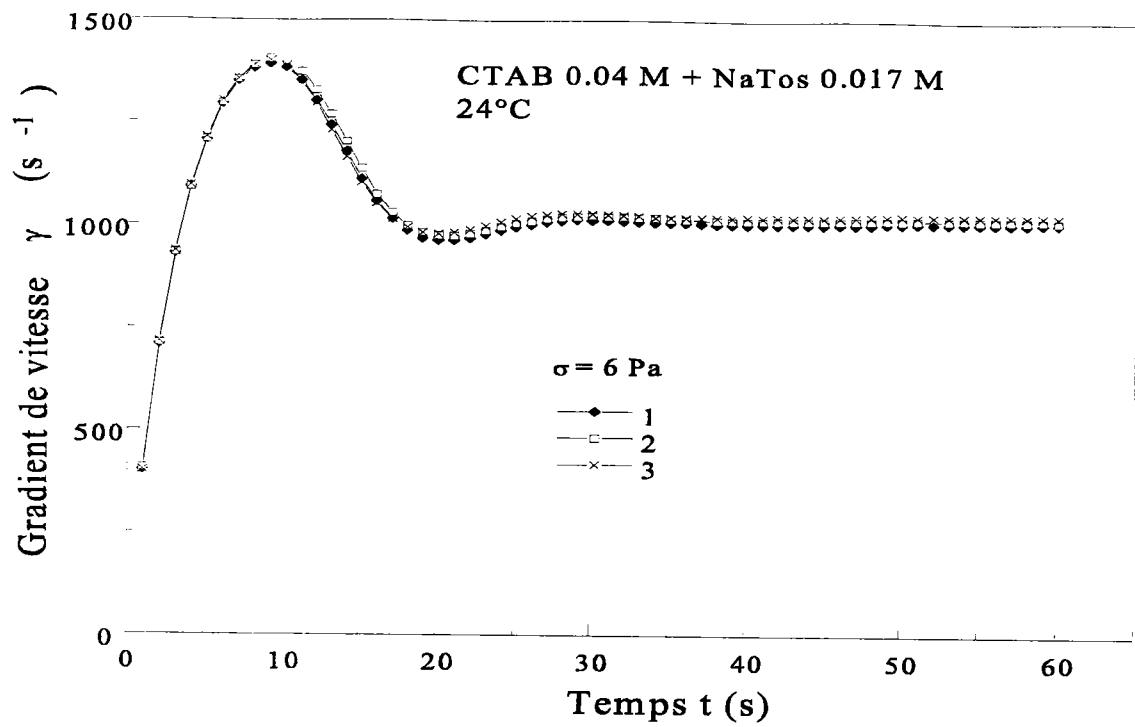


Figure III.3 - Croissance du gradient de vitesse. Une contrainte de cisaillement $\sigma = 6$ Pa est appliquée au temps $t = 0$ et supprimée à $t = 60$ s (courbe 1) pendant un temps de 5 s donnant $\dot{\gamma} = 0$. La courbe 2 correspond à la croissance du gradient de vitesse quand $\sigma = 6$ Pa est de nouveau appliquée (pour les mêmes conditions que précédemment). La courbe 3 correspond au résultat suivant, utilisant la même procédure mentionnée pour les courbes 1 et 2.

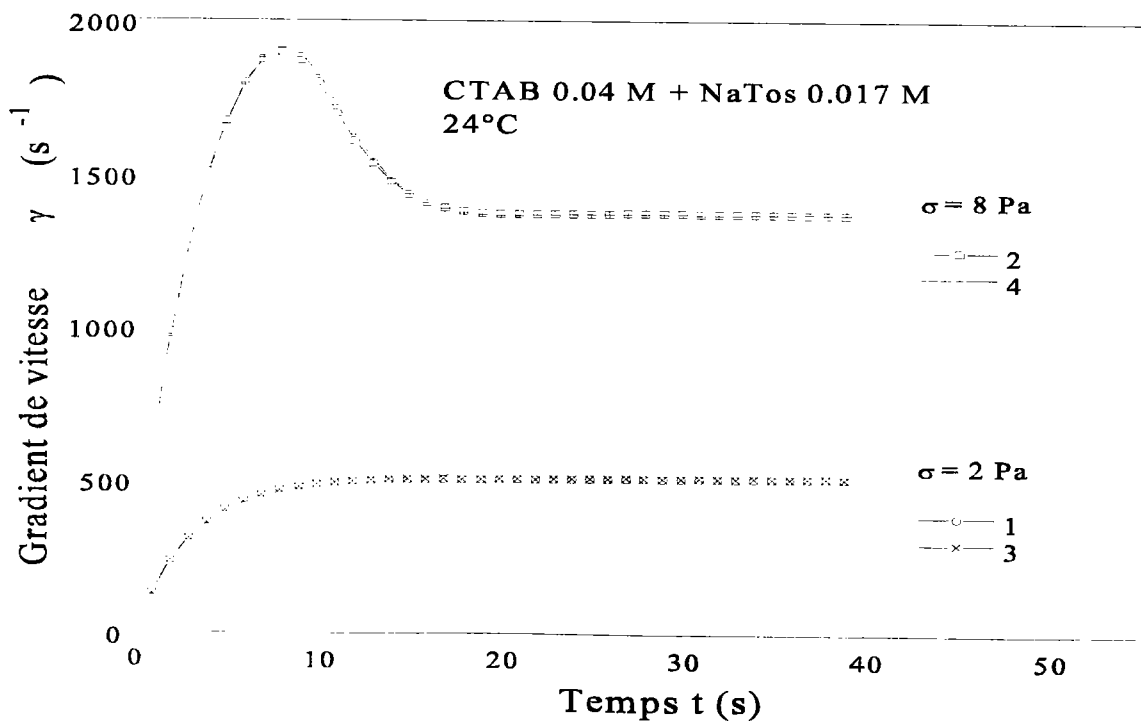


Figure III.4 - Croissance du gradient de vitesse. Une contrainte de cisaillement constante $\sigma = 2$ Pa a été appliquée à $t = 0$ et supprimée à $t = 60$ s (courbe 1) pendant 5 s donnant $\dot{\gamma} = 0$. La courbe 2 correspond à la croissance du gradient de vitesse quand on applique $\sigma = 8$ Pa (même conditions qu'avant). La courbe 3 correspond au résultat quand, utilisant la même procédure que précédemment, on applique 2 Pa. Sur la courbe 4, la même méthode que pour 8 Pa est appliquée.

micellaire. On remarque, qu'à la fin de cette expérience, toutes les courbes sont pratiquement superposées. Pour une meilleure lisibilité, on n'a représenté que les trois premières courbes sur la figure III.3. On a choisi 6 Pa parce que cette contrainte donne une viscosité proche de la viscosité maximum $\eta_{\max}$. Une contrainte de 6 Pa imposée pendant une minute suffit pour induire la nouvelle structure. On a effectué le même genre d'expériences avec différentes contraintes correspondant à différents points de la partie B et aussi avec 8 Pa qui donne une viscosité proche de $\eta_{\max}$ mais dans le domaine C. On a obtenu des résultats identiques : les différentes courbes étaient superposées. Strivens [42] a effectué pratiquement la même expérience (deux périodes de cisaillement de cinq minutes séparées par différentes périodes de temps d'arrêt) avec une solution de CTAB 0.01 M/acide salicylique. Il a observé que 150 secondes étaient nécessaires pour que l'échantillon recouvre son état initial après l'arrêt du cisaillement imposé. Hu et al ont trouvé un temps de 300 secondes pour la solution de CTAB/NaSal [27] (1 mM équimolaire) et 100 secondes pour la solution TDMAO 10 mM/SDS [34]. On peut remarquer que ces temps sont beaucoup plus grands que les 5 secondes qui constituent ici une valeur maximale.

Une autre procédure a été utilisée afin de confirmer la disparition de la structure induite (ou de son effet sur la réponse transitoire suivante) quelques secondes après l'arrêt de l'écoulement. Pour cela, une contrainte de 2 Pa (donnant une viscosité dans le domaine newtonien) est appliquée durant une minute. Cette courbe (numérotée 1 sur la figure III.4) sert de référence car elle est obtenue avec une solution fraîche. A la fin de cette première étape, on stoppe l'écoulement, gardant la solution dans le rhéomètre. On attend 5 secondes après l'arrêt de la cellule, puis on applique 8 Pa pendant une minute (courbe numéro 2). La structure est complètement induite à la fin de cette seconde étape. De nouveau, après 5 secondes d'arrêt on impose 2 Pa durant une minute (courbe 3). On stoppe 5 secondes et on impose encore 8 Pa pendant une minute (courbe numérotée 4). On a représenté les résultats obtenus sur la figure III.4. On note que les courbes qui ont été obtenues avec la même contrainte imposée sont superposées. On peut conclure qu'après avoir créées les structures induites par cisaillement (SIS) et après l'interruption de cinq secondes de l'écoulement, la solution a retrouvé son état initial et que les SIS ont totalement disparu, sans effet mémoire. Si une valeur appropriée de la contrainte est appliquée à nouveau, on retrouve les SIS avec la même évolution en fonction du temps (et également la même viscosité à gradient nul η_0). Il serait intéressant d'étudier la disparition de ces structures pour des temps plus courts. Avec le rhéomètre utilisé (et son inertie) il n'est pas réaliste d'étudier ceci pour

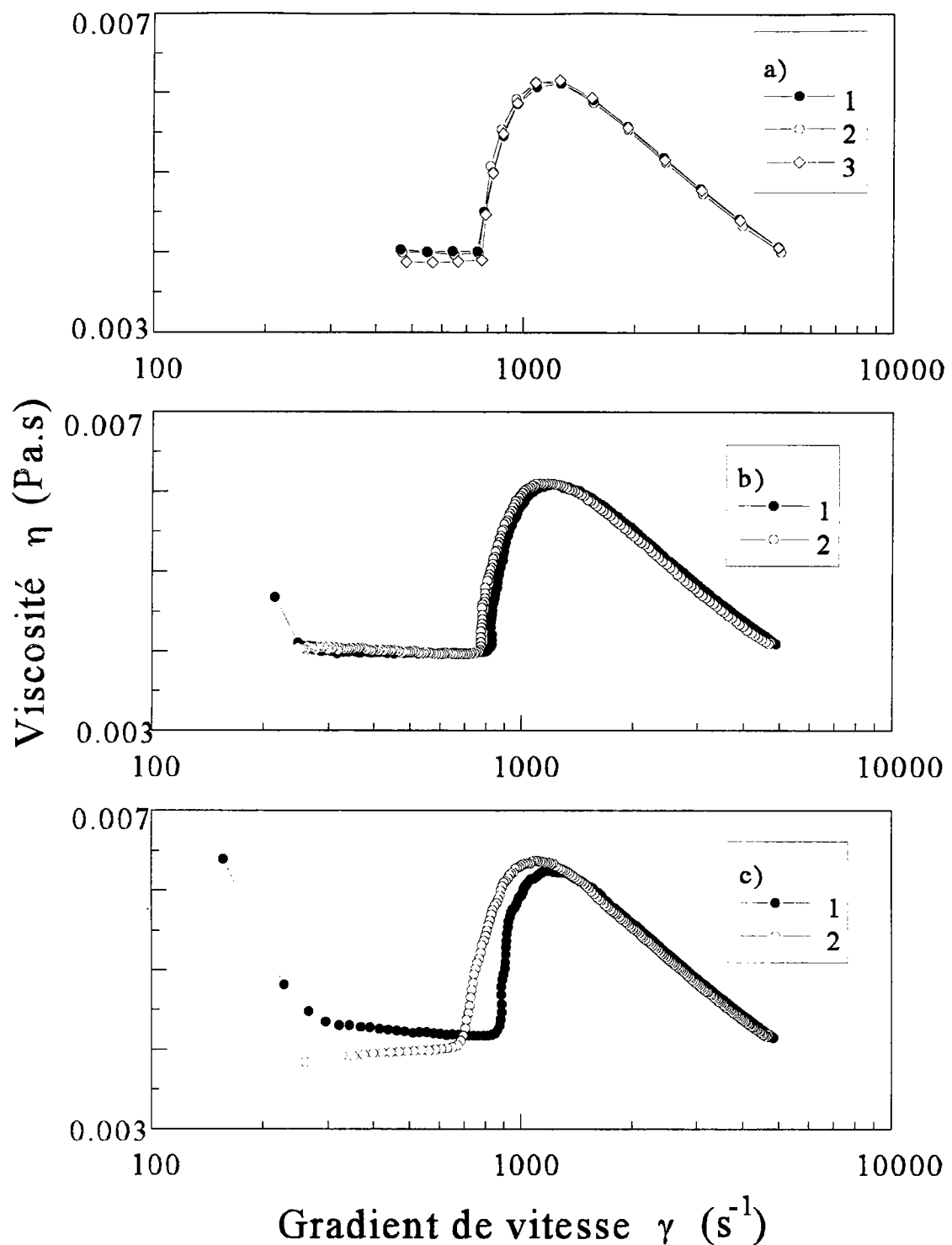


Figure III.5 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse (coordonnées logarithmiques).
 Courbe 1 : avec une augmentation de la contrainte de cisaillement imposée (la solution est fraîche),
 courbe 2 : avec une décroissance de la contrainte de cisaillement imposée (cette courbe est obtenue
 après la courbe 1 sans changer la solution), courbe 3 : avec une diminution de la contrainte de
 cisaillement imposée (la solution n'a pas été précédemment cisillée). a) Mesures à l'équilibre. b) En
 20 mn logarithmiquement. c) En 10 mn linéairement (pour chaque courbe).

des temps inférieurs à quelques secondes. Par ailleurs, les courbes précédentes (figures III.2 et III.3) montrent la bonne reproductibilité des résultats obtenus pour une même solution (non changée, donc avec exactement le même volume de solution, placée de la même façon, dans l'entrefer) même après différentes procédures de précisaillement.

c. Phénomène d'hystérésis

On s'est posé la question de savoir s'il était possible, avec ce système, de mettre en évidence des phénomènes d'hystérésis. Pour ce système micellaire, montrant du rhéoépaississement, ce phénomène n'a jamais été traité (à notre connaissance) dans la littérature. Sur la figure III.5, on a comparé l'évolution de la viscosité apparente à l'équilibre pour un balayage croissant de la contrainte (courbe 1) suivie (sans changer l'échantillon étudié) par une décroissance du balayage de la contrainte imposée (courbe 2). On a aussi reporté les résultats concernant le balayage en contrainte décroissant (courbe 3) avec une solution qui n'a pas été précisailée (par la montée en contrainte). Les trois courbes (représentées sur la figure III.5a) sont pratiquement superposées aux incertitudes près. La conclusion est donc la suivante : si on effectue les mesures à l'équilibre il n'existe pas d'effet d'hystérésis décelable. Ces résultats sont indépendants du sens de balayage de la contrainte avec une solution fraîche comme avec une solution soumise à un cycle comprenant une augmentation suivie d'une décroissance (ou l'inverse) de la contrainte. Si le cycle de balayage est effectué en un temps déterminé, une hystérésis apparente est clairement visible sur les courbes d'écoulement. L'importance de l'effet est plus important pour les temps les plus courts de balayage en contrainte (exemples 5 ou 10 mn). L'effet d'hystérésis disparaît pratiquement (figure III.5b) pour des temps de balayage suffisamment longs (exemples 20 ou 30 mn). L'effet de l'hystérésis apparente est évidemment une conséquence du temps fini nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre : durant le balayage de la contrainte de cisaillement, la valeur transitoire mesurée n'est pas la même quand la contrainte augmente ou diminue, donnant ainsi un effet apparent d'hystérésis (cf exemple figure III.5c).

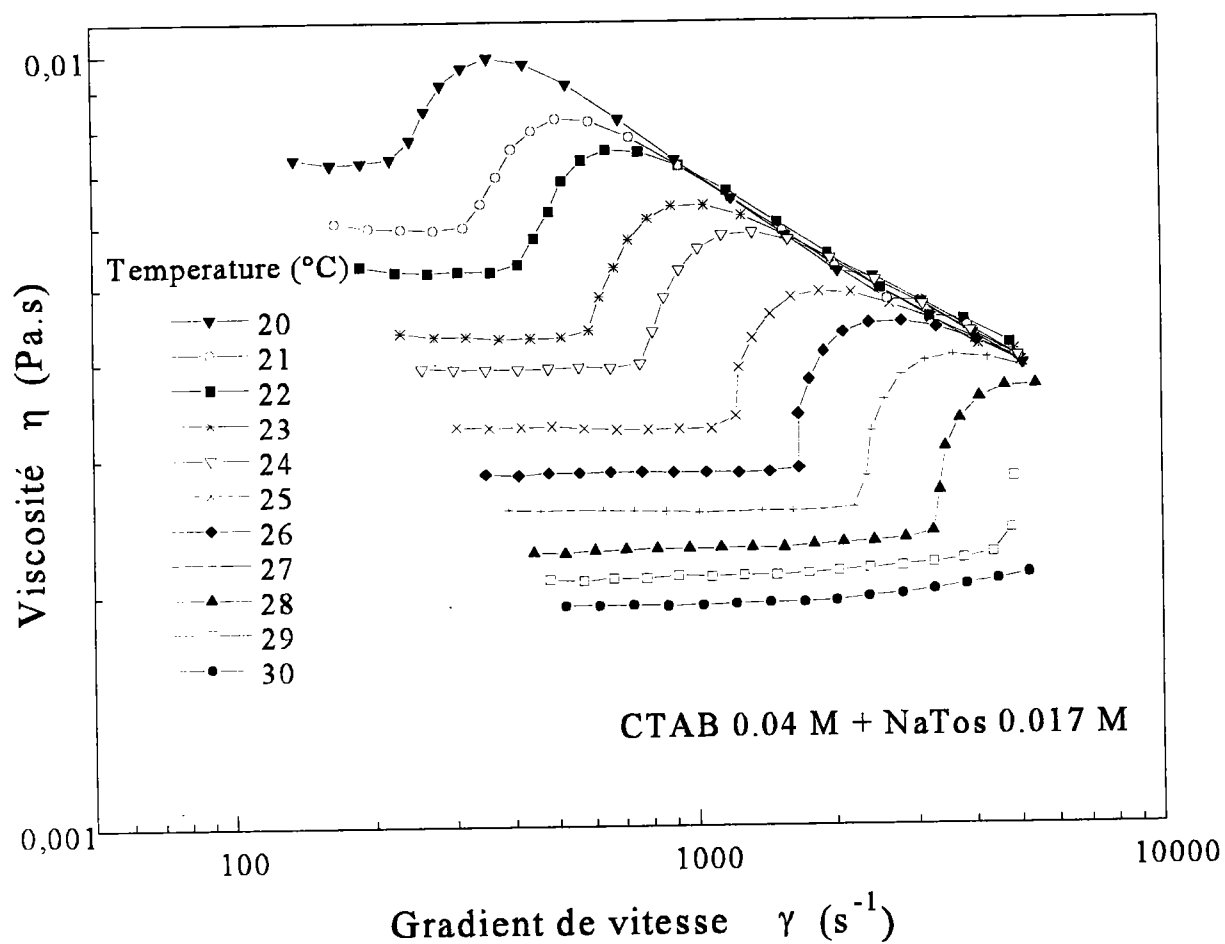


Figure III.6 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures comprises entre 20 et 30°C.

3. Effet de la température

Sur la figure III.6, on montre l'évolution du rhéoépaississement avec la température pour la solution CTAB 0.04 M/NaTos 0.017 M (utilisée précédemment). On a représenté sur cette figure la viscosité apparente à l'équilibre pour plusieurs températures comprises entre 20 et 30°C. Individuellement, pour chaque température, les courbes d'écoulement sont semblables à celle présentée dans le paragraphe 1. On remarque que le phénomène de rhéoépaississement existe dans cette gamme de température et est déplacé vers des gradients de vitesse plus élevés quand la température augmente. Sur la dernière courbe, à 30°C, le phénomène n'est plus détecté. On observe seulement une évolution newtonienne. Par continuité, on peut penser que peut-être le rhéoépaississement existe encore, mais qu'il nécessite des gradients de vitesse supérieurs, inaccessibles avec le rhéomètre utilisé ici. Une évolution qualitative de la courbe est la transition "arrondie" (au voisinage de $\dot{\gamma}_{AB}$) apparaissant quand la température diminue. On a mesuré les différents paramètres définis sur la figure III.1a : η_0 , η_{max} , $\dot{\gamma}_{AB}$, $\dot{\gamma}_{BC}$, p . Ils décrivent l'évolution du rhéoépaississement apparaissant pour ce système. Une synthèse des résultats obtenus est donnée sur les figures III.7 à III. 9.

Sur la figure III.7, on a tracé la viscosité η_0 à gradient nul et le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ en fonction de l'inverse de la température T dans une représentation semi-logarithmique. On note que η_0 augmente et $\dot{\gamma}_{AB}$ diminue linéairement quand $1/T$ croît. Par conséquent, on peut calculer les énergies d'activation ΔE correspondantes. On trouve $\Delta E \approx 98 k_B T$ en ce qui concerne le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$. Nous avons trouvé une valeur de $99 k_B T$ [48] avec un système similaire (CTAB 0.1 M/NaSal 0.022 M). Cependant, ces valeurs sont notablement plus grandes que la valeur $21.5 k_B T$ donnée par Hu et al [27] pour un système équimolaire beaucoup moins concentré de CTAB/NaSal (1, 2, 5 mM). L'origine de cette différence doit provenir de la forte différence de concentration et de rapport de CTAB/NaSal dans les différentes expériences. Pour ce qui est de l'évolution de η_0 en fonction de la température, on a trouvé un comportement d'Arrhenius avec $\Delta E \approx -40 k_B T$. L'évolution de η_0 avec la température est bien connue : avec l'augmentation de la température la taille des particules diminue et par conséquent η_0 aussi. Si l'apparition du rhéoépaississement est une conséquence de l'alignement des particules avec l'écoulement de cisaillement (ce qui permet la construction des structures), logiquement cette orientation est plus difficile pour des particules plus petites, d'où l'augmentation de $\dot{\gamma}_{AB}$ avec la

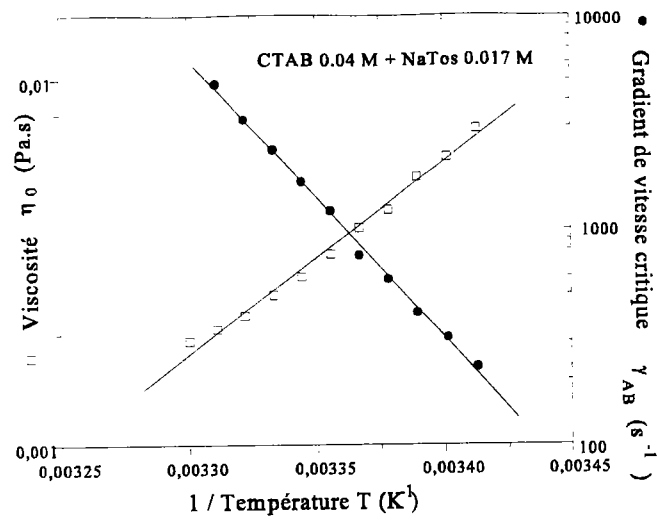


Figure III.7 - Viscosité à gradient nul et gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ en fonction de $1/T$ (dans une représentation semi-logarithmique).

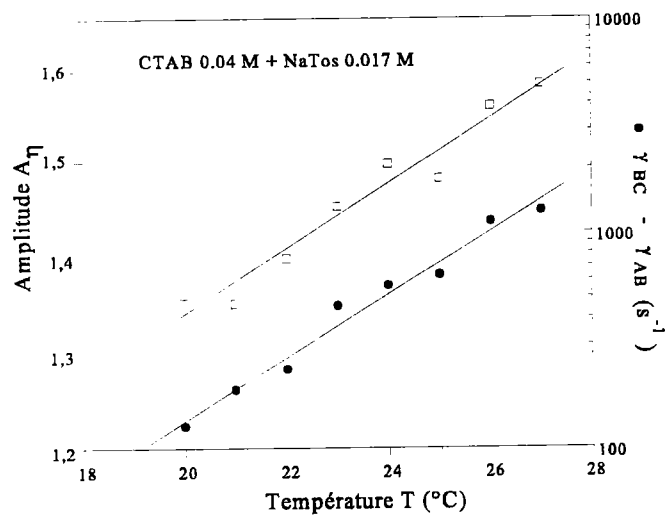


Figure III.8 - Amplitude A_η du rhéoépaississement et différence des gradients de vitesse critiques en fonction de la température T .

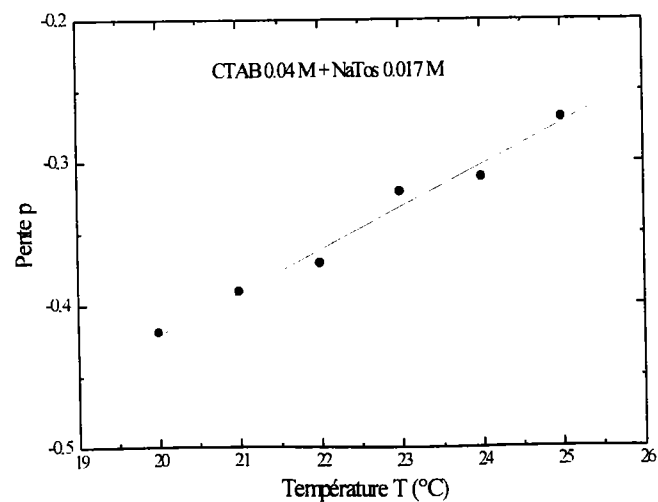


Figure III.9 - Pente p de la partie rhéofluidifiante de la courbe d'écoulement en fonction de la température.

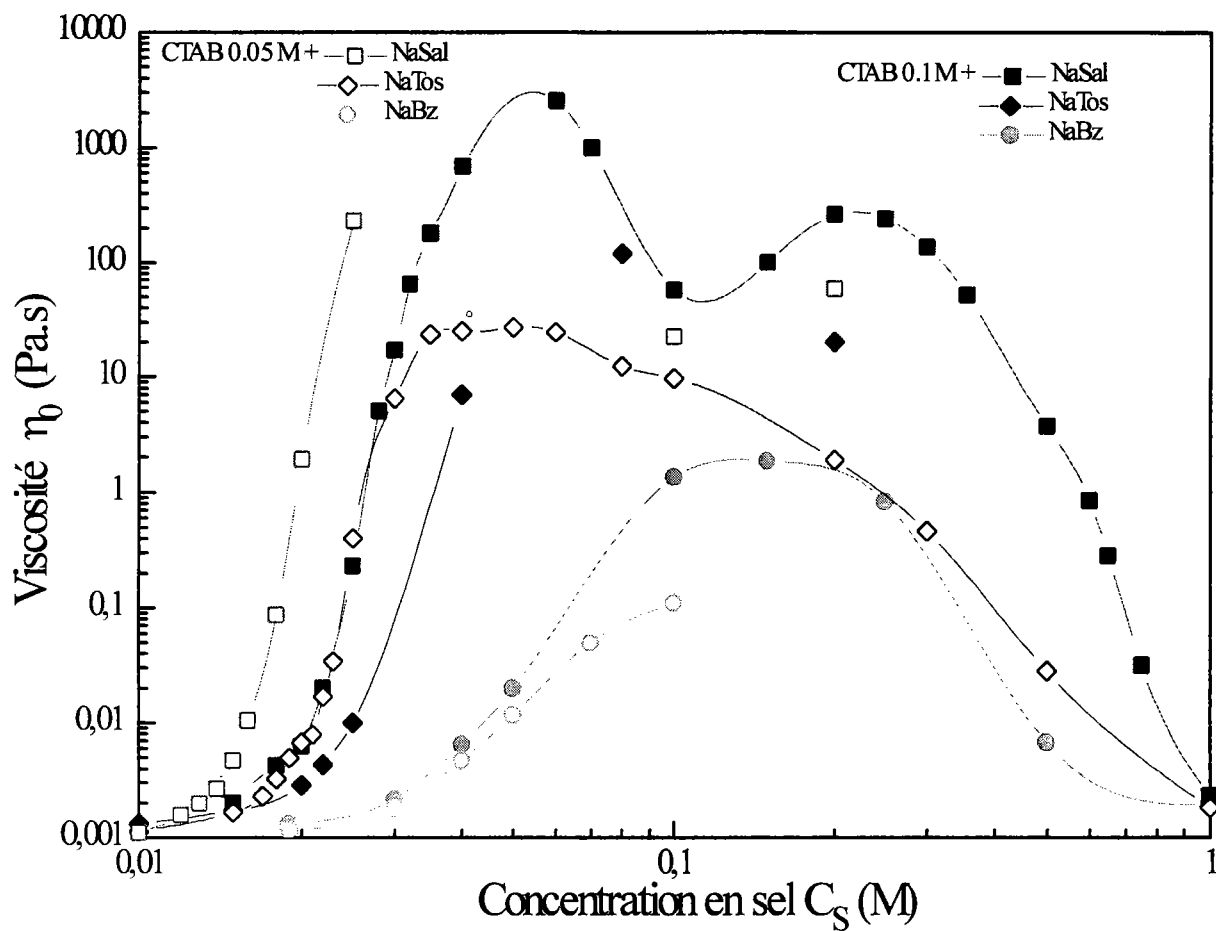


Figure III.10 - Quelques résultats concernant la variation de la viscosité à gradient nul η_0 de solutions de CTAB (0.05 et 0.1 M) en fonction de la concentration en sel (NaSal, NaTos et NaBz), $T = 24^\circ\text{C}$.

température. Les résultats expérimentaux présentés ici sont en accord avec ce raisonnement.

Les évolutions de l'amplitude A_η du rhéoépaississement que l'on peut définir par $\eta_{\max} / \eta_0$ et de la différence entre les deux gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{BC}$ et $\dot{\gamma}_{AB}$ sont représentés sur la figure III.8. On note que A_η et $\dot{\gamma}_{BC} - \dot{\gamma}_{AB}$ augmentent tous les deux approximativement linéairement avec T dans le domaine de température utilisé.

Une étude quantitative, pour les différentes températures, montre que dans le domaine C rhéofluidifiant, l'évolution de la viscosité peut être représentée par une loi de puissance caractérisée par la pente p de l'évolution linéaire (dans une représentation log-log) de $\eta(\dot{\gamma})$. Sur la figure III.9, on a tracé les valeurs mesurées de p en fonction de la température T . On peut remarquer que lorsque T augmente p croît de -0.42 à -0.27. Ces valeurs sont loin de la valeur -1 qui correspond à l'existence d'un plateau de contrainte (contrainte constante) en fonction du gradient de vitesse, situation observée pour des concentrations plus fortes avec les systèmes CTAB/NaTos et CTAB/NaSal (cf chapitre IV).

4. Effet de la nature et de la concentration en sel

4.1 Influence d'un sel organique

Dans un premier temps, on a cherché à étudier les caractéristiques du rhéoépaississement présenté par des solutions micellaires de CTAB avec addition d'un sel organique tel que le salicylate de sodium, le tosylate de sodium ou le benzoate de sodium. Les formules et les structures de ces composés ont été données précédemment dans le chapitre II.

a. Comportement linéaire

Sur la figure III.10, on a étudié comparativement l'influence de la nature et de la concentration de contre-ions ajoutés à deux solutions de CTAB (0.05 et 0.1 M) sur la viscosité à gradient nul. Les résultats expérimentaux partiels présentés sur cette figure montrent que la valeur de η_0 est fortement dépendante de la nature du sel (même si les structures des contre-ions sont assez semblables), et de la concentration C_D en CTAB et C_S en sel. Pour les solutions de CTAB 0.05 et 0.1 M, on peut toujours noter qu'à même concentration en surfactant et en sel : $\eta_0(\text{NaSal}) > \eta_0(\text{NaTos}) > \eta_0(\text{NaBz})$. Les résultats concernant les différentes solutions présentées sur la figure

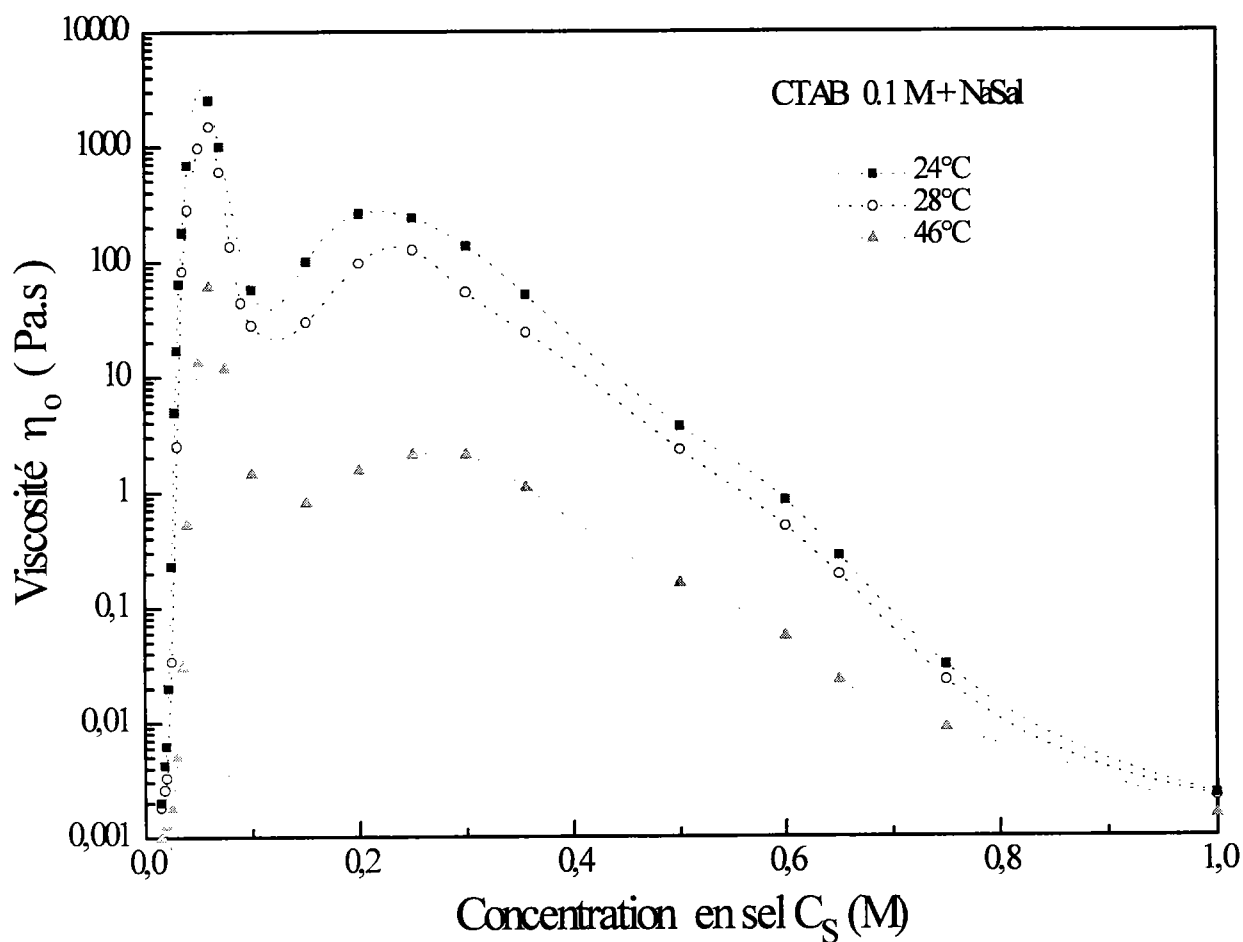


Figure III.11 - Variation de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en NaSal (concentration en CTAB fixée à 0.1 M) pour trois températures : 24, 28 et 46°C (les lignes en pointillés ne servent que de guides pour une meilleure lisibilité).

indiquent qu'à de faibles concentrations (≈ 0.01 M) ou à des fortes concentrations (1 M) en sel toutes les viscosités η_0 sont du même ordre de grandeur (de l'ordre de celle de l'eau). Mais, entre ces valeurs extrêmes les évolutions de η_0 pour ces trois contre-ions sont très différentes.

L'évolution de η_0 en fonction de la concentration en NaSal, pour la concentration en CTAB fixée à 0.1 M, est semblable à celle obtenue pour le système CPyCl/NaSal étudié par Rehage et Hoffmann [9]. La courbe possède deux maximums. Si on observe la figure III.11, on voit que l'évolution globale et la position des extremums sont très peu affectées par la variation de la température. La valeur de η_0 est, comme on l'attendait, une fonction décroissante de la température (pour la même concentration en sel). Si on se concentre sur la courbe effectuée à 24°C, on peut noter différents points. Dans la première partie de la courbe (faibles valeurs de C_S , de l'ordre de 0.01 M), la viscosité à gradient nul est petite et proche de la valeur du solvant. Dans le domaine suivant (II), η_0 augmente très abruptement jusqu'à un premier maximum correspondant à $C_S \approx 0.06$ M ($R = C_S / C_D \approx 0.6$). Puis, la viscosité à gradient nul décroît jusqu'à un minimum ($C_S \approx 0.1$ M, $R \approx 1$). Des concentrations équimolaires du surfactant et du sel donnent ici un minimum (et non pas un maximum comme cela est parfois observé [21]). En augmentant encore C_S , une nouvelle croissance de la viscosité à gradient nul est obtenue conduisant à un deuxième maximum pour $C_S \approx 0.2$ M ($R \approx 2$) inférieur au premier. Finalement la viscosité à gradient nul diminue jusqu'à approximativement la viscosité de l'eau lorsque C_S atteint 1 M ($R = 10$).

Pour ce qui est des solutions contenant le NaTos, l'évolution présente des différences. Pour des concentrations en sel inférieures ou égales à 0.03 M, la courbe est pratiquement superposée à celle donnée par les solutions de NaSal et de CTAB 0.1 M. Avec seulement une petite variation de la concentration en sel, par exemple 0.02 M, η_0 peut varier de plusieurs ordres de grandeur (4 décades). La courbe η_0 (CTAB 0.05 M/NaTos) peut être décomposée en quatre domaines. Dans le premier (I), η_0 est proche de celle du solvant seul. Pour la plage de concentrations correspondante ($C_S \leq 0.01$ M), les micelles ne sont pas suffisamment allongées pour induire de fortes interactions entre elles. Les micelles relativement petites ne s'enchevêtrent pas et peuvent se mouvoir librement. Dans le domaine suivant (II) (0.02 M $\leq C_S \leq 0.03$ M), la valeur de la viscosité à gradient nul augmente abruptement. A cause de l'augmentation de C_S , les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires chargées des molécules de surfactant diminuent, facilitant ainsi la croissance micellaire. Quand les particules sont suffisamment longues elles peuvent

s'enchevêtrer fortement, donnant une sorte de réseau temporaire induisant une grande viscosité η_0 de la solution. Puis, dans le troisième domaine (III), quand C_s est compris entre 0.035 et 0.06 M, η_0 est relativement insensible à la teneur en sel : la viscosité à gradient nul est sensiblement constante (il existe cependant une valeur maximum de η_0 pour $C_D \approx C_s = 0.05$ M, $R = 1$). En comparaison avec le système CTAB 0.1 M/NaSal, le minimum a disparu. Dans le dernier domaine (IV), la viscosité à gradient nul est une fonction décroissante de la concentration en NaTos. Pour $C_s = 1$ M, $R = 20$, la viscosité obtenue est de nouveau proche de celle du solvant. La raison exacte de ce comportement pour ces solutions micellaires, en présence de grandes quantités de sel, n'est pas encore expliquée de façon totalement satisfaisante et sans ambiguïté. Plusieurs explications ont été suggérées pour justifier cette forte fluidité se manifestant pour différents systèmes aux fortes concentrations en sel. L'excès de sel pourrait, par exemple, faciliter le désenchevêtrement des micelles (par "ghost crossing") en augmentant le temps de cassure des micelles [21]. L'inversion du signe de la charge des micelles [12] pourrait être, dans certains cas, la cause d'un changement de forme de celles-ci. Plus récemment, des glissements aux niveaux de connections, avec formation éventuelle d'un réseau multiconnecté, ont été proposés pour expliquer cette chute de viscosité [49,50].

Une évolution plus régulière, avec un maximum, est obtenue avec NaBz comme on peut le voir sur la figure III.10 pour le système CTAB 0.1 M/NaBz. La viscosité η_0 est plus faible dans ce cas. Des évolutions semblables ont été rapportées pour des systèmes similaires [51]. Si on compare les valeurs de la viscosité η_0 pour les mêmes faibles concentrations en sel (avant le premier ou l'unique maximum) mais avec $C_D = 0.1$ M ou 0.05 M on note que deux comportements très différents sont obtenus. Pour le benzoate de sodium dans ce domaine de concentration en sel (et même dans toute la plage étudiée de 0.01 à 1 M) : $\eta_0(\text{CTAB } 0.1 \text{ M/NaBz}) > \eta_0(\text{CTAB } 0.05 \text{ M/NaBz})$. Au contraire, pour NaSal et NaTos, dans la première partie du domaine II de concentration en sel (η_0 augmente avec C_s), la viscosité à gradient nul diminue avec l'augmentation de la concentration en surfactant. Pour ces deux contre-ions, pour une concentration en sel fixée, le changement de la concentration en CTAB de 0.05 à 0.1 M induit une décroissance de la valeur de η_0 . Comme on pourra le voir plus tard, c'est seulement avec ces deux contre-ions, sur une partie de ce domaine de concentration en sel, que l'on peut observer le phénomène de rhéoépaississement. Pour des C_s supérieurs, en particulier après le maximum de η_0 , on a pu vérifier l'existence d'un comportement plus logique : la viscosité à

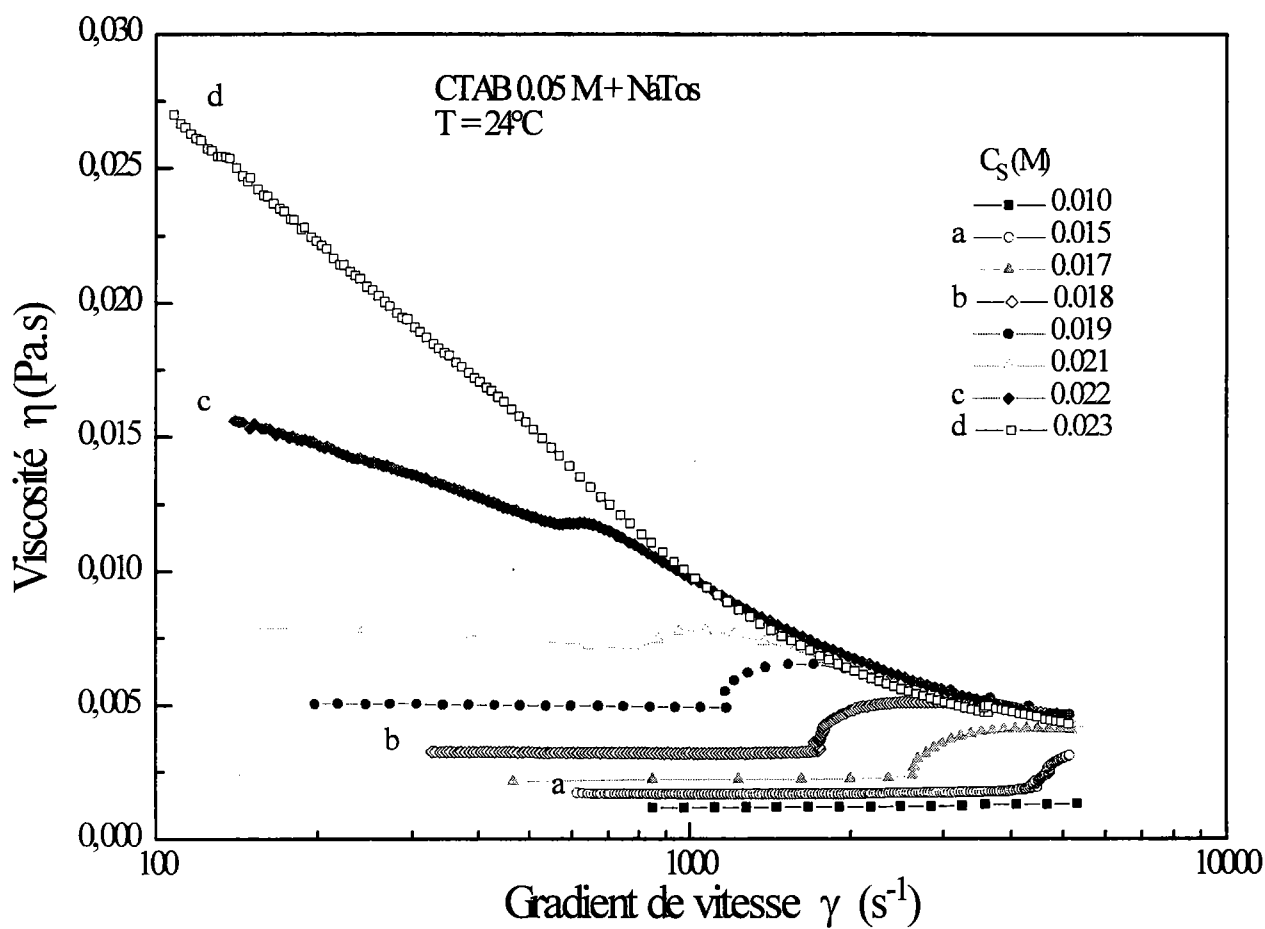


Figure III.12 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaTos donnant du rhéoépaississement (courbes a, b, c et d en 20 mn avec un balayage logarithmique de la contrainte, les autres à l'équilibre).

gradient nul pour des concentrations en sel fixées augmente avec la concentration en surfactant lorsque celle-ci passe de 0.05 à 0.1 M (figure III.10, par exemple $C_S = 0.2$ M). Une étude plus complète de l'influence de la concentration en CTAB sera donnée par la suite.

b. Comportement non linéaire

Maintenant, on va étudier les évolutions de $\eta(\dot{\gamma})$ pour les systèmes analysés précédemment. On pourra ainsi déterminer les conditions d'apparition et de disparition du rhéoépaississement.

Sur la figure III.12, la viscosité à l'équilibre en fonction du gradient de vitesse est représentée dans des coordonnées lin-log pour les concentrations en NaTos les plus faibles ($C_{\text{NaTos}} \leq 0.023$ M, $C_D = 0.05$ M) à 24°C. On peut remarquer un comportement bien défini de rhéoépaississement quand la concentration en NaTos est comprise entre 0.015 et 0.022 M. On peut décomposer les courbes en trois parties A, B et C comme dans le paragraphe "description du rhéoépaississement". Dans A, la première, pour les gradients de vitesse les plus faibles, la viscosité est constante ($C_{\text{NaTos}} < 0.02$ M) ou diminue avec une pente augmentant avec C_{NaTos} (≥ 0.02 M). On retrouve les mêmes caractéristiques que celles données dans la partie relative à la description du phénomène de rhéoépaississement.

On peut noter que le phénomène de rhéoépaississement apparaît dans le domaine de concentration en sel appelé II, au début de la partie croissante de la courbe $\eta_0(C_S)$ (figure III.10). Au repos les micelles sont relativement petites, augmentant en taille avec la concentration en NaTos. Pour des concentrations en NaTos inférieures à 0.02 M, des gradients de vitesse inférieurs à $\dot{\gamma}_{AB}$ sont insuffisants pour orienter de façon significative les micelles. Dans de telles conditions, logiquement, une évolution approximativement newtonienne est observée. Pour des concentrations en sel supérieures (par exemple 0.022 M), le sel induit l'élongation des micelles permettant aux particules d'avoir un allongement suffisant pour être orientées par des gradients de vitesse inférieurs à $\dot{\gamma}_{AB}$. Ainsi, la première partie de la courbe montre un effet rhéofluidifiant, la viscosité apparente diminuant suite à des effets d'orientation (accompagnés éventuellement de déformation). Pour des gradients de vitesse suffisamment élevés, les particules présentes dans la solution en écoulement peuvent croître, en s'alignant et éventuellement fusionner créant ainsi une structure induite par l'écoulement. Celle-ci présente une viscosité de cisaillement plus élevée se traduisant par l'apparition du rhéoépaississement pour un gradient de vitesse égal à $\dot{\gamma}_{AB}$. Sur les courbes construites à l'équilibre, on note

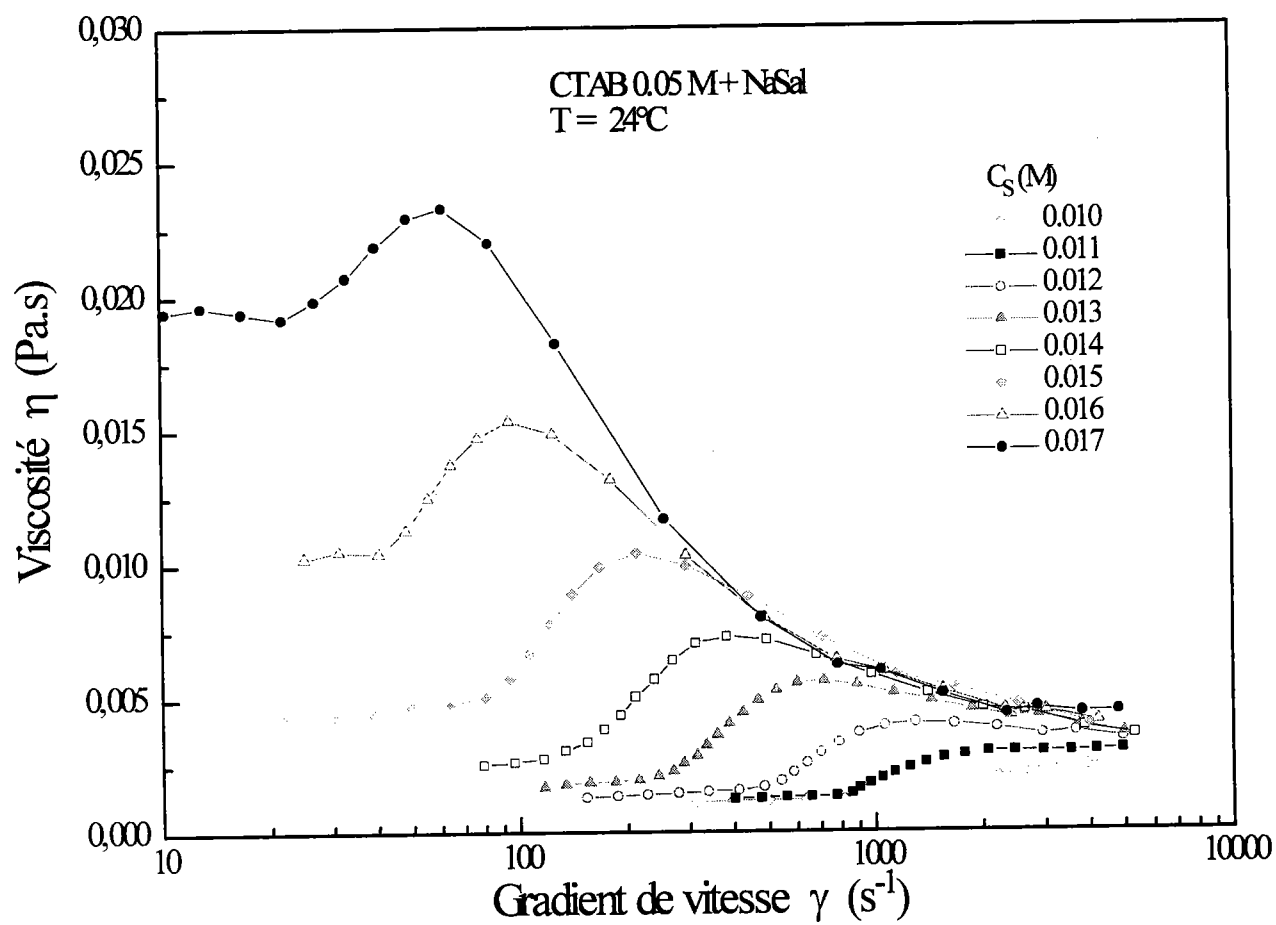


Figure III.13 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaSal.

l'existence de points expérimentaux après $\dot{\gamma}_{AB}$ et avant l'obtention du maximum de la viscosité. La structure stable peut être "renforcée" dans le domaine de gradient de vitesse allant jusqu'à $\dot{\gamma}_{BC}$. Pour des gradients de vitesse supérieurs, l'effet le plus important du champ hydrodynamique peut être un effet orientationnel (avec éventuellement une diminution de la longueur des micelles) donnant, dans le troisième domaine, une décroissance de la viscosité apparente (figure III.12). Celle-ci est plus ou moins importante suivant la concentration en sel. Pour les concentrations en sel inférieures à 0.015 M (par exemple 0.01 M), on ne peut que voir une évolution newtonienne, la viscosité est constante dans tout le domaine de gradient de vitesse accessible. Peut être l'effet de rhéoépaississement existe-il encore, mais il apparaîtrait pour des valeurs de gradient de vitesse plus élevées que celles que nous permet d'atteindre notre rhéomètre. Cependant quand C_s est très petite, le rhéoépaississement doit disparaître car sans sel, à de si faibles concentrations en surfactant, les micelles sont sphériques et par conséquent dans ces conditions des structures induites sont très improbables.

On a représenté sur la figure III.13 les résultats obtenus avec le système CTAB 0.05 M/NaSal pour des faibles concentrations en NaSal. On observe un phénomène de rhéoépaississement si les concentrations en sel sont comprises approximativement entre 0.010 et 0.017 M. L'importance du domaine en sel est environ le même que celui nécessaire avec NaTos (0.015 - 0.022 M), mais les valeurs critiques utiles de la concentration en sel pour NaSal sont inférieures à celles nécessaires pour NaTos. Ceci montre que NaSal est plus "efficace". On remarque qu'ici, dans la première partie A des courbes $\eta = f(\dot{\gamma})$, la viscosité est toujours constante quelle que soit la concentration en NaSal. On peut aussi noter qu'avec ce système le seul domaine de concentrations en NaSal donnant du rhéoépaississement correspond au commencement de la partie de la courbe $\eta_0 = f(C_{NaSal})$ (figure III.10) dans laquelle la viscosité à gradient nul augmente brusquement (début du domaine II).

Pour permettre une meilleure comparaison de l'action des deux sels, on a, sur la figure III.14, représenté, de façon comparative, les courbes rhéologiques correspondant à la même concentration en CTAB ($= 0.05$ M) et quatre concentrations identiques de NaSal et NaTos. A concentration saline identique, NaSal conduit à une valeur plus élevée de η_0 pour $C_s > 0.010$ M. Pour cette dernière valeur 0.010 M la valeur de η_0 pour les deux sels est pratiquement la même, mais le rhéoépaississement n'est plus observé qu'avec NaSal (dans la gamme de $\dot{\gamma}$ accessible). Pour 0.018 M, la valeur la plus élevée de la concentration en sel explorée sur cette figure, la

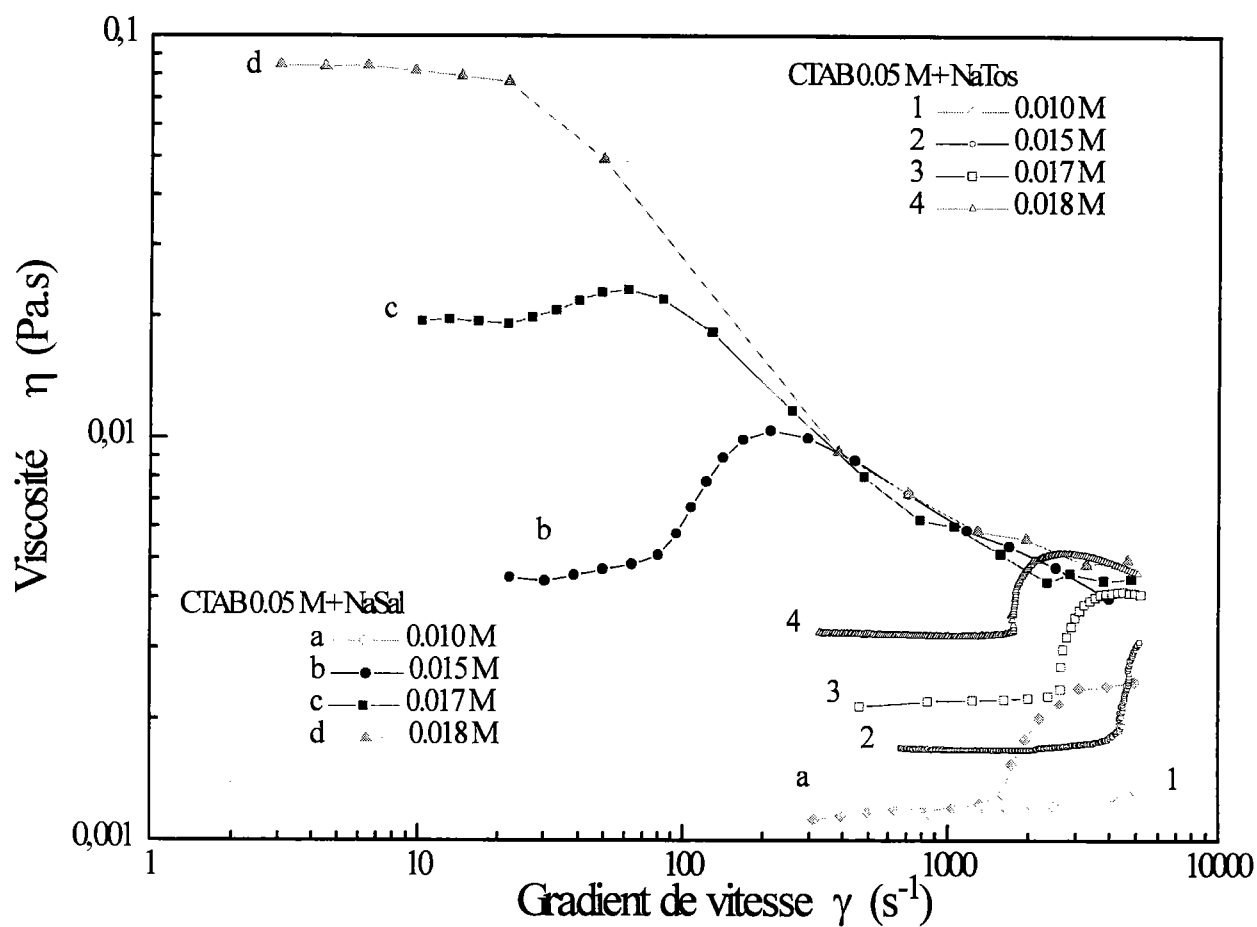


Figure III.14 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse ($T = 24^{\circ}C$) pour des solutions de CTAB 0.05 M et quatre concentrations identiques en NaTos et NaSal (courbes à l'équilibre sauf celles numérotées 2 et 4 correspondant à un balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn).

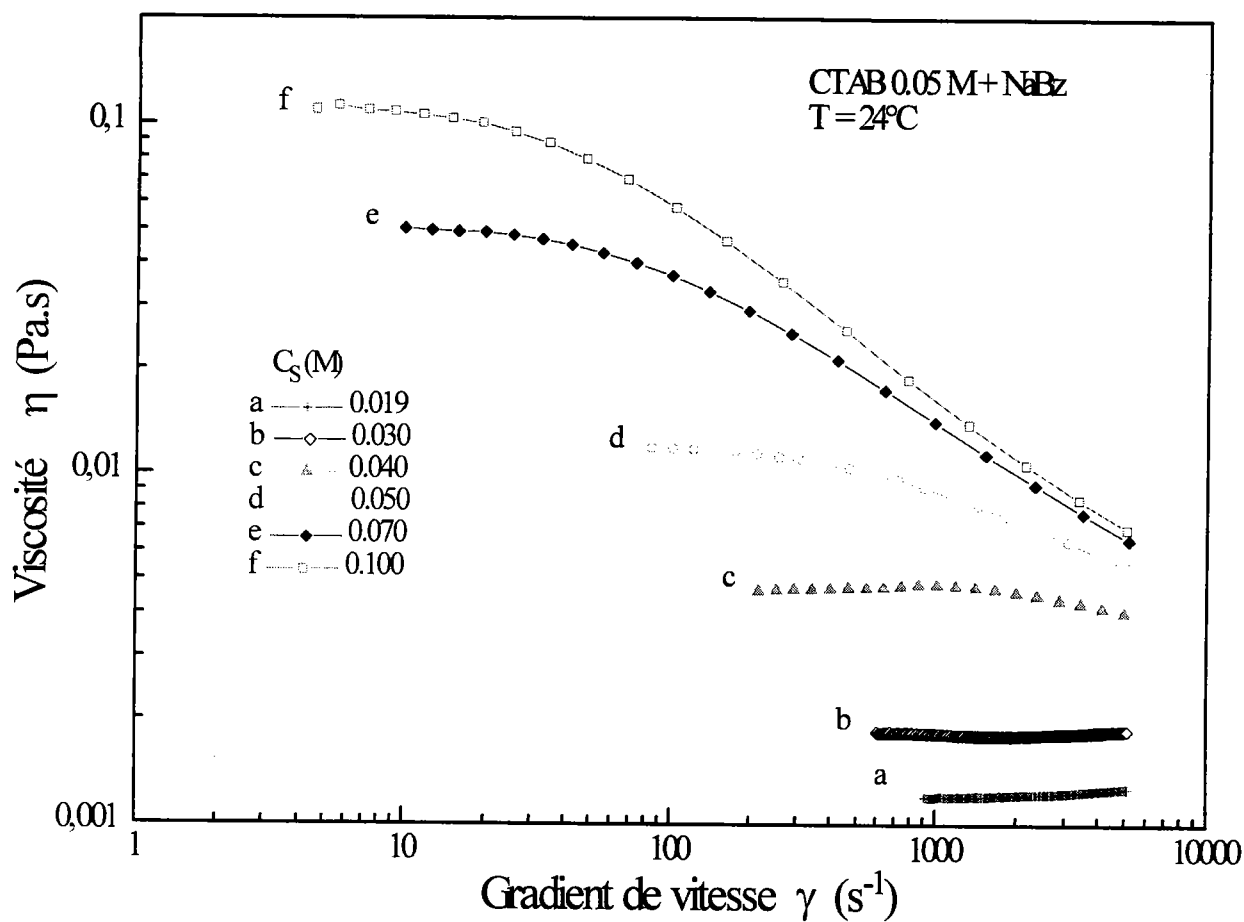


Figure III.15 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaBz (courbes à l'équilibre sauf celles notées a et b correspondant à un balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn).

valeur de η_0 pour NaSal est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle obtenue avec NaTos et l'effet de rhéoépaississement a disparu avec NaSal. Tous les résultats présentés indiquent sans ambiguïté que le NaSal crée des micelles plus longues au repos. Ces micelles sont plus facilement alignées et peuvent interagir pour former des structures induites par le cisaillement (SIS) à partir d'un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ inférieur à celui nécessaire pour NaTos.

Avec les systèmes CTAB 0.05 et 0.1 M on a aussi examiné l'influence du benzoate de sodium (NaBz), étant particulièrement intéressé par une éventuelle apparition du rhéoépaississement. On a attentivement étudié le domaine de sel correspondant à la partie croissante des courbes $\eta_0 = f(C_{NaBz})$ (figure III.10), partie donnant du rhéoépaississement avec NaSal et NaTos. On n'a jamais été capable, avec NaBz, de mettre en évidence du rhéoépaississement dans la plage de gradient de vitesse accessible. Des exemples de résultats obtenus sont donnés sur la figure III.15 avec le système CTAB 0.05 M/NaBz. Les courbes d'écoulement sont newtoniennes dans tout le domaine de gradient de vitesse ou montrent un effet rhéofluidifiant classique après une zone newtonienne, avec une pente dépendant de la concentration en sel.

Finalement, on a étudié les solutions de CTAB 0.1 M/NaTos dans le domaine de concentration en sel où on s'attend à observer le phénomène de rhéoépaississement. On n'a jamais pu le mettre en évidence.

Concernant l'apparition de l'effet de rhéoépaississement, les conditions nécessaires pour observer ce phénomène, à partir des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail, sont difficiles à donner. Ce que l'on peut dire c'est que lorsqu'on a obtenu le rhéoépaississement, la viscosité à gradient nul η_0 était relativement faible, entre 10^{-3} et 10^{-1} Pa.s et que le domaine de concentration en sel nécessaire correspond au début de la montée abrupte de la courbe $\eta_0 = f(C_s)$ (début du domaine II). De plus, il est nécessaire que $C_s < C_D$ (plus précisément dans cette étude R est compris entre 0.15 et 0.44). Enfin on a montré que la nature des sels, même s'ils possèdent le même noyau benzénique, la structure et la polarité des têtes du contre-ion jouent un rôle majeur dans la formation des structures induites.

Sur la figure III.16, on a représenté l'évolution du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ à partir duquel le rhéoépaississement apparaît. On rappelle qu'avec les deux concentrations de CTAB (0.05 et 0.1 M) et les trois sels (NaSal, NaTos et NaBz) étudiés ici, le rhéoépaississement n'est présent que pour les trois systèmes suivants : CTAB 0.05 M/NaSal, CTAB 0.05 M/NaTos et CTAB 0.1

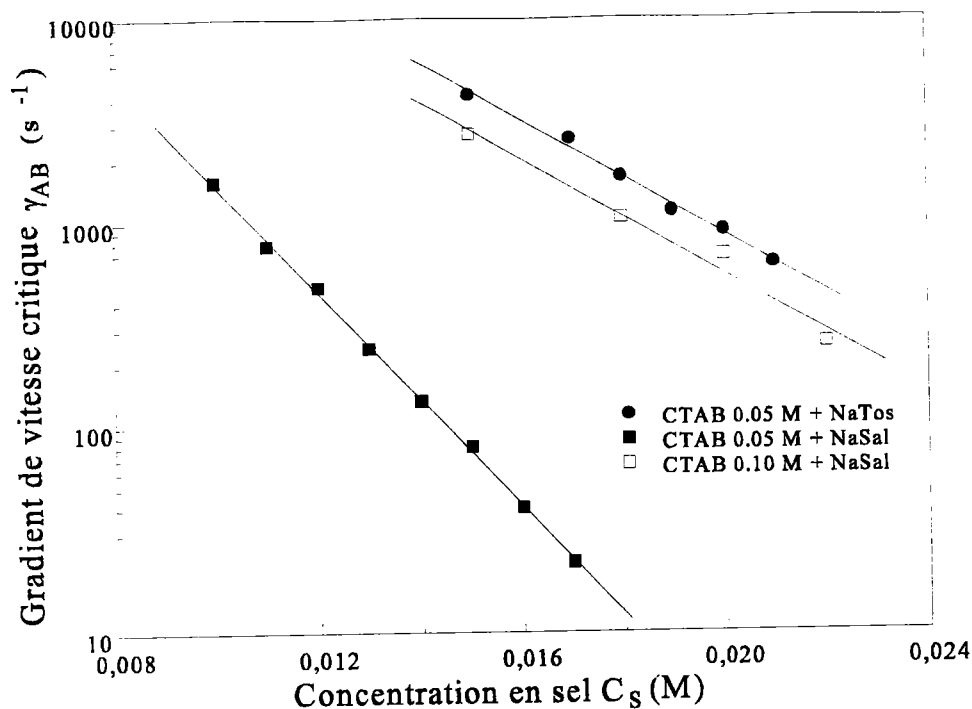


Figure III.16 - Gradient de vitesse critique (apparition du rhéoépaississement) en fonction de la concentration en sel ajoutée pour trois systèmes : CTAB 0.05 M/NaTos, CTAB 0.05 M/NaSal et CTAB 0.1 M/NaSal ($T = 24^\circ\text{C}$).

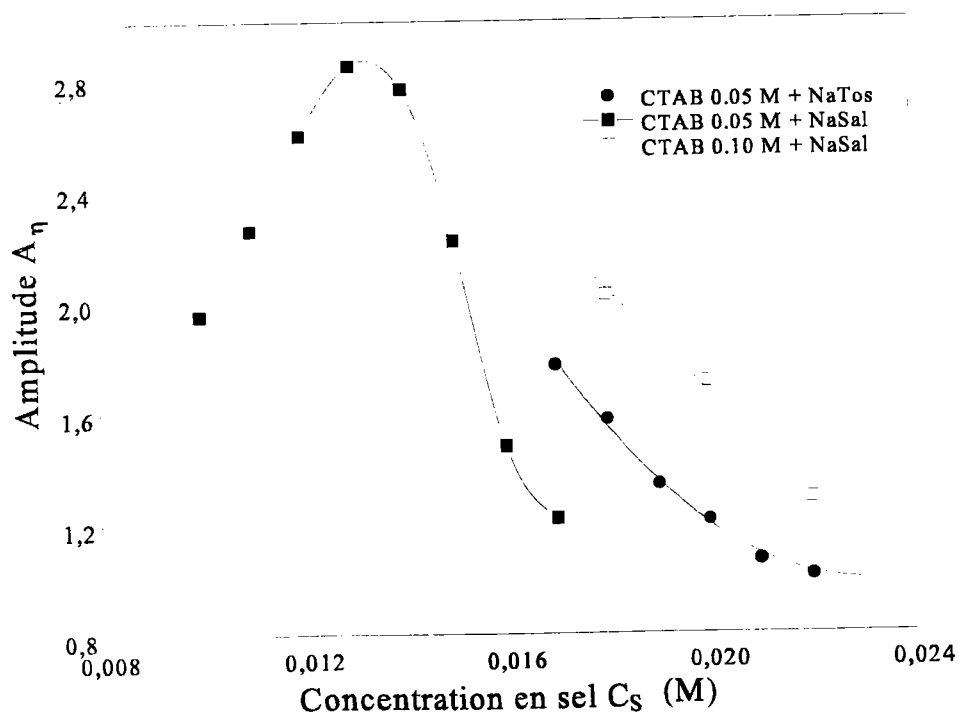


Figure III.17 - Amplitude A_η du rhéoépaississement en fonction de la concentration en sel ajoutée pour trois systèmes : CTAB 0.05 M/NaTos, CTAB 0.05 M/NaSal et CTAB 0.1 M/NaSal ($T = 24^\circ\text{C}$). Les lignes sont seulement des guides pour les yeux.

M/NaSal. Les résultats présentés sur la figure III.16, dans une représentation log-lin, montrent une décroissance linéaire de $\dot{\gamma}_{AB}$ dans tous les cas. Cette diminution peut être expliquée par le fait que lorsque C_s croît, les longueurs des micelles augmentent (grâce à un changement du "paramètre d'autoassemblage" et à une réduction de la charge de surface). Les interactions et les orientations des micelles deviennent plus aisées et ainsi des valeurs plus petites de $\dot{\gamma}_{AB}$ sont nécessaires pour créer des structures supermoléculaires.

Si on observe les résultats concernant les solutions de CTAB 0.05 M/NaSal et CTAB 0.1 M/NaSal pour voir l'influence de la concentration en surfactant C_D , on remarque que le domaine de sel où existe le comportement rhéoépaississant est déplacé vers les plus grandes valeurs de C_s quand la concentration en surfactant augmente. Avec la même concentration en sel, lorsque C_D croît, le gradient de vitesse augmente. Avec moins de CTAB (C_s identique) il existe moins d'interactions électrostatiques répulsives entre les micelles, par conséquent les particules peuvent s'approcher d'autres micelles plus facilement et ainsi un $\dot{\gamma}_{AB}$ plus petit sera nécessaire pour permettre la création de SIS. Ce comportement sera détaillé dans un paragraphe suivant. Pour les mêmes concentrations en surfactant (CTAB 0.05 M) et les concentrations identiques des deux sels NaSal et NaTos, on note l'effet spécifique de la nature du sel sur l'apparition du rhéoépaississement : $\dot{\gamma}_{AB}$ (CTAB 0.05 M/NaSal) $\ll$ $\dot{\gamma}_{AB}$ (CTAB 0.05 M/NaTos). Se référant aux résultats de la figure III.10, η_0 (NaTos) étant inférieur à η_0 (NaSal) à la même concentration en sel, la longueur des micelles avec NaTos est plus petite que celle avec NaSal (NaTos étant moins efficace pour promouvoir la croissance micellaire). En conséquence on aura besoin de plus petits $\dot{\gamma}_{AB}$ avec NaSal, car les micelles plus longues pourront interagir entre elles plus facilement, pour créer des structures moléculaires associées ou organisées correspondant au rhéoépaississement. Sur la figure III.17, on a représenté l'évolution du saut de viscosité apparaissant entre $\dot{\gamma}_{AB}$ et $\dot{\gamma}_{BC}$. L'amplitude A_η du rhéoépaississement est définie par η_{max} / η_{AB} , η_{AB} étant la viscosité au gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{AB}$ (égale à η_0 quand la première partie A de la courbe rhéologique est newtonienne). Avec le système CTAB 0.05 M/NaSal, on observe une valeur maximum de A_η (correspondant à $C_s \approx 0.013$ M). Par conséquent, quand la concentration en NaSal augmente, le phénomène rhéoépaississant apparaît, son amplitude augmente, atteint une valeur maximum puis décroît pour disparaître pour les fortes concentrations en sel. Pour les deux autres systèmes CTAB 0.05 M/NaTos et CTAB 0.1 M/NaSal on ne peut qu'observer la partie décroissante de A_η avec C_s . Probablement l'effet de rhéoépaississement existe encore pour des concentrations en sel plus

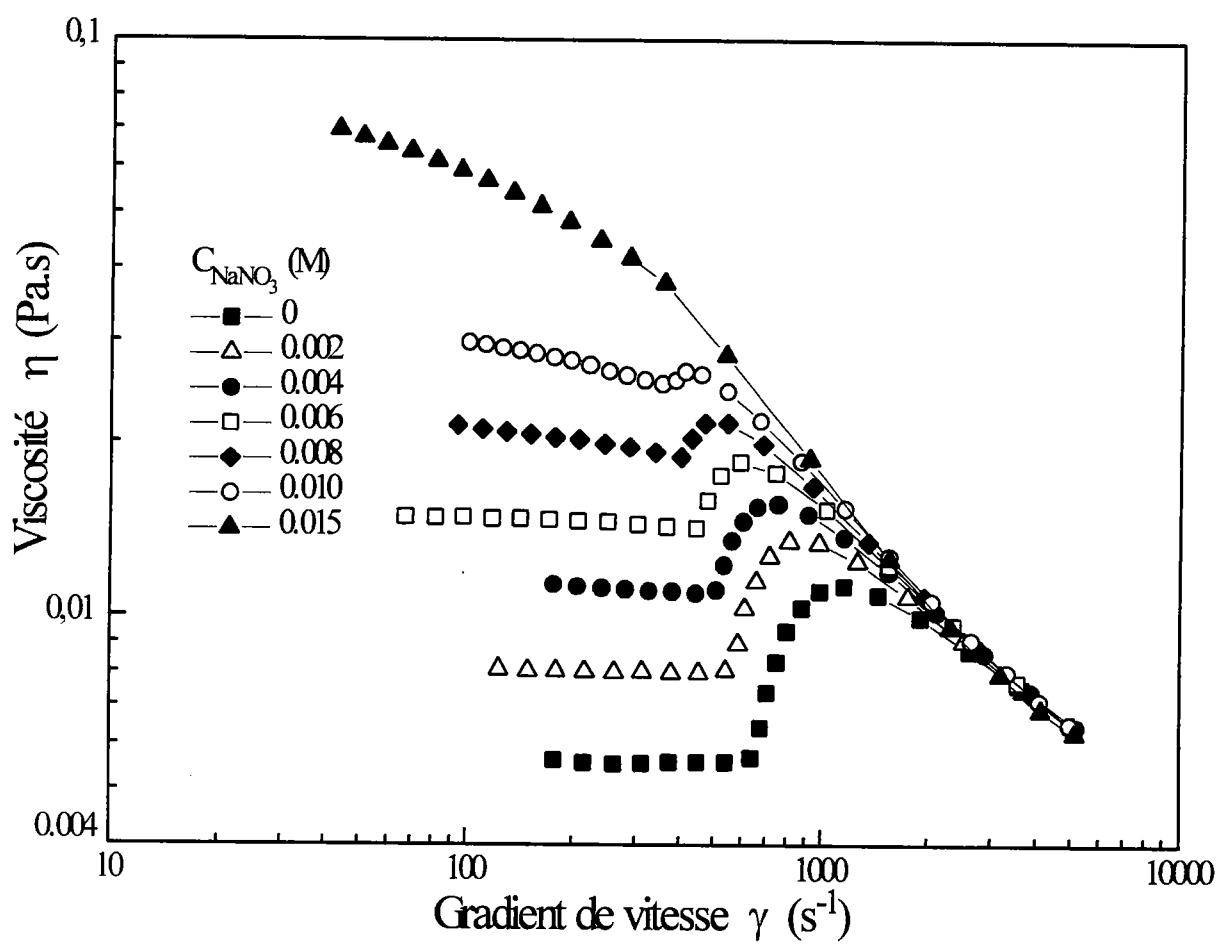


Figure III.18 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.1 M / NaSal 0.019 M et différentes concentrations en NaNO_3 , à 24 °C.

petites (supérieures à une valeur critique) mais on ne peut pas le voir car le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ correspondant est trop élevé et ne peut pas être atteint avec notre dispositif de mesure. Avec des concentrations en sel trop élevées, la viscosité à gradient nul est trop grande et peut-être de forts effets orientationnels cachent le rhéoépaississement, une structure en réseau étant construite au repos.

4.2 Influence d'un sel simple

Dans cette deuxième partie, on examine l'effet de l'addition de sels simples tel que NaNO_3 , NaBr , NaCl et NaF sur le comportement rhéologique d'une solution micellaire aqueuse de CTAB 0.1 M en présence de NaSal 0.019 M (solution maîtresse) qui présente du rhéoépaississement. C'est donc dans cette solution (qui sert de "solvant") que seront rajoutés les sels simples aux concentrations en M/kg souhaitées.

Sur la figure III.18 l'évolution de la viscosité apparente à l'équilibre est représentée en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations C_s de NaNO_3 , comprises entre 0 (solution maîtresse) et 0.015 M. On observe un comportement bien défini avec rhéoépaississement si C_s est inférieure à 0.015 M. Lorsque C_s est plus petite que 0.006 M et pour les gradients de vitesse les plus faibles (première partie A de la courbe rhéologique) la viscosité est pratiquement constante ($= \eta_0$) et indépendante du gradient de vitesse. Au-dessus du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ (640 s^{-1} pour la solution maîtresse) le comportement newtonien disparaît et la viscosité augmente abruptement jusqu'à une valeur maximum $\eta_{\max}$ pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{BC}$. Au-dessus de $\dot{\gamma}_{BC}$, la viscosité pour les hauts gradients de vitesse décroît, linéairement dans une représentation log-log, avec une pente p . Dans ce dernier domaine, les différentes courbes sont relativement proches les unes des autres, pratiquement superposées. Pour des concentrations en sel supérieures ($C_s > 0.006 \text{ M}$), les courbes rhéologiques aux faibles gradients de vitesse montrent une lente diminution de la viscosité avec $\dot{\gamma}$ (inférieur à $\dot{\gamma}_{AB}$), d'autant plus importante que la concentration en sel est importante. Quand la concentration en sel augmente, on peut voir un déplacement régulier de la courbe d'écoulement vers les viscosités plus élevées et une diminution lente des gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{AB}$.

Pour NaBr (comme sel ajouté), l'évolution des courbes d'écoulement est très semblable à celle observée avec NaNO_3 . On a représenté ces courbes sur la figure III.19.

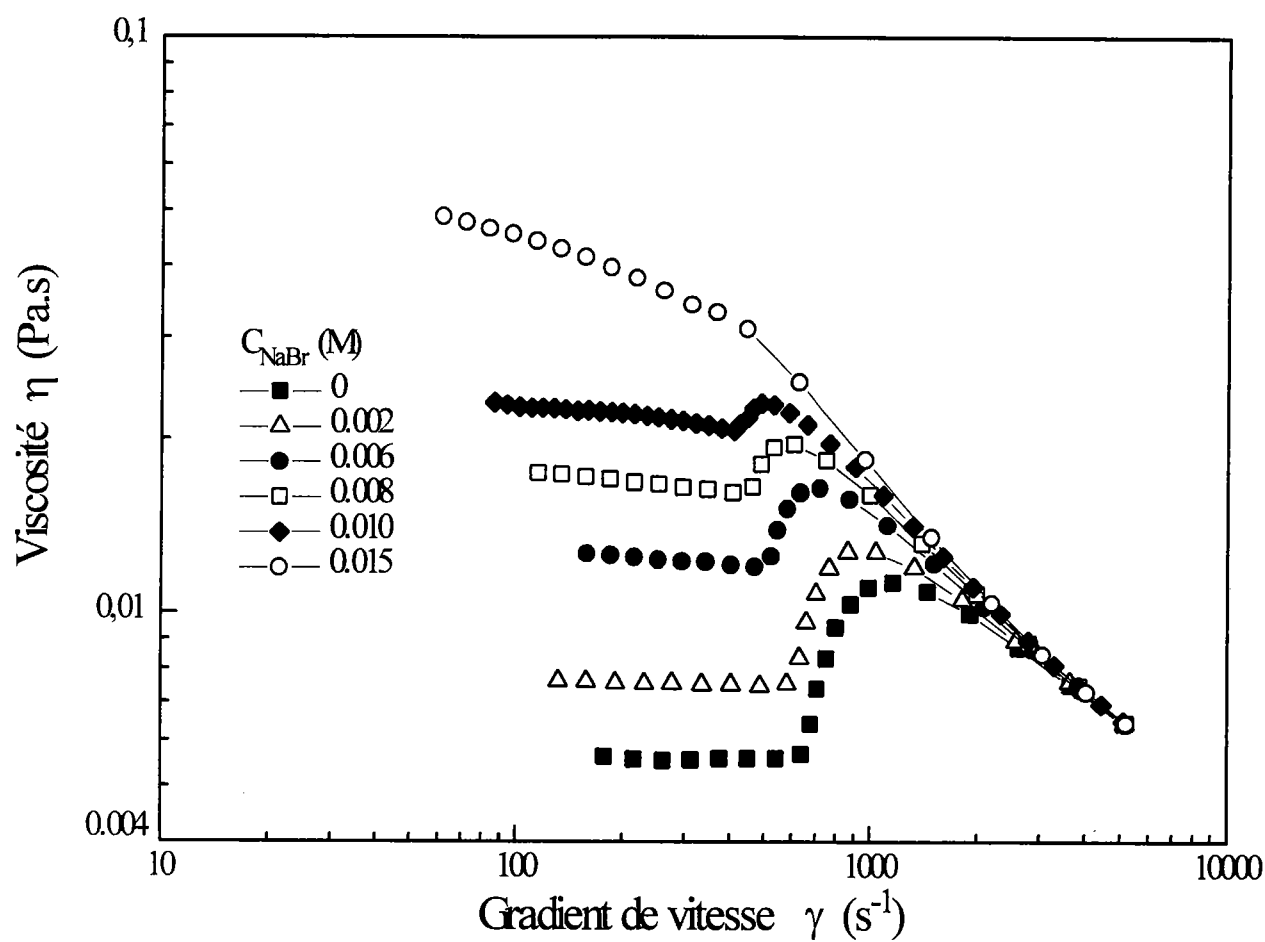


Figure III.19 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.1 M / NaSal 0.019 M et différentes concentrations en NaBr (à 24°C).

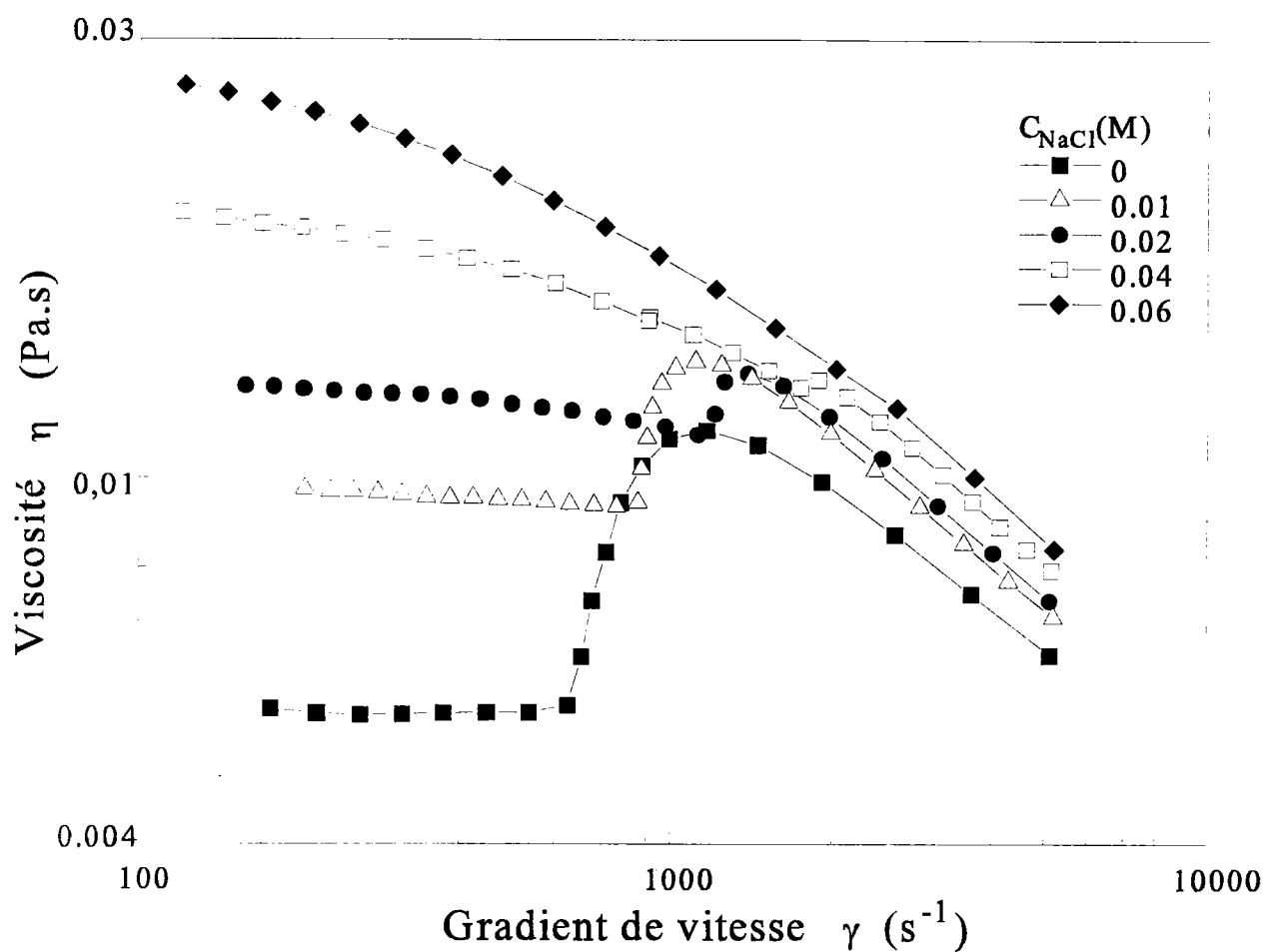


Figure III.20 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.1 M/NaSal 0.019 M et différentes concentrations en NaCl (à 24°C).

La figure III.20 montre $\eta(\dot{\gamma})$ pour différentes concentrations C_s de NaCl ajoutées à la solution maîtresse. On remarque un déplacement vers les viscosités les plus élevées et cette fois une augmentation des valeurs du gradient de vitesse critique lorsque C_s croît. Le déplacement de $\dot{\gamma}$ se fait dans le sens opposé de celui obtenu avec NaNO_3 et NaBr . On observe un phénomène de rhéoépaississement lorsque la concentration en sel est inférieure à 0.05 M. On note que la plage de concentration en sel, pour laquelle existe ce comportement, est plus grande quand on utilise NaCl au lieu de NaNO_3 ou NaBr . Si $C_s \leq 0.01$ M, la viscosité est constante pour les gradients de vitesse les plus faibles. Au-dessus de 0.1 M, la viscosité décroît dans le domaine A. Pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{AB}$, les courbes semblent être parallèles et bien séparées. Ce n'était pas le cas pour les deux précédents systèmes.

La figure III.21 montre comment l'apparition du comportement de rhéoépaississement est décalée vers des gradients de vitesse plus élevés quand la concentration C_s en NaF augmente. Avec ce sel, la viscosité à gradient nul présente une évolution plus complexe : elle est constante, indépendante de C_s , si celle-ci est inférieure ou égale à 0.01 M et ensuite augmente lentement jusqu'à $C_s = 0.05$ M puis décroît encore plus lentement pour des concentrations en sel encore plus importantes. Quand $C_s \geq 0.04$ M, on peut noter aussi un comportement particulier dans le premier domaine A de la courbe : la viscosité diminue (rhéofluidification) après la zone newtonienne. On a pu remarquer cette particularité aussi, mais moins distinctement, dans le cas de NaCl. On ne peut plus observer le rhéoépaississement pour des concentrations en NaF supérieures à une valeur critique comprise entre 0.07 et 0.1 M avec le dispositif expérimental utilisé dans ce travail. Lorsque η_0 est identique, pour les plus faibles concentrations en NaF, les courbes sont approximativement superposées aux plus hauts gradients de vitesse (dans le domaine rhéofluidifiant). Pour $C_s > 0.01$ M, les dernières parties des courbes $\eta = f(\dot{\gamma})$ ne coïncident plus mais semblent être pratiquement parallèles comme dans le cas de NaCl.

La figure III.22 montre de façon comparative l'effet de différents sels simples sur une solution micellaire. On a aussi représenté le comportement rhéologique d'une solution de CTAB 0.1 M sans aucun sel. Dans ce cas, le comportement est newtonien. La viscosité de cette solution n'est qu'un peu plus importante que celle de l'eau. En ajoutant du NaSal, on obtient la solution maîtresse. Comme on a pu le voir précédemment (figures III.18 à III.21 de ce travail), on obtient un phénomène de rhéoépaississement bien visible avec cette solution. La viscosité à gradient nul η_0 devient quatre fois plus élevée. Gravsholt [46] a montré aussi que le salicylate de sodium

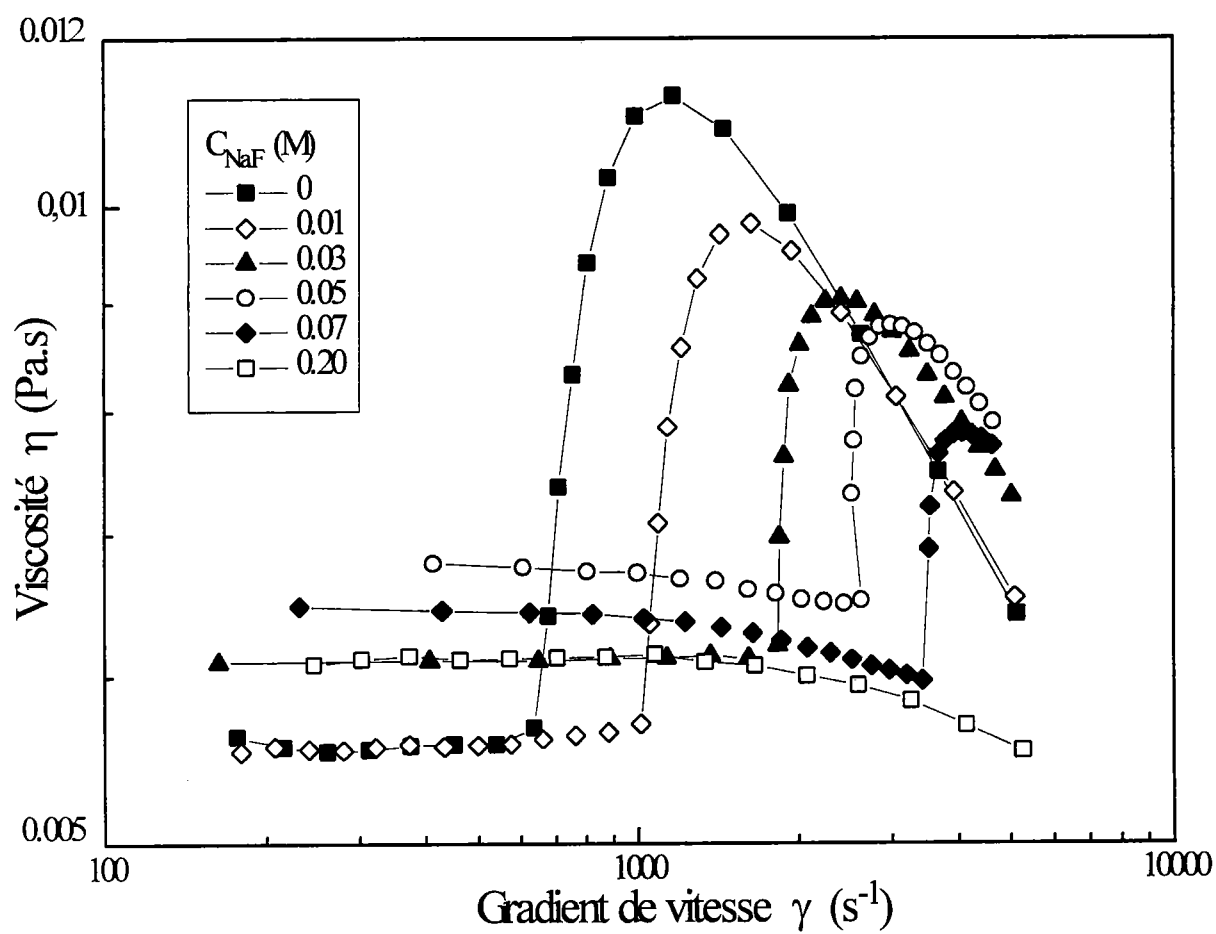


Figure III.21 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB 0.1 M/NaSal 0.019 M et différentes concentrations en NaF, à 24°C.

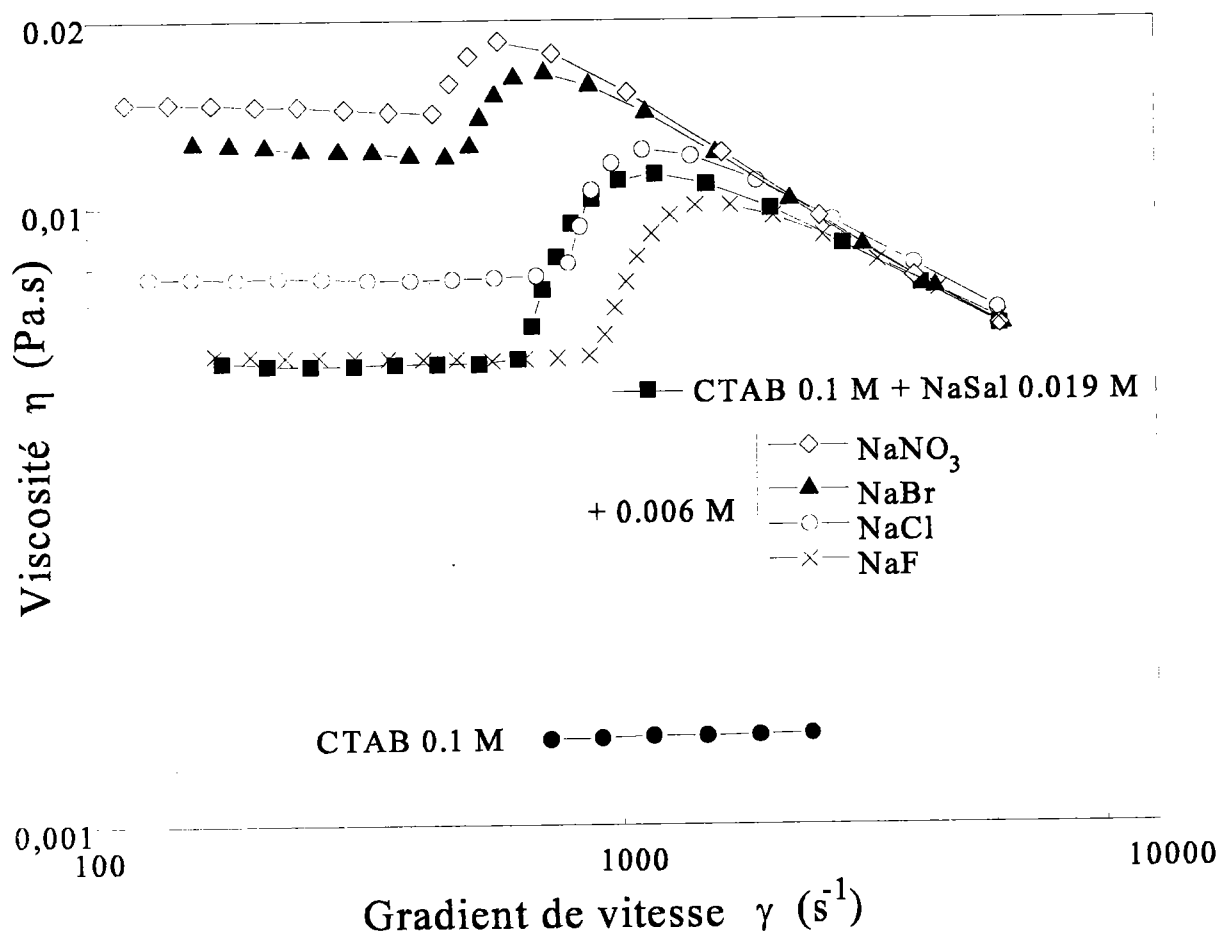


Figure III.22 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour les solutions suivantes : CTAB 0.1 M seul et CTAB 0.1 M/NaSal 0.019 M avec différents sels ajoutés ($C_s = 0.006$ M), $T = 24^\circ C$.

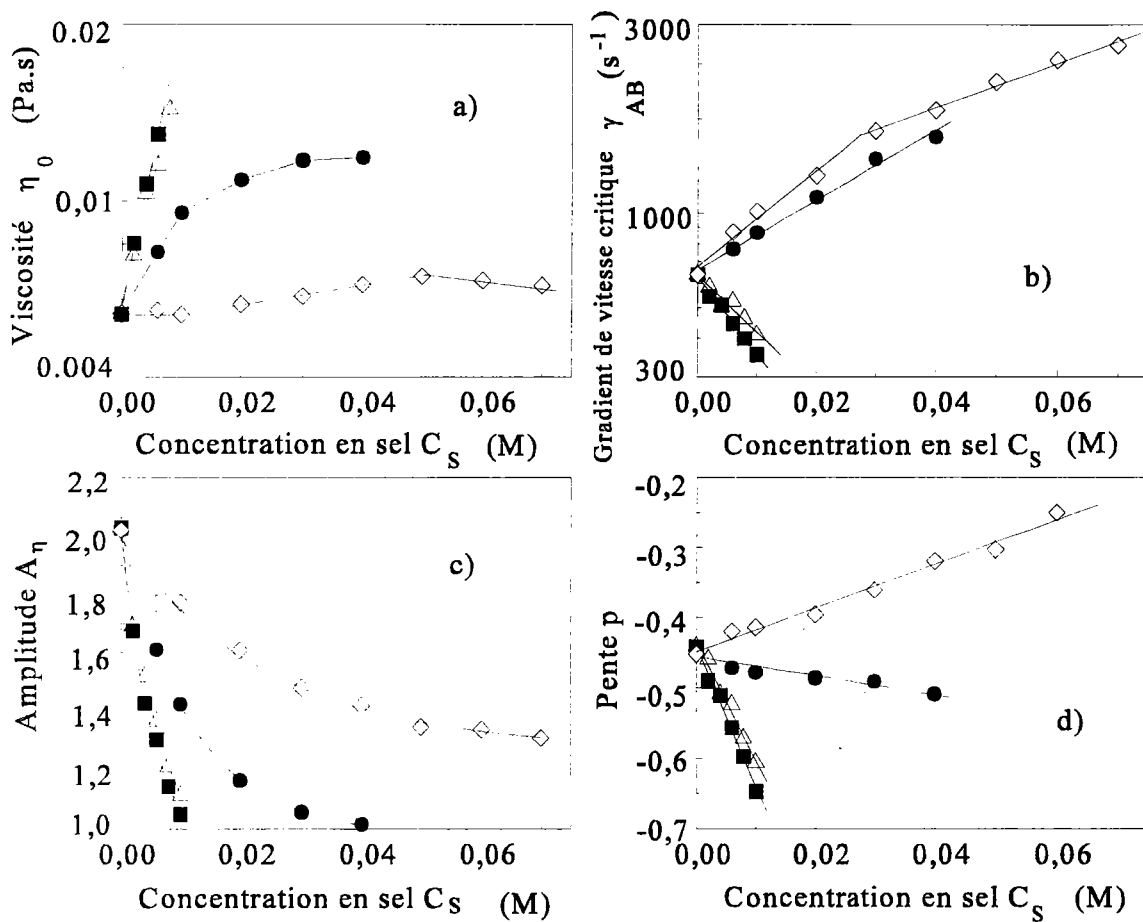


Figure III.23 - A 24°C, caractéristiques des courbes de rhéoépaississement en fonction de la concentration en sels ajoutés $\diamond$ NaF, $\bullet$ NaCl, Δ NaBr et $\blacksquare$ NaNO₃ : a) viscosité à gradient nul; b) gradient de vitesse critique; c) amplitude; d) pente.

augmente de façon très importante la viscosité des solutions micellaires de CTA^+ , et cela de façon beaucoup plus marquée qu'avec des sels simples. Les autres courbes représentées correspondent à l'addition de sels inorganiques à des concentrations $C_s = 0.006 \text{ M}$.

On note que NaF, NaCl, NaBr et NaNO_3 affectent la viscosité à gradient nul et le gradient de vitesse critique de différentes manières. Les trois derniers sels mentionnés font augmenter η_0 dans l'ordre suivant $\eta_0(\text{NaNO}_3) > \eta_0(\text{NaBr}) > \eta_0(\text{NaCl})$. NaF n'a pas d'effet sur la viscosité à gradient nul à cette concentration. Gamboa et Sepulveda [52] ont observé aussi que la valeur de la viscosité dépend fortement de la nature des contre-ions. Celui qui est le plus fortement lié à la surface micellaire produit la plus forte augmentation de viscosité. Ils ont indiqué que, si on se base sur leurs effets sur la viscosité de solutions micellaires cationiques, les anions correspondants peuvent être ordonnés de la façon suivante : $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Avec NaBr et NaNO_3 , le gradient critique $\dot{\gamma}_{AB}$ décroît (effet plus prononcé pour NaNO_3 que pour NaBr) et avec NaF et NaCl ce paramètre critique augmente (plus pour NaF que pour NaCl). La croissance micellaire est très sensible à la nature et aux quantités de sel ajouté. L'addition de sel augmente l'écrantage des charges de surface, réduit les répulsions électrostatiques et facilite l'agrégation. La spécificité de certains contre-ions à induire l'élongation de micelles CPX ou CTAX dans des solutions aqueuses a été étudiée expérimentalement [53,54]. Il a été montré que Br^- et NO_3^- provoquent l'élongation, NO_3^- étant plus efficace que Br^- . Par contre, F^- et Cl^- , chez eux, n'ont pas été trouvés efficaces pour provoquer cette évolution.

Sur la figure III.23, on a représenté les caractéristiques du rhéoépaississement pour différentes concentrations des quatre sels ajoutés à la solution maîtresse CTAB / NaSal. Cette figure récapitule et approfondit quantitativement les différents résultats présentés dans ce travail. Quand la concentration en sel augmente, la viscosité à gradient nul pour NaNO_3 , NaBr et NaCl augmente. Pour NaF, η_0 est pratiquement constante pour les concentrations inférieures ou égales à 0.01 M, puis augmente si $0.01 < C_{\text{NaF}} < 0.05 \text{ M}$ et décroît si la concentration en NaF est supérieure à 0.05 M (figure III.23a). L'évolution du gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ est représentée sur la figure III.23b. On observe que lorsque la concentration en sel augmente, $\dot{\gamma}_{AB}$ croît (en comparaison avec $C_s = 0$) pour NaF et NaCl et diminue pour NaBr et NaNO_3 .

Hu et al [28] ont aussi expérimentalement étudié l'influence de NaBr sur le rhéoépaississement. Ils ont utilisé une solution nettement moins concentrée de surfactant : CTAB 1 mM / NaSal 0.5 mM. Ils ont observé une évolution plus complexe : leur gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ diminue

tout d'abord ($C_{\text{NaBr}} < 3 \text{ mM}$) puis augmente ensuite pour les concentrations en NaBr supérieures. Il est bien connu [55,56] que, comme le Sal^- , Br^- ou NO_3^- peuvent aussi favoriser la formation ou la croissance de micelles vermiculaires. Cependant, contrairement au Sal^- , les ions halogènes tel que Br^- restent beaucoup plus libres au voisinage de la micelle. Les ions salicylate pénètrent au moins partiellement à l'intérieur de la micelle, pratiquement comme un cosurfactant [12]. Par conséquent, Br^- influence la croissance micellaire moins efficacement que Sal^- . Dans le cas de NaNO_3 , Larsen et Magid [57] ont montré, en utilisant des électrodes spécifiques aux ions étudiés, que NO_3^- déplace Br^- dans les solutions de CTAB.

Sur la figure III.23c, on a représenté l'évolution de l'amplitude A_η . On remarque que pour chaque sel A_η diminue quand C_s augmente. Pour la même concentration en sel, on obtient $A_\eta (\text{NaF}) > A_\eta (\text{NaCl}) > A_\eta (\text{NaBr}) > A_\eta (\text{NaNO}_3)$. C'est le même ordre des sels que celui obtenu pour le gradient de vitesse critique.

Enfin, sur la figure III.23d, l'évolution de la pente p du domaine rhéofluidifiant (C) est représentée. Pour NaNO_3 , NaBr et NaCl , mais dans ce dernier cas beaucoup plus lentement, la pente p diminue avec l'augmentation de la concentration en sel ajouté. Pour NaF on obtient une évolution opposée : la pente augmente avec C_s .

Dans ce paragraphe, on a pu observer l'influence primordiale de sels inorganiques ajoutés à une solution micellaire présentant un comportement de rhéoépaississement. Les résultats présentés ici ont montré la complexité des perturbations mises en jeu. L'influence de NaF est intéressante car, pour de petites concentrations, inférieures à 0.01 M , l'addition de sel n'a pas d'effet sur η_0 ce qui peut être compris en terme de longueur de micelles. On peut ainsi observer l'effet de l'écrantage seul d'interactions électrostatiques, sans allongement des micelles. Celui-ci produit une augmentation du gradient de vitesse critique. Cette observation montre l'importance des interactions électrostatiques gouvernant l'apparition de l'état induit par cisaillement (donnant le rhéoépaississement) dans les solutions micellaires ioniques.

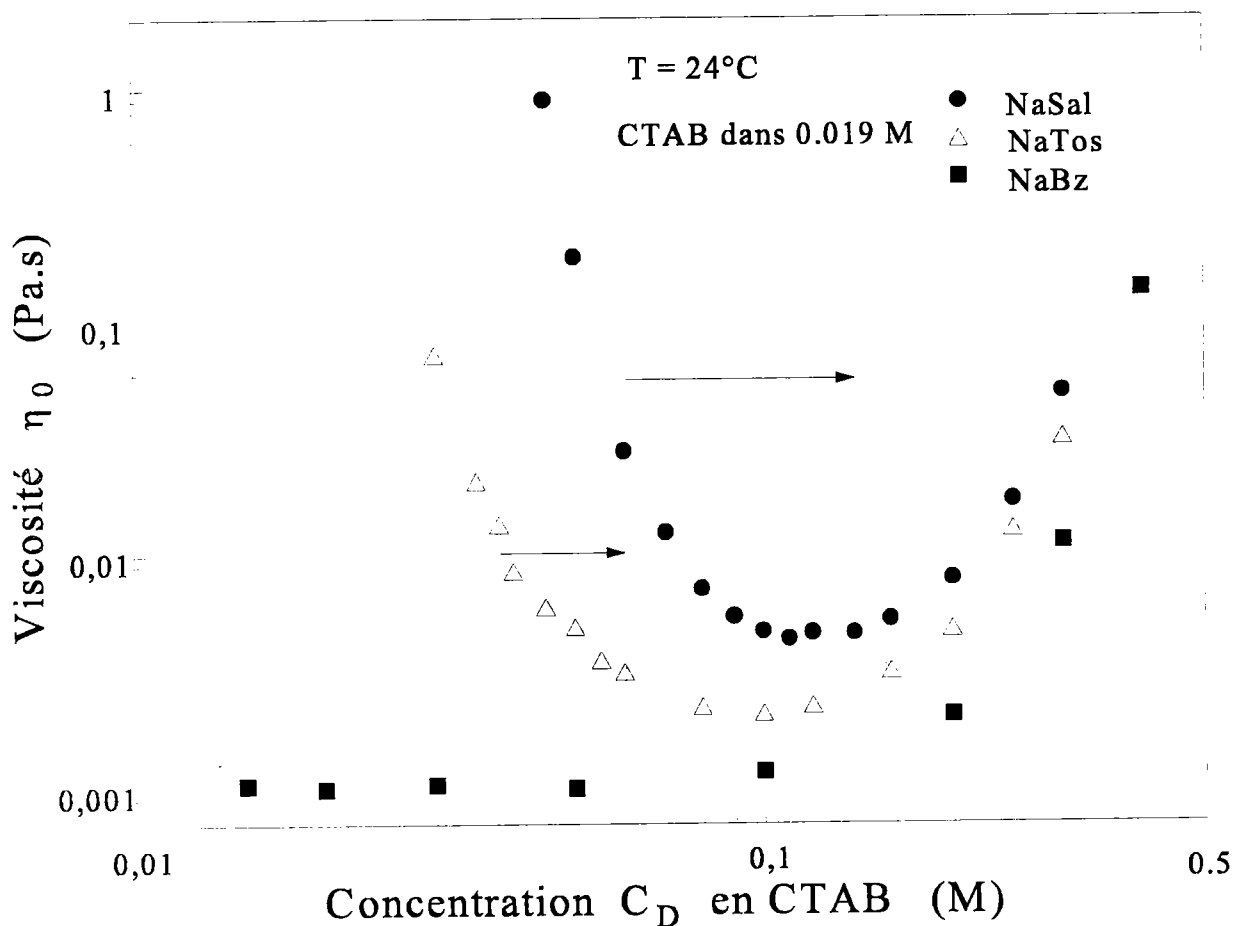


Figure III.24 - Variation de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en CTAB pour des solutions préparées avec un "solvant" constitué de solutions 0.019 M en NaSal, NaTos ou NaBz. Le rhéoépaississement apparaît dans les domaines de concentration en CTAB délimités par les droites en pointillés.

5. Effet de la concentration en surfactant

Afin d'étudier l'influence de la concentration en surfactant, on a effectué des mesures de viscosité à l'équilibre ($T = 24^{\circ}\text{C}$) avec des solutions à concentrations variables en surfactant (CTAB) préparées avec un "solvant" constitué par diverses solutions salines à $C_s = 0.019\text{ M}$. Les sels choisis sont le NaSal, le NaTos ou le NaBz. Comme on a pu le voir dans les paragraphes précédents, ces trois sels ont une structure voisine mais ils conduisent à des comportements rhéologiques différents.

Dans un premier temps, on a étudié la variation de la viscosité à gradient nul η_0 pour ces trois systèmes (figure III.24). La courbe $\eta_0(C_D)$ donnée par les solutions CTAB dans NaBz 0.019 M est très classique. Pour des concentrations en surfactant inférieures à une concentration critique ($\approx 0.1\text{ M}$), la viscosité à gradient nul est approximativement constante et égale à celle de l'eau. Ensuite, η_0 augmente rapidement avec la concentration en surfactant. Avec les deux sels NaSal et NaTos, l'évolution de la courbe $\eta_0(C_D)$ est très différente car avant d'obtenir une croissance comme dans le cas précédent (avec NaBz), on peut observer une décroissance de la viscosité à gradient nul, lorsque C_D augmente, pour les concentrations en surfactant les plus faibles. Ce comportement est très particulier et surprenant et n'a pas été relevé à notre connaissance dans la littérature. On remarque aussi qu'avec ces deux sels organiques, le minimum de η_0 est sensiblement plus important que la viscosité de l'eau et dépend de la nature du sel. On peut noter enfin que plus la concentration en surfactant augmente plus les trois courbes semblent se rapprocher les unes des autres. Dans tous les cas, pour une même concentration en surfactant, on a $\eta_0(\text{NaSal}) > \eta_0(\text{NaTos}) > \eta_0(\text{NaBz})$.

Sur les figures III.25a et III.25b, on a représenté les évolutions de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes valeurs de concentration en CTAB dans une même solution de NaTos 0.019 M . On observe un phénomène de rhéoépaississement si C_D est comprise entre 0.038 et 0.06 M . Les courbes montrant le rhéoépaississement sont bien régulières : globalement, plus C_D augmente plus elles se déplacent vers les faibles viscosités et les forts gradients de vitesse. Les différentes courbes se coupent. Les parties C (décroissance de la viscosité) ne sont pas superposées. Les premières parties A des courbes sont newtonniennes si la concentration en CTAB est supérieure ou égale à 0.05 M , sinon elles sont décroissantes (plus C_D diminue plus elles deviennent fluidifiantes). Si on reprend la figure III.24, on s'aperçoit que les concentrations en surfactant pour lesquelles on peut observer du rhéoépaississement

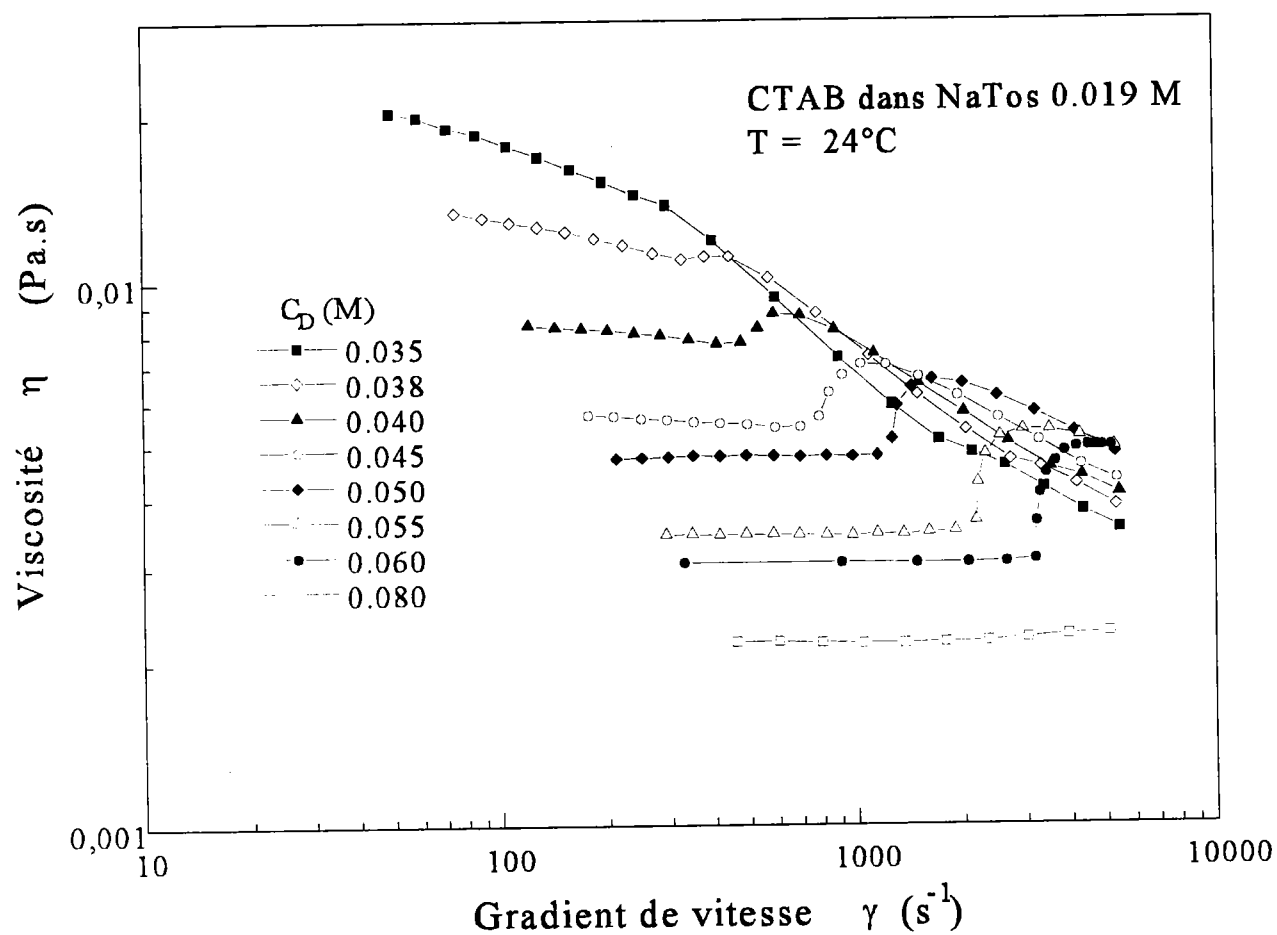


Figure III.25a - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en CTAB dans une solution de NaTos 0.019 M.

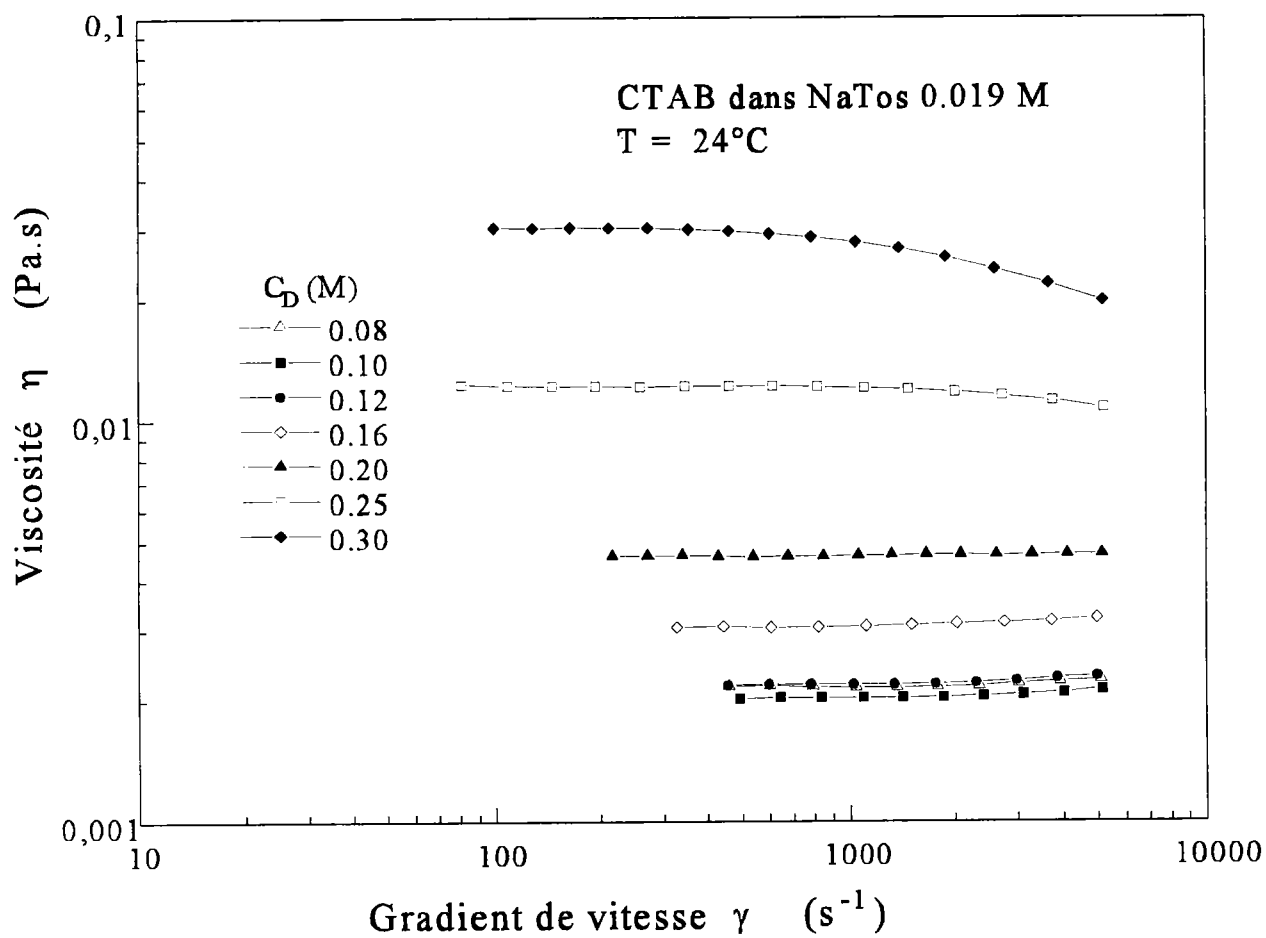


Figure III.25b - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations de CTAB dans une solution de NaTos.

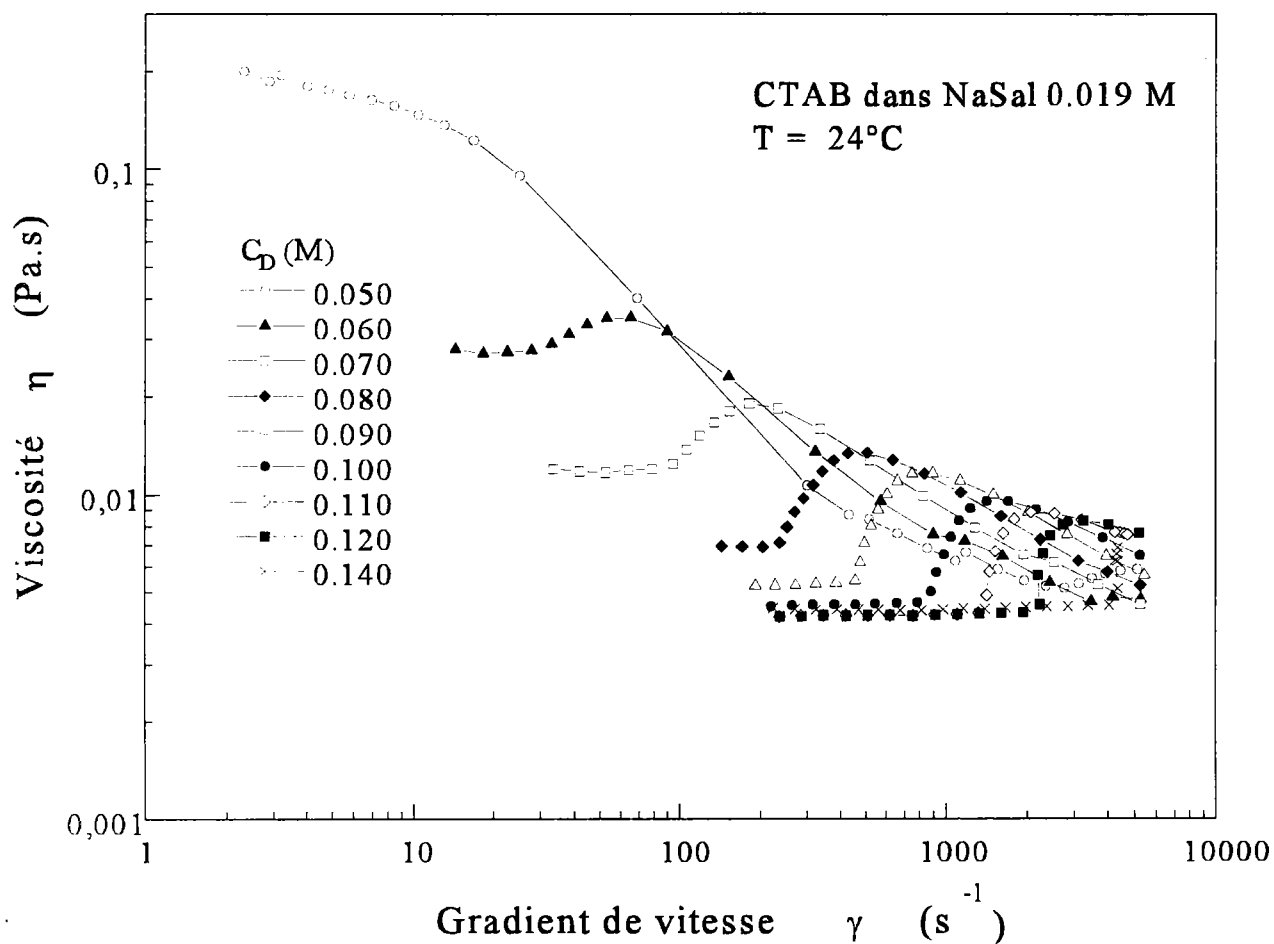


Figure III.26a - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en CTAB dans une solution de 0.019 M NaSal.

(avec notre rhéomètre) correspondent à la fin de la partie décroissante de la courbe $\eta_0(C_D)$.

On a aussi effectué des mesures de viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour le système CTAB dans NaSal 0.019 M (figures III.26a et III.26b). Cette fois, on peut observer un phénomène de rhéoépaississement sur une plage de concentration en surfactant plus importante (entre 0.06 et 0.14 M). Les courbes montrant du rhéoépaississement sont bien régulières également et se déplacent dans le même sens que celles obtenues avec les solutions CTAB dans 0.019 M NaTos. Avec le NaSal, on n'observe pas de fluidification dans les parties A des différentes courbes comme cela avait été le cas pour certaines concentrations en CTAB dans une solution de 0.019 M NaTos. Pour des C_D inférieures à 0.06 M et supérieures à 0.25 M, on observe une fluidification après un plateau newtonien. Avec ce système, le rhéoépaississement n'apparaît que dans la partie décroissante de $\eta_0(C_D)$ et au voisinage du minimum de cette fonction.

Avec les solutions CTAB dans 0.019 M NaBz, on n'a jamais pu observer de rhéoépaississement. On a obtenu une viscosité newtonienne pour les plus faibles concentrations en surfactant. Pour $C_D \geq 0.3$ M, des problèmes de précipitation de la solution se posent si l'on cisaille trop longtemps et trop fort la solution. Les mesures exploitables donnent un comportement rhéofluidifiant.

Sur chaque courbe présentant du rhéoépaississement, on a relevé les trois paramètres permettant de le définir : le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{AB}$ (pour lequel apparaît le phénomène), l'amplitude A_η du rhéoépaississement ($\eta_{\max} / \eta_{AB}$) et p , la pente du domaine C de la courbe $\eta(\dot{\gamma})$. On a représenté les évolutions obtenues en fonction de la concentration en CTAB sur les figures III.27a à III.27c. On peut observer lorsque C_D augmente, l'évolution linéaire (en log-log) de $\dot{\gamma}_{AB} = f(C_D)$ pour les deux sels. Cela traduit une évolution en loi de puissance avec les deux exposants : 5.8 pour NaSal et 4.9 pour NaTos. On peut noter l'importance de ces exposants. La pente p évolue, elle, de façon sensiblement linéaire dans une représentation semi-logarithmique. L'amplitude A_η , pour NaSal, présente un maximum : elle augmente avec la concentration en surfactant jusqu'à une valeur $C_D = 0.09$ M ($A_\eta \approx 2.15$), puis décroît. Avec NaTos, on n'observe que la partie croissante de $A_\eta(C_D)$. Logiquement, on doit s'attendre à ce que A_η décroisse après avoir atteint une valeur maximale. Ceci laisse supposer que le rhéoépaississement existerait pour des concentrations en CTAB correspondant à la fin de la décroissance de $\eta_0(C_D)$, aux valeurs proches du minimum (relativement plat) de la courbe, mais aussi au tout début de la partie montante de $\eta_0(C_D)$. On

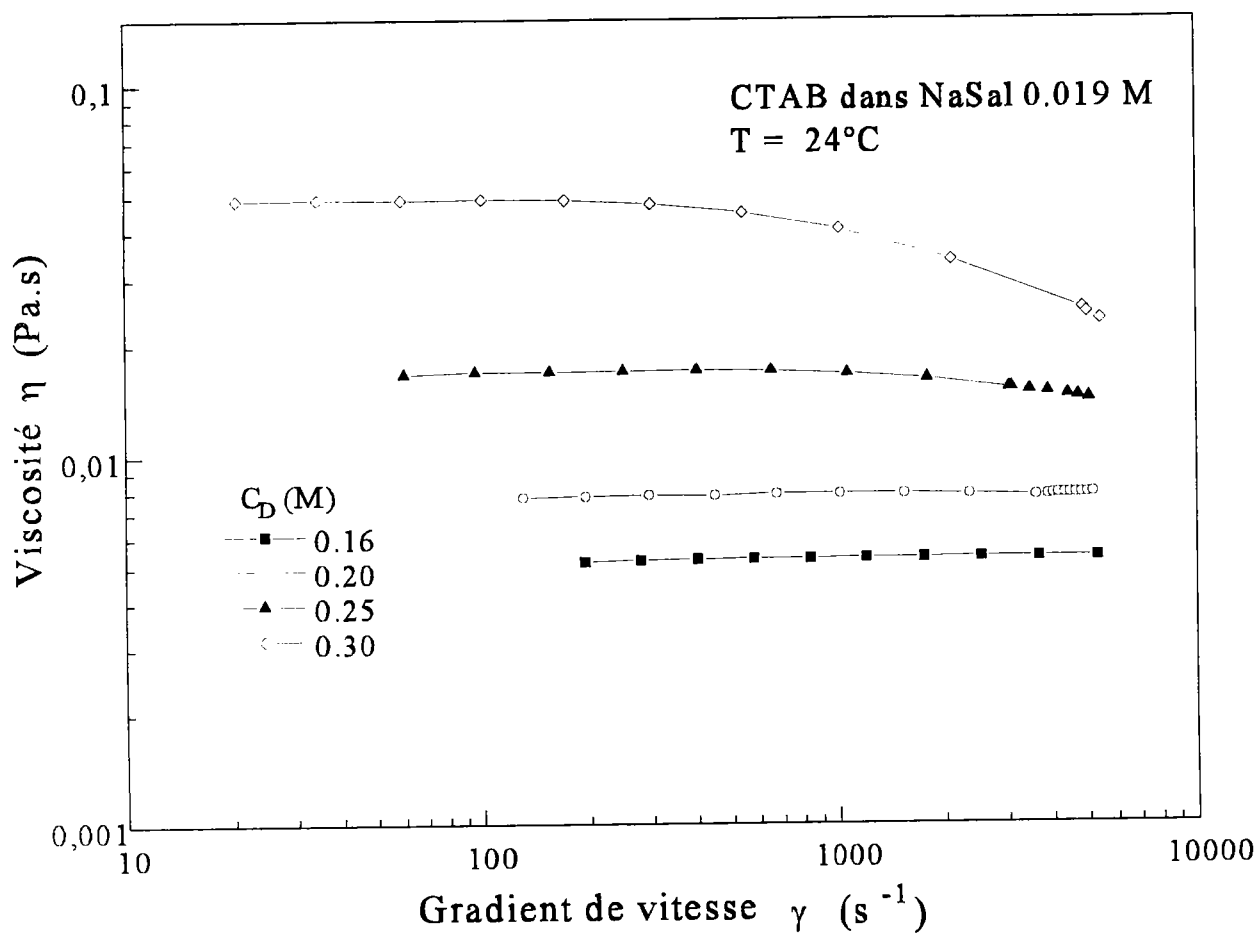


Figure III.26b - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes concentrations en CTAB dans une solution de 0.019 M NaSal.

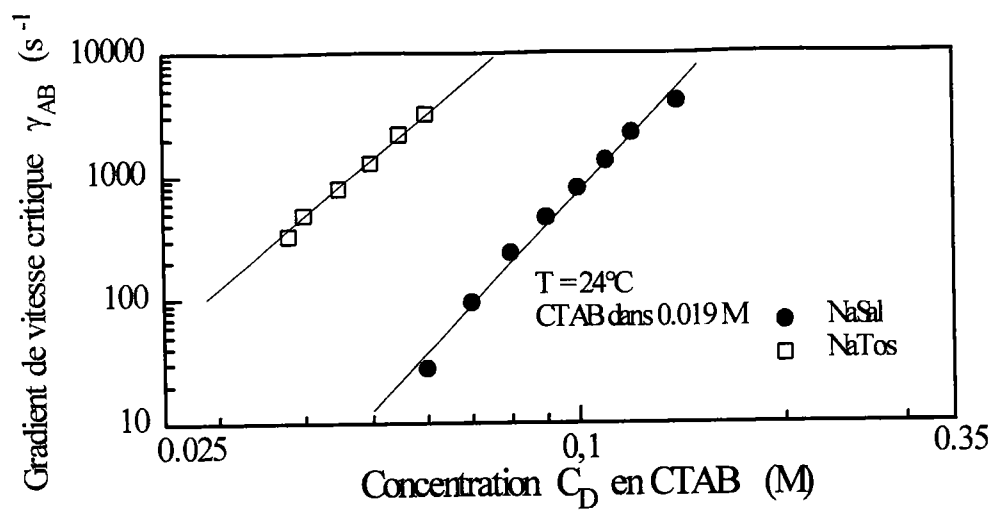


Figure III.27a - Gradient de vitesse critique en fonction de la concentration en CTAB pour des échantillons préparés avec des solutions soit de NaTos soit de NaSal, à 0.019 M

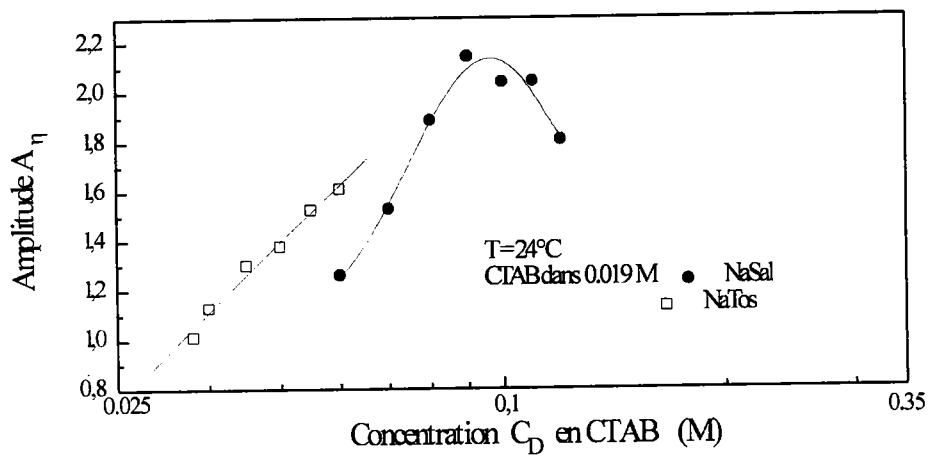


Figure III.27b - Amplitude A_η du rhéoépaississement en fonction de la concentration en CTAB pour des échantillons préparés avec des solutions soit de NaSal soit de NaTos, à 0.019 M.

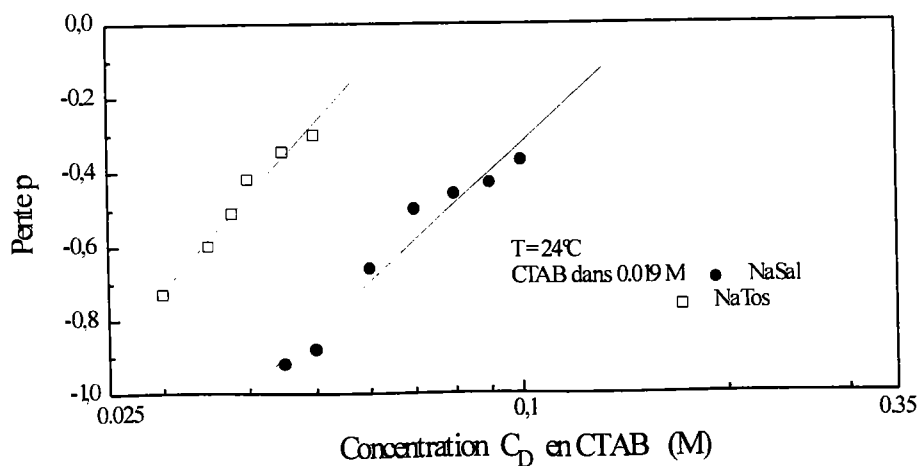


Figure III.27c - Pente de la partie linéaire du domaine C en fonction de la concentration en CTAB pour des échantillons préparés avec des solutions soit de NaSal soit de NaTos, à 0.019 M.

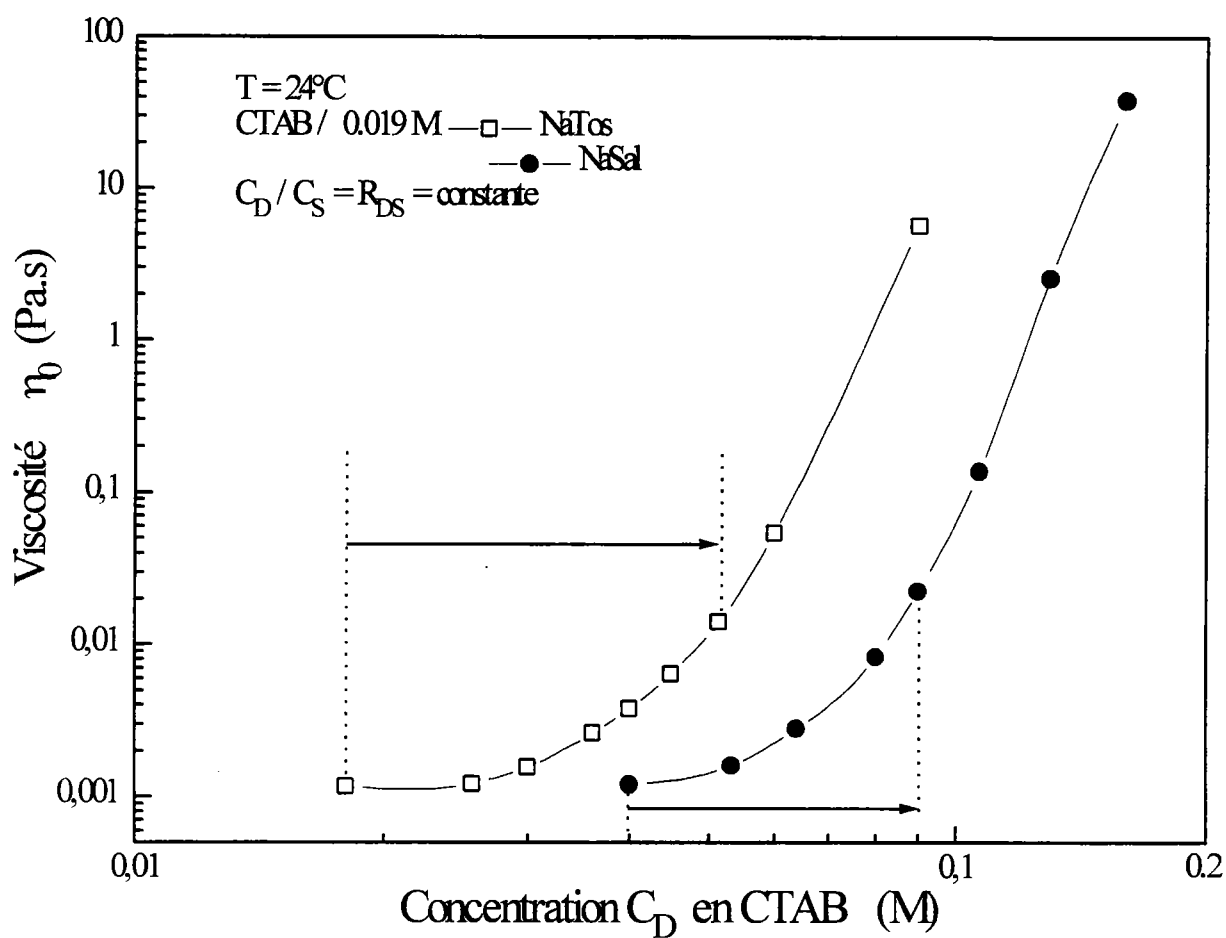


Figure III.28 - Evolution de la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en CTAB pour deux systèmes à R_{DS} constant : $R_{DS}(\text{NaSal}) = 4.21$ et $R_{DS}(\text{NaTos}) = 2.37$.

Le rhéoépaississement apparaît dans les domaines de concentration en CTAB délimités par les droites en pointillés.

peut noter que sans être trop importantes les viscosités à gradient nul peuvent être nettement supérieures à celle de l'eau, alors que dans la littérature, très souvent, les viscosités rencontrées sont très proches de celles du solvant.

6. Effet de la dilution

Jusqu'à présent, dans ce chapitre III, on a pu étudier l'influence de la concentration en sel, en surfactant, et de la température sur l'apparition du rhéoépaississement et sur les variations des paramètres le caractérisant. On a remarqué que le sel et le surfactant agissent en sens contraire sur le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$, caractérisant l'apparition du phénomène : quand la concentration en sel augmente, $\dot{\gamma}_{AB}$ diminue. Lorsque c'est la concentration en surfactant qui augmente, $\dot{\gamma}_{AB}$ augmente.

A présent, on fixe le rapport R_{DS} : [concentration en surfactant = C_D] / [concentration en sel = C_S]. On travaille à température constante ($T = 24^\circ\text{C}$). Puis, on observe la variation du comportement de rhéoépaississement, quand C_D et C_S varient tout en maintenant R_{DS} constant. Dans la littérature, souvent, les études sont effectuées à R_{DS} fixe (exemple : solutions équimolaires). On cherche à savoir comment les paramètres caractérisant le rhéoépaississement vont évoluer.

Pratiquement, on prépare une solution, que l'on dilue ensuite. On étudiera les trois systèmes CTAB/NaSal, CTAB/NaTos et CTAB/NaBz, utilisés précédemment. Pour ce dernier système, quelle que soit la dilution, on n'a pas réussi à mettre en évidence du rhéoépaississement. Pour chaque système, on prend un R_{DS} différent pour que le phénomène soit bien marqué :

$$R_{DS}(\text{NaSal}) = 4.21, R_{DS}(\text{NaTos}) = 2.37.$$

Sur la figure III.28, on a représenté la variation de la viscosité à gradient nul pour les deux systèmes en fonction de la concentration en CTAB. Quand C_D est faible, η_0 est très proche de la viscosité du solvant. Puis quand la concentration en surfactant augmente, η_0 augmente très rapidement.

Sur les figures III.29 et III.30, on a reporté les résultats obtenus en mesurant la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour les deux systèmes. Pour les concentrations en CTAB les plus faibles, on observe un comportement de rhéoépaississement bien défini. Les courbes montrant ce phénomène se déplacent vers les viscosités élevées et les gradients de

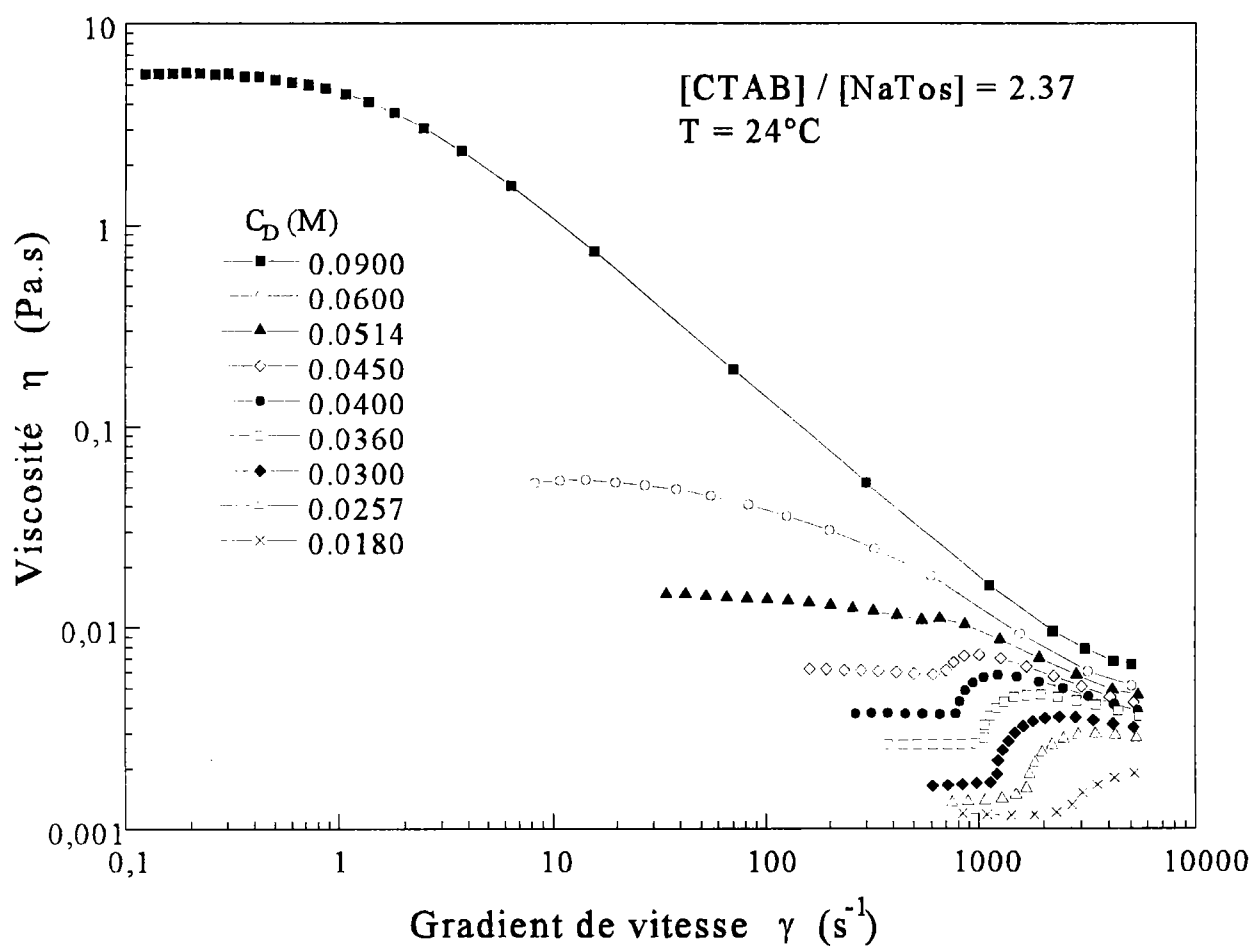


Figure III.29 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB / NaTos, avec $R_{DS} = 2.37$.

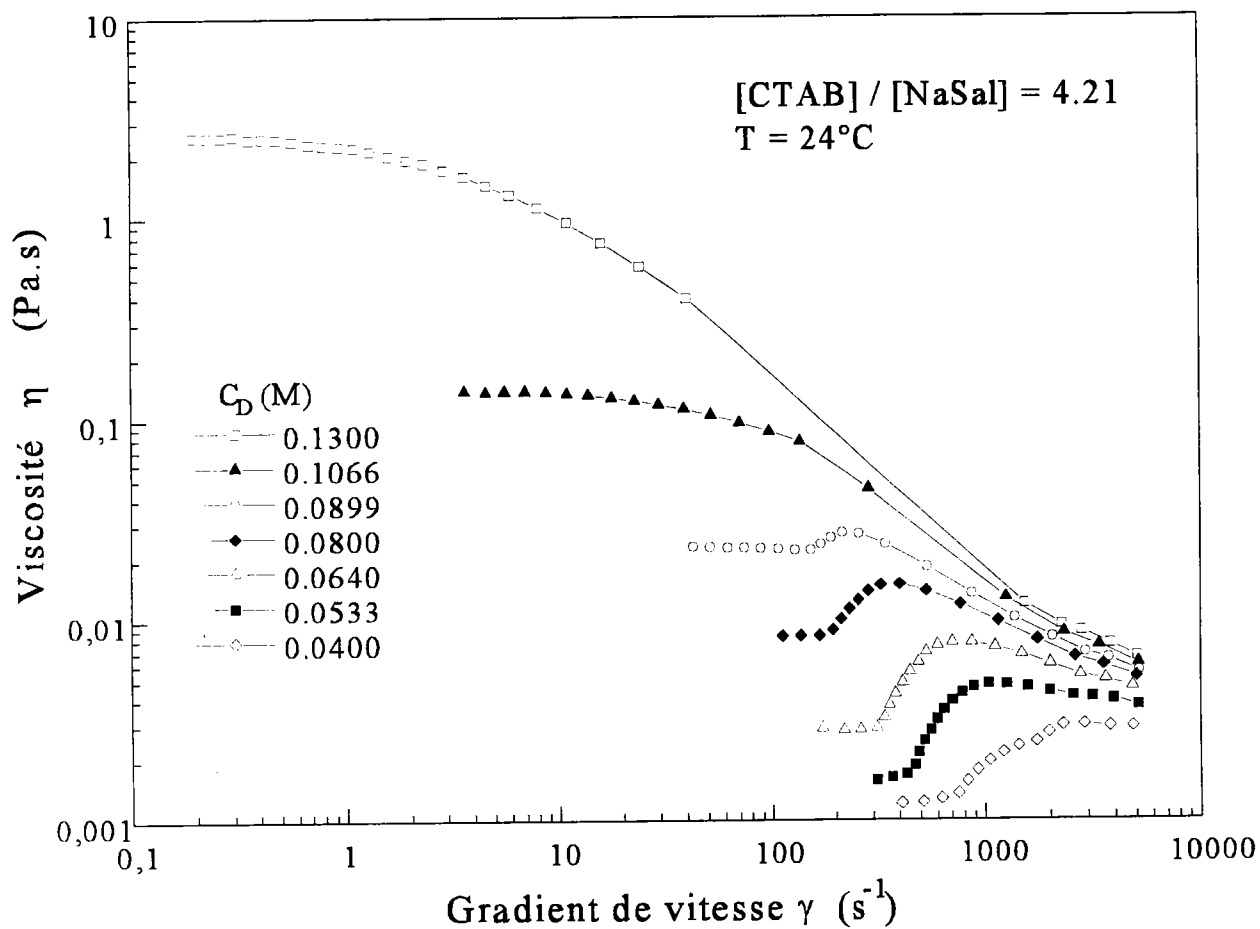


Figure III.30 - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des solutions de CTAB / NaSal, avec $R_{DS} = C_D / C_S = 4.21$.

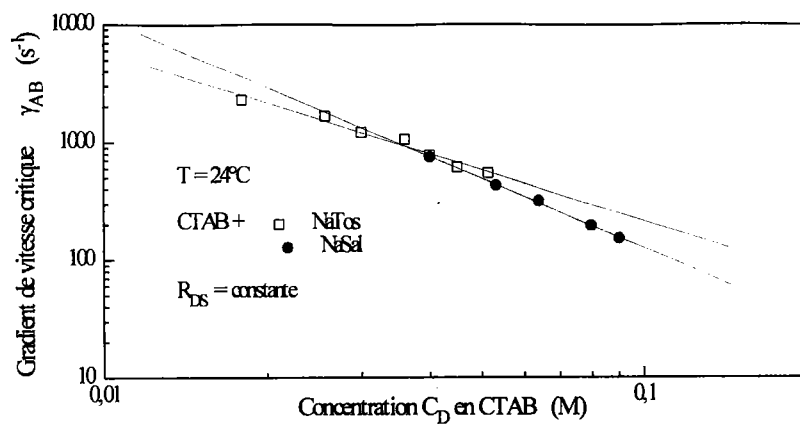


Figure III.31a - Gradient de vitesse critique en fonction de la concentration en CTAB pour des solutions de CTAB et soit de NaTos ou soit de NaSal, avec $R_{DS} = \text{constante}$.

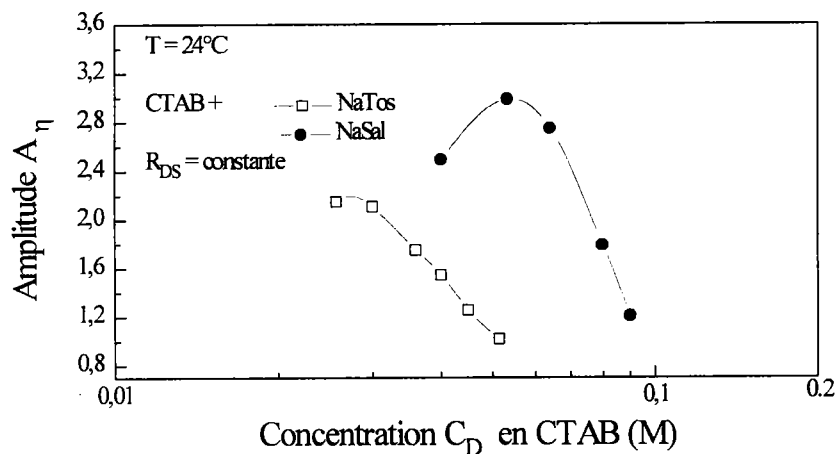


Figure III.31b - Amplitude du rhéoépaississement en fonction de la concentration en CTAB pour des solutions de CTAB et soit de NaTos soit de NaSal, avec $R_{DS} = \text{constante}$.

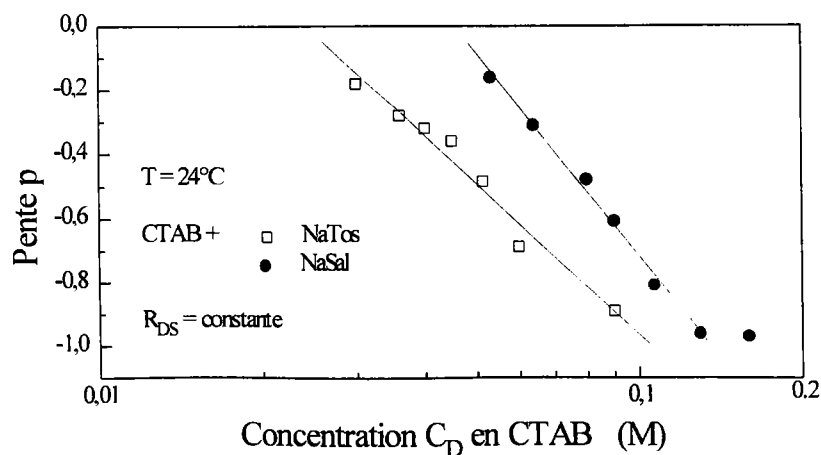


Figure III.31c - Pente de la partie linéaire du domaine C en fonction de la concentration en CTAB pour des solutions de CTAB et soit du NaTos soit du NaSal, avec $R_{DS} = \text{constante}$.

vitesse les plus faibles quand la concentration en surfactant augmente. Les parties A des différentes courbes sont newtoniennes. Les courbes ne se coupent pas. Les troisièmes parties C des différentes courbes ne sont pas superposées. Le rhéoépaississement se manifeste même quand la viscosité à gradient nul est pratiquement égale à celle de l'eau. Les gradients critiques $\dot{\gamma}_{AB}$ sont d'autant plus importants que la concentration en surfactant est faible. Quand la concentration en surfactant est supérieure à une valeur critique, qui dépend du système et du rapport R_{DS} fixé, le rhéoépaississement disparaît et on observe une rhéofluidification après un plateau newtonien.

Sur la figure III.28, on a noté les plages de concentration C_D permettant d'observer le rhéoépaississement. On remarque que celui-ci n'existe que si la concentration en surfactant appartient au domaine entourant le minimum de $\eta_0(C_D)$. On peut noter que le rhéoépaississement ne peut apparaître que si la viscosité η_0 est inférieure à environ vingt fois celle de l'eau.

Hoffmann et son groupe ont observé le phénomène de structures induites par cisaillement (SIS), par exemple pour des solutions de TTASal [30,31] ou pour des solutions de CTMAO/SDS [30,33]. Ces SIS ont été seulement observées dans le régime de concentration très dilué, où la viscosité à gradient nul est proche de la viscosité de l'eau. Le rhéoépaississement ne se manifeste également que dans le domaine de transition où η_0 commence à augmenter après avoir été constante. Dans le régime très dilué, quand la concentration en surfactant augmente, la longueur des micelles augmente. On peut obtenir des micelles cylindriques [17,29]. Si la concentration en surfactant est supérieure à une valeur critique, les micelles pourront interagir.

Sur les figures III.31a à III.31c, on a reporté les valeurs des trois paramètres décrivant le phénomène de rhéoépaississement pour les deux solutions étudiées, à R_{DS} constant, en fonction de la concentration en CTAB. Les gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{AB}$ diminuent linéairement (représentation log-log) lorsque la concentration en surfactant augmente. Cela traduit une évolution en loi de puissance avec les deux exposants : -2.0 pour NaSal et -1.4 pour NaTos. Les valeurs de $\dot{\gamma}_{AB}$ sont très proches pour les deux systèmes bien que la valeur de R_{DS} ne soit pas la même. L'amplitude du phénomène, A_η , présente un maximum. Cela semble logique : le phénomène apparaît (A_η augmente), atteint une valeur maximum (entre 2 et 3) puis disparaît (A_η diminue). La pente p , avec les deux sels décroît quand la concentration en CTAB augmente.

Dans la littérature, on peut trouver quelques exemples correspondant à une dilution. Mais, seule l'évolution du paramètre critique $\dot{\gamma}_{AB}$ est donnée. Hu et al [27] ont étudié l'influence de la

concentration en surfactant avec des solutions équimolaires de CTAB/NaSal à 36°C. Si la concentration en CTAB est strictement supérieure à 0.5 mM (1, 2 et 5 mM), le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ augmente avec la concentration en surfactant. Pour des concentrations en surfactant inférieures ou égales à 0.5 mM, ce comportement est inversé.

Liu et Pine [37] ont travaillé avec le même système mais à des concentrations de 250, 500 et 1000 ppm. Pour eux, $\dot{\gamma}_{AB}$ augmente aussi avec la concentration en CTAB.

Nous avons observé dans ce travail le comportement inverse pour $\dot{\gamma}_{AB}$ (diminution avec l'augmentation de C_D), bien qu'on ait utilisé le même système CTAB/NaSal. Cela peut provenir du fait qu'on n'a pas choisi des solutions équimolaires. Dans les solutions utilisées au cours de ce travail, la concentration en sel est nettement inférieure à celle du surfactant. Les interactions électrostatiques ne seront que partiellement écrantées.

Pour des solutions de TDMAO/SDS = 6 : 4 [33], le gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{AB}$ diminue avec la concentration. Ces résultats ressemblent à ceux présentés dans ce travail, mais il est difficile de les comparer car ils ont utilisé un mélange de surfactants. Mais on peut signaler que le NaSal et le NaTos jouent également, en étant fortement fixés sur la micelle, un peu le rôle d'un cosurfactant.

Pour conclure, on compare l'évolution des résultats obtenus avec les solutions à R_{DS} constant avec celles obtenues dans les paragraphes précédents. On peut noter qu'on obtient pour $\dot{\gamma}_{AB}$ et p l'inverse du comportement obtenu quand la concentration en surfactant augmente soit avec une concentration en sel fixe, soit à environnement constant, et les mêmes évolutions quand cette fois c'est la concentration en sel qui varie et la concentration en CTAB qui est fixe. Cela semble indiquer que dans ces solutions où le rapport entre les concentrations en surfactant et en sel est fixé mais où C_S et C_D varie, c'est le sel et sa concentration qui vont être les facteurs déterminants en ce qui concerne l'évolution du rhéoépaississement.

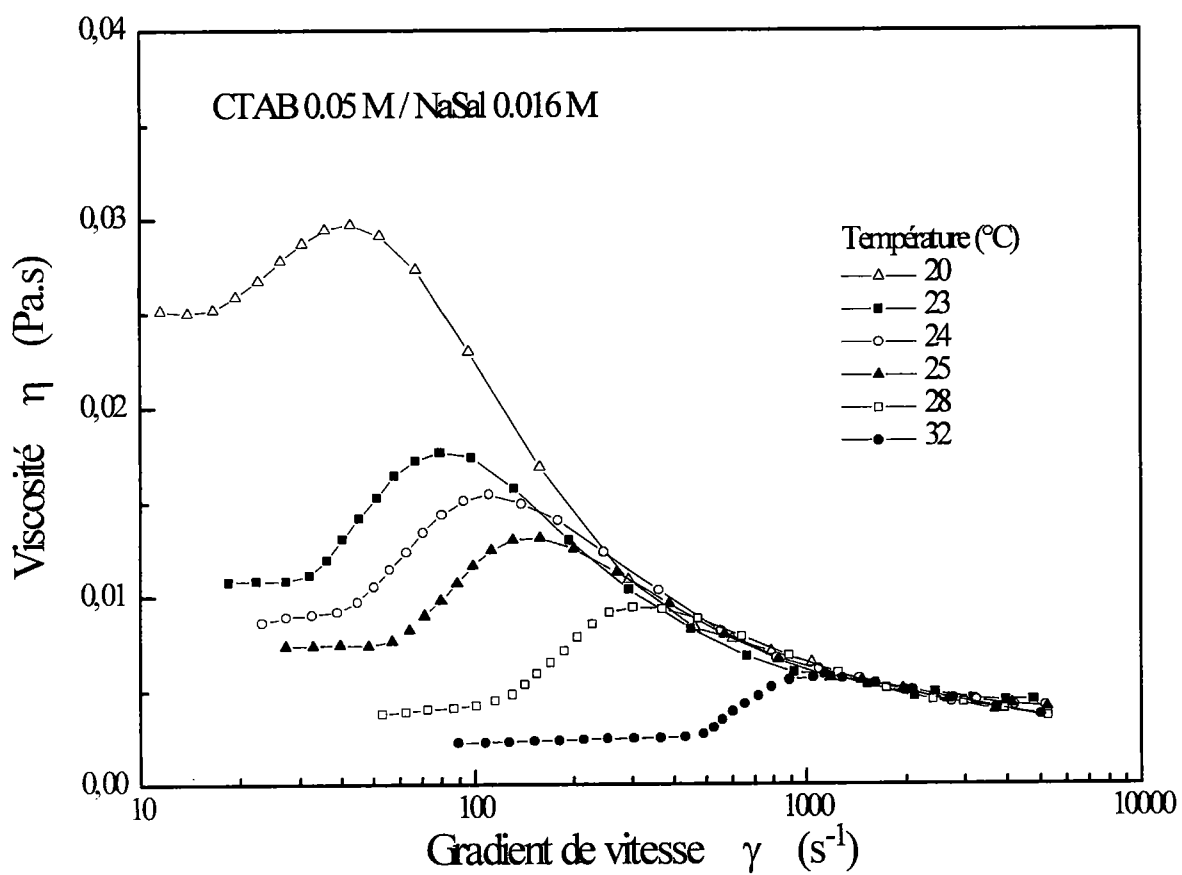


Figure III.32a - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M / NaSal et différentes températures.

B. Biréfringence d'écoulement (B.E) présentée par une solution rhéoépaississante

1. Comportement rhéologique

La solution micellaire CTAB 0.05 M / NaSal 0.016 M a été choisie pour effectuer les mesures de biréfringence d'écoulement en écoulement de cisaillement.

La figure III.32a représente les évolutions de la viscosité (à l'équilibre) de cette solution en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures T (entre 20 et 32°C).

Jusqu'au gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$, la viscosité est newtonienne (domaine A). Puis, on peut observer une augmentation continue de la viscosité jusqu'à une valeur maximum obtenue pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{BC}$. C'est le domaine B (rhéoépaississement). Enfin, la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ montre un comportement rhéofluidifiant (domaine C). On peut noter deux caractéristiques de ce système micellaire : $\dot{\gamma}_{AB}$ dépend très fortement de la température. Il est approximativement multiplié par vingt quand T passe de 20 à 32°C. De plus, tous les domaines rhéofluidifiants, pour les gradients de vitesse élevés, sont pratiquement superposés aux différentes températures, alors que leurs viscosités à gradient nul sont notablement différentes. L'effet du gradient (fort) semble dominant et l'effet de la température devient négligeable.

Les mesures de B.E ont été réalisées à 24°C. Sur la figure III.32b, on a reporté la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ correspondante ainsi que les trois domaines A, B et C. On relève les valeurs des deux gradients de vitesse critiques pour ces conditions expérimentales : $\dot{\gamma}_{AB} = 40 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{BC} = 110 \text{ s}^{-1}$.

2. Résultats de biréfringence d'écoulement pour la solution CTAB 0.05 M / NaSal 0.016 M

La figure III.33 montre les résultats obtenus pour les évolutions de l'intensité de la biréfringence Δn et de l'angle d'extinction χ en fonction du gradient de vitesse. Le dispositif expérimental et la procédure de mesure ont été décrits dans le chapitre II. Ces résultats ne dépendent pas de la hauteur de la cellule de Couette utilisée. Ils sont, par contre, fonction du temps de mesure. Pour des gradients de vitesse inférieurs à environ 90 s^{-1} , il faut attendre environ une demi-heure pour que les mesures optiques puissent se faire correctement. Mais, pour des gradients de vitesse

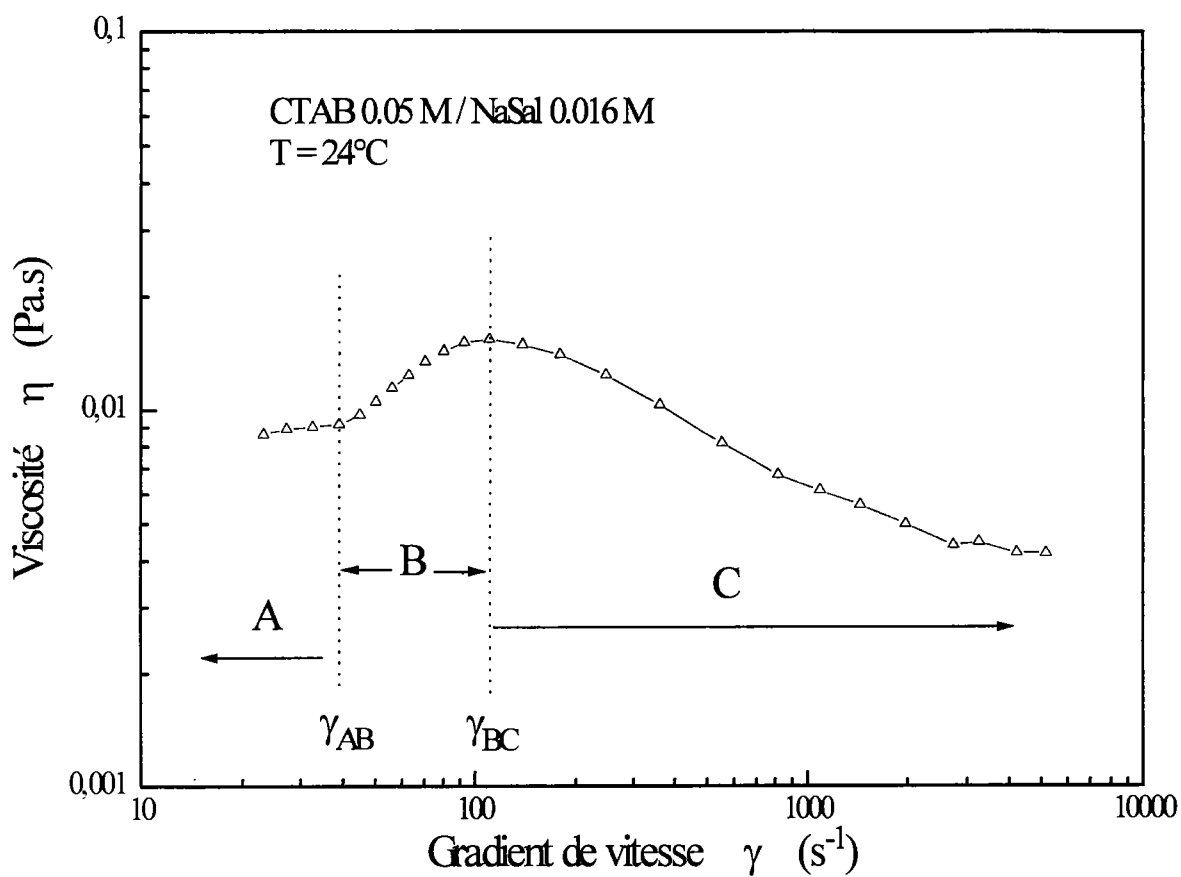


Figure III.32b - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M / NaSal 0.016 M, à 24°C. Définition des trois domaines et des gradients de vitesse critiques.

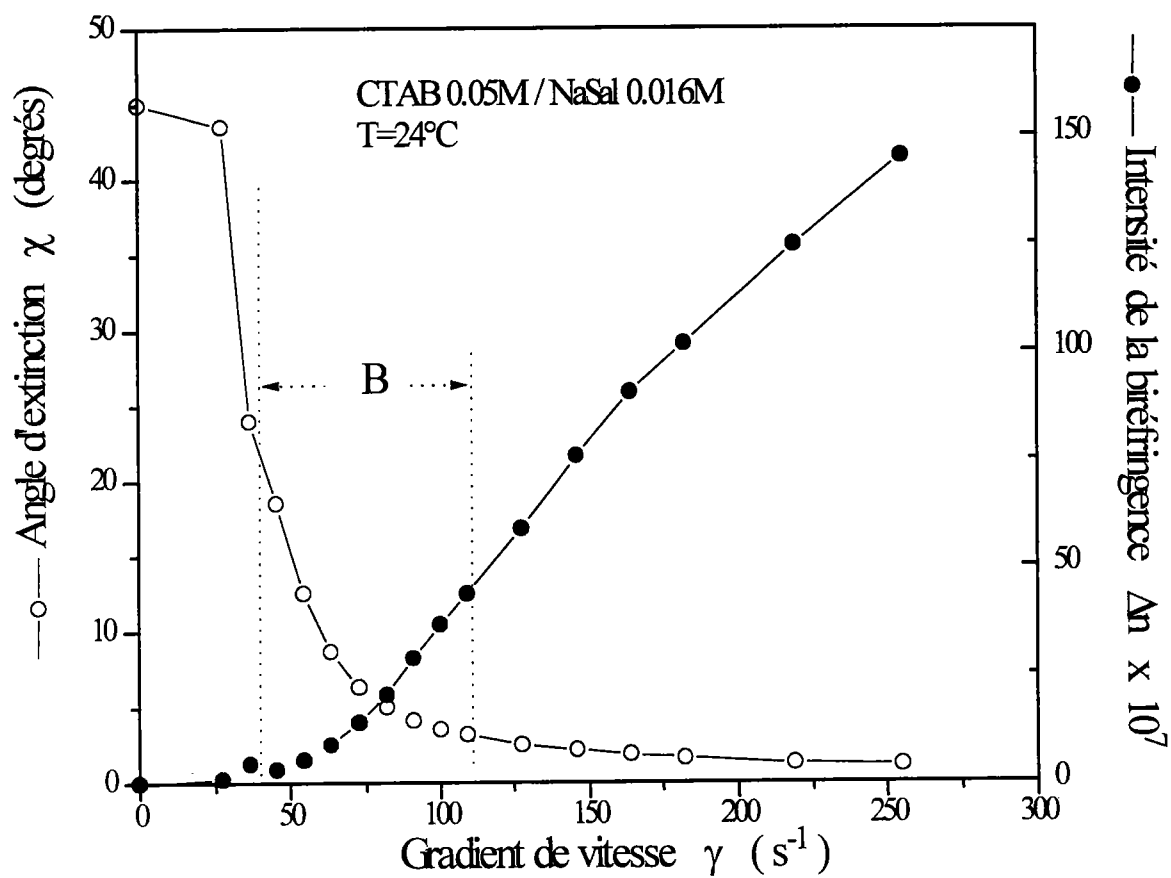


Figure III.33 - Intensité de la biréfringence et angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M / NaSal 0.016 M.

supérieurs à cette valeur, cinq minutes maximum seront nécessaires. On a présenté, ici, les courbes correspondant à des mesures à l'équilibre. On a pu observer des temps d'induction sur les courbes $\Delta n(t)$. Celui-ci diminue sensiblement avec l'augmentation du gradient de vitesse imposé.

Jusqu'à approximativement $\dot{\gamma}_{AB}$ (la viscosité est indépendante de $\dot{\gamma}$), l'angle d'extinction reste proche de 45° . Ce résultat est conforme aux prévisions théoriques. Simultanément, Δn est très faible, à la limite des possibilités de mesure. Puis, pour des gradients de vitesse légèrement plus élevés, l'intensité de la biréfringence commence à augmenter et χ diminue très rapidement. Vers $\dot{\gamma}_{BC}$, correspondant au maximum de la viscosité, la valeur de l'angle d'extinction est devenue faible, mais non strictement nulle comme cela avait été observé pour la solution à plus faible concentration 5 mM TTASal (20°C) [33]. Ce qui signifie que la structure induite par le cisaillement n'est pas complètement alignée suivant les lignes de courant. Pour des gradients de vitesse encore plus élevés, l'évolution de $\eta(\dot{\gamma})$ est rhéofluidifiante, l'angle d'extinction devient très petit (de l'ordre de quelques degrés), pratiquement constant. Par contre, l'intensité de la biréfringence continue à augmenter. La courbe $\Delta n(\dot{\gamma})$ semble, pour un gradient de vitesse égal à $\dot{\gamma}_{BC}$, présenter un point d'inflexion, la croissance, après, se faisant plus lentement. Dans le domaine de gradients de vitesse exploré ici, on n'observe pas de saturation de l'intensité de la biréfringence comme on peut souvent le voir dans la littérature [33]. Pour des gradients de vitesse inférieurs à $\dot{\gamma}_{BC}$, $\Delta n(\dot{\gamma})$ augmente comme dans le cas de particules souples (déformables), alors qu'après, l'évolution de la croissance, plus lente, correspondrait plutôt à celle observée pour des particules plus rigides, s'orientant dans l'écoulement (avec une tendance à la saturation). Ce changement d'évolution peut être corrélé au changement de structure se manifestant dans la solution micellaire soumise au cisaillement.

Les résultats présentés ici sont compatibles avec la création "d'agrégats" plus importants, résultant d'un couplage entre les interactions électrostatiques et le champ hydrodynamique, et s'orientant facilement dans l'écoulement. Le gradient continuant à augmenter, l'influence du champ hydrodynamique devient prépondérante, provoquant une modification (diminution) des associations avec déformations et éventuellement diminution de la taille des systèmes micellaires, se manifestant par une diminution de la viscosité.

C. Diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement de cisaillement

Pour essayer d'obtenir des renseignements sur les changements de structure que présente une solution micellaire manifestant du rhéoépaississement, on a été amené à réaliser une expérience préliminaire de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). On ne présentera ici que les résultats qualitatifs obtenus.

1. Conditions expérimentales

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur le canal D11 du réacteur à haut flux. On a utilisé une cellule de Couette adaptée à ce type de mesures. L'entrefer de la cellule était de 1 mm. L'axe de rotation de la cellule était perpendiculaire au faisceau de neutrons qui traversait diamétralement cette cellule : ainsi le faisceau de particule traversait deux fois la solution cisailée. Le vecteur d'onde incident était donc parallèle au gradient de vitesse et donc perpendiculaire au plan défini par le vecteur vitesse d'écoulement et de l'axe de rotation de la cellule. La distance séparant la cellule de Couette du détecteur était de 2.5 m et la longueur d'onde retenue était de 6 Å (cela correspond à un transfert de moment compris entre $1.6 \cdot 10^{-2}$ et $1.3 \cdot 10^{-1}$ Å⁻¹). Les données ont été collectées sur un détecteur bidimensionnel composé de 64 x 64 éléments de 1 x 1 cm² placé sur le faisceau de neutrons diffusé. Le rotor de la cellule pouvait tourner à des vitesses variables et les mesures ont été possibles avec notre solution jusqu'à des gradients atteignant 6000 s⁻¹. Les temps de mesure pour l'acquisition d'un spectre étaient relativement courts, de l'ordre de quelques minutes (typiquement 3 mn).

Les résultats des mesures ont été représentés soit sous forme de courbes iso-intensité à deux dimensions soit sous forme de représentation dans l'espace, à trois dimensions.

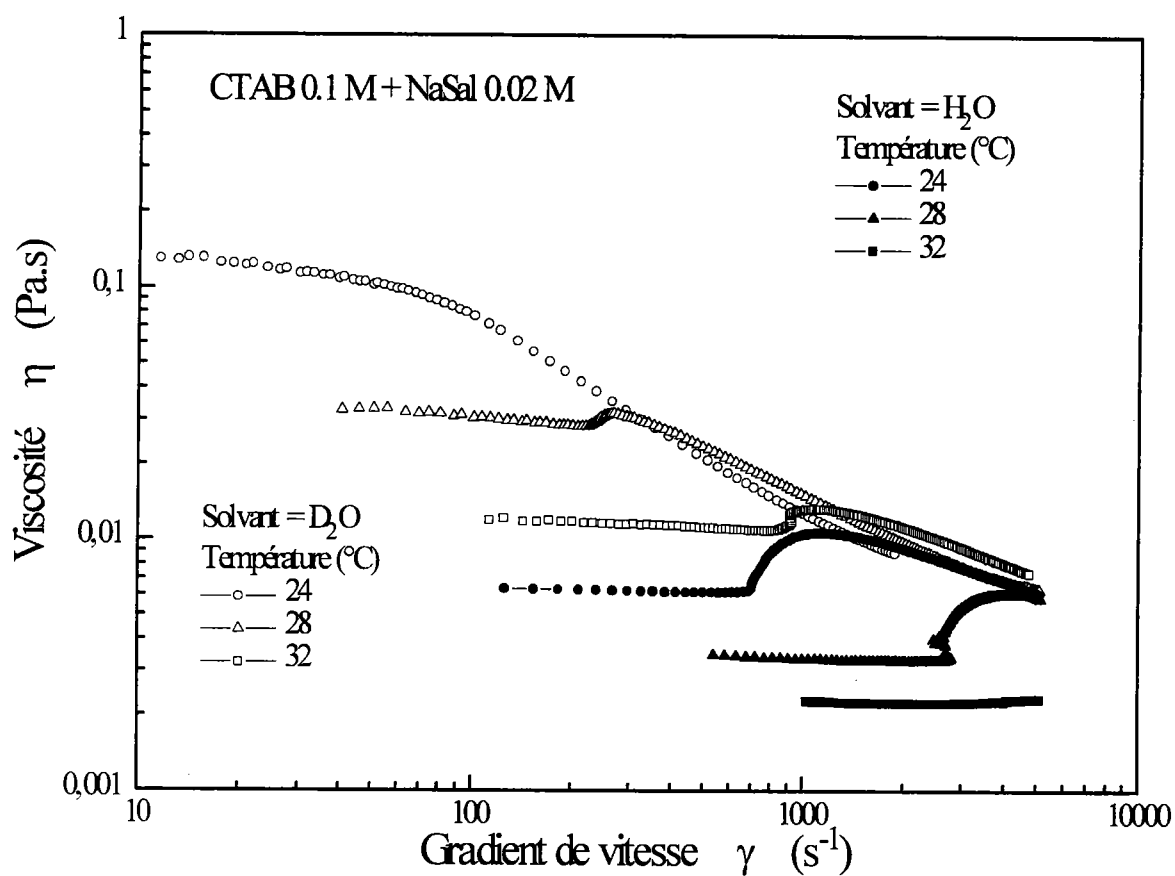


Figure III.34a - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M/NaSal 0.02 M préparée avec H₂O ou D₂O.

2. Comportement rhéologique dans l'eau lourde (D_2O)

Les solutions étudiées avec la technique de DNPA devaient être préparées avec de l'eau lourde D_2O comme solvant. L'utilisation de l'eau deutérée est destinée à augmenter le contraste de diffusion entre les agrégats et le milieu environnant (le solvant). Dans toutes les études rhéologiques précédentes, les solutions utilisées avaient été préparées avec H_2O . Il est connu que si dans certains cas, les comportements, rhéologiques en particulier, sont peu affectés par le remplacement de H_2O par l'eau deutérée, certaines différences sensibles peuvent éventuellement apparaître.

La solution micellaire choisie pour les mesures de DNPA est le système CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M.

Sur la figure III.34a, on a représenté les résultats obtenus, avec les deux solvants, pour trois températures. On constate que, pour cette solution, les différences de comportement sont considérables. Si le phénomène de rhéoépaississement existe toujours, son amplitude est très sensiblement diminuée lorsqu'on utilise D_2O . La viscosité à gradient nul avant l'apparition du rhéoépaississement est très fortement augmentée dans le cas de D_2O : elle est, par exemple, multipliée par un facteur de l'ordre de 10 à 28°C. Le gradient critique $\dot{\gamma}_{AB}$, correspondant à l'apparition du rhéoépaississement, est approximativement 10 fois plus faible à 28°C (température qu'on utilisera en DNPA) lorsqu'on utilise D_2O à la place de H_2O .

De façon générale, on constate qu'ici, avec une modification du solvant qui pouvait paraître faible du point de vue rhéologique, les caractéristiques du rhéoépaississement sont considérablement modifiées. Ces observations montrent les précautions et la prudence qu'il faut prendre lorsqu'on compare les résultats obtenus par diverses techniques mettant en jeux les deux solvants H_2O et D_2O .

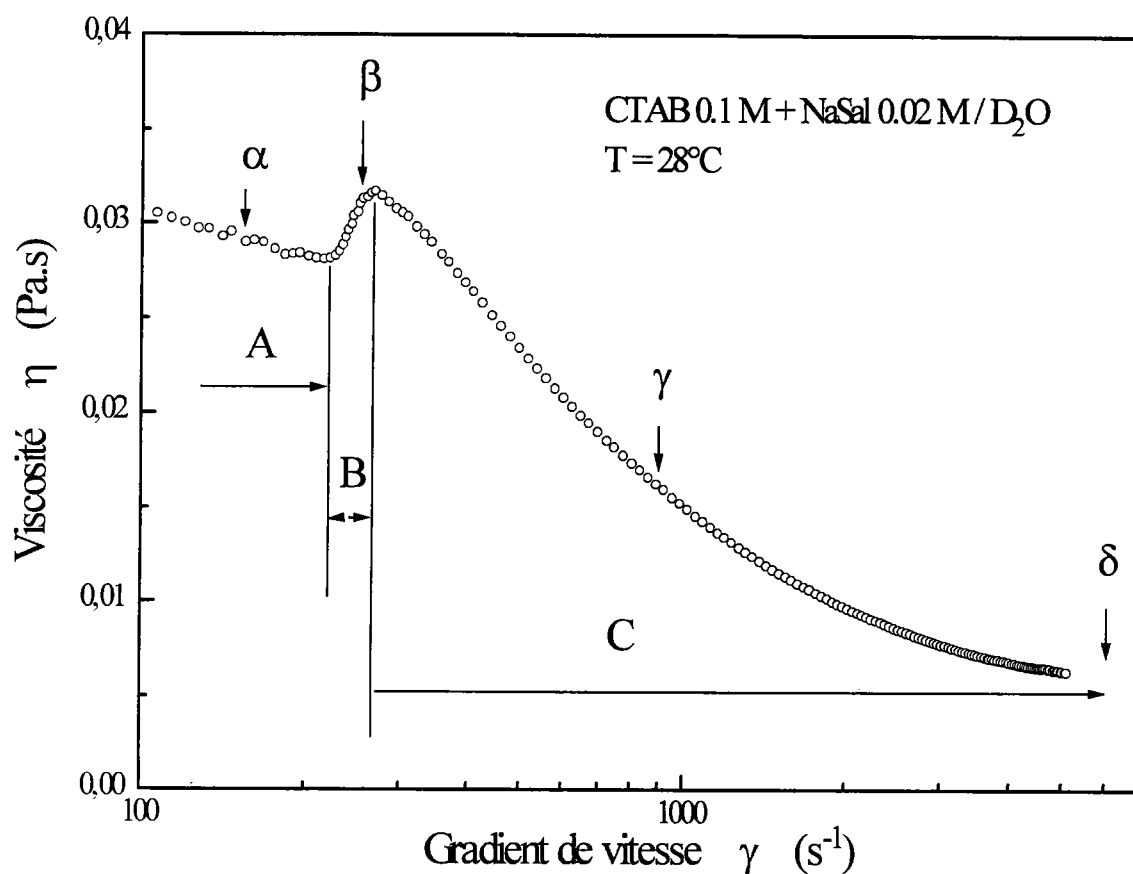


Figure III.34b - Viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M. α , β , γ et δ correspondent aux quatre gradients de vitesse étudiés en DNPA, par la suite.

3. Résultats de DNPA pour la solution CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M

Les mesures ont été réalisées à 28°C. Sur la figure III.34b, dans une représentation semi-logarithmique, on a représenté l'évolution de $\eta(\dot{\gamma})$ pour cette solution et on a repéré sur cette figure les quatre gradients de vitesse utilisés en DNPA.

$\alpha : \dot{\gamma} = 149.2 \text{ s}^{-1}$	Domaine A
$\beta : \dot{\gamma} = 250.1 \text{ s}^{-1}$	Domaine B (rhéoépaississement)
$\gamma : \dot{\gamma} = 906 \text{ s}^{-1}$	Domaine C (rhéofluidification)
$\delta : 5985 \text{ s}^{-1}$	Domaine C (rhéofluidification)

Les figures III.35 à III.41 représentent les courbes iso-intensité de DNPA à deux dimensions ou la représentation de l'intensité dans l'espace (à trois dimensions) pour quatre gradients de vitesse (149.2, 250.1, 906 et 5985 s^{-1}) appartenant aux trois domaines de la courbe rhéologique $\eta(\dot{\gamma})$ (figure III.34b).

Lorsque la solution est au repos ou quand le gradient de vitesse est faible, par exemple 149.2 s^{-1} (en α , correspondant au domaine A newtonien), le spectre est isotrope (figure III.35) avec une intensité maximale correspondant à une distance caractéristique. Cela implique l'existence d'une phase désordonnée composée d'objets interagissant fortement. Pour chaque gradient de vitesse inférieur au gradient de vitesse $\dot{\gamma}_{AB}$ critique, c'est à dire lorsqu'on se situe dans le domaine A, on a pu observer des spectres semblables.

Des changements notables peuvent être observés quand on quitte le domaine newtonien. Deux pics anisotropes apparaissent symétriquement, perpendiculairement aux lignes de courant. Dans le domaine B (exemple $\beta : 250.1 \text{ s}^{-1}$, figure III.36) et la première partie du domaine C (exemple $\gamma : 906 \text{ s}^{-1}$, figure III.37), les pics coexistent avec l'anneau observé quand $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{AB}$. Les spectres de DNPA obtenus pourraient être interprétés, dans ce cas, comme résultant de deux contributions : une isotrope, reminiscente de l'état désordonné existant sous cisaillement avant $\dot{\gamma}_{AB}$, et une anisotrope reliée aux "pics" de diffusion indiquant un état fortement orienté. Avec le système étudié ici, la région biphasique n'existe donc pas seulement dans le domaine B, où se manifeste le rhéoépaississement, mais également au début du domaine C rhéofluidifiant. Une étude plus quantitative des spectres de DNPA (avec des tracés de $I(q)$) devra être réalisée pour

voir si des différences sensibles existent entre les domaines B et le début de la courbe de rhéofluidification. On note enfin qu'aux gradients de vitesse très élevés (exemple $\dot{\gamma}$: 5985.3 s⁻¹, figure III.38), l'anneau isotrope disparaît et la diffusion est entièrement dominée par le spectre anisotrope.

Les résultats préliminaires en DNPA présentés ici indiquent sans ambiguïté que dans la phase de rhéoépaississement existe une structure anisotrope, coexistant avec une partie isotrope. Une exploitation quantitative et des expériences complémentaires seront nécessaires pour préciser la nature exacte de la phase induite sous cisaillement lors de l'apparition du rhéoépaississement.

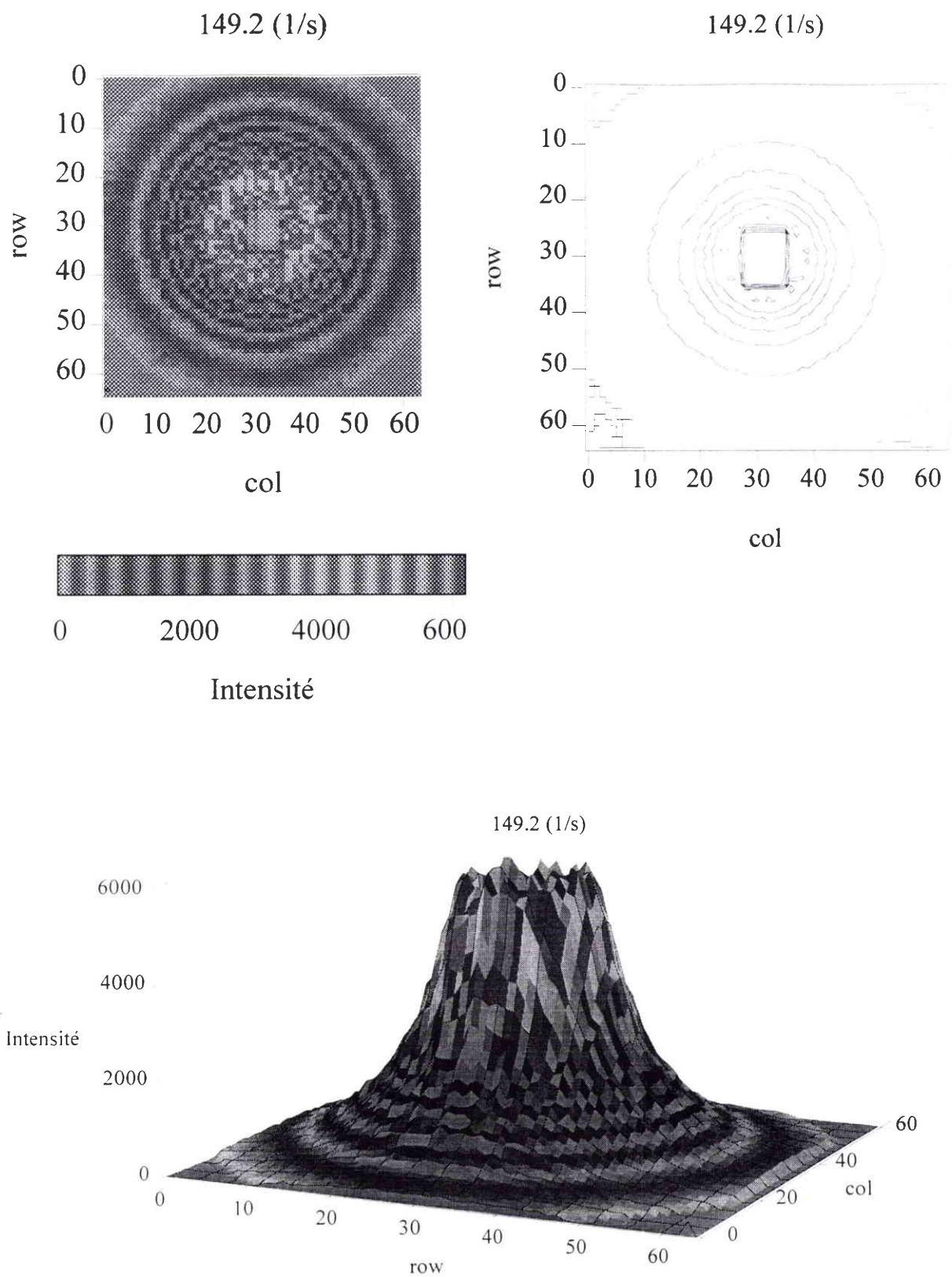


Figure III.35 - Mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à $\dot{\gamma} = 149.2 \text{ s}^{-1}$.

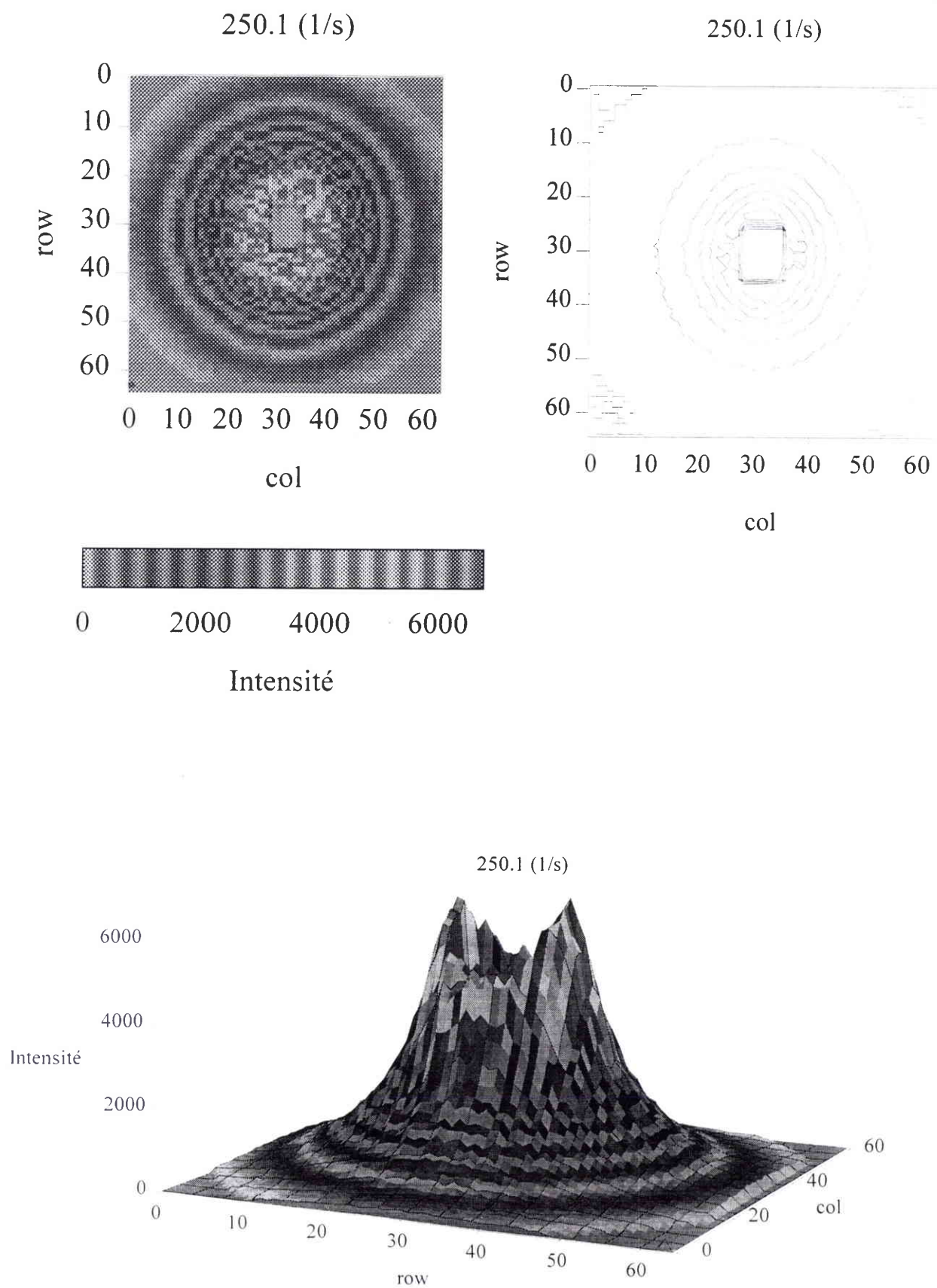


Figure III.36 - Mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à $\dot{\gamma} = 250.1 \text{ s}^{-1}$.

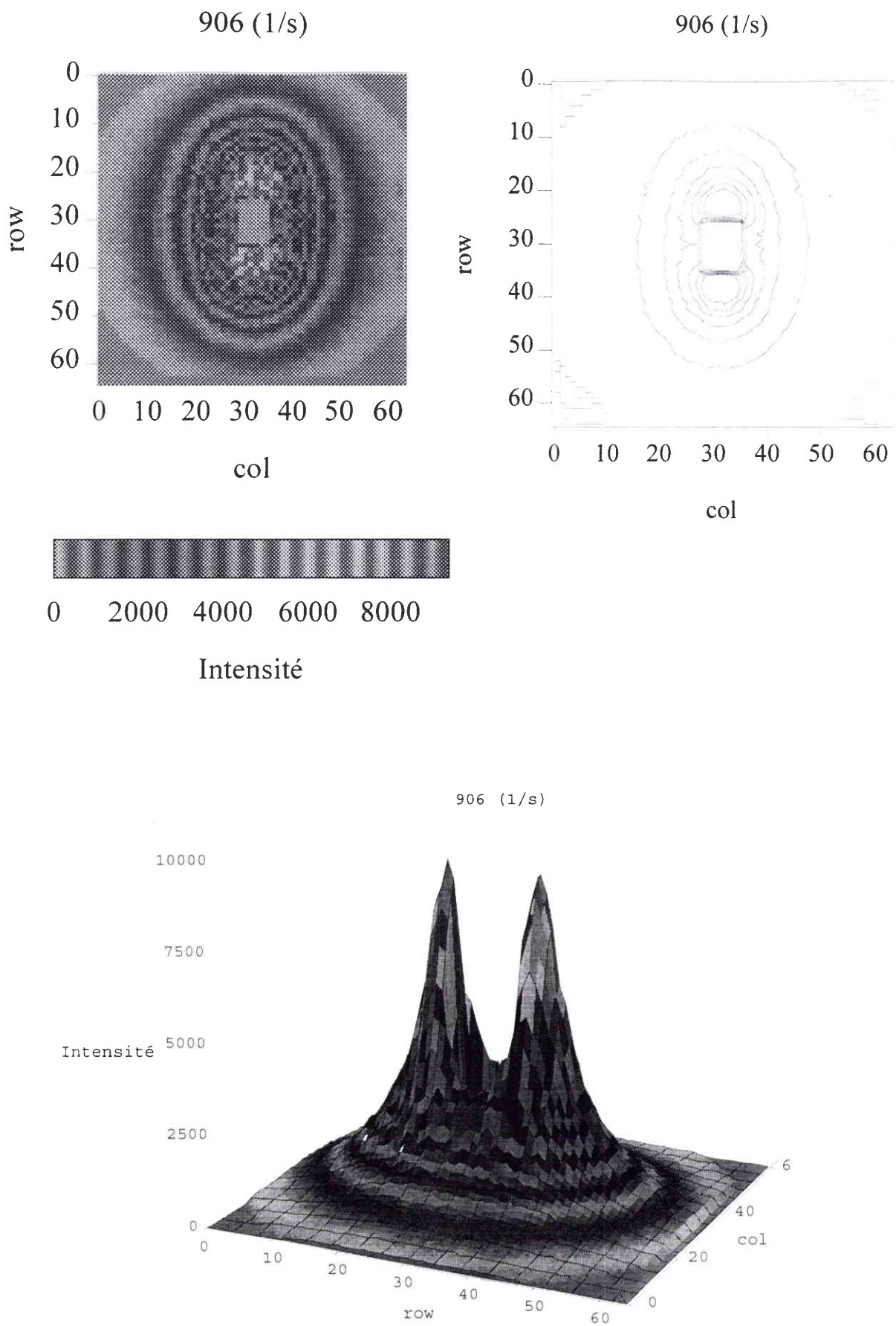


Figure III.37 - Mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / Nasal 0.02 M à 28°C. cisailée à $\dot{\gamma} = 906 \text{ s}^{-1}$.

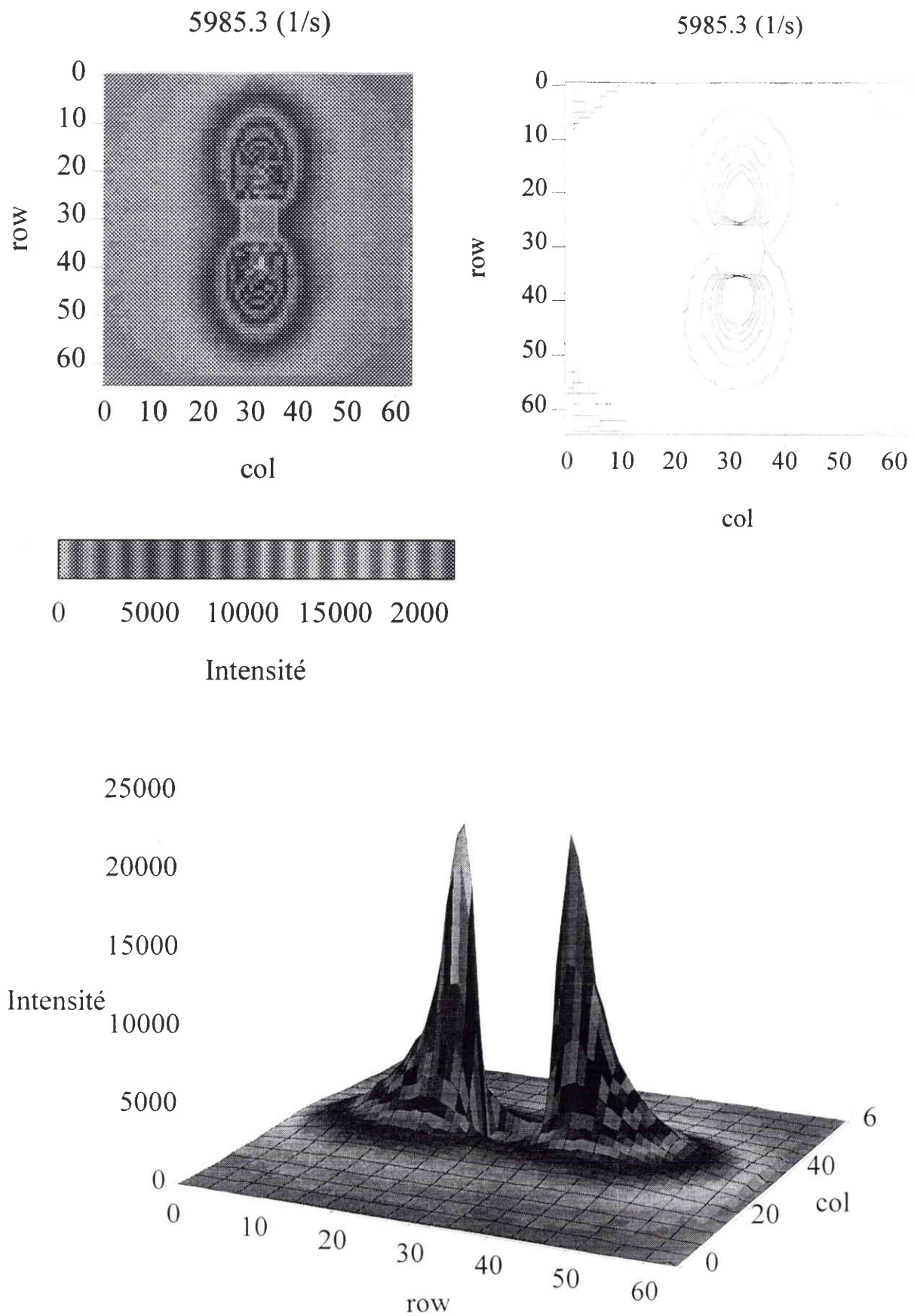


Figure III.38 - Mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à $\dot{\gamma} = 5985.3 \text{ s}^{-1}$.

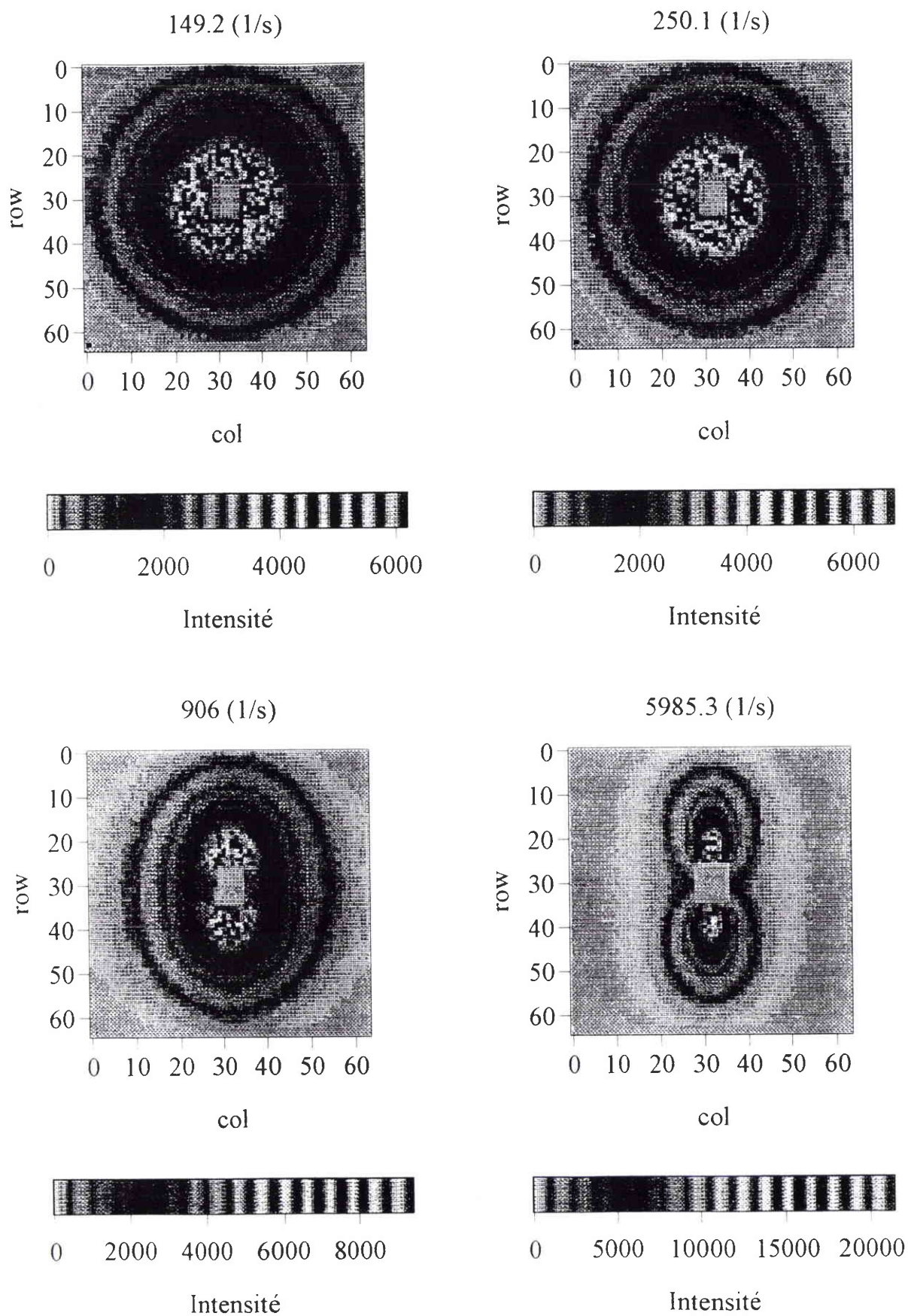


Figure III.39 - Courbes iso-intensité à deux dimensions obtenues à partir des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à différents gradients de vitesse. Domaine A : 149.2 s⁻¹, domaine B : 250.1 s⁻¹, domaine C : 906 et 5985.3 s⁻¹.

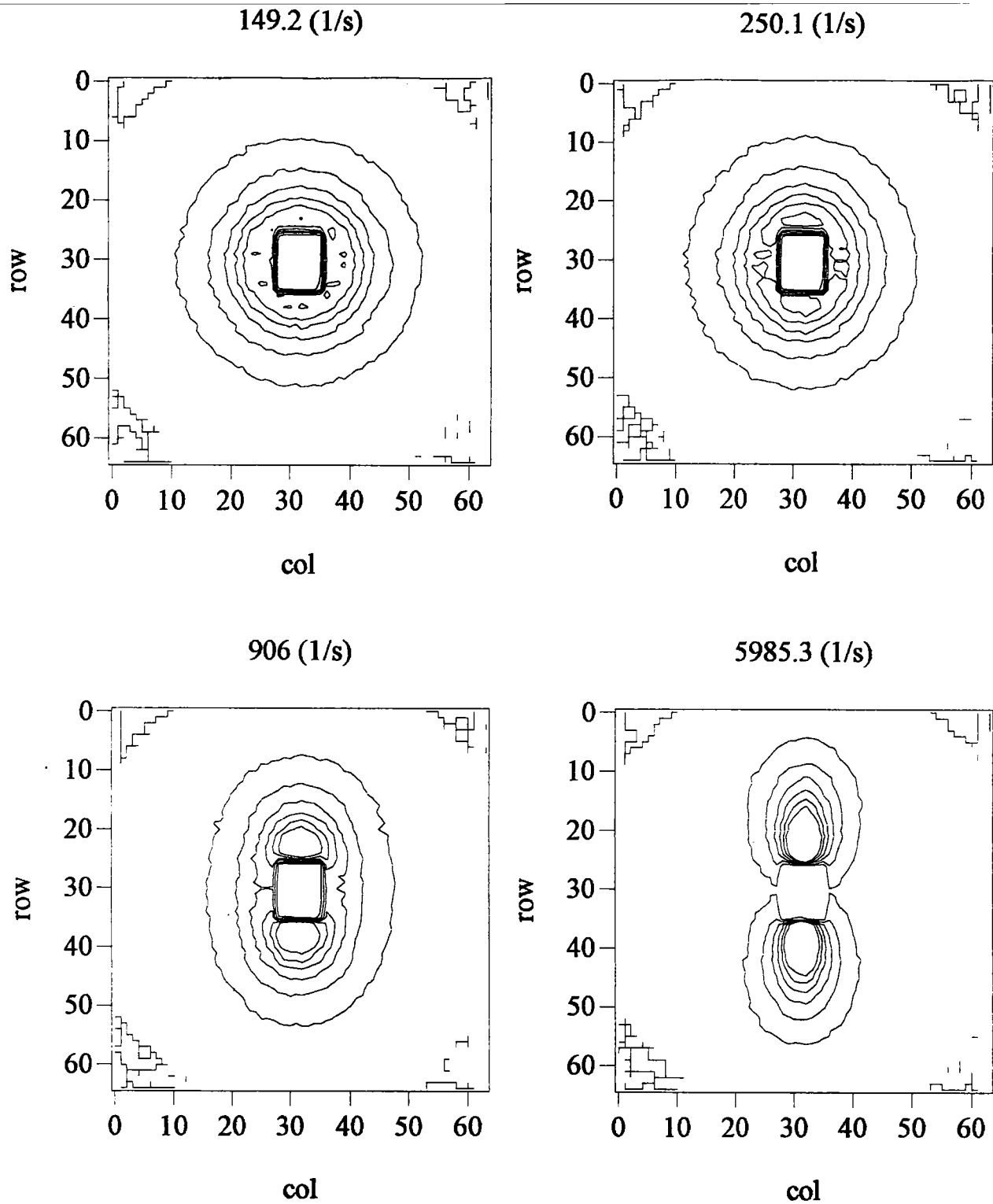


Figure III.40 - Courbes iso-intensité à deux dimensions obtenues à partir des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à différents gradients de vitesse. Domaine A : 149.2 s⁻¹, domaine B : 250.1 s⁻¹, domaine C : 906 et 5985.3 s⁻¹.

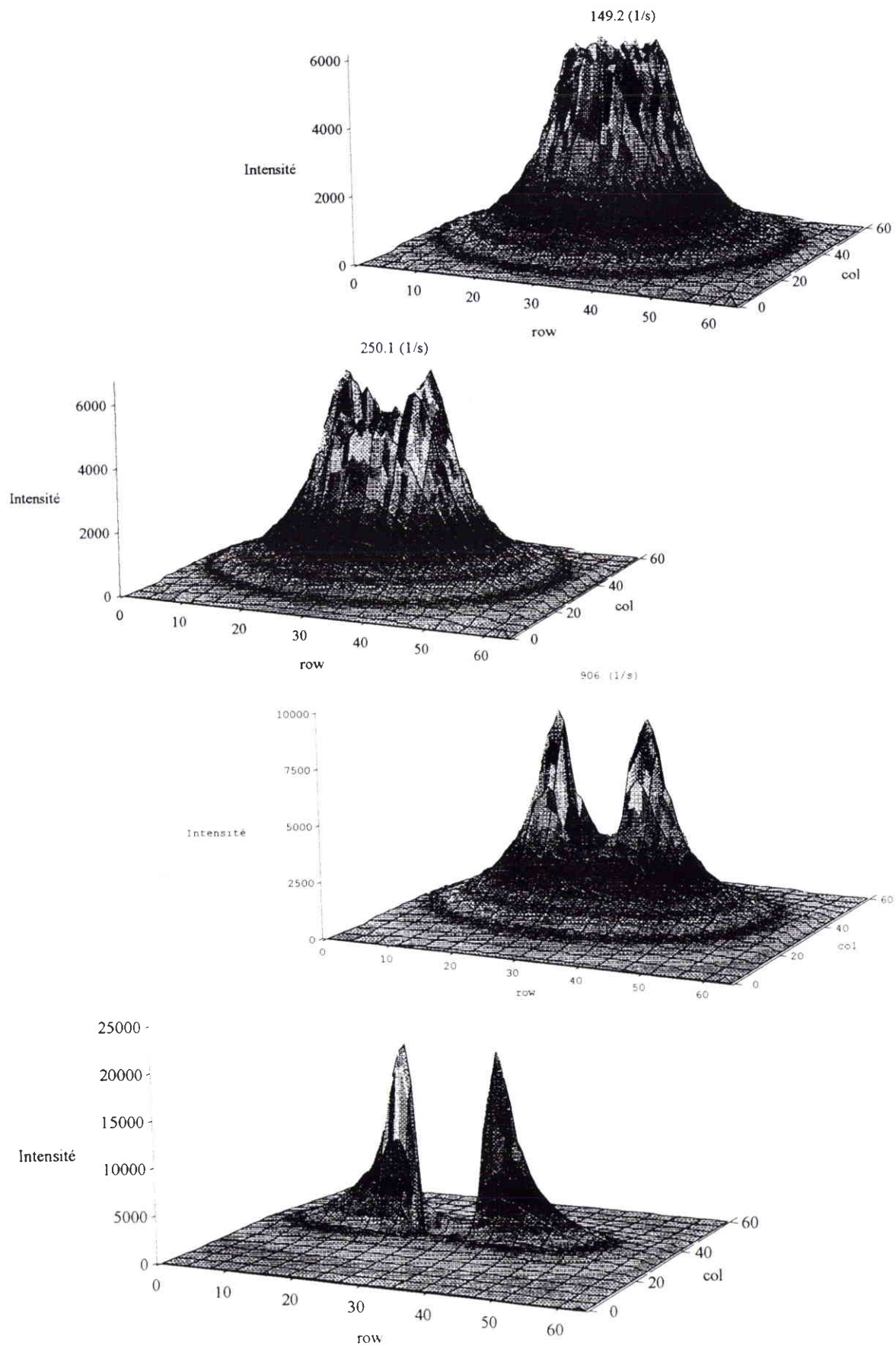


Figure III.41 - Représentation en trois dimensions de l'intensité obtenue à partir des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.02 M à 28°C, cisailée à différents gradients de vitesse. Domaine A : 149.2 s⁻¹, domaine B : 250.1 s⁻¹, domaine C : 906 et 5985.3 s⁻¹.

Conclusion

Les résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre montrent la complexité du phénomène de rhéoépaississement. Ils indiquent les conditions très restrictives qui ont été nécessaires, avec nos systèmes, pour obtenir ce phénomène. Ils nous ont permis de mettre en évidence l'importance des interactions électrostatiques dans les mécanismes impliqués et la nécessité de travailler sur une plage de concentration en surfactant et en sel correspondant au début du domaine de croissance rapide de η_0 . Les mesures de biréfringence d'écoulement et de diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement de cisaillement donnent des indications sur la structure qui donne lieu au rhéoépaississement. La B.E commence à augmenter et l'angle d'extinction chute rapidement, indiquant ainsi la formation de structures de dimensions importantes s'orientant plus facilement dans l'écoulement. En diffusion de neutrons aux petits angles (sous écoulement), il y a apparition de deux pics symétriques traduisant également l'apparition d'une anisotropie induite. Des mesures quantitatives complémentaires sont encore nécessaires pour espérer avoir une explication complète satisfaisante du phénomène de rhéoépaississement.

Références

- [1] **H. Yanase, P. Moldenaers, J. Mewis, V. Abetz, J. Van Egmond et G.G Fuller**, *Rheol. Acta*, 30 (1991) 89-97
- [2] **R.L Hoffman**, *J. Colloid Interface Sci.*, 46 (1974) 491-506
- [3] **M.N Layec-Raphalen et C. Wolff**, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1 (1976) 159-173
- [4] **D. Dupuis, F.Y Lewandowski, P. Steiert, C. Wolff**, *Shear thickening and time-dependent phenomena : the case of polyacrylamide solutions*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 54 (1994) 11-32
- [5] **F. Kern, P. Lemarchal, S.J Candau, M.E Cates**, *Rheological Properties of Semidiluted and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltriméthylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide*, *Langmuir*, 8 (1992) 437-440
- [6] **S.J Candau, E. Hirsch, R. Zana, M. Adam**, *Network Properties of Semidiluted Aqueous KBr Solutions of Cetyltriméthylammonium Bromide*, *J. of Colloid Interf. Sci.*, 122 (1988) 430-440
- [7] **H. Hoffmann, H. Rehage, A. Rauscher**, *In Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1992, pp 493-510
- [8] **F. Kern, R. Zana, S.J Candau**, *Rheological Properties of Semidiluted and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltriméthylammonium Chloride in the Presence of Sodium Salicylate and Sodium Chloride*, *Langmuir*, 7 (1991) 1344-1351
- [9] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant Systems*, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4712-4719
- [10] **E.W Kaler, K.L Herrington, A.K Murthy, J.A.N Zadadzinski**, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6698-6707
- [11] **J. Ulmius, H. Wennerström, B.A Johansson, G. Lindblom, S. Gravsholt**, *Viscoelasticity in Surfactant Solutions Characteristics of the Micellar Aggregates and the Formation of Periodic Colloidal Structures*, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 2232-2236
- [12] **U. Olsson, O. Söderman, P. Guering**, *Characterization of Micellar Aggregates In Viscoelastic Surfactant Solutions. A Nuclear Resonance and Light Scattering Study*, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5223-5232

- [13] **C. Manohar, U.R.K Rao, B.S Valaulikar, R.M Iyer**, *On the Origin of Viscoelasticity in Micellar Solutions of Cetyltriméthylammonium Bromide and Sodium Salicylate*, J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1986) 379-381
- [14] **S. Gravsholt**, *Viscoelasticity in Highly Dilute Aqueous Solutions of Pure Cationic Detergents*, J. of Colloid Int. Sci., 57 (1976) 575-577
- [15] **S.J Bachofer, R.M Turbitt**, *The Orientational Binding of Substituted Benzoate Anions at the Cetyltriméthylammonium Bromide Interface*, J. of Coll. Interf. Sci., 135 (1990) 325-334
- [16] **T.M Clausen, P.K Vinson, J.R Minter, H.T Davis, Y. Talmon, W.G Miller**, *Viscoelastic Micellar Solutions : Microscopy and Rheology*, J. Phys. Chem., 96 (1992) 474-484
- [17] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Viscoelastic Detergent Solutions*, Faraday Discuss. Chem. Soc., 76 (1983) 363-373
- [18] **M. Löbl, H. Thurn, H. Hoffmann**, *Flow Birefringence Measurements on Viscoelastic Surfactant Solutions*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984) 1102-1106
- [19] **N. Nemoto, M. Kuwahara**, *Dynamic Light Scattering of CTAB/NaSal Long Threadlike Micelles in the Semidilute Regime : Applicability of the Dynamic Scaling Law*, Langmuir, 9 (1993) 419-423
- [20] **Y. Sakaiguchi, T. Shikata, H. Urakami, A. Tamura, H. Hirata**, *Electron Microscopic Observation on the elongated Micelle in Cationic Surfactant with some Aromatic Additives*, J. Electron. Microsc, 36 (1987) 168-176
- [21] **T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka**, *Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media*
 * 2. *Role of Free Salicylate Ions on Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltriméthylammonium Bromide - Sodium Salicylate Solutions*, Langmuir, 4 (1988) 354-359
 * 3. *Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltriméthylammonium Bromide - Salicylic Acid Solutions*, Langmuir, 5 (1989) 398-405
- [22] **T. Imae, T. Kohsaka**, *Size and Electrophoretic Mobility of C₁₄TASal Micelles in Aqueous Media*, J. Phys. Chem., 96 (1992) 10030-10035
- [23] **U.R.K Rao, C. Manohar, U.R.K Rao, B.S Valaulikar, R.M Iyer**, *Micellar Chain Model for the Origin of the Viscoelasticity in Dilute Surfactant Solutions*, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3286-3291
- [24] **S.J Bachofer, U. Simonis, T.A Nowicki**, *Orientational Binding of Substituted Naphtoate Counterions to the Tétradécyltriméthylammonium Bromide Micellar Interface*, J. Phys. Chem., 95 (1991) 480-488

- [25] **A.L Underwood, E.W Anacker**, *Organic Counterions and Micellar Parameters : Substituent Effects in a Series of Benzoates*, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2390-2393
- [26] **C.A Bunton, M.J Minch, J. Hidalgo, L. Sepulveda**, *Electrolyte Effects on the Cationic Micelle Catalyzed Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoxazole-36-carboxylate Anion*, J. of the American Chemical Society, 95 (1973) 3262-3272
- [27] **Y. Hu, S.Q Wang, A.M Jamieson**, *Rheological and flow birefringence studies of a shear-thickening complex fluid - A surfactant model system*, J. Rheol., 37 (1993) 531-545
- [28] **Y. Hu, C.V Rajaram, S.Q Wang, A.M Jamieson**, *Shear Thickening Behavior of a Rheopectic Micellar Solution : Salt Effects*, langmuir, 10 (1994) 80-85
- [29] **H. Rehage, I. Wunderlich, H. Hoffmann**, *Shear induced phase transitions in dilute aqueous surfactant solutions*, Prog Colloid Polym. Sci., 72 (1986) 51-59
- [30] **H. Hoffmann, S. Hofmann, A. Rauscher, J. Kalus**, *Shear- induced transitions in micellar solutions*, Prog Colloid Polym. Sci., 84 (1991) 24-35
- [31] **I. Wunderlich, H. Hoffmann, H. Rehage**, *Flow birefringence and rheological measurements on shear induced micellar structures*, Rheol. Acta, 26 (1987) 532-542
- [32] **V. Schmitt, F. Schosseler, F. Lequeux**, *Structure of Salt-Free Wormlike Micelles : Signature by SANS at Rest and under Shear*, Europhysics Letters, 30 (1995) 31-36
- [33] **S. Hofmann, A. Rauscher, H. Hoffmann**, *Shear Induced Micellar Structures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95 (1991) 153-164
- [34] **Y. Hu, S.Q Wang, A.M Jamieson**, *Kinetic Studies of a Shear thickening Micellar Solution*, J. of Colloid Interf. Sci., 156 (1993) 31-37
- [35] **H. Rehage, H. Hoffmann, I. Wunderlich**, *A Rheological switch : Shear Induced Phase Transitions in Aqueous Surfactant Solutions*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90 (1986) 1071-1075
- [36] **Y. Hu, E.F Matthys**, *Rheological and rheo-optical characterization of shear-induced structure formation in a nonionic drag-reducing surfactant solution*, J. of Rheol., 41 (1997) 151-166
- [37] **C.H Liu, D.J Pine**, *Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 2121-2124
- [38] **M.S Turner, M.E Cates**, *Flow-induced phase transitions in rod-like micelles*, J. phys. : Condens. Matter 4 (1992) 3719-3741

- [39] **R. Bruinsma, W.M Gelbart, A. Ben-Shaul**, *Flow-induced gelation of living (micellar) polymers*, J. Chem. Phys., 96 (1992) 7710-7727
- [40] **S.Q Wang**, *Shear-Induced Phase Transition of Dynamic Polymers (Micelles)*, J. of Phys. Chem., 94 (1990) 8381-8384
- [41] **S.Q Wang**, *Growth of Dynamic Polymers (Micelles)*, Macromolecules, 24 (1991) 3004-3009
- [42] **T.A Strivens**, *the rheological properties of concentrated cétyltriméthylammonium bromide-salicylic acid solutions in water*, Colloid Polym. Sci., 267 (1989) 269-280
- [43] **D. Ohlendorf, W. Interthal, H. Hoffmann**, *Surfactant systems for drag reduction : physico-chemical properties and rheological behaviour*, Rheol. Acta, 25 (1986) 468-486
- [44] **H.W Bewersdorff, D. Ohlendorf**, *The behaviour of drag-reducing cationic surfactant solutions*, Colloid Polym. Sci., 266 (1988) 941-953
- [45] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Shear induced phase transitions in highly dilute aqueous detergent solutions*, Rheol. Acta, 21 (1982) 561-563
- [46] **S. Gravsholt**, *Rheological properties of highly dilute viscoelastic aqueous detergent solutions*, 8th International Congress on Rheology, Naples, 1-5 September 1980, Rheology, Volume 3 : Application, édité par G. Astarita, G. Marrucci, L. Nicolais, University of Naples Italy (Plenum Press, New York and London) pp 629-633
- [47] **S. Gravsholt**, Naturwissenschaften, 66 (1979) 263
- [48] **V. Hartmann, R. Cressely**, *Influence of sodium salicylate on the rheological behaviour of an aqueous CTAB solution*, Colloid Surf. A, 121 (1997) 151-162
- [49] **F. Lequeux**, *Reptation of connected wormlike micelles*, Europhys. Lett., 19 (1992) 675-681
- [50] **I.A Kadoma, C. Ylitalo, J.W van Egmond**, *Structural transitions in wormlike micelles*, Rheol. Acta, 36 (1997) 1-12
- [51] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Viscoelastic surfactant solutions : model systems for rheological research*, molecular physics, 74 (1991) 933-973
- [52] **C. Gamboa, L. Sepulveda**, *High Viscosities of Cationic and Anionic Micellar Solutions in the Presence of Added Salts*, J. Of Colloid Interf. Sci., 113 (1986) 566-576
- [53] **M.E Cates, S.J Candau**, *Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles*, J. Phys. : Condens. Matter 2, (1990) 6869-6892

- [54] **G. Porte.** *Thèse de Doctorat d'état*, Université de Montpellier, 1982
- [55] **S. Ikeda, S. Ozeki.** *J. Colloid Interf. Sci.*, 87 (1982) 424
- [56] **G. Porte, J. Appell.** *Growth and Size Distributions of Cetylpyridinium Bromide Micelles in High Ionic Strength Aqueous Solutions*, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2511
- [57] **J.W Larsen, L.B Tepley,** *Interactions of Some Aromatic Salts with Hexadécyltriméthylammonium Bromide Micelles. Viscosity, Counterion Binding, and Calorimetric Observations.* *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2968-2970

CHAPITRE IV :

RHEOFLUIDIFICATION

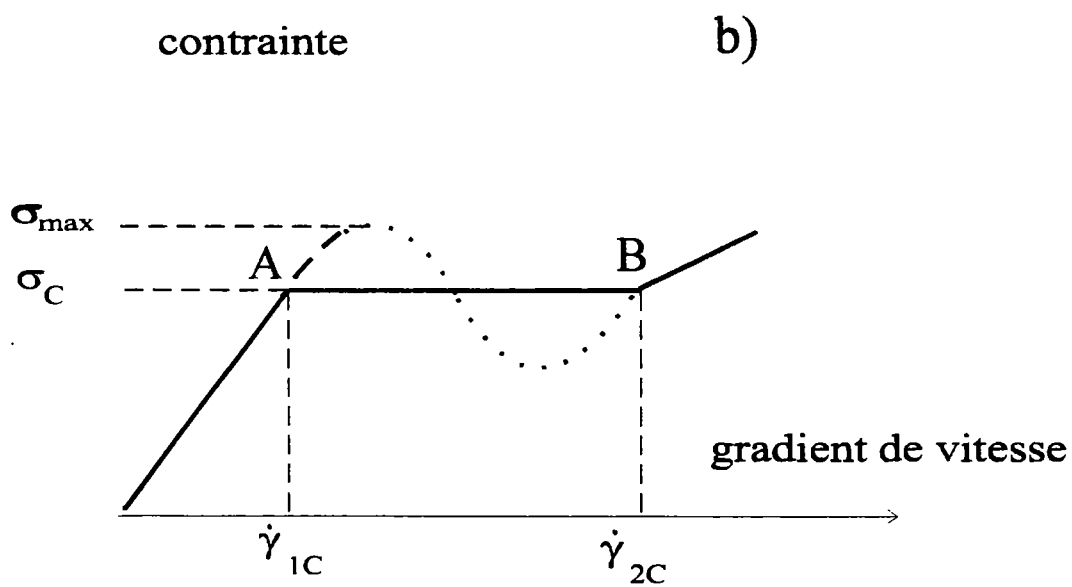
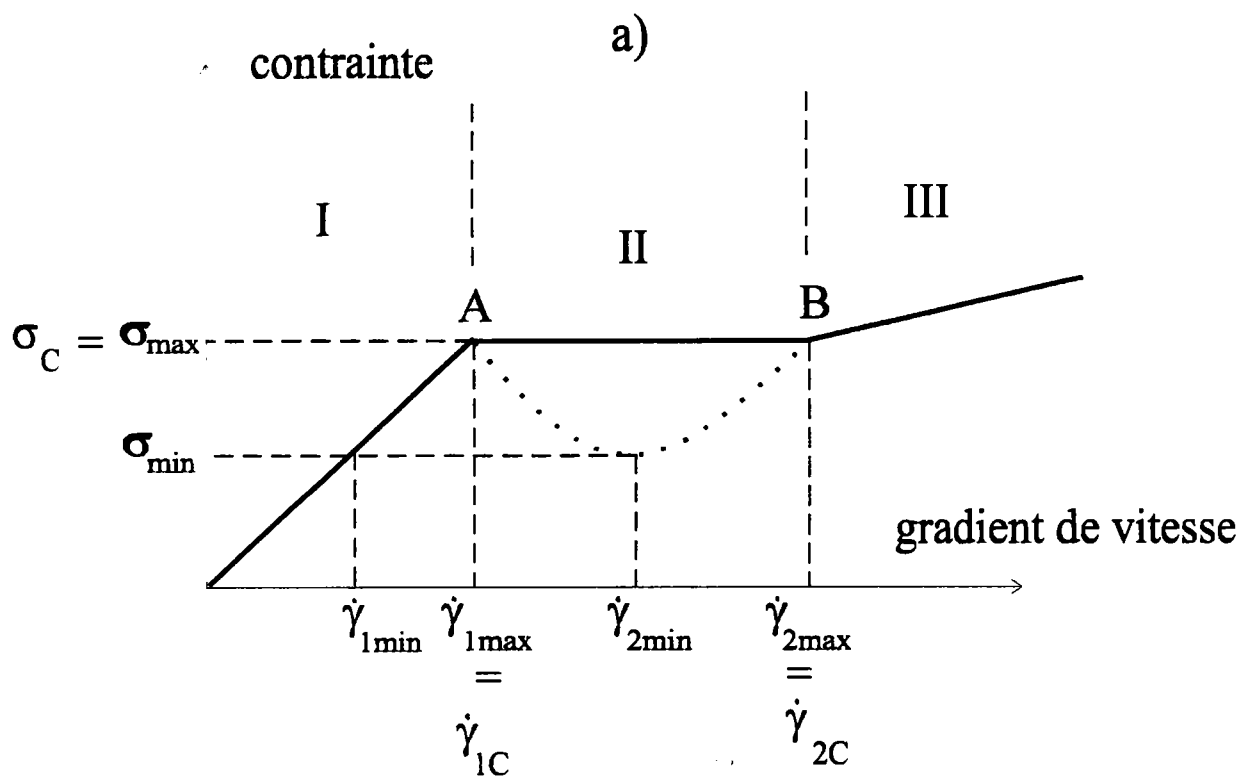


Figure IV.1 - Evolution non monotone de la contrainte en fonction du gradient de vitesse
 a) top jumping
 b) existence d'une branche métastable

INTRODUCTION

Généralités - Rheofluidification - Plateau de contrainte

L'apparition du rhéoépaississement nécessite, comme on l'a vu, des conditions expérimentales très restrictives. La rhéofluidification, elle, est très courante pour les systèmes polymériques et micellaires. Ce comportement correspond, après le domaine newtonien, à une diminution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse. Généralement, la rhéofluidification est la conséquence de l'orientation préférentielle des micelles anisotropes suivant les lignes de courant ou de l'étirement (avec orientation) de micelles enchevêtrées. Il peut exister aussi des situations où des structures supramoléculaires seraient détruites par le cisaillement. La décroissance de la viscosité peut être plus ou moins importante. Dans un certain nombre de situations, l'évolution est linéaire dans une représentation log-log de $\eta(\dot{\gamma})$. Elle correspond à la loi de puissance d'Oswald [1] :

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n, \text{ donnant } \eta = k \dot{\gamma}^{(n-1)} = k \dot{\gamma}^p.$$

Des valeurs expérimentales de p comprises approximativement entre -0.4 et -0.9 ont été trouvées pour des solutions variées de polymères (pour différentes concentrations et différentes masses moléculaires) [2,3] et pour des fondus [4,5]. Pour les solutions de surfactants, des pentes du même ordre de grandeur peuvent être aussi observées [6,7], mais dans certains cas une évolution plus "dramatique" peut être obtenue. Pour des gradients de vitesse supérieurs à une valeur critique $\dot{\gamma}_{1C}$, la viscosité peut décroître avec une pente caractéristique $p = -1$. Ceci implique que pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1C}$, la contrainte devient constante. Elle est caractérisée par sa valeur σ_C [8-11].

La théorie de Cates et collaborateurs [12-14] essaye d'expliquer ce comportement pour des solutions de surfactants. L'existence d'un plateau de contrainte pourrait être expliquée par l'apparition d'instabilités mécaniques. Avec cette théorie, pour un gradient de vitesse supérieur à $\dot{\gamma}_{1C}$, la contrainte devrait diminuer lorsque le gradient de vitesse augmente (figure IV.1a), créant en conséquence l'instabilité mécanique avec apparition de bandes de cisaillement. Celles-ci sont constituées par des couches de forts et de faibles gradients de vitesse qui coexistent de façon à égaler le gradient de vitesse macroscopique imposé (par la partie tournante du rhéomètre). Cette théorie n'est valable que lorsque le système micellaire a un comportement maxwellien ($\tau_{break} \ll \tau_{rep}$). En se basant sur cette théorie, Spenley et collaborateurs [15] ont traité

le problème numériquement. Schématiquement, la contrainte augmenterait linéairement (domaine I) avec le gradient de vitesse jusqu'à une valeur σ_C reliée au module plateau G_0 par $\sigma_C = 0.67 G_0$. Cette valeur est obtenue pour un gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1C}$ égal au rapport $2.6 / \tau_R$. Puis, la décroissance prédite de la contrainte, pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{1C}$, suggère que l'écoulement de cisaillement dans cette région soit instable donnant ainsi la structure en bandes de cisaillement. Dans ce domaine II, la contrainte reste constante et égale à σ_C . Pour des gradients de vitesse supérieurs à une deuxième valeur critique $\dot{\gamma}_{2C}$, la contrainte pourrait éventuellement augmenter à nouveau (domaine III). Cette évolution de $\sigma(\dot{\gamma})$ est schématisée sur la figure IV.1a (en trait plein). La partie en pointillés est instable. L'évolution correspondant à ce schéma est aussi appelée "top jumping" car la contrainte plateau est égale à σ_{max} . Des mesures NMR de profils de vitesse ont permis d'observer expérimentalement un régime où existe, à contrainte fixée, des valeurs multiples du gradient de vitesse [16] avec une bande de gradients de vitesse élevés [17]. Récemment [18,19], une évolution, correspondant à la figure IV.1b, a pu être mise en évidence expérimentalement. La contrainte plateau est cette fois-ci inférieure au maximum ($\sigma_C < \sigma_{max}$). Cela permet le développement d'une branche métastable (partie en tirets). Selon la durée de vie des états métastables, cette branche peut, éventuellement, s'étendre jusqu'à σ_{max} . Porte et collaborateurs [20] ont proposé une explication phénoménologique de cet effet en introduisant un potentiel effectif qui tiendrait compte de l'énergie libre emmagasinée par le matériau viscoélastique dans des conditions de cisaillement à l'équilibre. La rhéofluidification non homogène pourrait être une manifestation d'une transition de structure cachée plutôt qu'un phénomène d'instabilités mécaniques. Expérimentalement, on constate qu'on peut relativement facilement observer un plateau de contrainte en fonction du gradient de vitesse lorsqu'on utilise une solution ayant une concentration proche, mais inférieure, à la concentration donnant au repos une transition de phase isotrope vers une mésophase (par exemple nématique). Dans ce cas [10.11.21.22], le gradient de vitesse peut jouer le rôle d'un paramètre thermodynamique classique et induire la transition de phase. Une structure en bandes est aussi créée : on obtient une bande soumise à des gradients de vitesse élevés, de nature par exemple nématique, et une autre où le gradient de vitesse est plus faible, de structure "isotrope" (mais avec néanmoins une orientation partielle de particules, comme on a pu le voir à l'aide de mesures de biréfringence d'écoulement [23]). Suivant les situations, des mécanismes différents peuvent donc être invoqués pour expliquer la présence du plateau de contrainte dans la courbe $\sigma(\dot{\gamma})$ et actuellement des

recherches sont activement menées de façon à clarifier la situation.

Dans ce chapitre, dans un premier temps, on présentera de façon détaillée le phénomène de rhéofluidification. Puis, on étudiera les régimes transitoires existants pour des solutions présentant un plateau de contrainte en fonction du gradient de vitesse. On étudiera en détail l'évolution du phénomène de rhéofluidification pour des systèmes micellaires CTAB / sel en fonction de la nature et de la concentration en sel et de la température. Enfin, des mesures de biréfringence d'écoulement compléteront cette étude de la rhéofluidification sous cisaillement.

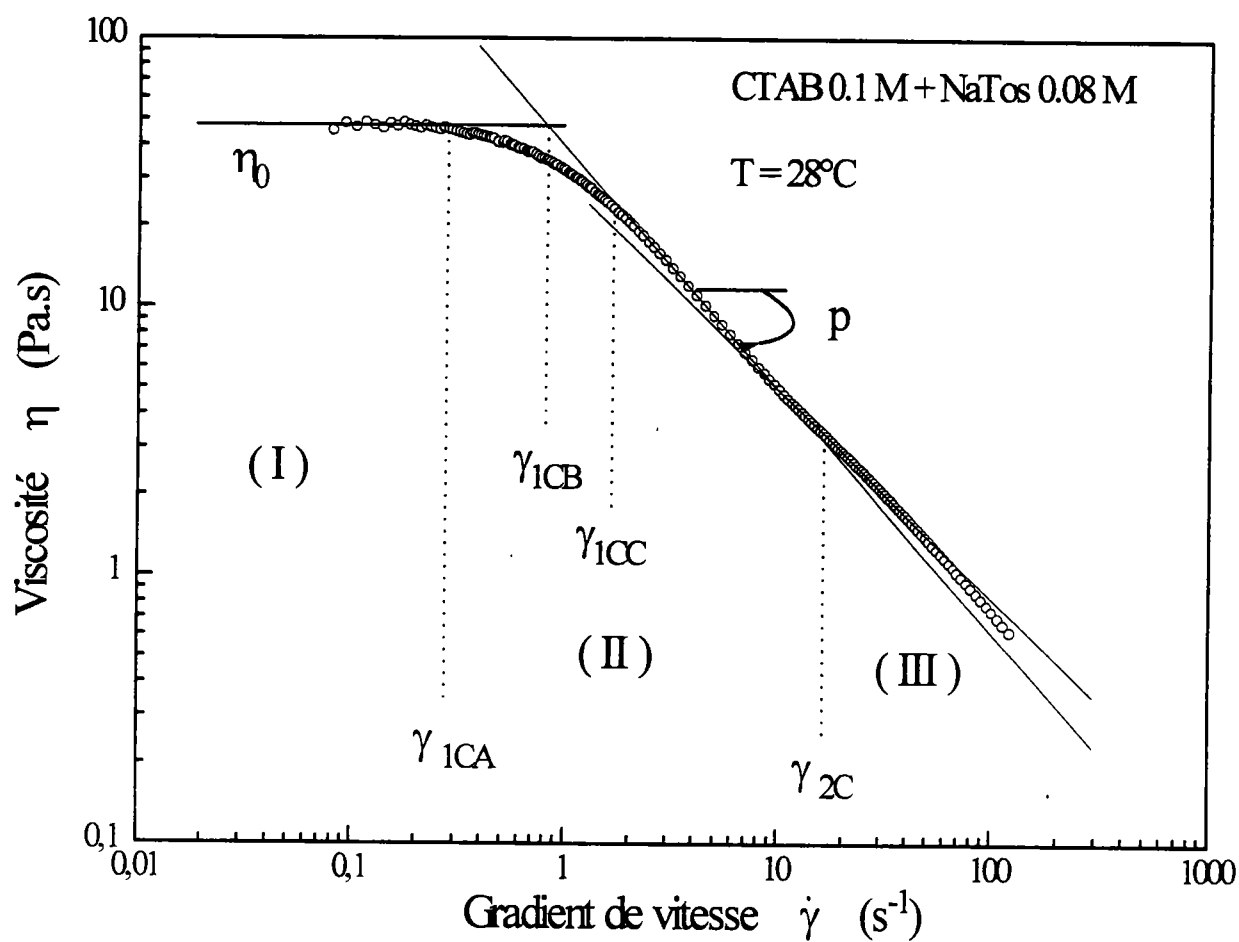


Figure IV.2 - Evolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution CTAB 0.1 M / NaTos 0.08 M (balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn).

A. Mesures rhéologiques

1. Caractéristiques

a. Définition

Pour décrire quantitativement le phénomène de rhéofluidification, on peut utiliser les figures IV.1 à IV.3. Sur celles-ci on a représenté la viscosité apparente ou la contrainte imposée en fonction du gradient de vitesse. Elles correspondent à une solution CTAB 0.1 M contenant 0.08 M de NaTos. On a effectué les mesures à 28°C. Ici, on peut observer un comportement classique de rhéofluidification (au moins en ce qui concerne les deux premières parties des courbes). Quand les gradients de vitesse sont faibles, la viscosité est constante et égale à η_0 , la contrainte augmente linéairement. Ce premier domaine (appelé I) est le domaine newtonien ou linéaire. Puis, pour des gradients de vitesse supérieurs à $\dot{\gamma}_{ICA}$, qui caractérise la fin de la partie newtonienne, le comportement peut dépendre des solutions étudiées. Lorsque le gradient de vitesse augmente, la valeur de la viscosité apparente décroît (rhéofluidification). Après la transition plus ou moins amortie, entre $\dot{\gamma}_{ICA}$ et $\dot{\gamma}_{ICC}$, souvent, en représentation log-log, pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{ICC}$, la décroissance de la viscosité est linéaire, avec une pente p . La contrainte, elle, continue à augmenter mais avec une pente inférieure à celle existant dans le domaine I. La décroissance linéaire de $\eta(\dot{\gamma})$ peut soit se prolonger jusqu'à la limite des gradients de vitesse accessibles au rhéomètre, soit s'achever pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{2C}$. L'évolution, pour des $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2C}$, correspond au domaine III. Elle est variable, et dépend des systèmes étudiés. Elle correspond, en général, pour $\eta(\dot{\gamma})$ à une décroissance plus lente qu'à la fin du domaine II. Pour des polymères, cela pourrait même correspondre, à la limite, au deuxième domaine newtonien, correspondant à nouveau à une viscosité constante, très inférieure à η_0 . Dans certains cas, une précipitation de la solution peut se produire (dans les domaines II ou III). Un cas particulier de la rhéofluidification correspond dans le domaine II à une pente -1 pour $\eta(\dot{\gamma})$ (cf figure schématique IV.1). Dans ce cas, on obtient un plateau (ou pseudo plateau) de contrainte dans la représentation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse. Les trois gradients critiques ($\dot{\gamma}_{ICA}$, $\dot{\gamma}_{ICB}$, $\dot{\gamma}_{ICC}$) seraient égaux à $\dot{\gamma}_{IC}$ dans le cas d'une transition abrupte : la contrainte serait constante (ou pratiquement constante) entre $\dot{\gamma}_{IC}$ et $\dot{\gamma}_{2C}$ et égale à σ_C .

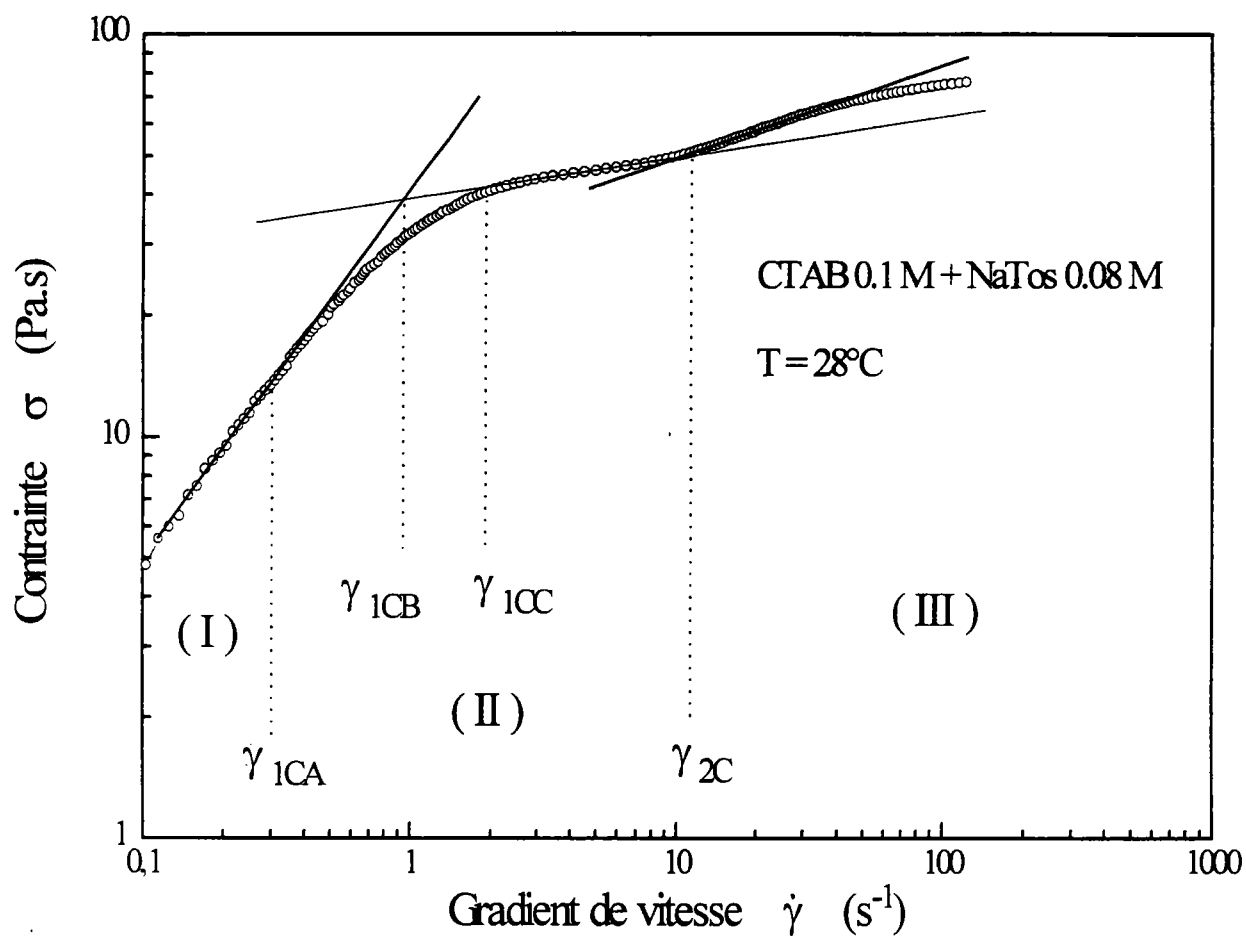


Figure IV.3 - Evolution de la contrainte imposée en fonction du gradient de vitesse pour une solution CTAB 0.1 M / NaTos 0.08 M (balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn).

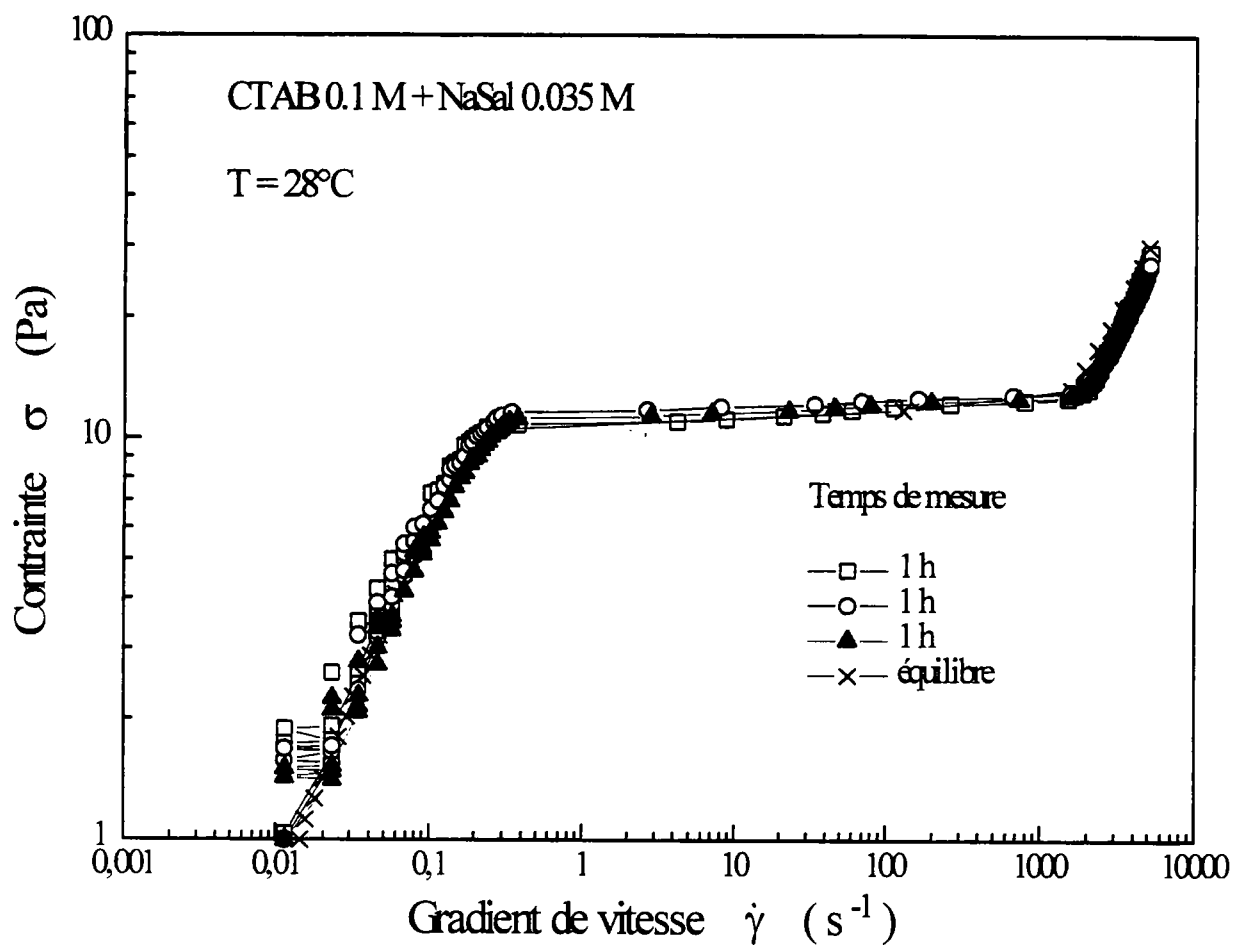


Figure IV.4 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, T = 28°C, avec un balayage logarithmique de la contrainte en 1 heure ou à l'équilibre. Illustration des incertitudes possibles.

Dans ce chapitre, on s'intéressera plus particulièrement aux conditions nécessaires à l'apparition du plateau ainsi qu'aux évolutions, dans diverses situations, des paramètres définis précédemment et qui caractérisent la rhéofluidification.

b. Incertitudes de mesures

Pour chaque courbe donnée dans ce travail, on a effectué plusieurs fois les mesures. Dans la majorité des cas, on observe peu d'incertitudes sur les différents domaines définis précédemment lorsqu'on emploie la même procédure de mesure. Un exemple des résultats obtenus est donné sur la figure IV.4. On a effectué trois fois la mesure en une heure avec le même protocole et une fois à l'équilibre. Pour chaque courbe, on a utilisé une solution fraîche (non précisailée) de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M (28°C). On peut observer des fluctuations sur le domaine I, aux faibles gradients de vitesse, et une petite variation de la valeur de σ_c .

On a rencontré davantage de problèmes avec le rhéomètre lorsqu'on veut effectuer les mesures à l'équilibre et qu'il existe un plateau de contrainte. Les temps nécessaires à l'obtention de la valeur d'équilibre peuvent être longs, voire très longs. Les problèmes d'évaporation peuvent, éventuellement, se poser malgré l'utilisation d'un système anti-évaporation. Schématiquement, au voisinage immédiat de la transition, si au départ on est en A (figure IV.1a) et que le gradient de vitesse est très faible, le rhéomètre travaille en déformation. Si après un temps pouvant être long on passe en B, où le gradient de vitesse peut être élevé, on peut obtenir un dépassement d'échelle qui donne un résultat erroné. Donc, même avec un fonctionnement "à l'équilibre", il peut exister dans le plateau AB un point expérimental non valable et qui serait à exclure. L'utilisation d'un temps de balayage très long peut s'avérer plus utile en cas de problèmes de ce type.

c. Temps de mesure

On peut se demander quel est le temps de balayage nécessaire pour que les courbes effectuées à l'équilibre et celles obtenues en fixant la durée de balayage de la contrainte soient identiques aux incertitudes de mesure près. Pour cela on effectue des mesures avec différents temps de balayage de la contrainte imposée avec différents systèmes souvent étudiés par la suite. Des exemples de résultats sont donnés sur les figures IV.5 et IV.6. Pour les courbes ne présentant

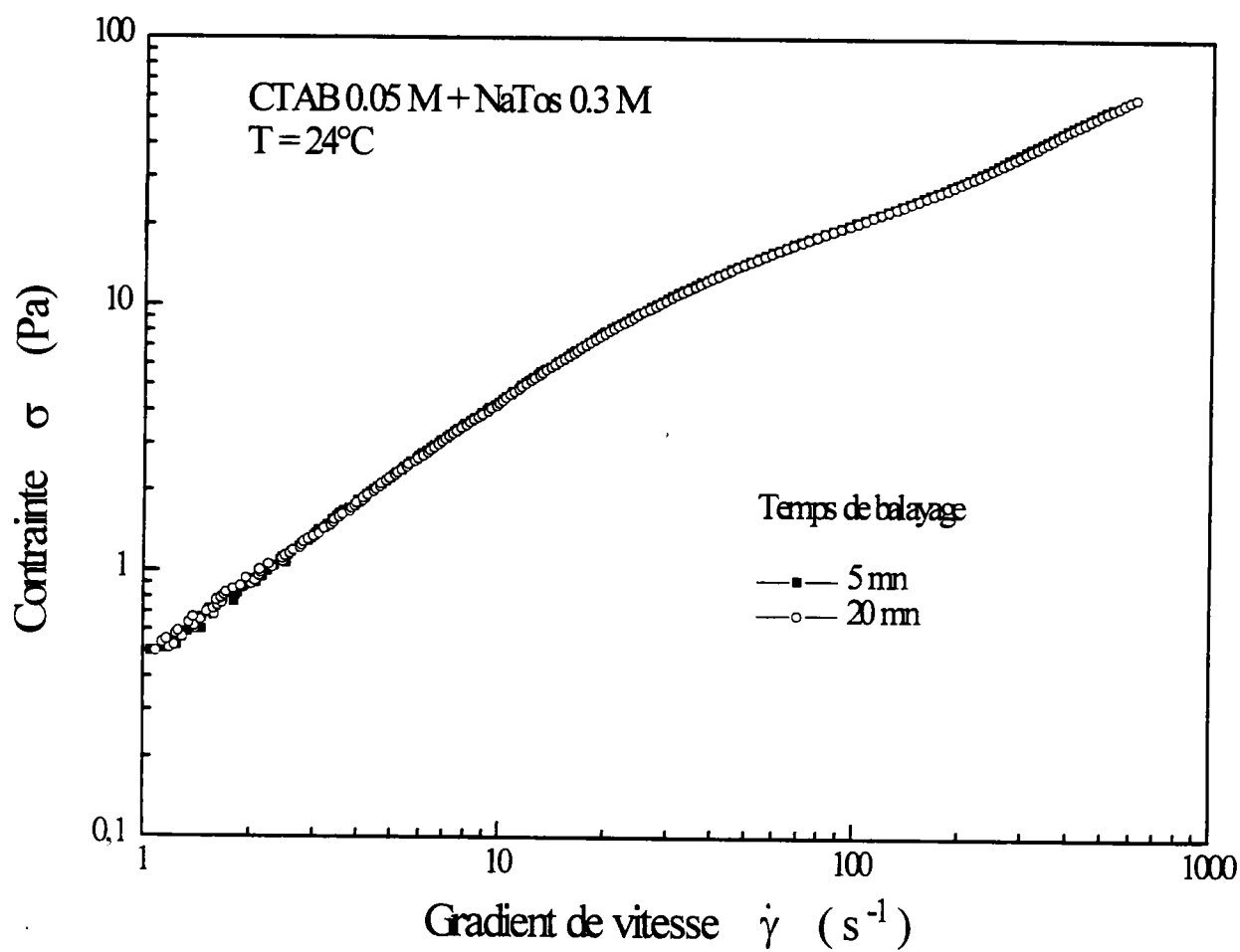


Figure IV.5 - Evolution de la contrainte imposée en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M / NaTos 0.3 M et deux temps de balayage de la contrainte.

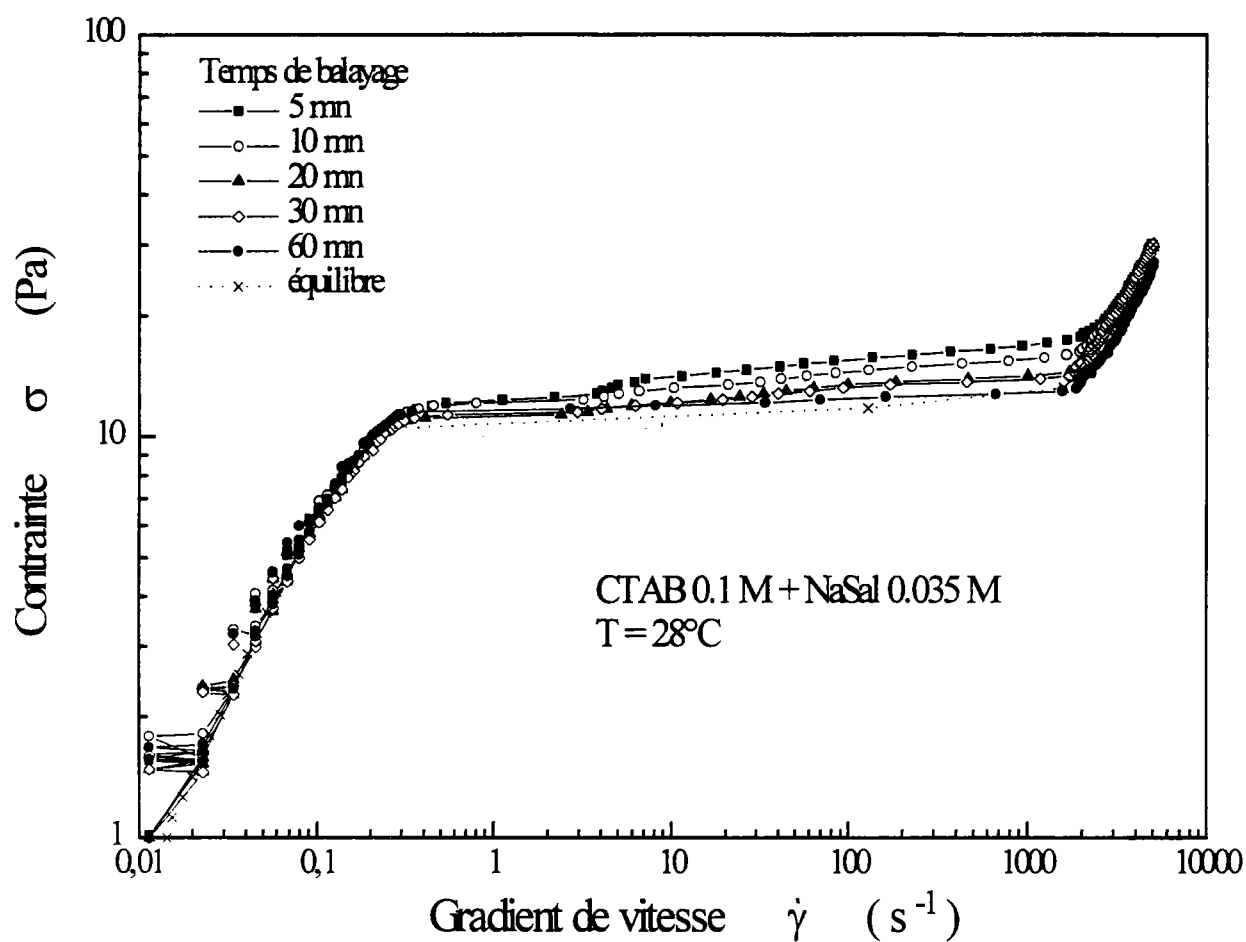


Figure IV.6 - Evolution de la contrainte imposée en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M et différents temps de balayage de la contrainte.

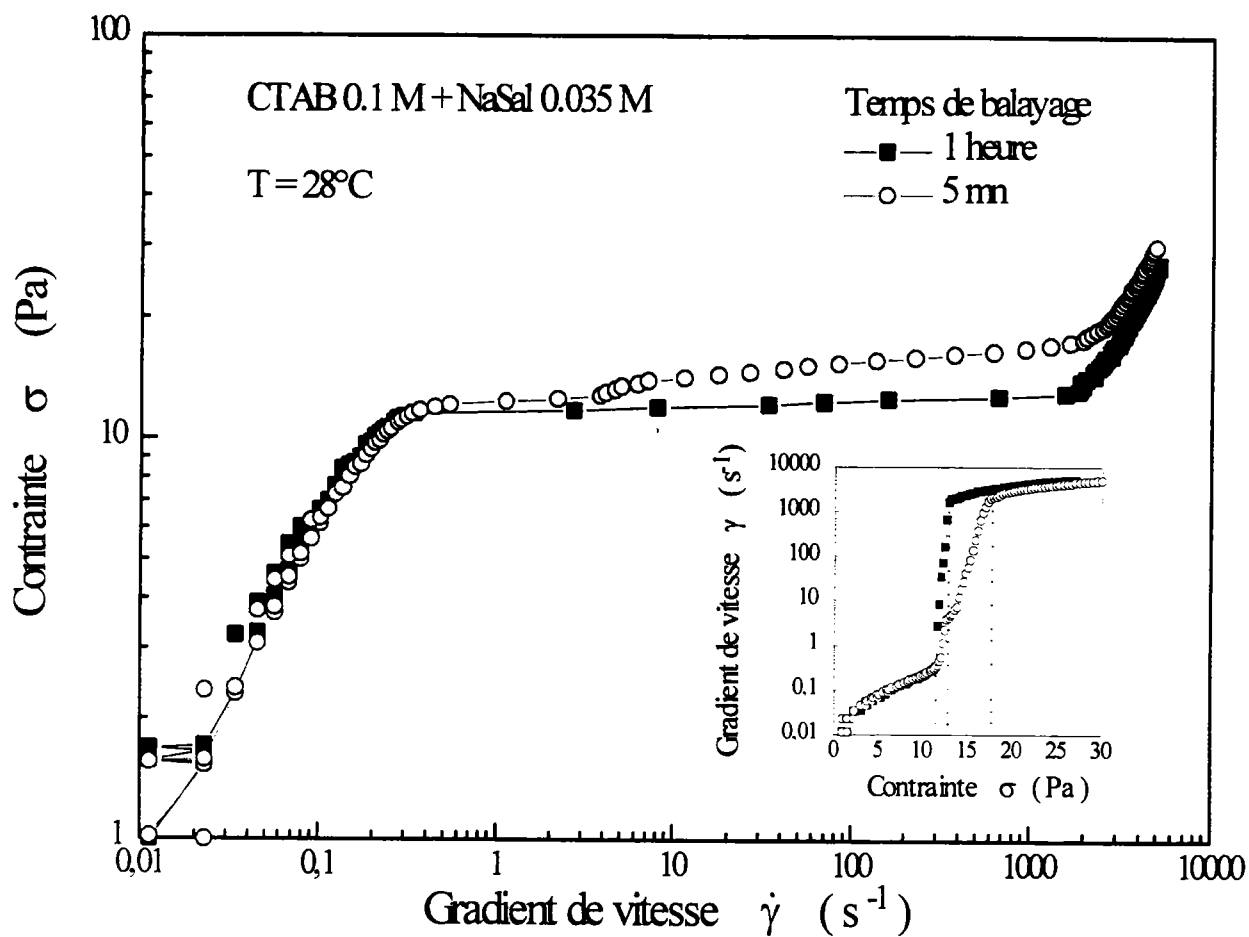


Figure IV.7 - Evolution de la contrainte imposée σ en fonction du gradient de vitesse mesuré $\dot{\gamma}$ et évolution de $\dot{\gamma}$ en fonction de σ (encart) pour une solution de CTAB 0.1 M et NaSal 0.035 M avec deux balayages de la contrainte en 60 et 5 mn.

pas de plateau de contrainte, même pour des temps courts, les résultats sont satisfaisants (figure IV.5). Pour les solutions donnant un plateau de contrainte, la valeur de σ_c dépend du temps de balayage en contrainte. Elle diminue légèrement quand le temps de balayage augmente puis reste sensiblement constante pour des temps supérieurs à un temps t_m minimum dépendant de la solution (et de la température) utilisée. Des temps de balayage trop courts (figure IV.6) peuvent donner l'apparence de deux pseudo-paliers de contrainte. On verra (paragraphe sur les régimes transitoires) que cela peut provenir de la variation non régulière du gradient de vitesse, en fonction du temps, lorsqu'on impose une contrainte proche de σ_c .

2. Régimes transitoires

a. Etablissement du gradient de vitesse (contrainte constante appliquée)

Sur la figure IV.7, on a représenté pour deux temps extrêmes de balayage (5 et 60 mn) les évolutions de $\sigma(\dot{\gamma})$ obtenues avec la solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M. On peut noter un domaine (II) notablement différent dans les deux cas, comme cela vient d'être signalé dans le paragraphe précédent. La figure IV.8 permet de comprendre ces différences de comportement. Pour des contraintes inférieures à 10 Pa environ, on se situe dans le domaine (I). Quelle que soit la durée d'application de la contrainte on n'obtient pas la transition faisant passer au domaine III. Il est à noter que pour des durées supérieures à une heure, des problèmes d'évaporation peuvent s'envisager. Pour une contrainte $\sigma = 10$ Pa, la figure montre qu'à partir de 500 s, le gradient de vitesse commence à croître, atteignant sa valeur d'équilibre après environ 1000 s ($= t_e$). La valeur de t_e diminue de façon très sensible quand la contrainte imposée σ augmente. Pour $\sigma = 12$ Pa, par exemple, il ne faut plus que $t_e = 200$ s environ pour que l'équilibre soit atteint. On peut noter que l'évolution de $\dot{\gamma}(t)$ n'est pas linéaire lorsque la transition se produit. Pour $\sigma = 11$ Pa, contrainte un peu supérieure à σ_c , l'évolution paraît indiquer que la transition semble se faire en deux étapes : après une première petite remontée abrupte suivie d'un pseudo plateau, la deuxième remontée se produit de plus en plus vite avant d'atteindre la valeur d'équilibre $\dot{\gamma}_e$. Pour des contraintes imposées nettement plus importantes (ex : 15 Pa), il ne semble plus exister qu'une étape, régulière, conduisant à $\dot{\gamma}_e$. Pour $\sigma = 20$ Pa, il ne faut plus qu'une dizaine de secondes pour atteindre la valeur d'équilibre. Avec ce type de mesures, donnant les valeurs à l'équilibre, il n'est pas toujours facile de déterminer la contrainte critique σ_c de façon très

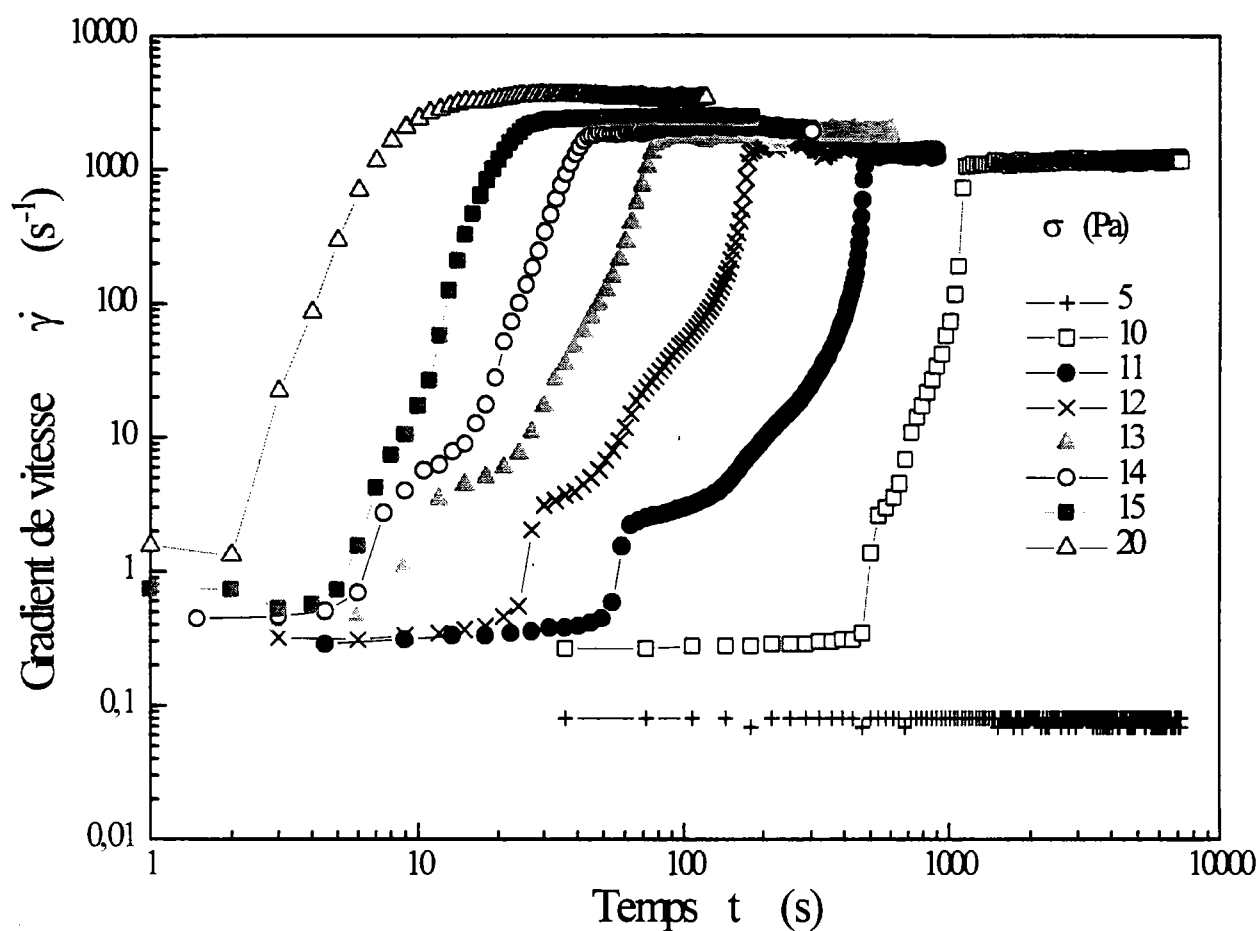


Figure IV.8 - Evolution du gradient de vitesse mesuré en fonction du temps quand on impose une contrainte σ constante, $T = 28^\circ\text{C}$, pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M.

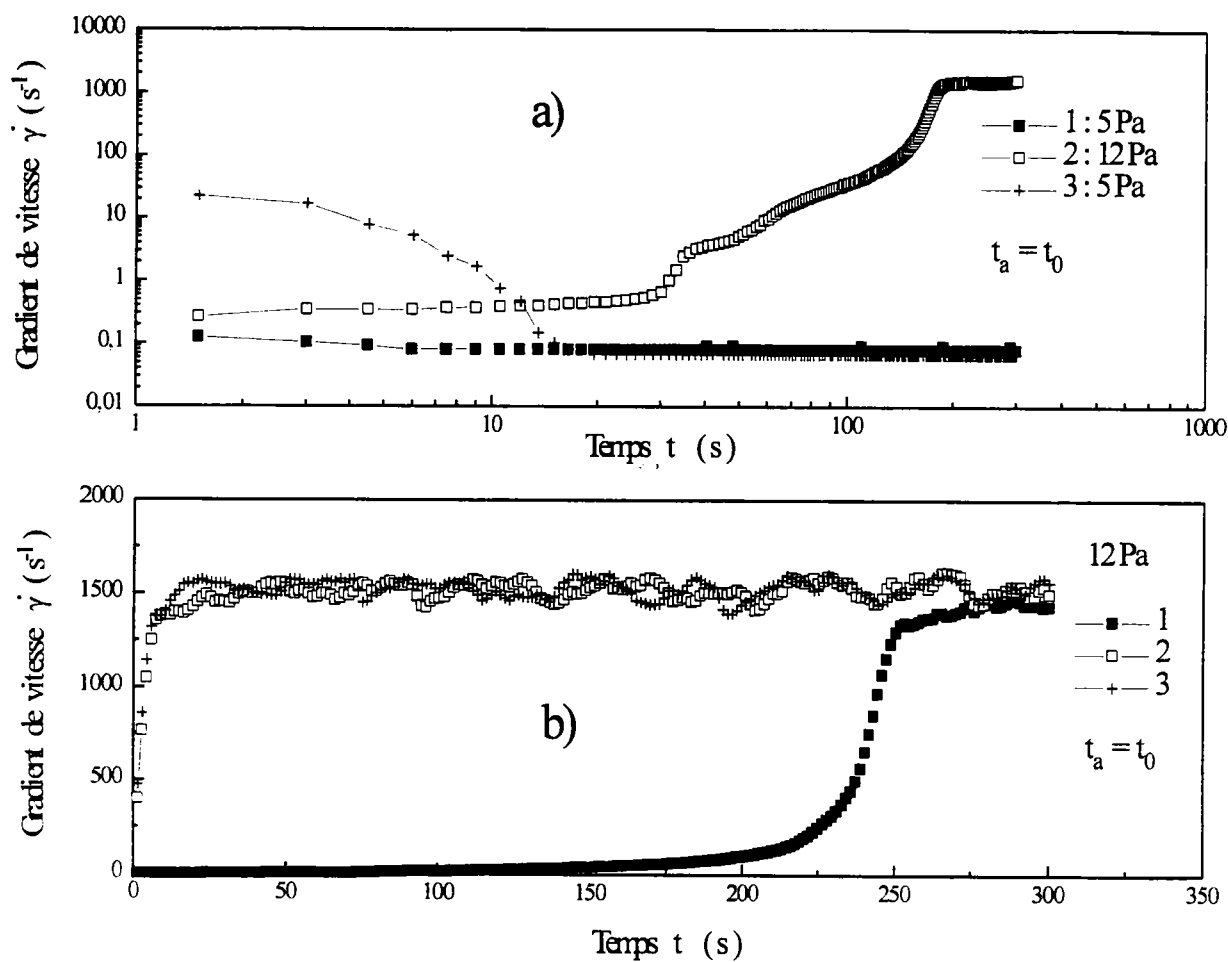


Figure IV.9 - Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, $T = 28^\circ\text{C}$. Le temps d'application de la contrainte t_m de chaque courbe est de 5 mn. Le temps d'attente t_a entre chaque courbe est de t_0 .

Figure a) : on applique 5 Pa (courbe 1) puis 12 Pa (courbe 2) et finalement à nouveau 5 Pa (courbe 3).

Figure b) : on applique trois fois de suite (courbe 1, 2 et 3) une contrainte constante (12 Pa).

précise. On peut toujours penser que si on attendait encore plus longtemps la transition se produirait pour une contrainte encore légèrement plus faible. Mais alors se poseraient les problèmes d'évaporation déjà mentionnés. Sans plateau de contrainte, les temps nécessaires à l'obtention de $\dot{\gamma}_e$ sont très petits (quelques secondes), cela explique la bonne superposition des deux courbes de la figure IV.5. En présence d'un plateau (ou pseudo plateau) de contrainte, pour $\sigma \ll \sigma_c$ ou $\sigma \gg \sigma_c$, les valeurs d'équilibre étant atteintes rapidement, même pour des temps de balayage notablement différents, les domaines I et III coïncident relativement bien. La différence concernera surtout le domaine II comme le montre la figure IV.7 avec une éventuelle modification de la forme du "plateau".

b. Durée de vie des structures induites par cisaillement

On se propose dans ce paragraphe d'estimer la durée, après le cisaillement, durant laquelle les "structures" induites par l'écoulement existent encore (ou perturbent les écoulements suivants). Les tests ont été réalisés avec une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 28°C.

Une première procédure consiste à appliquer (pendant un temps de mesure t_m) d'abord une contrainte correspondant au domaine I (5 Pa, courbe 1), puis une contrainte faisant passer (à la limite) dans le domaine II (12 Pa, courbe 2) pour finalement réimposer la contrainte initialement utilisée (5 Pa) pour représenter la "nouvelle" évolution $\dot{\gamma}(t)$ (courbe 3). Entre chacune des étapes existe un temps d'attente t_a variable (la valeur minimale t_0 étant de 7 s environ, temps nécessaire pour l'enregistrement des courbes et arrêt de la partie tournante du rhéomètre). Si les courbes 1 et 3 se superposent, c'est que les "structures" induites lors de l'étape 2 ont disparu (on ne perturbe pas l'écoulement suivant). Cette procédure permet d'avoir une estimation de l'ordre de grandeur des temps de relaxation t_R des structures induites par le cisaillement.

Une deuxième procédure consiste à appliquer plusieurs fois de suite (avec un temps d'attente t_a variable entre chaque mesure) une contrainte induisant des "structures" (12 Pa). Ici encore, le temps d'attente t_a , nécessaire pour que les évolutions successives de $\dot{\gamma}(t)$ soient pratiquement identiques, permettra d'obtenir une estimation des "durées de vie" des structures induites.

Des exemples de résultats obtenus sont donnés sur les figures IV.9 et IV.10. On constate, sur la figure IV.9a (première procédure), que si le temps d'attente est minimal ($t_a = t_0$, pratiquement nul), il faut environ 15 s pour que la courbe 3 de $\dot{\gamma}(t)$ se superpose à la courbe 1 (pour $t > 15$ s).

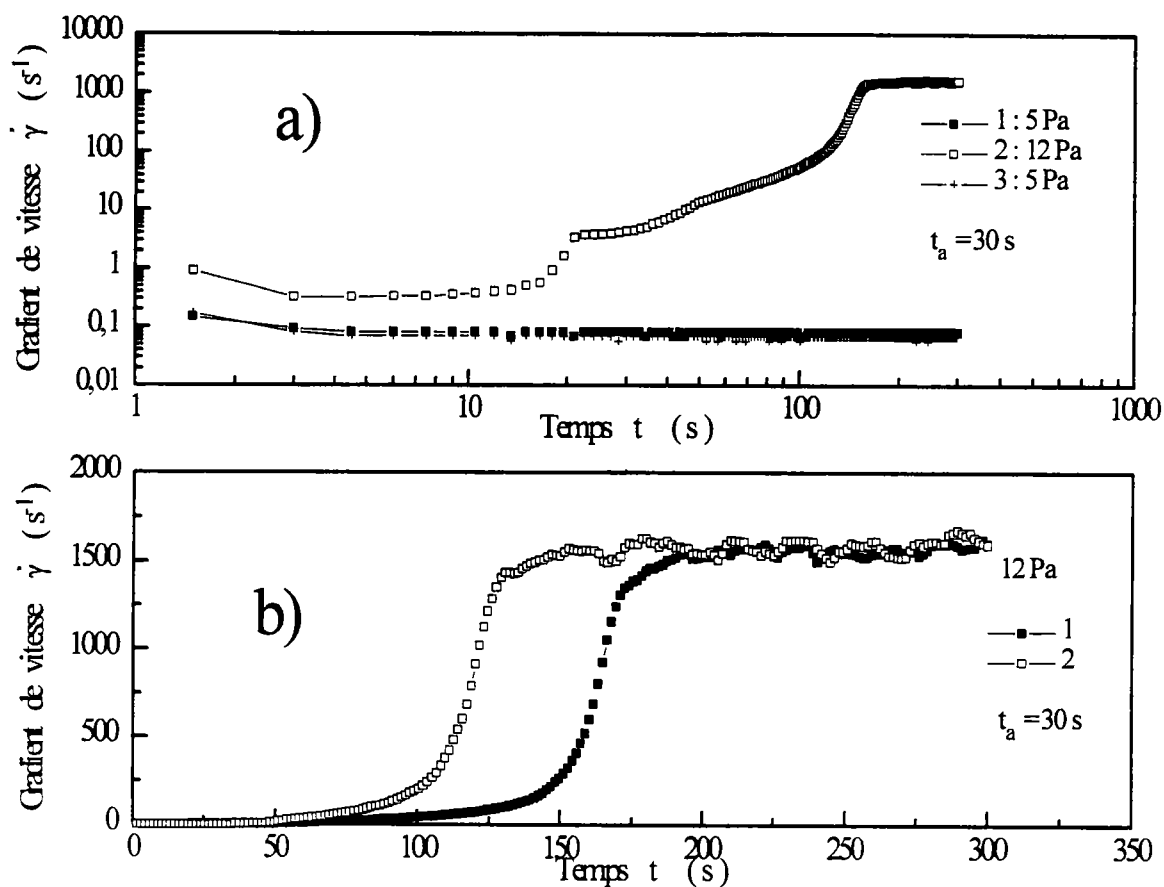


Figure IV.10 - Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, $T = 28^\circ\text{C}$. Le temps d'application de la contrainte t_m de chaque courbe est de 5 mn. Le temps d'attente t_a entre chaque courbe est de 30 s à partir de l'instant où $\dot{\gamma} = 0$. Figure a) : on applique 5 Pa (courbe 1) puis 12 Pa (courbe 2) et finalement à nouveau 5 Pa (courbe 3). Figure b) : on applique deux fois de suite (courbe 1 et 2), avec un temps d'attente de 30 s entre 1 et 2, une contrainte constante (12 Pa).

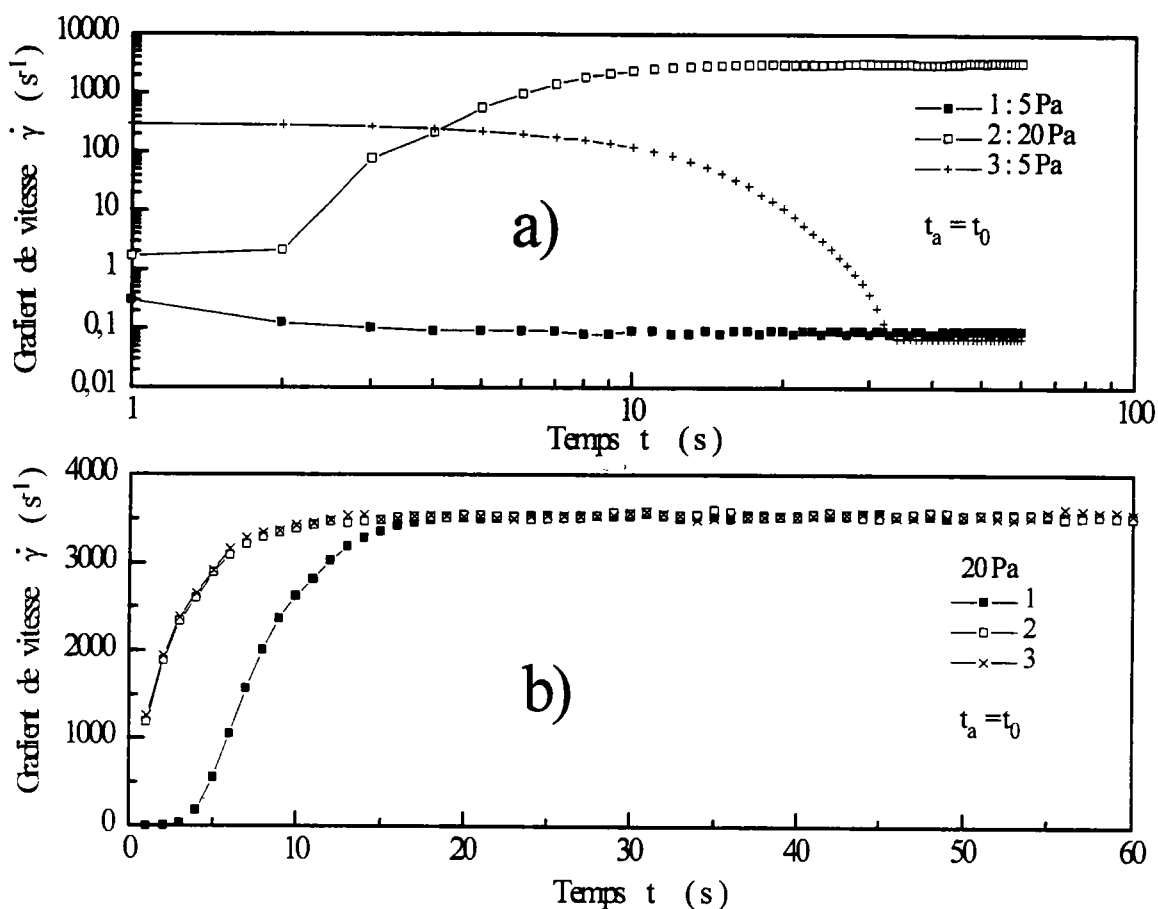


Figure IV.11 - Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, $T = 28^\circ\text{C}$. Le temps d'application de la contrainte t_m de chaque courbe est de 1 mn. Le temps d'attente t_a entre chaque courbe est de t_0 .

Figure a) : on applique 5 Pa (courbe 1) puis 20 Pa (courbe 2) et finalement 5 Pa (courbe 3).

Figure b) : on applique trois fois de suite (courbe 1,2 et 3) une contrainte constante (20 Pa), avec un temps d'attente égal à t_0 entre 1,2 et 3.

La figure IV.9b (deuxième procédure) montre que si le temps d'attente t_a est pratiquement nul, les deux premières courbes successives $\dot{\gamma}(t)$ ne se superposent absolument pas. Pour la première, il faut environ 250 s pour atteindre la valeur d'équilibre alors que pour la seconde (et la troisième), il faut moins de 10 s. On observe aussi sur cette figure, qu'après la première mesure (courbe 1), on a induit un état qui ne disparaît pas, et qui reste identique, si on continue à cisailer : les courbes 2 et 3 sont équivalentes. On peut observer que ce n'est pas un état stable : le gradient de vitesse oscille autour d'une valeur d'équilibre. La figure IV.10 montre les résultats obtenus lorsque cette fois le temps d'attente t_a entre deux balayages successifs est de 30 s. Les courbes 1 et 3, sur la figure IV.10a (première procédure), sont parfaitement superposées : cela laisse supposer qu'avec nos conditions expérimentales, la "durée de vie" des structures induites est au maximum de 30 s (mais supérieure à quelques secondes d'après les résultats de l'expérience précédente). Par contre, avec la deuxième procédure (figure IV.10b), les courbes 1 et 2 donnent des évolutions "semblables" mais décalées. Très approximativement, il faut environ 200 s, la première fois, pour passer dans le domaine (III) alors qu'il ne faut plus qu'environ 150 s lors du deuxième passage. En augmentant le temps d'attente, on remarque qu'il faut environ 5 mn pour observer approximativement la superposition.

Les mêmes expériences ont été refaites avec cette solution mais en imposant cette fois $\sigma = 20$ Pa (correspondant nettement au domaine III de la courbe $\sigma(\dot{\gamma})$). On a représenté, sur les figures IV.11 et IV.12, une partie des résultats obtenus. On constate que si $t_a = t_0$, il faut cette fois environ 30 s pour que les courbes 1 et 3 ($\sigma = 5$ Pa) se superposent à nouveau (figure IV.11a). Ce temps est deux fois plus important que lorsqu'on impose $\sigma = 12$ Pa. Le gradient de vitesse à l'équilibre, pour 20 Pa, oscille nettement moins en fonction du temps que précédemment. L'état de la solution semble plus stable quand on applique 20 Pa au lieu de 12 Pa. A nouveau, il faudra approximativement 30 s d'arrêt entre deux courbes successives, pour que les deux courbes (5 Pa) soient superposées (figure IV.12a). Par contre, ici, avec $t_a = 60$ s lors de la deuxième procédure, les courbes 1 et 2 sont superposées aux incertitudes de mesure près. Ce temps est cinq fois plus petit que celui obtenu quand on impose $\sigma = 12$ Pa. Le temps d'existence des structures induites créées par cisaillement est très approximativement de quelques dizaines de secondes (inférieur à 60 s).

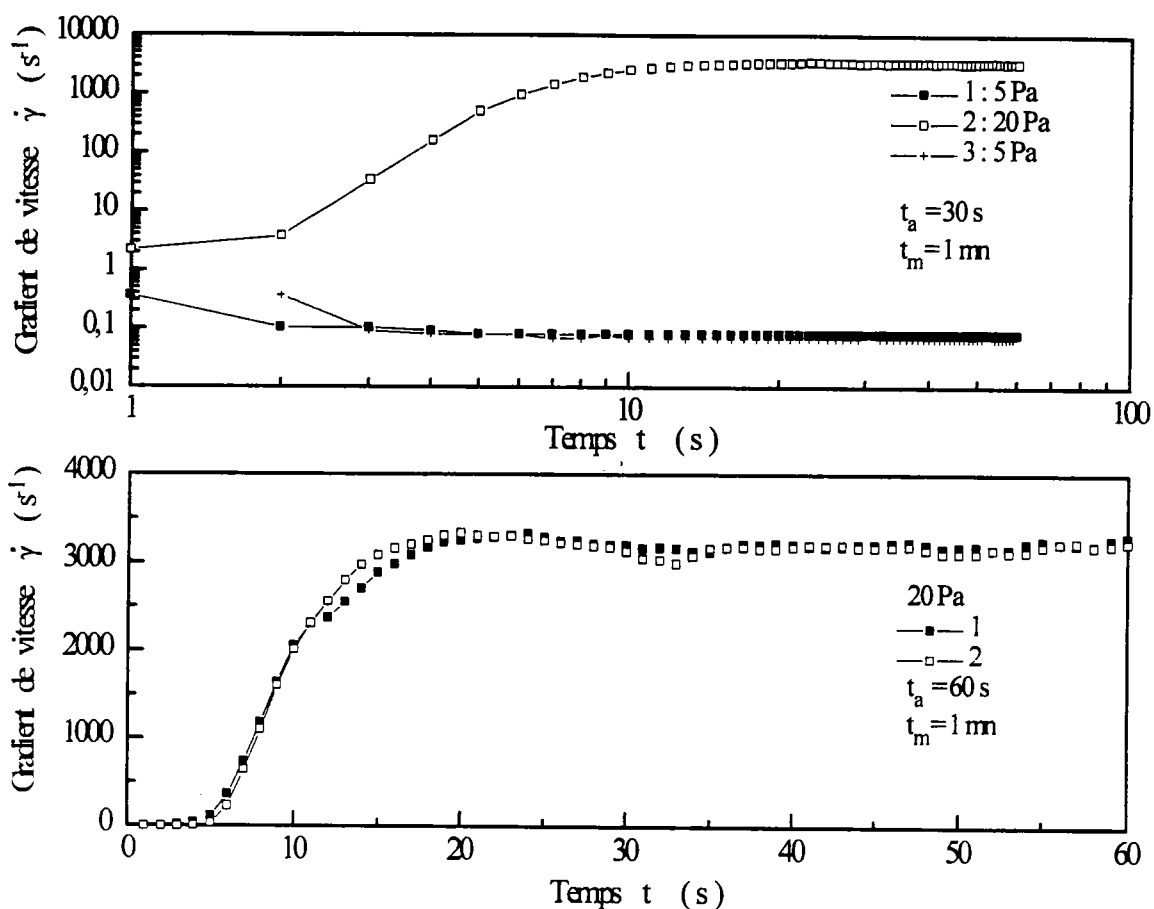


Figure IV.12 - Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, $T = 28^{\circ}C$. Le temps de mesure t_m de chaque courbe est de 1 mn. Figure du haut : on applique 5 Pa (courbe 1) puis 20 Pa (courbe 2) et finalement 5 Pa (courbe 3). $t_a = 30$ s. Figure du bas : on applique deux fois de suite (courbe 1 et 2), avec un temps d'attente entre 1 et 2 de 60 s, une contrainte constante (20 Pa).

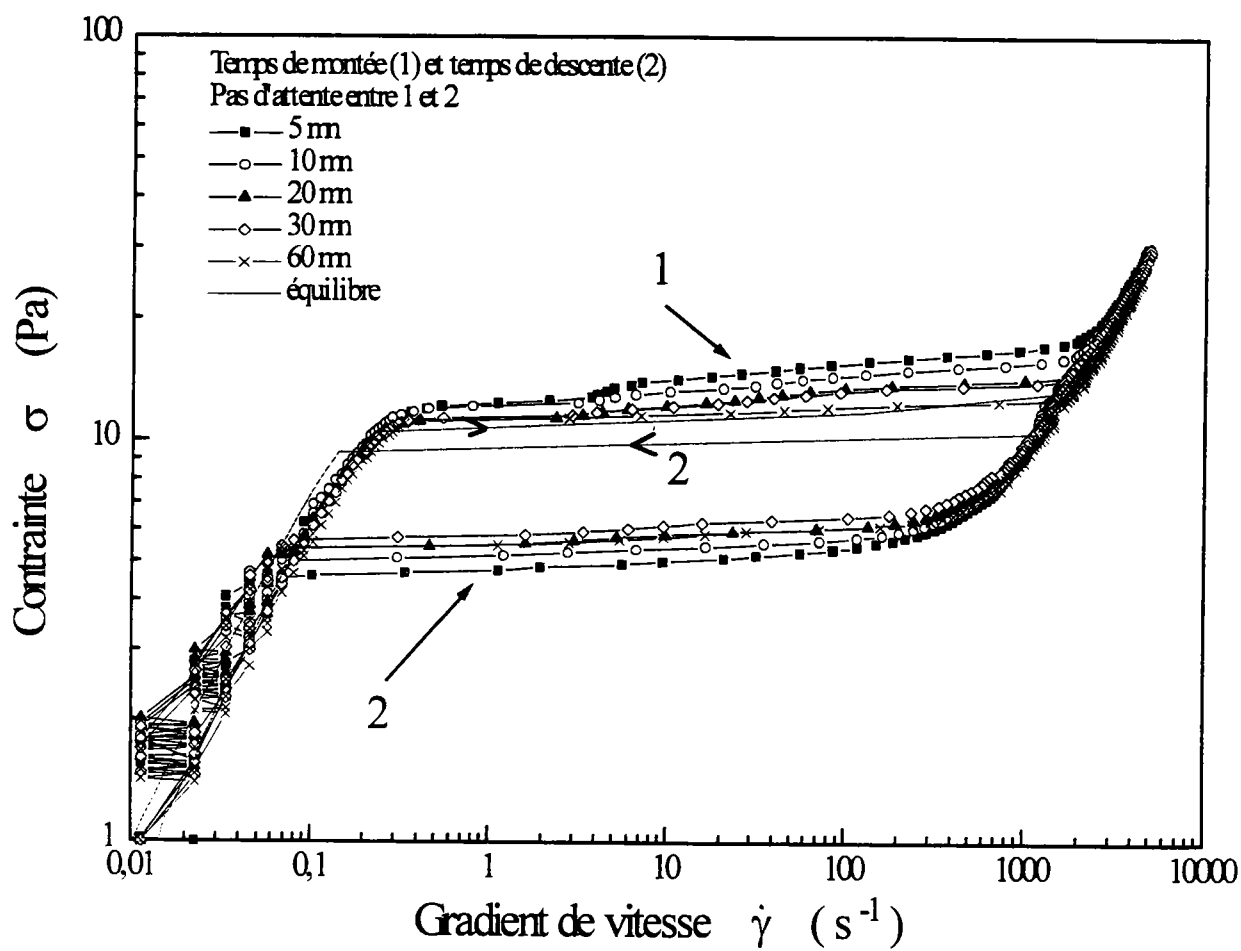


Figure IV.13 - Phénomène d'hystérésis pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, $T = 28^\circ\text{C}$, et différents temps de balayage de la contrainte.

c. Phénomène d'hystérésis

Dans ce paragraphe, on va chercher à voir si l'on peut mettre en évidence des phénomènes d'hystérésis. Pour cela, on va procéder sur le même échantillon à un balayage en contrainte dans le sens croissant (charge) puis décroissant (décharge), ou inversement. On envisagera différents temps de mesure et différentes températures. L'arrêt du balayage "montée" (σ augmente) s'effectuera toujours pour une valeur de la contrainte finale σ_f appartenant au domaine III des courbes $\sigma(\dot{\gamma})$. Le départ de la courbe "descente" (σ diminue) se fera pour la même contrainte σ_f . On reportera essentiellement ici les résultats obtenus avec la solution CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 28°C.

α) Influence du temps de balayage

Sur la figure IV.13, on a reporté les balayages "montée" (notés 1) suivis des balayages "descente" (notés 2) pour des temps de balayage variant de 5 à 60 minutes et également pour des mesures faites à l'équilibre. On n'imposera pas de temps d'attente entre la montée et la descente. D'après les résultats du paragraphe c, le système n'a pas le temps de relaxer avant la deuxième série de mesure. On peut noter immédiatement que c'est la position du plateau (ou pseudo plateau) de contrainte qui est fondamentalement affectée par ces balayages montants et descendants. On peut également observer une très légère augmentation de la viscosité, dans le domaine I, à la fin de l'expérience. Celle-ci n'est pas liée à des phénomènes d'évaporation comme on le verra par la suite. La valeur du plateau de contrainte de la courbe descente est toujours inférieure à celle correspondant à la montée. Plus le temps de balayage en contrainte est élevé, plus le phénomène d'hystérésis diminue. La courbe "montée" faite en une heure est équivalente à la courbe effectuée à l'équilibre comme on a pu le voir précédemment (figure IV.6). Par contre, la courbe descente effectuée en une heure est nettement déplacée vers les contraintes inférieures pour un même gradient de vitesse. Même à l'équilibre, le phénomène d'hystérésis existe toujours, mais de façon beaucoup moins marquée. La solution CTAB 0.1 M / NaSal 0.03 M, à 24°C montre un comportement similaire, à part que cette fois, les domaines I sont confondus. De plus, les courbes "montée" effectuées avec un temps de balayage supérieur à 30 minutes sont équivalentes à celles faites à l'équilibre.

Sur la figure IV.14, on a reporté les résultats obtenus en réalisant (à l'équilibre) deux "montée-

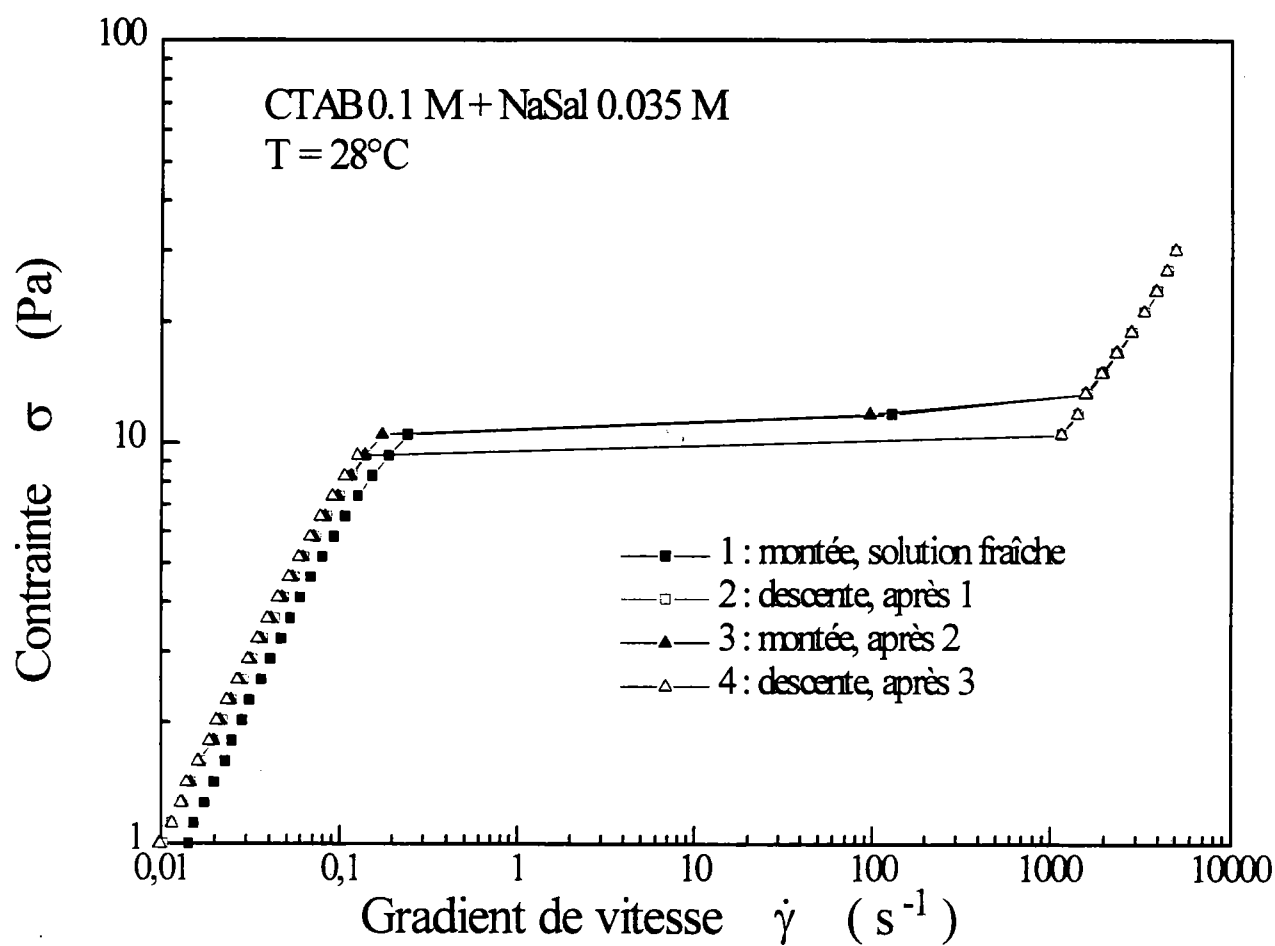


Figure IV.14 - Phénomène d'hystérésis (mesure à l'équilibre) pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M (deux balayages en contrainte montée-descente successifs).

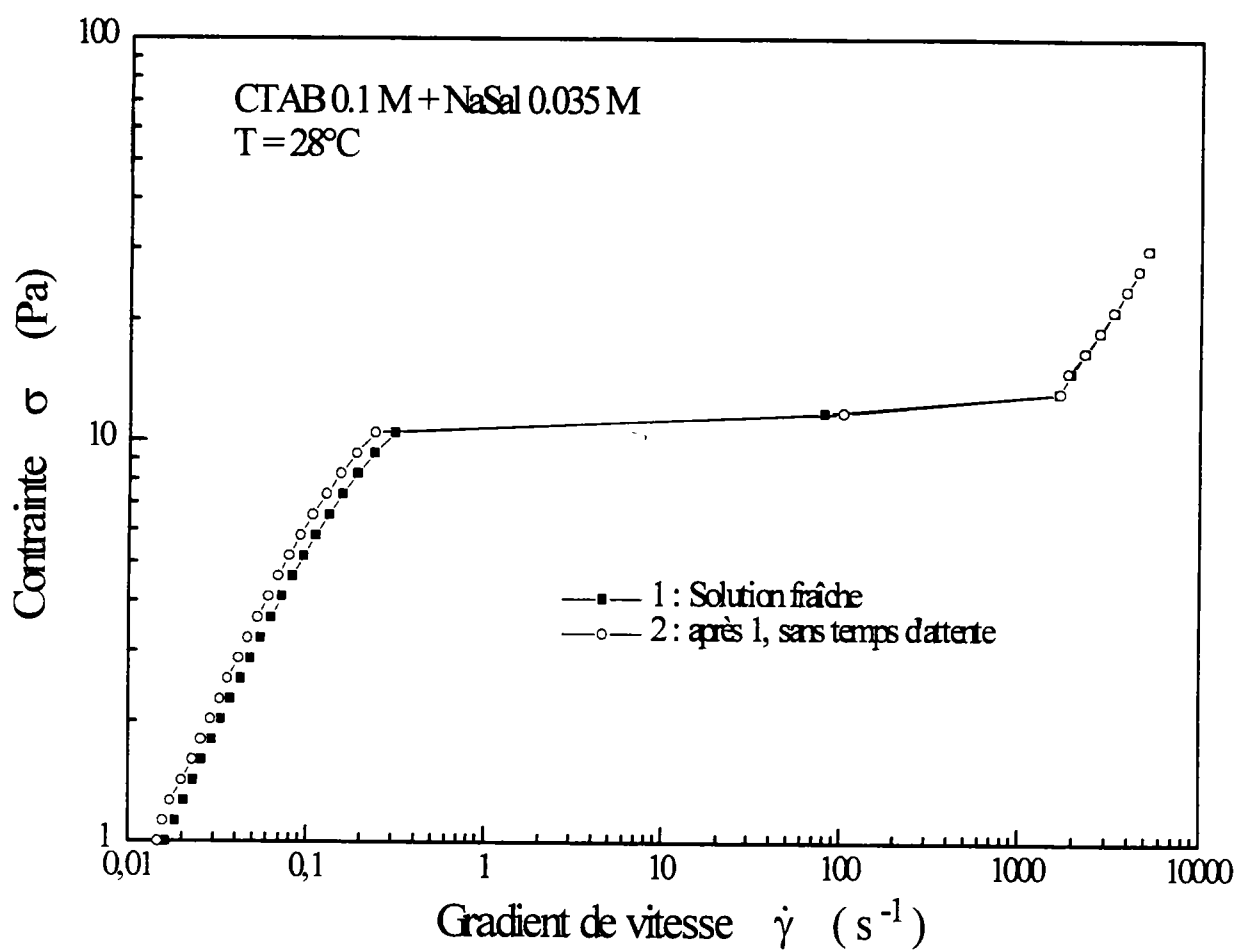


Figure IV.15 - Avec une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, on a effectué deux balayages croissants de la contrainte successifs (solution non changée).

descente” successives. Les phénomènes d’hystérésis sont toujours visibles. Les domaines III sont identiques mais le domaine I de la première montée est décalé par rapport aux autres domaines I et en particulier celui de la montée suivante.

Pour confirmer l’existence de ce décalage, on a réalisé (figure IV.15) deux balayages croissants successifs de la contrainte. On peut observer dans ce cas une excellente superposition des courbes en ce qui concerne les domaines II et III, mais toujours un décalage, comme observé précédemment, pour les domaines I balayés successivement. On peut donc déduire des dernières courbes que ce n’est pas le fait d’intercaler un balayage “descente”, mais plutôt le passage aux forts gradients de vitesse du domaine III, qui modifie légèrement le domaine I des courbes “montée”. Ceux-ci restent newtoniens (domaines I parallèles) mais la viscosité correspondante augmente légèrement.

Cela est confirmé par la figure IV.16. Si la “descente” (1') est effectuée avant la “montée” (2'), les deux domaines I sont superposés.

Pour terminer, on réalise des balayages “montée-descente” avec un temps fini, par exemple en 10 mn (à 30°C), sur la même solution que celle étudiée précédemment. On ne donnera pas les figures correspondantes ici, mais seulement les conclusions. On peut noter qu’on obtient les mêmes décalages en ce qui concerne les domaines I et un cycle d’hystérésis : σ_c est plus important à la “montée” ($= \sigma_{CM}$) qu’à la “descente” ($= \sigma_{CD}$). Si on part du domaine III (de σ) avec une solution fraîche et que la contrainte décroît, la contrainte plateau σ_c correspondante sera plus élevée que la σ_{CD} indiquée précédemment. On peut noter enfin que si on cisaille la solution fraîche à σ_f avant d’entamer la “descente”, la contrainte plateau obtenue se rapprochera de la valeur σ_{CD} . Pour que les plateaux des courbes “descente” (après une “montée” et avec une solution fraîche) soient superposés, il faut, par exemple, imposer une contrainte de 25 Pa à une solution fraîche pendant environ 10 mn avant d’effectuer la descente.

β) Influence de la température

Pour montrer l’influence de la température sur les cycles apparents d’hystérésis, on a effectué à différentes températures des “montée-descente” en contrainte. On a choisi d’imposer un temps de balayage court (5 mn) pour que la différence des contraintes plateau σ_c à la montée et à la descente soit bien visible. Il n’y a pas d’attente entre la montée et la descente. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.17. Plus la température augmente, plus le phénomène

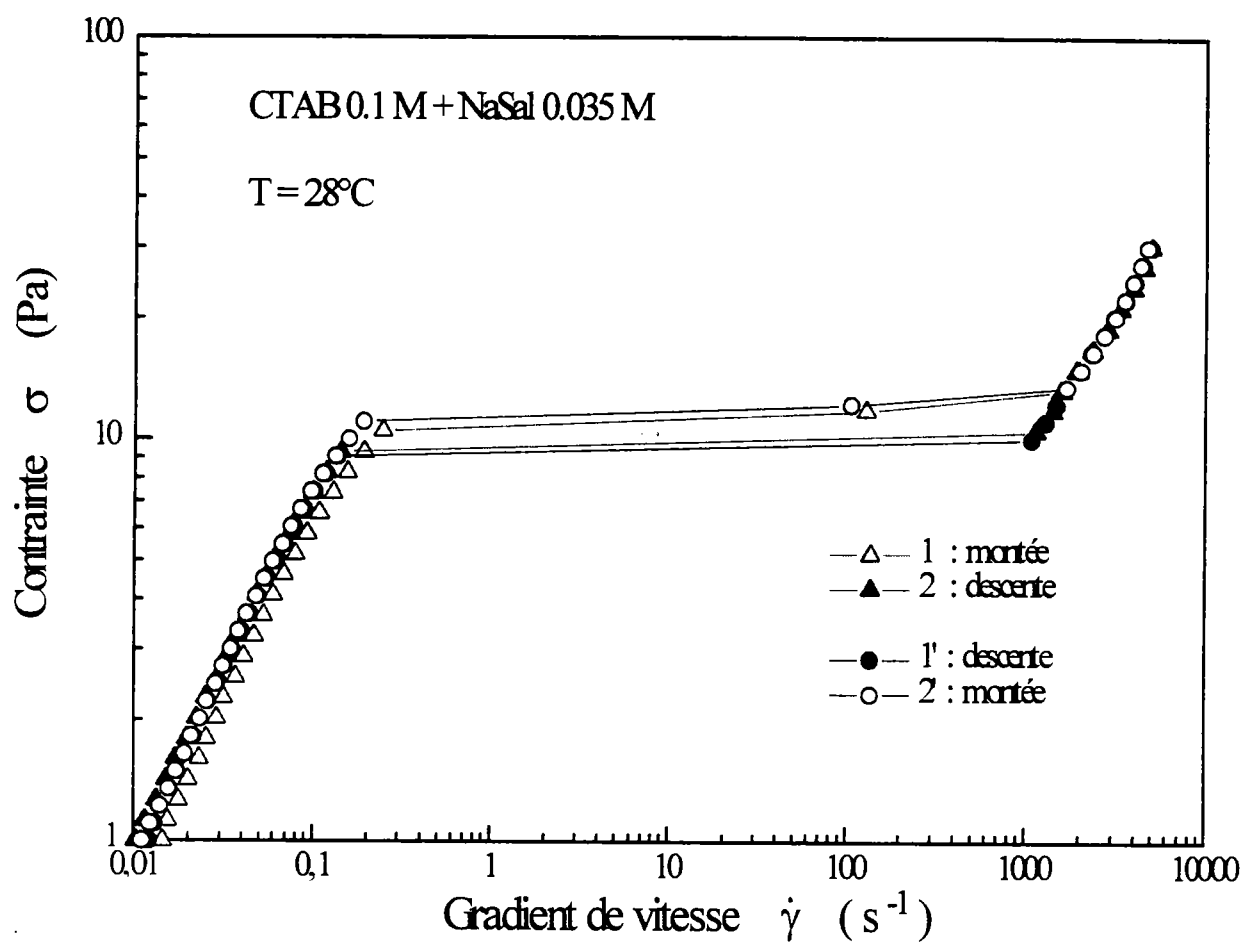


Figure IV.16 - Phénomène d'hystérésis (mesures à l'équilibre).

Courbe 1 : Solution fraîche, augmentation de σ . Courbe 2 : après la courbe 1. avec la même solution, décroissance de σ .

Courbe 1' : Solution fraîche. décroissance de σ . Courbe 2' : après la courbe 1', avec la même solution, augmentation de σ .

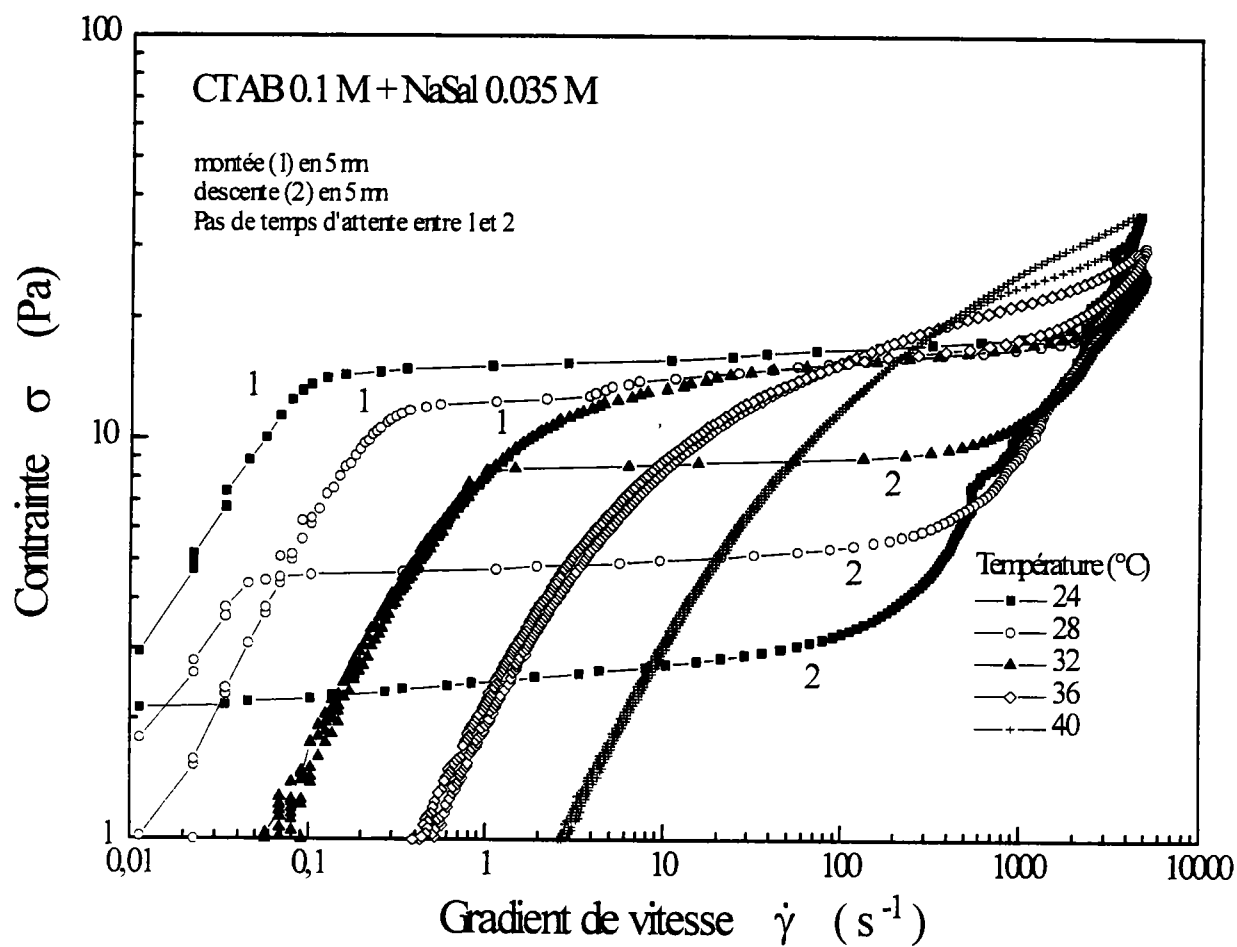


Figure IV.17 - Phénomène d'hystérésis pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, pour différentes températures (balayage logarithmique de la contrainte en 5 mn).

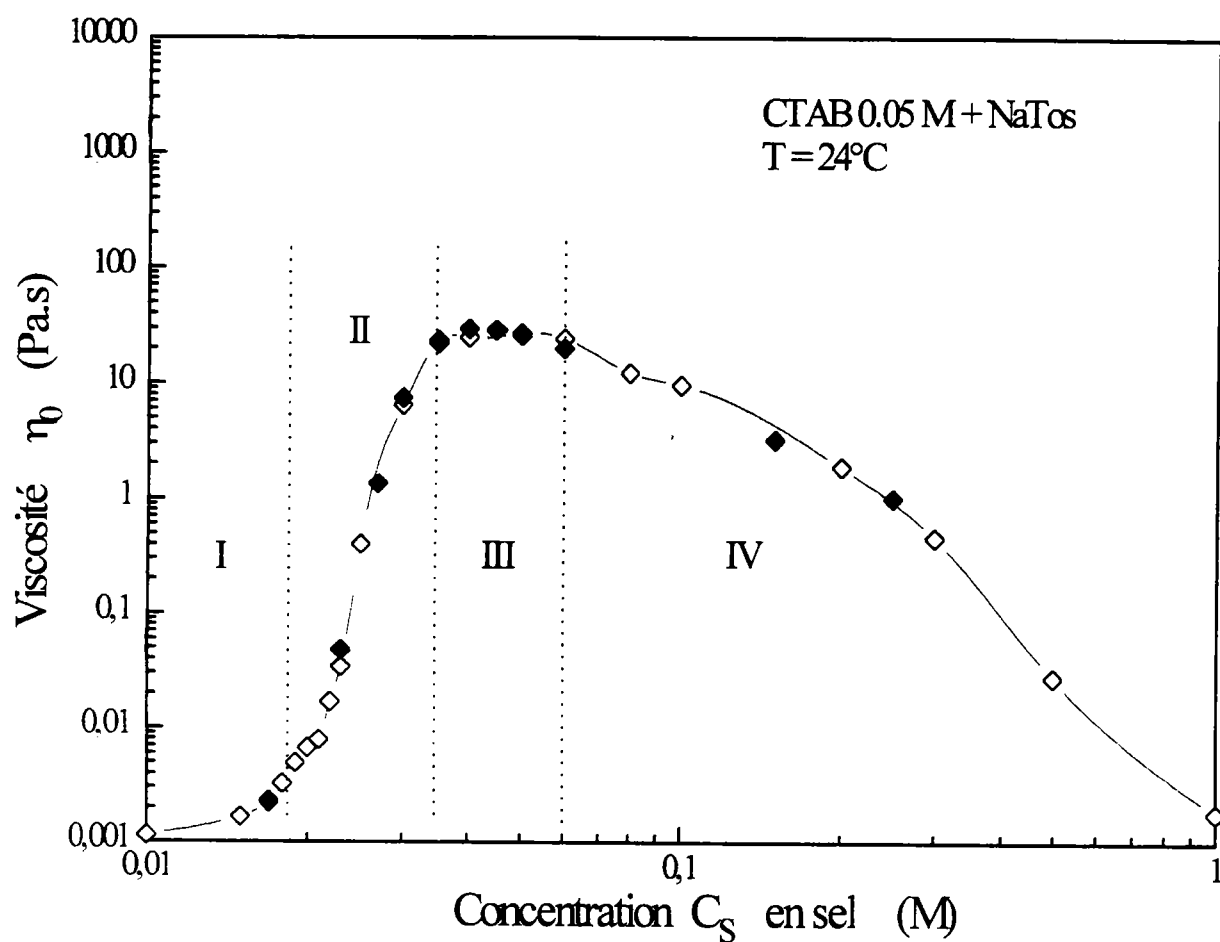


Figure IV.18 - Viscosité à gradient nul d'une solution de CTAB 0.05 M en fonction de la concentration en NaTos. Les deux séries de points (pleins ou ouverts) correspondent à différentes solutions préparées à deux mois d'intervalle. Elles montrent la reproductibilité des résultats obtenus.

d'hystérésis, et également les différences dans le domaine linéaire I, diminuent. Cela indique, en particulier, que, l'évaporation, augmentant avec la température, n'est pas la cause des effets mentionnés précédemment. Il est à noter que plus la température augmente, plus la longueur du plateau (ou pseudo plateau) diminue et que, par exemple, pour 40°C le "plateau" a totalement disparu, et même pour des temps de balayage faibles, le phénomène d'hystérésis a pratiquement disparu.

Pour conclure, l'importance du décalage des plateaux de contrainte (des σ_C) à la montée et à la descente est liée au temps de balayage. Il s'explique par les temps importants qui sont nécessaires pour atteindre les valeurs d'équilibre au voisinage de σ_C . Néanmoins, pour des mesures réalisées à l'équilibre, nos courbes mettent en évidence l'existence d'une faible hystérésis se manifestant sur σ_C .

3. Influence de la concentration et de la nature du sel

3.1. Variation de la concentration en sel

On va examiner ici l'influence d'un contre-ion organique, l'ion tosylate, sur les propriétés rhéologiques d'une solution aqueuse de CTAB 0.05 M. Le tosylate de sodium peut induire un phénomène de rhéoépaississement bien défini (cf. chapitre III) pour de faibles concentrations C_s en sel. Pour des concentrations plus importantes, on rappellera l'évolution des propriétés linéaires et on étudiera les évolutions de la partie rhéofluidifiante.

a. Comportement linéaire

La figure IV.18 rappelle l'évolution de η_0 la viscosité à gradient nul pour une solution de CTAB 0.05 M en fonction de la concentration en tosylate de sodium ajouté à la solution micellaire (24°C). Cette courbe a été décomposée en quatre domaines de concentration caractérisant des domaines d'évolution spécifiques (cf chapitre III). Deux séries de points ont été portées sur cette figure. Ils correspondent à deux séries de solution préparées à deux mois d'intervalle et indiquent la reproductibilité des résultats présentés ici. Rappelons que le rhéoépaississement se manifeste uniquement au début du domaine II caractérisé par une croissance rapide de η_0 . La décroissance de η_0 (domaine IV) peut être expliquée par différents mécanismes qui sont encore actuellement

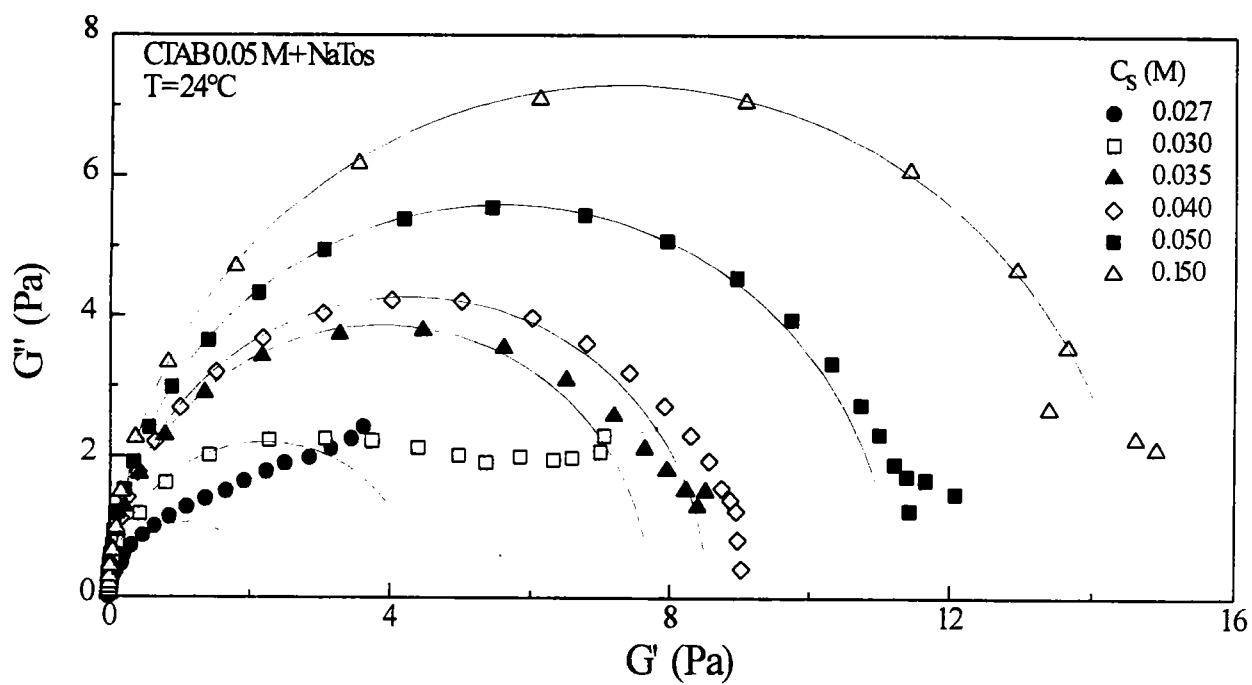


Figure IV.19 - Tracés de Cole-Cole pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaTos.

sujets à discussion. Le plus simple correspondrait à une diminution des longueurs de chaînes, conduisant éventuellement, à très fortes concentrations en sel, à une forme sphérique pour les micelles [24-26]. La création de connections glissantes avec formation possible d'un réseau totalement multi-connecté a été une autre possibilité envisagée [27,28]. Le mécanisme impliqué pourrait dépendre de la nature du sel mis en jeu.

Une courbe avec un seul maximum a déjà été observée avec d'autres systèmes, par exemple $\text{CPClO}_3/\text{NaClO}_3$ [7], CTAB/KBr [7] ou CTAC/NaSal/NaCl [29]. Pour des systèmes comme CPCl/NaSal [30] ou CTAB/NaSal (chapitre III) la courbe représentant l'évolution de $\eta_0(C_s)$ montre deux maximums au lieu d'un comme ici.

Pour pouvoir appliquer la théorie de Cates, il faut que les solutions présentent un caractère maxwellien. Sur la figure IV.19, on a représenté quelques résultats concernant des mesures dynamiques de viscosité dans la représentation de Cole-Cole : $G''(\omega) = f(G'(\omega))$. G' est le module élastique et G'' le module de perte, ω est la pulsation angulaire de la contrainte imposée. On a vérifié que les amplitudes mises en jeu au cours de ces mesures correspondaient au domaine linéaire. Dans une telle représentation, un comportement maxwellien correspond à un demi-cercle parfait de diamètre G_0 (G_0 étant le module plateau, valeur asymptotique de G' aux grandes pulsations). Les résultats présentés montrent clairement que pour les concentrations en sel les plus faibles (par exemple $C_s = 0.027$ ou 0.03 M) une forte différence entre le demi-cercle et les points expérimentaux apparaît indiquant que le comportement des solutions correspondantes n'est pas du type maxwellien. Les différences diminuent avec l'augmentation de la concentration en sel. Pour $C_s = 0.027$ M, le comportement est du type de celui observé pour des systèmes de polymères dont les chaînes sont flexibles et non enchevêtrées. Ce comportement est décrit par les théories de Rouse [31] et Zimm [32]. Quand $C_s = 0.03$ M, le comportement se rapproche de celui de chaînes de polymères (de grandes masses moléculaires) fortement enchevêtrées [33]. A partir du domaine III, $C_s \geq 0.035$ M, les courbes peuvent être ajustées de façon acceptable par un fluide de Maxwell.

Sur la figure IV.20, on a représenté l'évolution de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour une valeur de C_s correspondant à 0.035 M (l'intérêt de cette valeur particulière apparaîtra plus tard, également dans l'étude non linéaire). Les lignes en trait continu correspondent aux meilleurs ajustements avec le modèle de Maxwell correspondant aux équations :

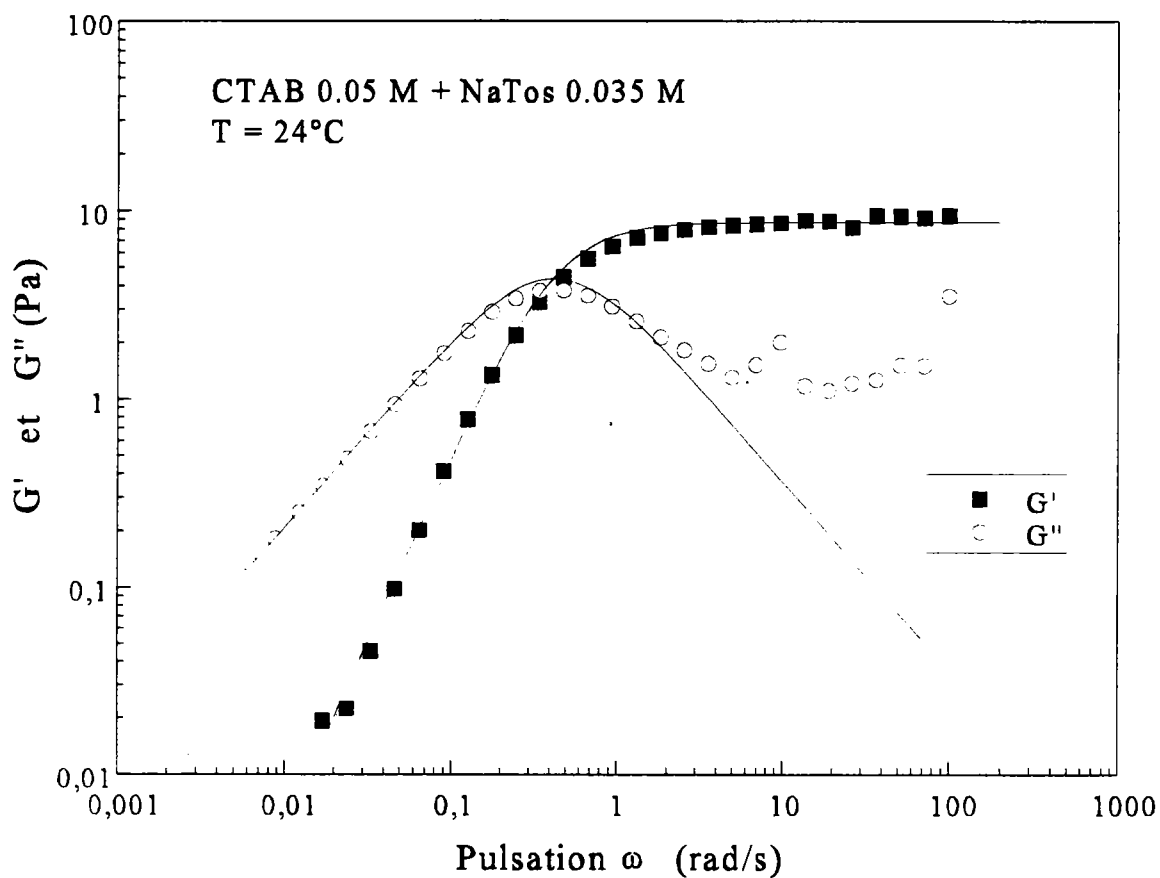


Figure IV.20 - Module élastique (G') et de perte (G'') en fonction de la pulsation pour une solution de CTAB 0.05 M et de NaTos 0.035 M. Les lignes correspondent aux courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ calculées avec le modèle de Maxwell ajustant le mieux les données expérimentales.

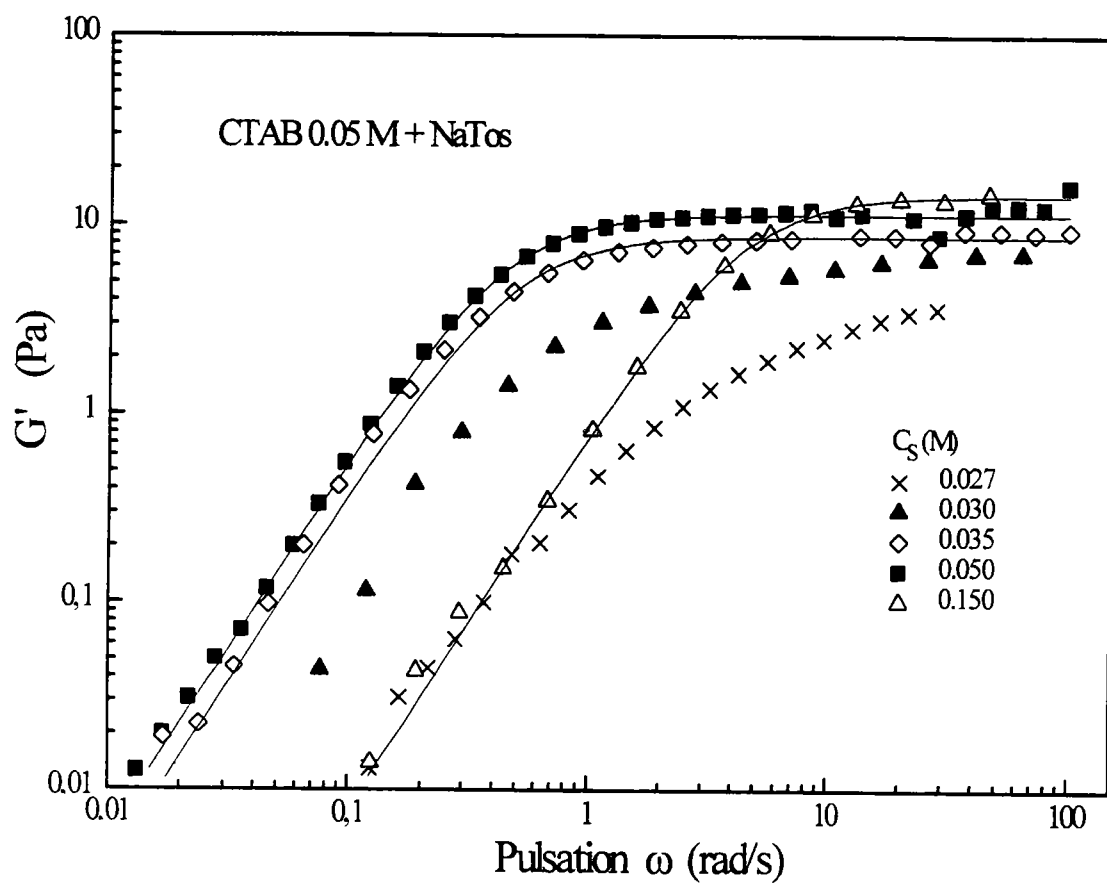


Figure IV.21 - Module élastique en fonction de la pulsation pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaTos ($T = 24^\circ\text{C}$). Les lignes correspondent aux courbes $G'(\omega)$ calculées avec le modèle de Maxwell ajustant le mieux les données expérimentales.

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

On peut voir que l'accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques est relativement bon, sauf pour G'' pour les grandes pulsations angulaires. Dans cette situation, on peut observer une déviation des points, dans l'évolution mesurée par rapport à la courbe théorique, correspondant à la contribution des modes de respiration et de Rouse. La procédure d'ajustement des courbes donne : $G_0 = 8.7 \text{ Pa}$ et $\tau_R = 2.4 \text{ s}$.

La figure IV.21 donne l'évolution du module élastique G' en fonction de la pulsation angulaire ω pour cinq concentrations en NaTos situées de part et d'autre de 0.035 M . Avec le rhéomètre utilisé, on ne peut pas effectuer de mesures lorsque la viscosité est trop faible (ici si $C_s < 0.027 \text{ M}$). Dans ce dernier domaine les solutions se comportent approximativement comme un fluide newtonien. Lorsque la concentration en sel augmente, l'évolution de G' aux faibles pulsations devient linéaire avec la pente 2 (en log-log) prévue par le modèle de maxwell et le plateau aux grandes valeurs de ω apparaît très distinctement, il permet de définir G_0 . Le comportement du fluide s'approche de celui d'un corps parfaitement élastique. Il est à noter qu'un comportement purement maxwellien n'a jamais été observé pour des polymères à chaînes flexibles et que c'est la nature de polymère "vivant" (avec les cassures et recombinaisons) qui confère cette propriété aux solutions micellaires étudiées ici.

Sur la figure IV.22, on a représenté cette fois dans les mêmes conditions l'évolution du module de perte G'' en fonction de la pulsation angulaire ω . Aux trop faibles concentrations en sel (ex : 0.027 M), l'évolution des points expérimentaux ne présente pas le maximum attendu. Quand $C_s \geq 0.035 \text{ M}$, l'évolution de G'' présente un maximum, mais après la décroissance les courbes montrent une remontée (correspondant aux déviations notées dans la représentation en Cole-Cole). A part la présence des modes supplémentaires se manifestant ainsi aux grandes valeurs de ω , l'accord avec le modèle de Maxwell peut être considéré comme satisfaisant pour $C_s \geq 0.035 \text{ M}$. Il existe une certaine incertitude sur les déterminations expérimentales de G_0 et τ_R .

Sur la figure IV.23, on a représenté l'évolution de G_0 , déterminé par l'ajustement de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ et du Cole-Cole avec le modèle de Maxwell, et sur la figure IV.24, l'évolution de τ_R (temps de relaxation) à partir de l'ajustement de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$. Après une croissance rapide, G_0

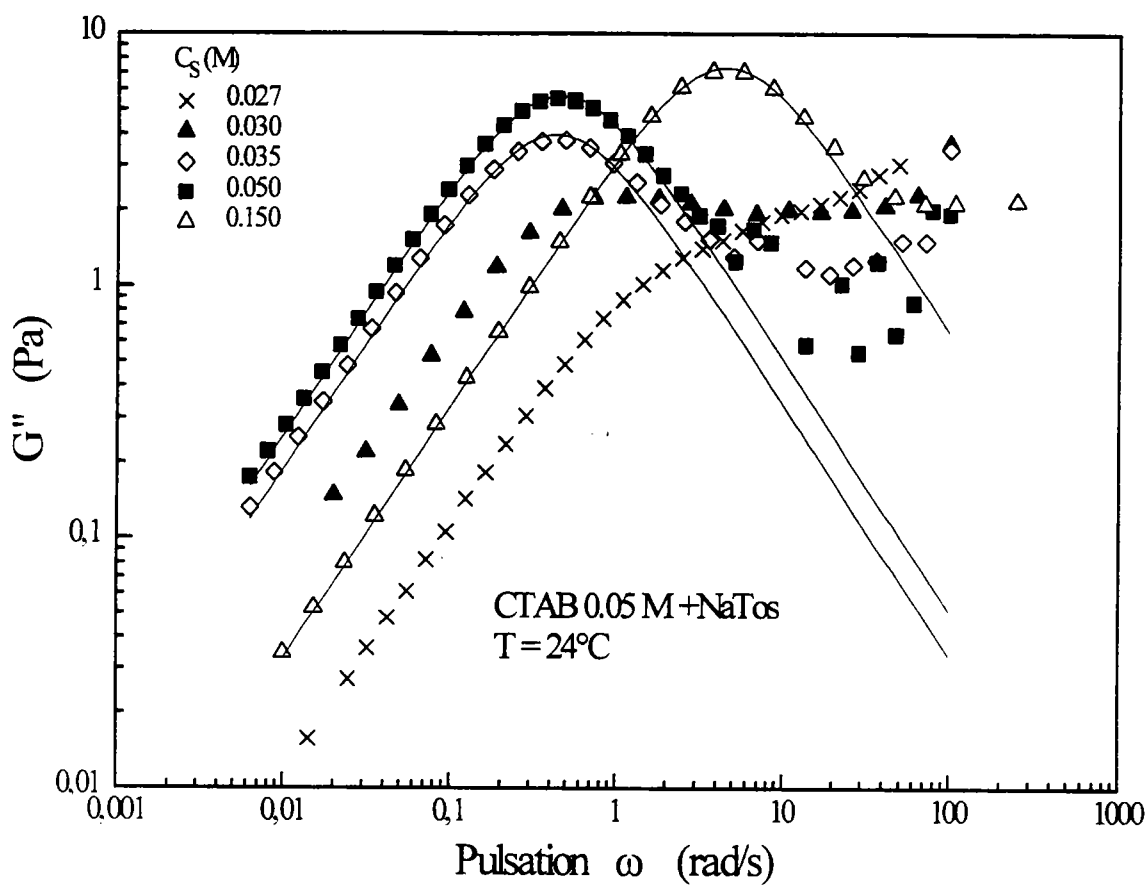


Figure IV.22 - Module de perte en fonction de la pulsation pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations de NaTos. Les lignes correspondent aux courbes $G''(\omega)$ calculées avec le modèle de Maxwell ajustant le mieux les données expérimentales.

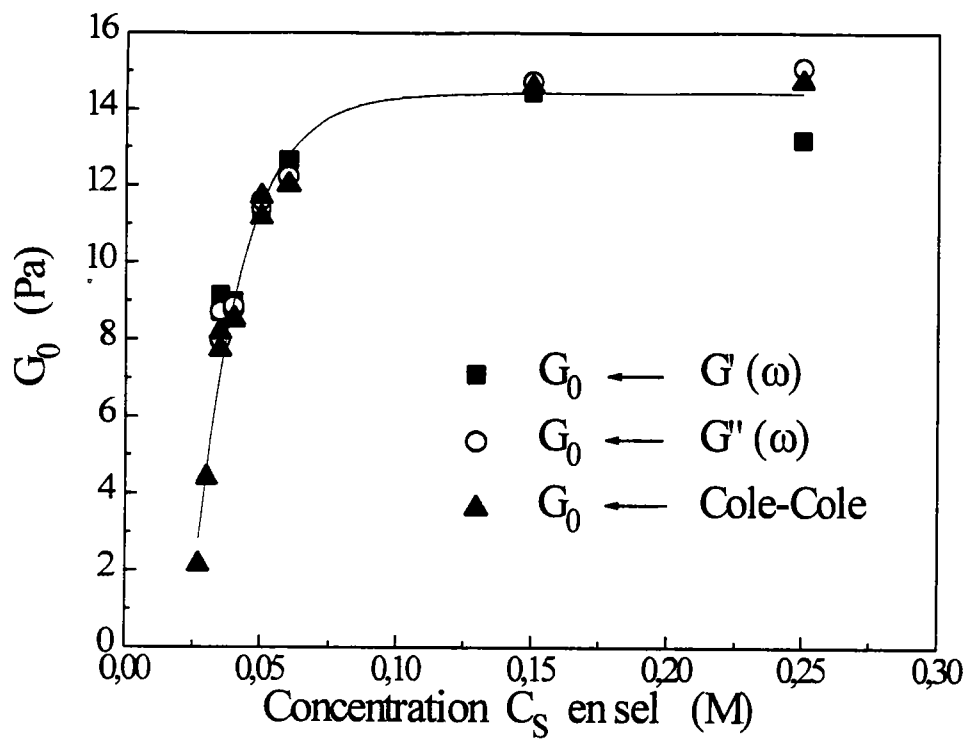


Figure IV.23 - Evolution du module plateau G_0 en fonction de la concentration en NaTos pour une solution de CTAB 0.05 M ($T = 24^\circ\text{C}$).

Les points correspondent à la détermination de G_0 à l'aide d'ajustements avec le modèle de Maxwell de $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ ou du Cole-Cole.

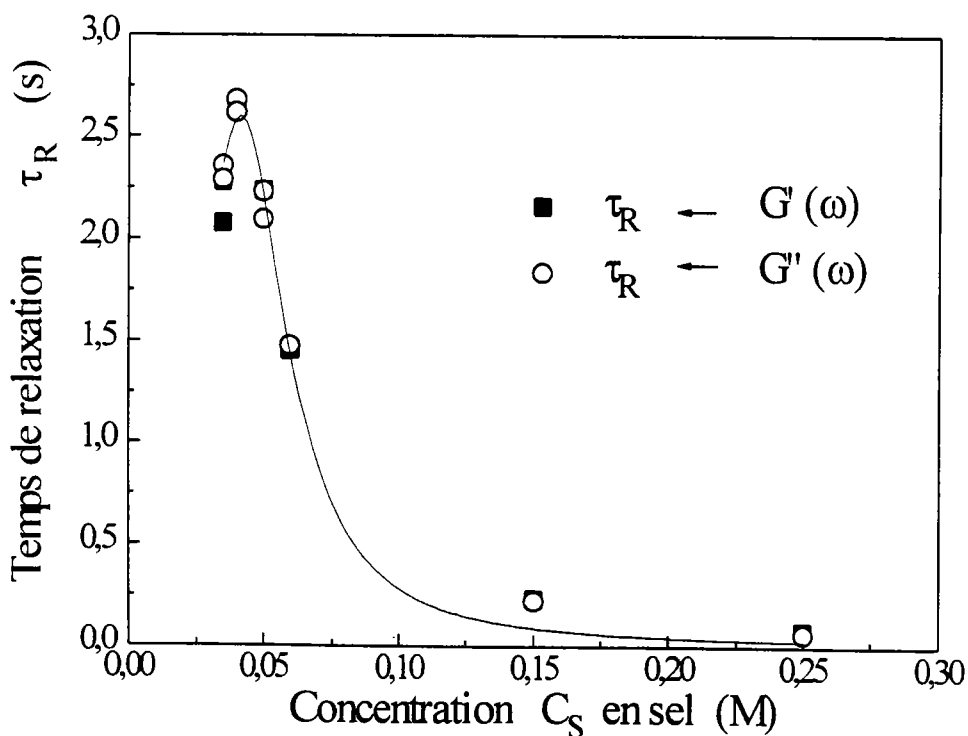


Figure IV.24 - Evolution du temps de relaxation τ_R en fonction de la concentration en NaTos pour une solution de CTAB 0.05 M ($T = 24^\circ\text{C}$).

Les points correspondent à la détermination de τ_R à l'aide d'ajustements avec le modèle de Maxwell de $G'(\omega)$ ou $G''(\omega)$.

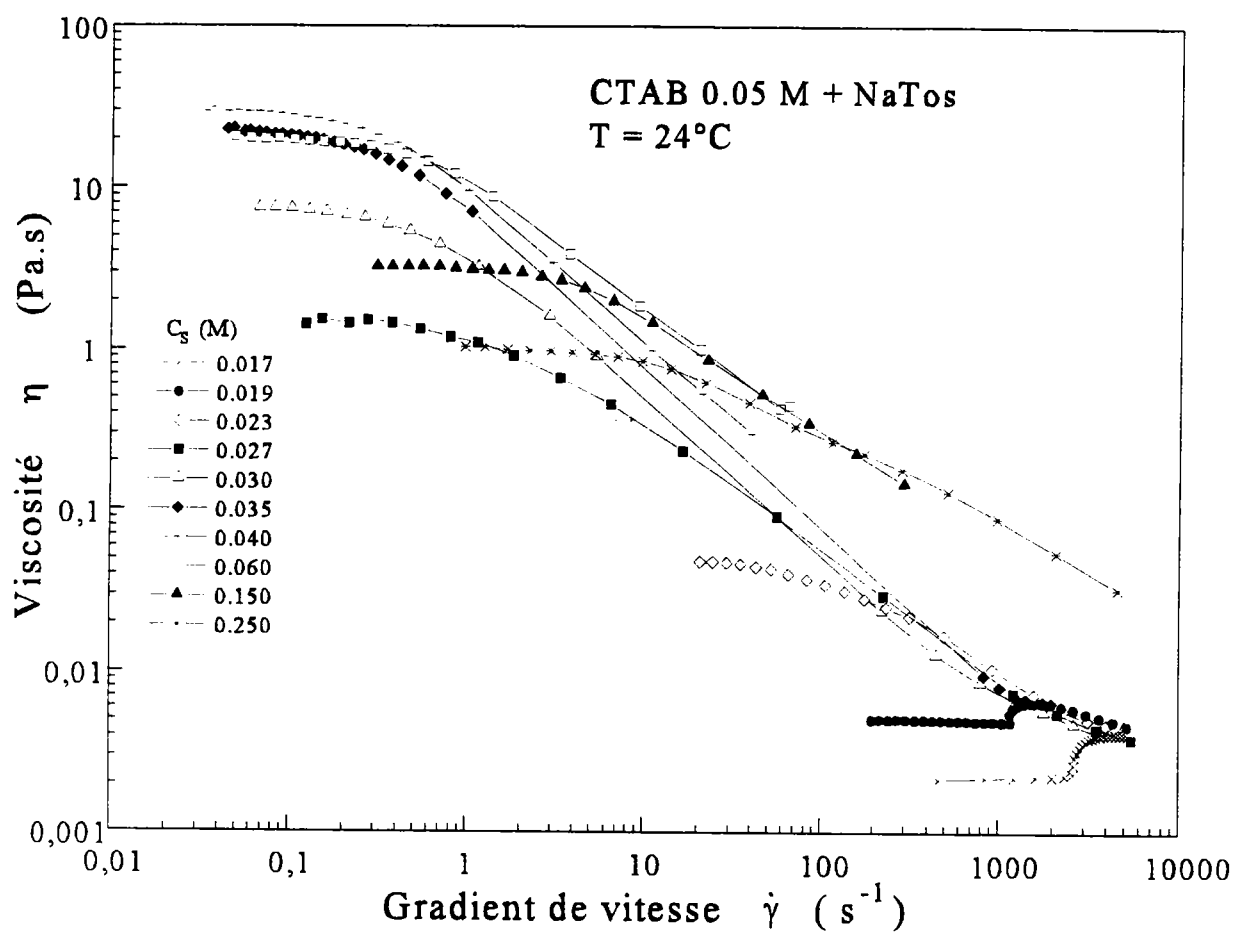


Figure IV.25 - Evolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaTos.

semble atteindre une valeur pratiquement constante pour les concentrations en sel les plus élevées. L'évolution de τ_R est plus compliquée. La courbe présente un maximum assez pointu (correspondant à 2.6 s) pour $C_s = 0.04$ M qui correspond à une valeur assez proche de celle du maximum de la courbe $\eta_0(C_s)$ obtenue pour $C_s = 0.05$ M.

b. Comportement non linéaire

La viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse est représentée sur la figure IV.25. On remarque que pour ce système une grande diversité de courbes d'écoulement peut être obtenue. Pour de faibles concentrations en sel (par exemple 0.017 et 0.019 M) il est possible d'observer (comme on l'a montré dans le chapitre III) un effet de rhéoépaississement aux gradients de vitesse élevés. Pour les concentrations en sel les plus fortes, on peut observer une évolution rhéofluidifiante plus classique. Après une évolution newtonienne (ou pratiquement newtonienne), la viscosité décroît. La première partie décroissante des courbes d'écoulement est le plus souvent linéaire dans une représentation log-log. Elle peut être caractérisée par sa pente p . Pour les forts gradients de vitesse, dans certaines situations, de nouvelles évolutions peuvent être observées, mais elles ne seront pas étudiées ici. La variation de p avec C_s n'est pas monotone et peut être plus facilement visualisée dans une représentation $\sigma(\dot{\gamma})$. Une pente -1 sur la figure IV.25. correspond à un plateau de contrainte ($\sigma = \text{constante}$) sur une courbe $\sigma(\dot{\gamma})$ (figure IV.26). On peut voir, pour les concentrations en sel étudiées sur cette figure, un plateau de contrainte horizontal, sans points expérimentaux, pour une seule concentration en sel, $C_s = 0.035$ M. On rappelle que les courbes données ici correspondent à des mesures à l'équilibre. On note que cette concentration particulière correspond approximativement au début du domaine III (existence d'un maximum relativement plat) de la courbe $\eta_0(C_s)$ représentée sur la figure IV.18. Avec des concentrations en sel plus faibles ou plus fortes, aucun plateau n'est obtenu.

Sur la figure IV.27. on a représenté l'évolution de la pente p du premier domaine rhéofluidifiant suivant l'évolution newtonienne de la courbe $\eta(\dot{\gamma})$. Les deux séries de points (ouverts et pleins) correspondent à des solutions différentes préparées à deux mois d'intervalle. Elles indiquent le degré de reproductibilité et une estimation des incertitudes pour ces mesures. Les résultats expérimentaux correspondant à la rhéofluidification après du rhéoépaississement ne sont pas reportés sur cette figure. On constate que, dans un premier temps, la valeur de p diminue jusqu'à -1 pour $C_s = 0.035$ M (on est dans le domaine II de la courbe $\eta_0(C_s)$). Puis, la pente augmente

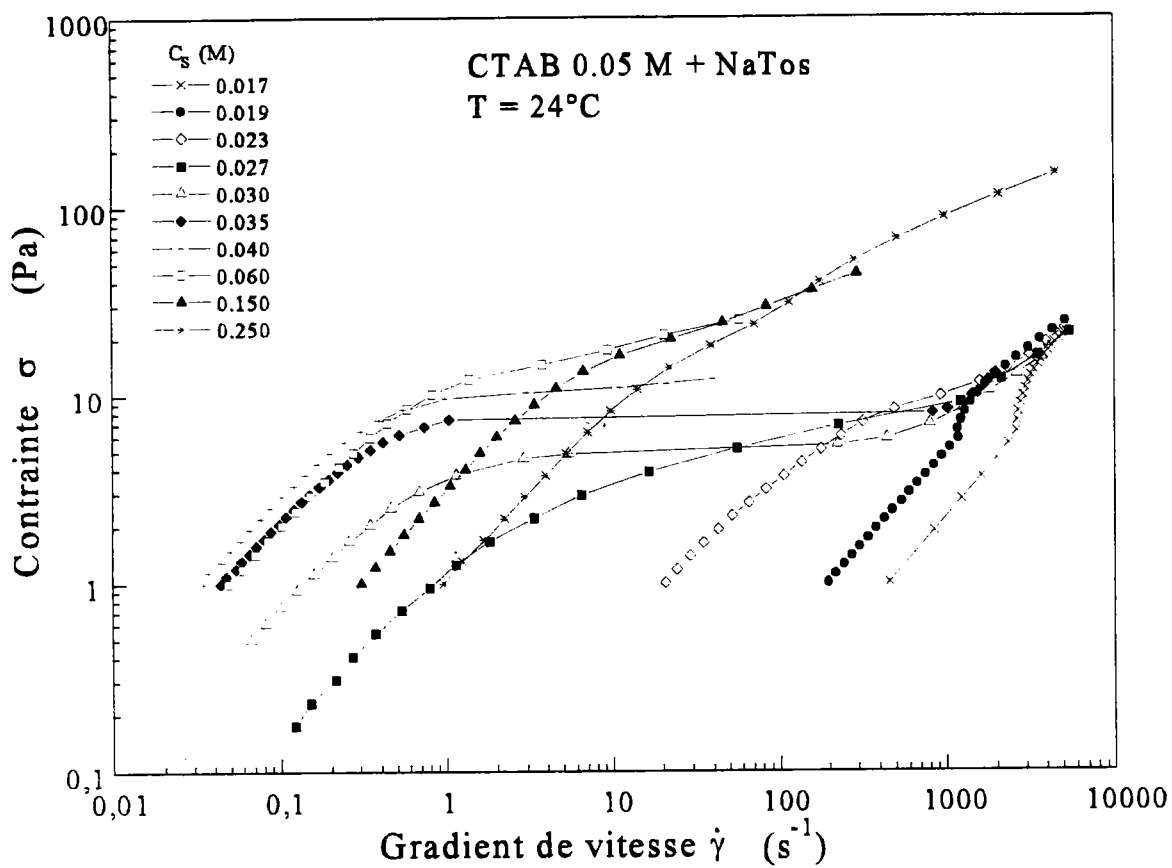


Figure IV.26 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations en NaTos.

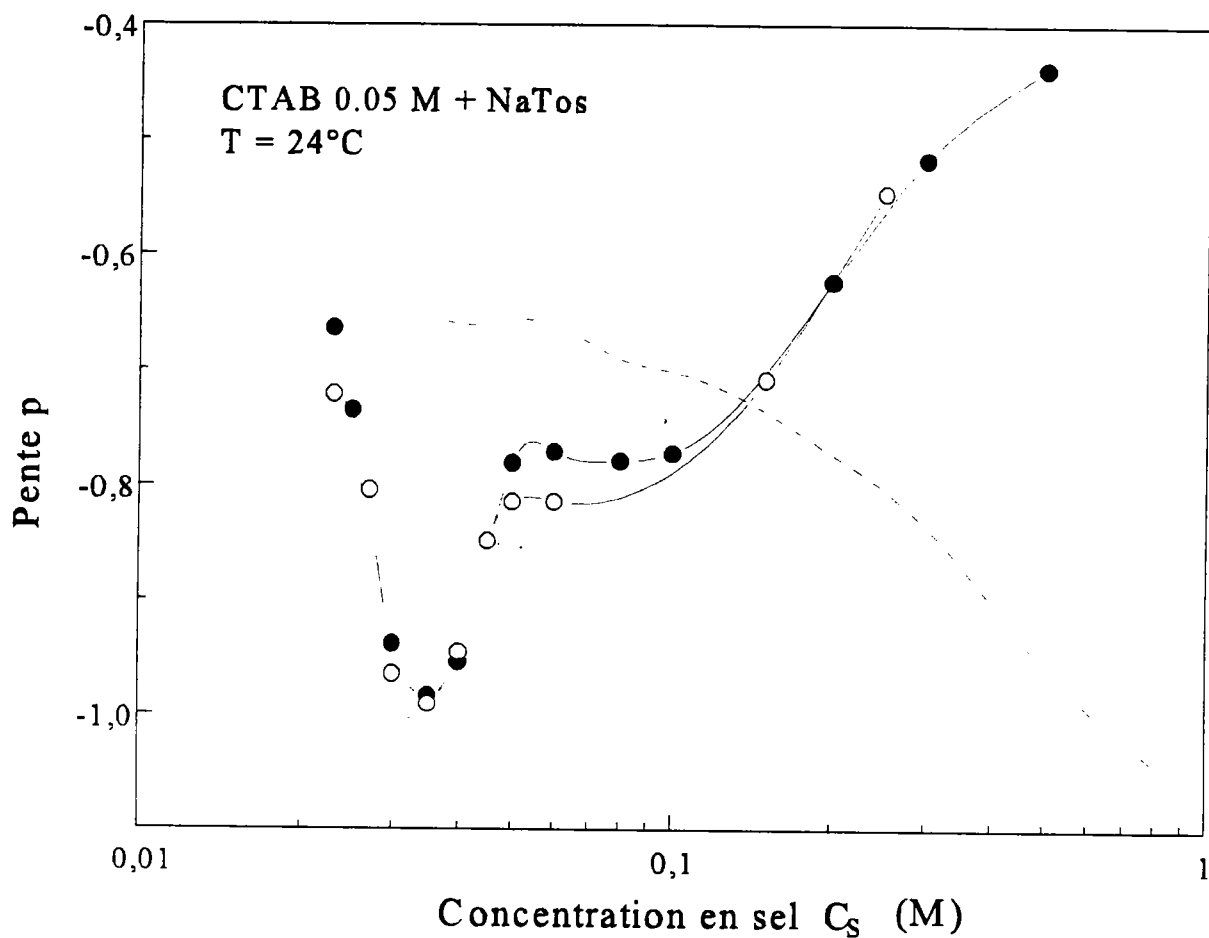


Figure IV.27 - Pente p du premier domaine fluidifiant en fonction de la concentration en NaTos pour une solution de CTAB 0.05 M. Les points ouverts et pleins correspondent à deux séries de solutions préparées à deux mois d'intervalle (les lignes ne servent que de guides pour les yeux). La ligne en pointillée représente la viscosité à gradient nul (unités arbitraires).

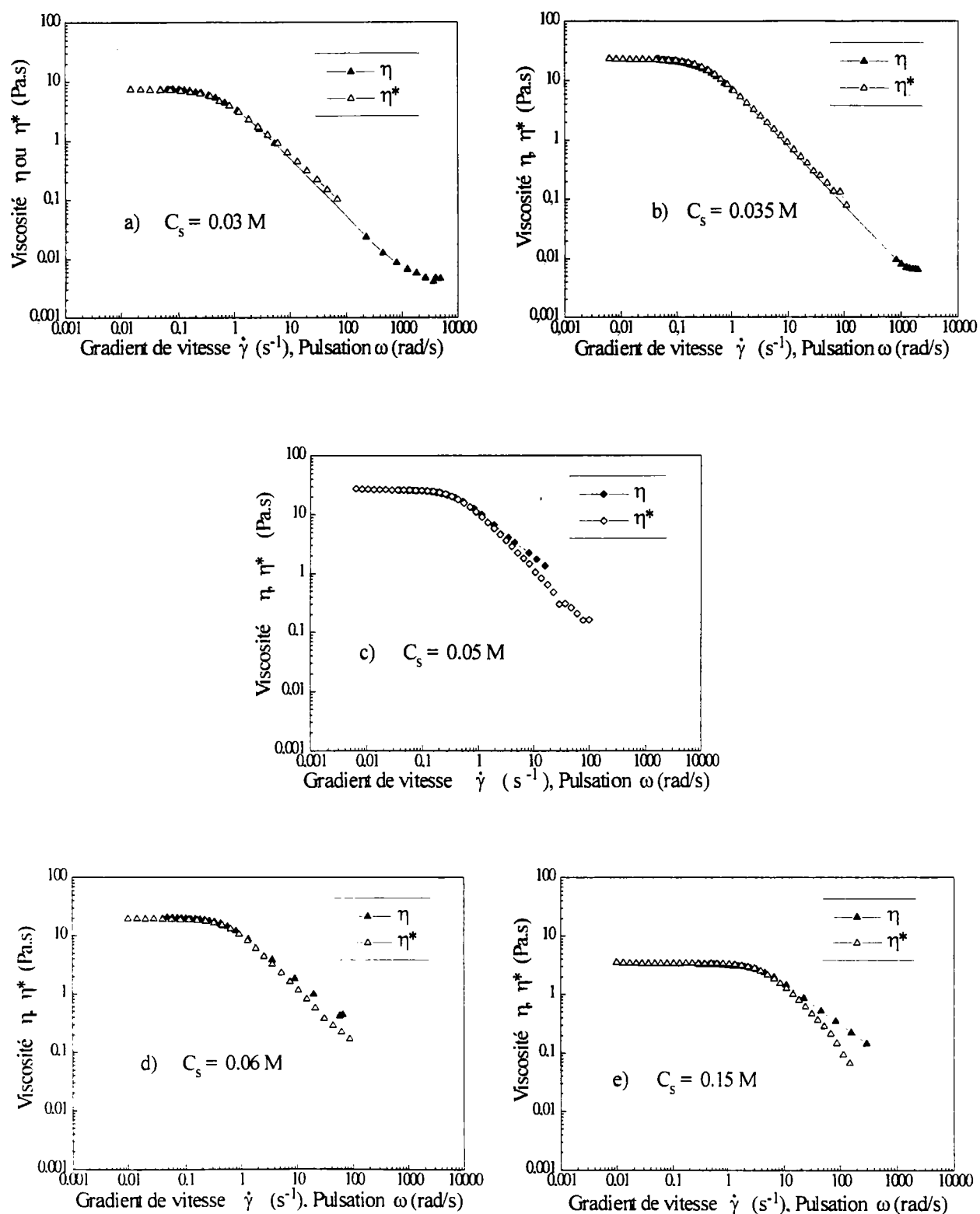


Figure IV.28 - Viscosité apparente et viscosité complexe pour une solution de CTAB 0.05 M et différentes concentrations C_s en NaTos (à 24°C).

pour des concentrations en sel comprises entre 0.035 (début du domaine III de la courbe $\eta_0(C_s)$) et 0.05 M (la viscosité à gradient nul est maximum). La valeur de p semble alors rester sensiblement constante (≈ -0.8) pour $0.05 \leq C_s \leq 0.1$ M, zone appartenant aux domaines III et IV de la courbe $\eta_0(C_s)$. Finalement la pente augmente à nouveau pour les plus fortes concentrations en sel explorées ici.

La pente -1, c'est à dire l'existence d'un plateau de contrainte, ne se produit donc avec le NaTos que pour une seule concentration en sel $C_s = 0.035$ M. Il est tentant dans ce cas de comparer les valeurs expérimentales obtenues à celles prédites par la théorie de Cates. Dans ce cas, σ_C (caractérisant le plateau de contrainte) est égale à 7.7 Pa et $\dot{\gamma}_{CI} \approx 1.04 \text{ s}^{-1}$. Utilisant les valeurs de G_0 et τ_R obtenues grâce aux mesures dynamiques (figure IV.23 et IV.24), on obtient $\sigma_C/G_0 = 0.88$ et $\dot{\gamma}_{CI} \cdot \tau_R = 2.5$ qui doivent être comparées respectivement à 0.67 et 2.6, les valeurs théoriques correspondant au modèle de Cates. La comparaison montre que si pour σ_C/G_0 la valeur n'est pas très éloignée de la valeur théorique prédite, l'accord avec $\dot{\gamma}_{CI} \cdot \tau_R$ est très bon et une valeur aussi proche n'a jamais été relevée à notre connaissance. Si dans certains cas, la valeur expérimentale de σ_C/G_0 est acceptable, le plus souvent [29] la valeur de $\dot{\gamma}_{CI} \cdot \tau_R$ est plus petite (proche de l'unité) que celle prédite par la théorie de Cates.

c. Loi de Cox-Merz

On a souvent noté que la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ coïncide relativement bien avec l'amplitude de la viscosité complexe $|\eta^*(\omega)|$ pour des valeurs égales du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ et de la pulsation ω . Cette corrélation est généralement connue sous le nom de la "loi de Cox-Merz" [34] et s'exprime par :

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{pour } \dot{\gamma} = \omega.$$

Cette loi correspond à une relation simple entre les propriétés viscoélastiques linéaires et non linéaires d'une solution. Cette relation semble être vérifiée, par exemple, pour des solutions de macromolécules souples enchevêtrées.

Expérimentalement, dans certains cas, on peut observer pour nos solutions micellaires un écart entre les deux courbes (déviation par rapport à la loi de Cox-Merz) dans un domaine où les gradients de vitesse sont le plus souvent relativement élevés. La figure IV.28 représente les deux courbes $\eta(\dot{\gamma})$ et $|\eta^*(\omega)|$ pour différentes concentrations en sel. Les courbes de viscosité complexe ont été obtenues pour des amplitudes suffisamment faibles pour que les mesures correspondent

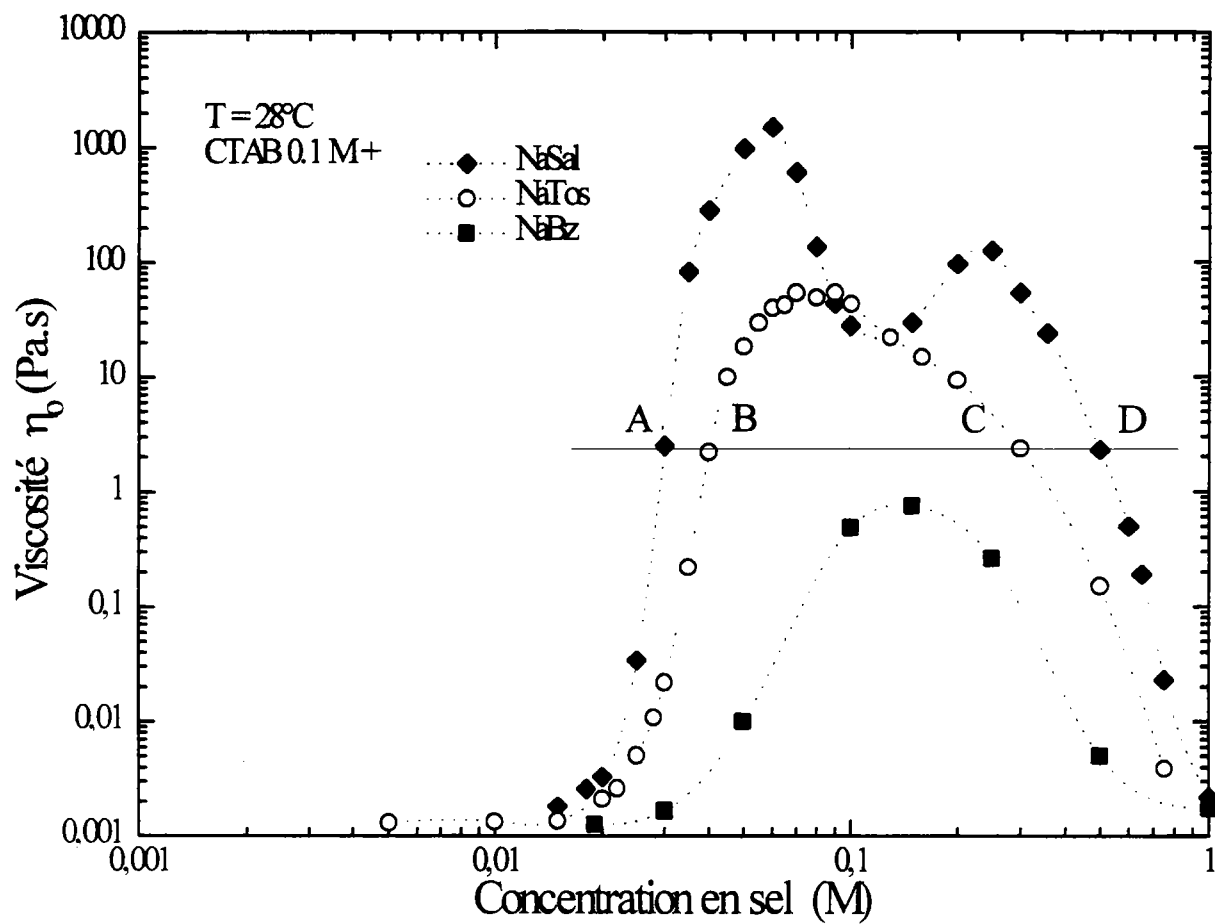


Figure IV.29 - Evolution de la viscosité à gradient nul pour une solution de CTAB 0.1 M en fonction de la concentration en sel (pour NaTos, NaSal et NaBz).

au domaine linéaire. On peut noter, dans tous les cas, une bonne superposition des plateaux de viscosité et de la partie “arrondie” conduisant à la décroissance linéaire (en log-log). Pour des concentrations en sel inférieures à 0.035 M, la superposition entre les deux courbes, dans tous les domaines de $\dot{\gamma}$ et ω accessibles, semble relativement bonne avec une pente très légèrement inférieure semble-t-il pour η ($\dot{\gamma}$). Pour la concentration $C_s = 0.035$ M, l'accord entre les deux types de mesure est bon. Il est à noter que cette situation correspond à l'existence d'un plateau de contrainte. Pour des concentrations en sel très supérieures un décrochement très net entre les deux évolutions apparaît, la pente de η ($\dot{\gamma}$) étant supérieure à celle de $\eta^*(\omega)$ dans ces cas. La déviation entre les deux courbes peut être la conséquence de transitions structurales induites par le cisaillement, conduisant à la formation de grandes structures anisotropes [35].

3.2 Influence de la nature du sel

L'étude précédente a concerné une solution de CTAB 0.05 M dans laquelle on a fait varier la concentration en tosylate de sodium. Pour étudier l'influence de la nature du sel on s'est intéressé dans cette partie à une solution de CTAB 0.1 M avec addition des sels organiques déjà considérés dans le chapitre III, c'est à dire du NaSal, du NaTos et enfin du NaBz.

L'effet de ces trois sels, en ce qui concerne le rhéoépaississement, comme on l'a montré dans le chapitre III, est très différent. Avec cette concentration en surfactant, il n'apparaît que pour le NaSal. A présent, on s'intéresse à l'influence de la nature de ces trois sels (ayant les similitudes déjà signalées) sur le comportement rhéofluidifiant des solutions micellaires auxquelles ils ont été rajoutés.

a. Evolutions des paramètres linéaires η_0 , G_0 et τ_R

Le caractère maxwellien étant nécessaire pour que la théorie de Cates qui permet d'expliquer l'existence d'un plateau de contrainte (phénomène qui nous intéresse particulièrement dans ce travail) puisse s'appliquer, nous sommes amenés à étudier également les paramètres linéaires η_0 , G_0 et τ_R qui interviennent dans le modèle de Maxwell.

La figure IV.29 donne l'évolution de la viscosité à gradient nul η_0 en fonction de la concentration en sel pour les trois sels étudiés dans cette partie. Dans le chapitre III, concernant le rhéoépaississement, on n'était intéressé que par les faibles concentrations en sel qui seules

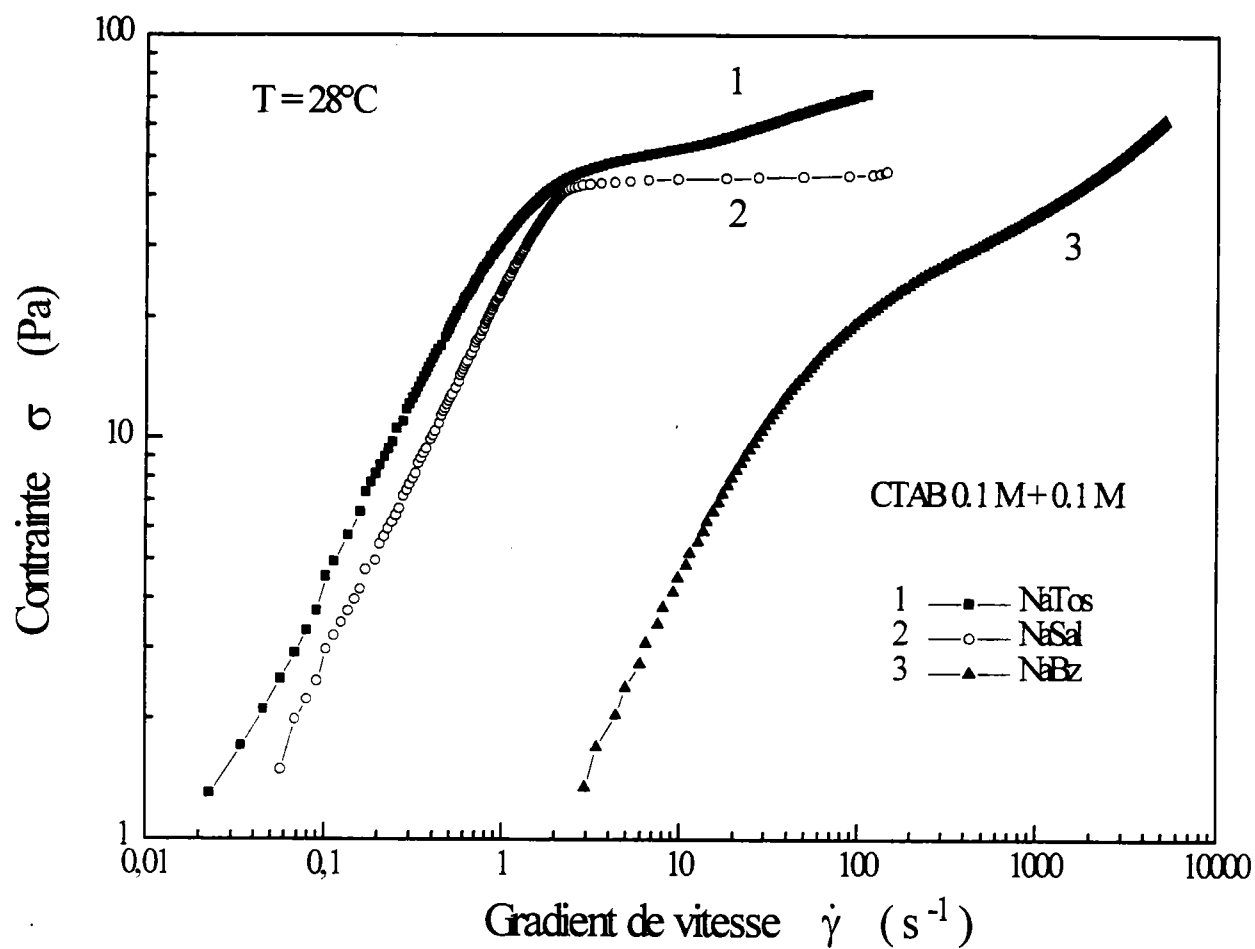


Figure IV.30 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M et 0.1 M en sel dans les cas du NaTos, NaSal et NaBz.

permettaient éventuellement de l'obtenir. Ici on s'intéressera aux solutions CTAB 0.1 M/ sel 0.1 M, c'est à dire à des solutions équimolaires en surfactant et en sel. La figure IV.29 montre que pour cette concentration en sel on se trouve au voisinage des maximums de la courbe $\eta_0(C_s)$ pour le NaTos et NaBz et au voisinage du minimum (central) pour le NaSal. Dans ce cas particulier (et pour $0.09 \leq C_s \leq 0.13$ M), $\eta_0(\text{NaTos}) > \eta_0(\text{NaSal}) > \eta_0(\text{NaBz})$. Dans les autres domaines de concentrations en sel, on observe : $\eta_0(\text{NaSal}) > \eta_0(\text{NaTos}) > \eta_0(\text{NaBz})$. On a représenté sur la figure IV.30, les évolutions de $\sigma(\dot{\gamma})$ pour les trois sels. Seul, dans ces conditions expérimentales, la solution contenant du NaSal présente un plateau ($\sigma_c = 45.5$ Pa).

On va s'intéresser seulement à la comparaison des comportements des solutions contenant les deux sels (NaTos et NaSal) (qui à des concentrations appropriées en surfactant et en sel présentent du rhéoépaississement), mais à des concentrations en sel beaucoup plus importantes, dans des situations rhéofluidifiantes. Le benzoate de sodium ne montre pas de plateau de contrainte, ni de phénomène particulier dans le domaine expérimental choisi.

Sur la figure IV.31, on a représenté les évolutions comparatives de G_0 en fonction de la concentration en sel (dans les situations où le modèle de Maxwell permet une exploitation satisfaisante des résultats) pour NaSal et NaTos. Les évolutions des $\eta_0(C_s)$ correspondants ont été représentées en pointillés et en tirets, avec une échelle arbitraire, pour permettre une comparaison des évolutions. La figure permet de voir les corrélations entre les deux évolutions. On peut noter qu'approximativement pour la solution 0.1 M en sels, les valeurs de G_0 pour les deux sels sont très voisines. On sait que le module plateau G_0 est corrélé à la dimension moyenne de la maille du réseau physique temporaire existant dans ces systèmes enchevêtrés [36] :

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi^3}$$

Cela signifie que pour les deux sels NaTos et NaSal, la longueur d'enchevêtrement est, dans nos solutions 0.1 M. sensiblement la même.

Sur la courbe correspondant à NaSal, on peut observer approximativement trois parties qui peuvent être reliés à des domaines de la courbe $\eta_0(C_s)$. Pour des concentrations en NaSal supérieures à 0.035 M. on peut mesurer une valeur de G_0 qui augmente avec la concentration en

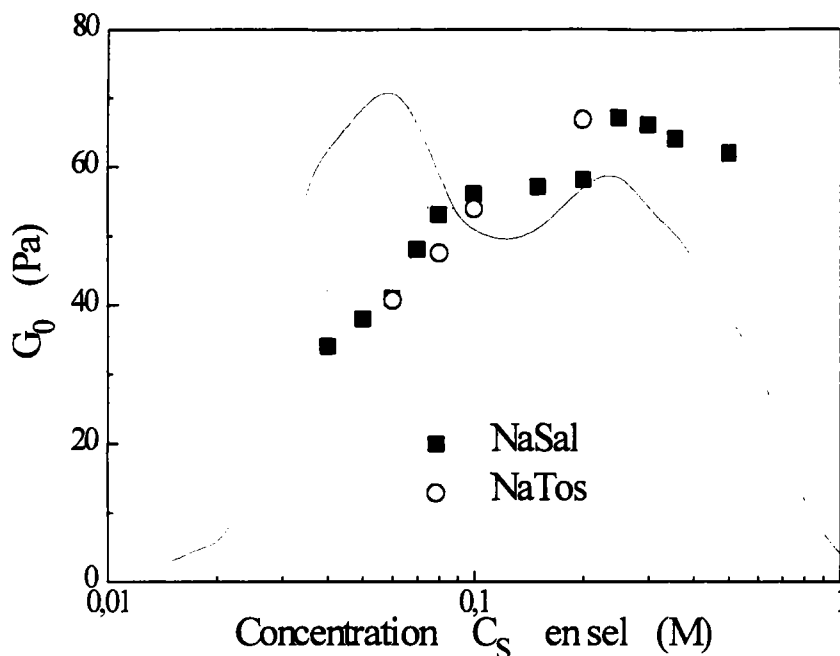


Figure IV.31 - Evolution du module plateau G_0 en fonction de la concentration en sel pour une solution de CTAB 0.1 M et de NaTos ou NaSal ($T = 28^\circ\text{C}$). Les lignes représentent (en unités arbitraires) la viscosité à gradient nul des deux systèmes (en trait plein pour NaSal, trait en pointillés pour NaTos).

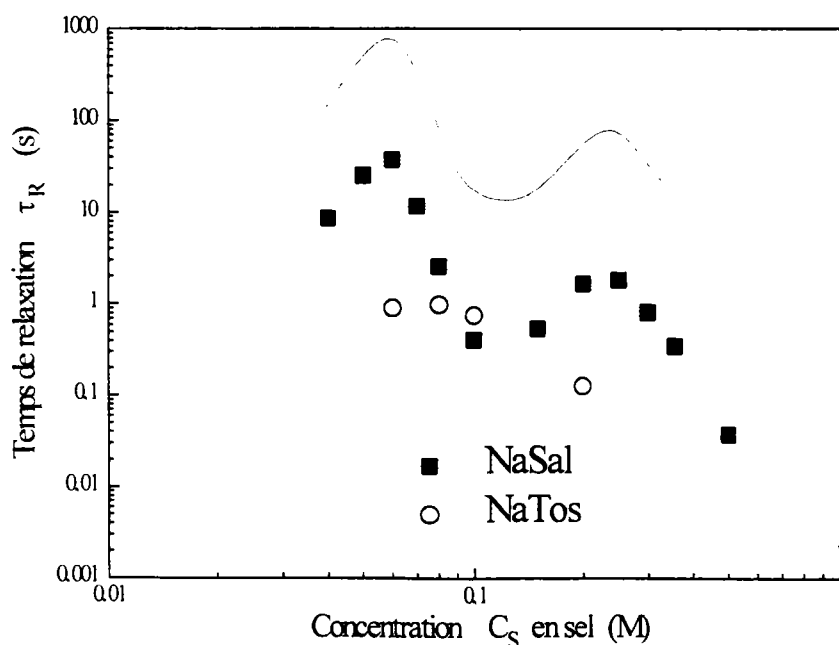


Figure IV.32 - Evolution du temps de relaxation τ_R en fonction de la concentration en sel pour une solution de CTAB 0.1 M et de NaTos ou NaSal ($T = 28^\circ\text{C}$). Les lignes représentent (en unités arbitraires) la viscosité à gradient nul des deux systèmes (en trait plein pour NaSal, trait en pointillés pour NaTos).

sel (premier domaine). Puis, le module plateau reste approximativement constant (≈ 56 Pa), pour $0.1 \leq C_s < 0.25$ M. Ce deuxième domaine se situe entre le minimum et le deuxième maximum de la courbe $\eta_0(C_s)$. A $C_s = 0.25$ M, la valeur du module plateau augmente d'environ 10 Pa par rapport à la valeur précédente obtenue. Pour les concentrations en NaSal qui appartiennent au dernier domaine décroissant de $\eta_0(C_s)$, G_0 diminue légèrement avec C_s sans devenir inférieur à 56 Pa (dans tout le domaine de mesure accessible avec notre rhéomètre). Ce paramètre donne une idée du degré d'enchevêtrement du système étudié. Les valeurs de G_0 pour le système CTAB 0.1 M / NaTos sont du même ordre de grandeur que celles du système CTAB 0.1 M / NaSal. Avec les solutions étudiées, on n'observe que la partie où le module plateau augmente. Avec le système CTAB 0.3 M / NaNO_3 [37], on peut observer aussi trois domaines de valeurs pour G_0 . Par contre, dans ce cas, dans le troisième domaine le module plateau augmente de nouveau comme dans le premier domaine. En moyenne, leurs valeurs de G_0 sont cinq fois plus importantes par rapport aux valeurs présentées dans ce travail.

De la même façon, sur la figure IV.32, on a représenté l'évolution du temps de relaxation τ_R (correspondant au modèle de Maxwell) qui caractérise la dynamique du réseau en fonction de la concentration en sel. Des considérations semblables aux précédentes peuvent également être faites ici. Pour NaSal, τ_R présente deux maximums, le premier étant très abrupt : il correspond à $C_s = 0.06$ M, le second, plus plat, correspond à $C_s = 0.25$ M. Pour NaTos, seul un maximum est décelable (avec nos points de mesure) pour $C_s = 0.08$ M. L'étude des deux dernières figures montre que si l'évolution de $G_0(C_s)$ est assez semblable pour les deux sels, les évolutions de τ_R sont différentes et ont des variations liées à celle de $\eta_0(C_s)$.

b. Evolutions des paramètres non linéaires : pente et σ_c

Les courbes complètes de $\eta(\dot{\gamma})$ pour les deux systèmes CTAB 0.1 M/NaSal et CTAB 0.1 M/NaTos permettent de déterminer les pentes p de la région linéaire dans le domaine II. Ces valeurs, pour les deux systèmes, sont reportées sur la figure IV.33. On peut noter que p pour le système NaTos prend cette fois la valeur -1 sur un domaine restreint (ici pour $0.045 \leq C_s \leq 0.065$ M) mais supérieur à celui donné par la solution CTAB 0.05 M/NaTos (figure IV.27). Par comparaison, pour NaSal, les valeurs de p , globalement, sont inférieures et le domaine de C_s pour lequel $p = -1$ est nettement plus important (en gros pour $0.03 \text{ M} \leq C_s < 0.25 \text{ M}$). Pour les deux systèmes, dans le domaine de concentration en sel donnant $p = -1$, la contrainte présente

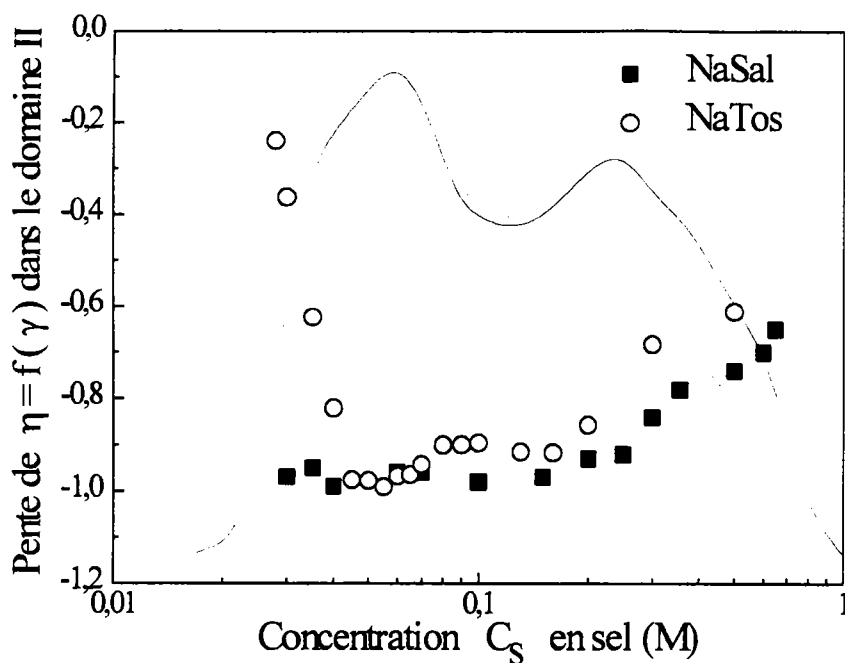


Figure IV.33 - Pente du premier domaine de décroissance linéaire de $\eta(\dot{\gamma})$ en fonction de la concentration en sel pour deux types de solutions composées de CTAB 0.1 M et de NaTos ou de NaSal (28°C). Les lignes représentent (en unités arbitraires) la viscosité à gradient nul des deux systèmes (en trait plein pour NaSal, trait en pointillés pour NaTos).

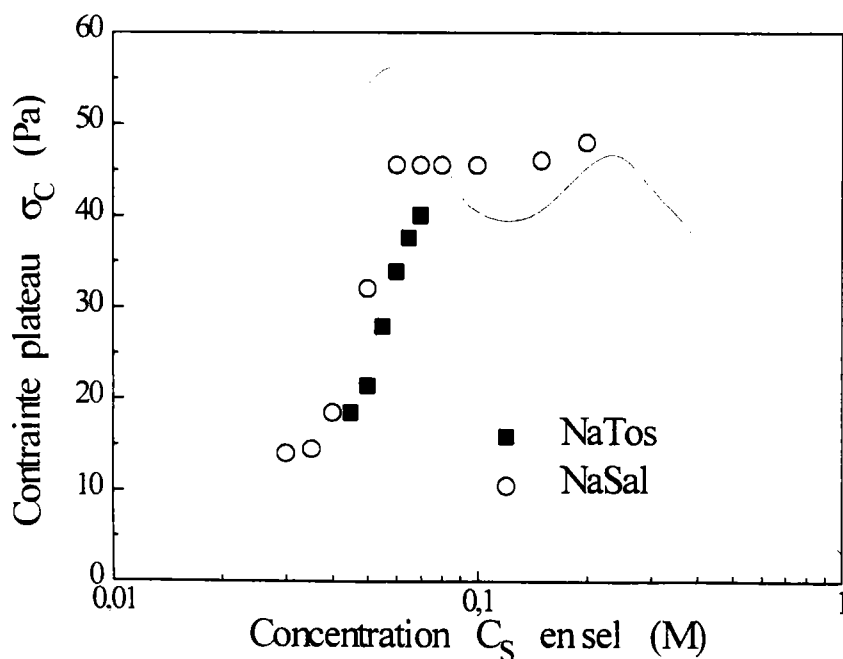


Figure IV.34 - Evolution de la contrainte plateau σ_c en fonction de la concentration en sel pour deux types de solution composées de CTAB 0.1 M et de NaTos ou de NaSal (28°C). Les lignes représentent (en unités arbitraires) la viscosité à gradient nul des deux systèmes (en trait plein pour NaSal, trait en pointillés pour NaTos).

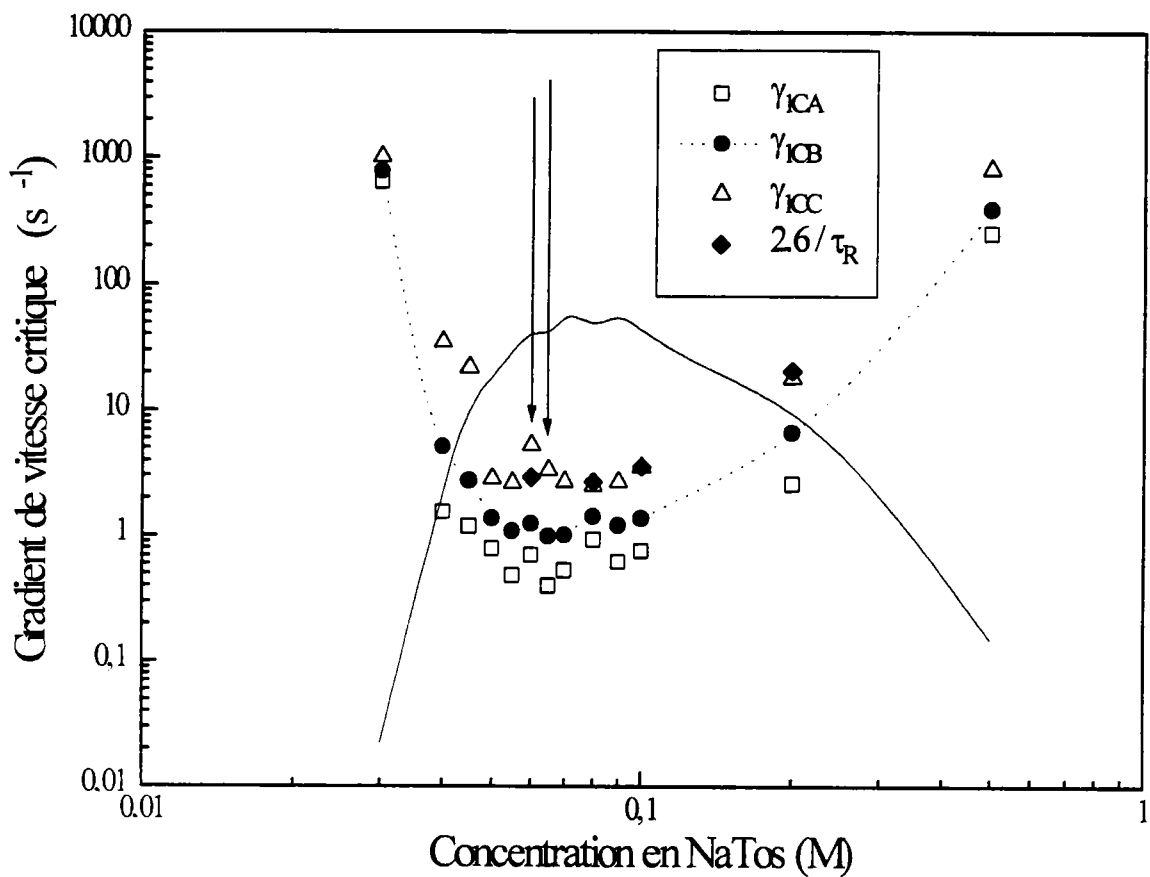


Figure IV.35 - Evolution des gradients de vitesse critiques et de η_0 (trait plein, unités arbitraires) pour une solution de CTAB 0.1 M et différentes concentrations en NaTos ($T = 28^\circ\text{C}$). Comparaison avec la théorie de Cates :

$\dot{\gamma}_c \cdot \tau_R = 2.6$ (uniquement quand il existe un plateau de contrainte). Le domaine dans lequel existe un plateau de contrainte est compris entre les deux flèches verticales. Le trait plein représente la viscosité à gradient nul (unités arbitraires).

un plateau de contrainte pour $\sigma = \sigma_c$.

La figure IV.34 représente les évolutions des σ_c correspondants. Il faut noter que pour les domaines communs en sel donnant un plateau de contrainte, l'évolution croissante pour NaTos et NaSal est assez semblable avec des valeurs très légèrement supérieures pour NaSal par rapport à celles obtenues pour NaTos. Pour NaSal, on peut également remarquer que pour des concentrations en sel supérieures ou égales à 0.06 M, la contrainte σ_c reste pratiquement constante, puis semble réaugmenter légèrement. Le domaine où la contrainte plateau σ_c est constante correspond au premier domaine décroissant de la courbe $\eta_0(C_s)$. Pour le système CTAB/NaTos, on n'observe qu'une augmentation de σ_c en fonction de la concentration en NaTos.

c. Evolutions des gradients de vitesse critique

Dans ce paragraphe, on s'intéresse aux évolutions des gradients de vitesse critiques caractérisant le passage du domaine newtonien au premier domaine rhéofluidifiant. Rappelons que lorsque la décroissance linéaire (en log-log) de $\eta(\dot{\gamma})$ se produit avec une pente -1, le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1c}$ est lié à τ_R dans la théorie de Cates par $\dot{\gamma}_{1c} = 2.6 / \tau_R$.

Comme on l'a vu dans le paragraphe "1. Caractéristiques", si la transition entre le domaine linéaire et non linéaire n'est pas abrupte il existe une difficulté concernant la détermination de la valeur critique du gradient de vitesse correspondant. On peut introduire, comme on l'a fait, par exemple, assez arbitrairement, trois valeurs possibles du premier gradient de vitesse critique : $\dot{\gamma}_{1c}$, $\dot{\gamma}_{1cb}$ et $\dot{\gamma}_{1cc}$. Cette ambiguïté sur une définition unique et précise des gradients de vitesse critiques donnera aux courbes qui seront présentées des incertitudes inévitables non négligeables mais néanmoins mettront en évidence des évolutions intéressantes.

On a reporté sur les figures IV.35 et IV.36 les évolutions des trois gradients de vitesse critiques en fonction de la concentration en sel pour les deux systèmes CTAB 0.1 M/NaSal et CTAB 0.1 M/NaTos. On remarque nettement malgré la dispersion des points, que dans tous les cas, l'évolution des gradients de vitesse critiques varie en sens inverse de celle de $\eta_0(C_s)$: les maximums deviennent les minimums et vice versa. Ces évolutions semblent logiques, en particulier dans les premiers domaines où $\eta_0(C_s)$ augmente. Avec l'accroissement en sel, la longueur des micelles augmente et en conséquence, leurs alignements partiels dans l'écoulement de cisaillement se fait pour des gradients de vitesse qui diminuent. Dans les autres domaines en

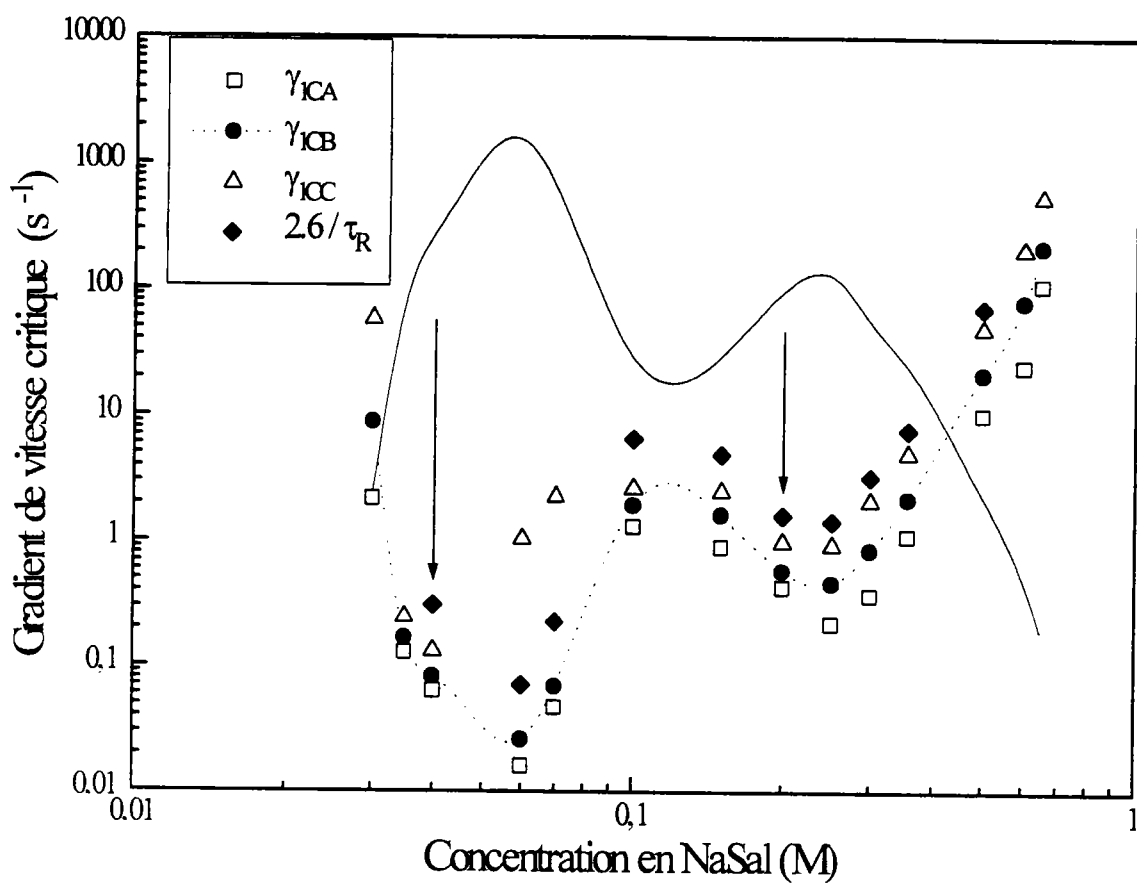


Figure IV.36 - Evolution des gradients de vitesse critiques et de η_0 (trait plein, unités arbitraires) pour une solution de CTAB 0.1 M et différentes concentrations en NaSal ($T = 28^\circ\text{C}$). Comparaison avec la théorie de Cates : $\dot{\gamma}_c \cdot \tau = 2.6$. Le domaine dans lequel existe un plateau de contrainte est compris entre les deux flèches verticales.

sel, si on admet que cette fois l'excès de sel produit une décroissance de la taille des micelles, la même explication conduit à justifier l'évolution observée des gradients de vitesse critiques. L'existence des différents gradients de vitesse critiques montre que la transition entre le domaine newtonien et le domaine II est progressive, l'alignement du système se produisant sur une plage de $\dot{\gamma}$. Il est bien connu que les systèmes micellaires étudiés ici présentent une polydispersité non négligeable et en conséquence la transition ne peut être que progressive.

d. Comparaison avec la théorie de Cates

Sur les figures IV.35 et IV.36, on a aussi représenté l'évolution de $2.6/\tau_R$ qui correspond à la vitesse de cisaillement critique prévue par la théorie de Cates. On peut voir que l'évolution de cette quantité suit celles des gradients de vitesse mesurés aux incertitudes de mesure (et de définition) près. On remarque que les valeurs de $2.6/\tau_R$ sont plus proches des valeurs de $\dot{\gamma}_{IC}$ que des autres valeurs des gradients de vitesse critiques.

Dans le cas du système CTAB / NaTos, les deux courbes $2.6/\tau_R$ et $\dot{\gamma}_{IC}$ en fonction de la concentration en NaTos sont approximativement superposées même quand il n'existe pas de plateau de contrainte. Avec le système CTAB / NaSal, par contre, les gradients de vitesse critiques sont inférieurs à $2.6/\tau_R$. Dans la littérature, on a observé souvent la même différence avec la théorie de Cates [29,37,39] : $\tau_R \cdot \dot{\gamma}_{IC} < 2.6$. On rappelle que le régime maxwellien et l'existence d'un plateau de contrainte sont deux conditions de validité de la théorie de Cates. Ce domaine est situé entre les flèches sur les courbes IV.35 et IV.36.

La figure IV.37 représente les évolutions du rapport σ_C / G_0 pour les deux sels et permet la comparaison avec la valeur prédite par la théorie de Cates $\sigma_C / G_0 = 0.67$. On constate que sauf pour la plus faible concentration en NaSal, les valeurs du rapport σ_C / G_0 sont supérieures à la valeur de 0.67 prédite par la théorie de Cates.

Avec le NaSal, le rapport σ_C / G_0 augmente jusqu'à $C_S = 0.06$ M (premier maximum de la courbe $\eta_0(C_S)$), puis il diminue jusqu'à ce que la concentration en sel soit égale à 0.1 M (minimum de $\eta_0(C_S)$). Le rapport devient constant pour des concentrations en NaSal comprises entre 0.1 et 0.2 M (deuxième montée de $\eta_0(C_S)$). Ce troisième domaine donne la valeur de σ_C / G_0 la plus proche de celle donnée par la théorie de Cates, approximativement 0.8. Avec le NaTos, on ne peut obtenir qu'un seul point de comparaison à cause des hypothèses citées ci-dessus (plateau de contrainte et caractère maxwellien). Cette valeur obtenue est proche de la valeur asymptotique

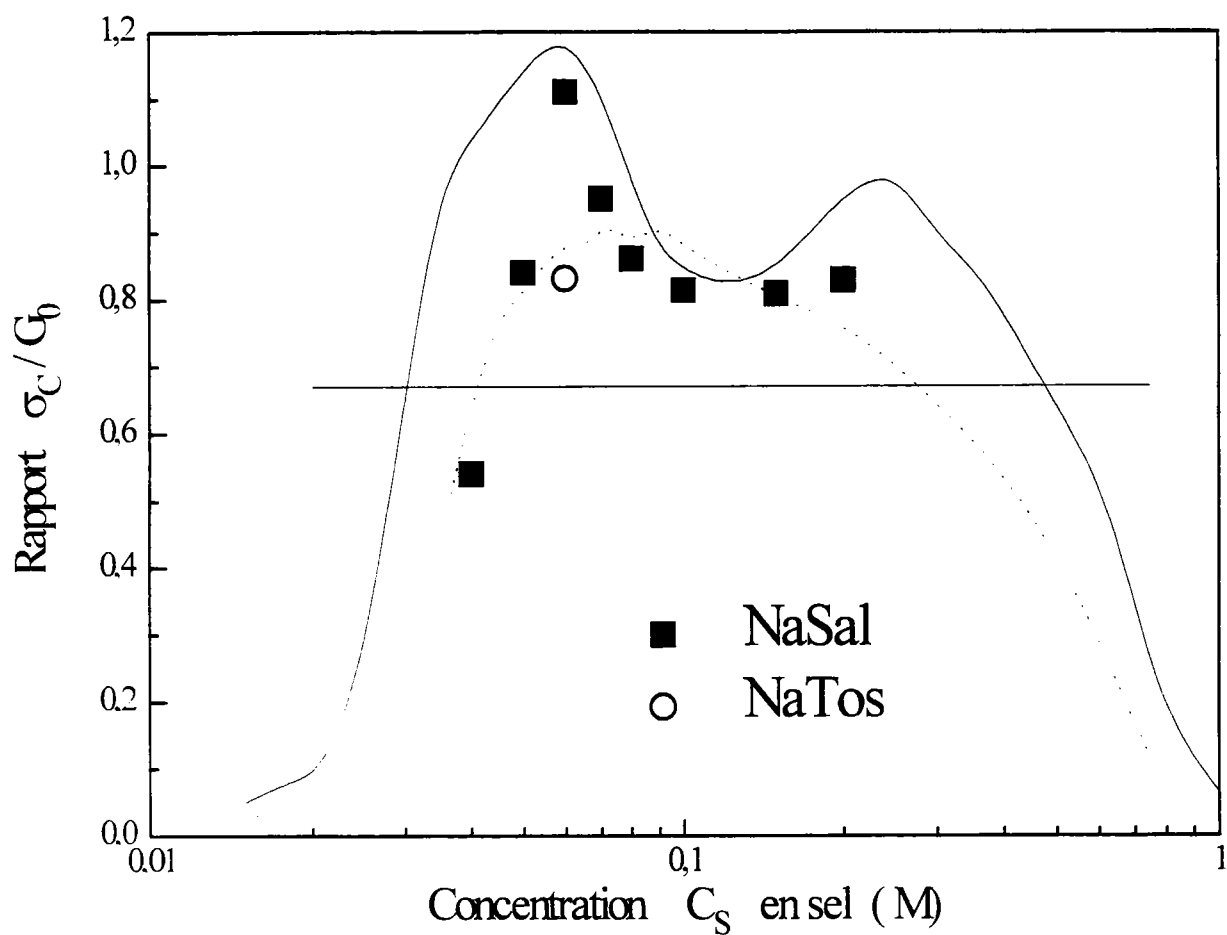


Figure IV.37 - Evolution du rapport σ_C / G_0 en fonction de la concentration en sel pour une solution de CTAB 0.1 M et du NaTos ou du NaSal (28°C). La droite horizontale représente $\sigma_C / G_0 = 0.67$. Les lignes représentent (en unités arbitraires) la viscosité à gradient nul des deux systèmes (en trait plein pour NaSal, trait en pointillés pour NaTos).

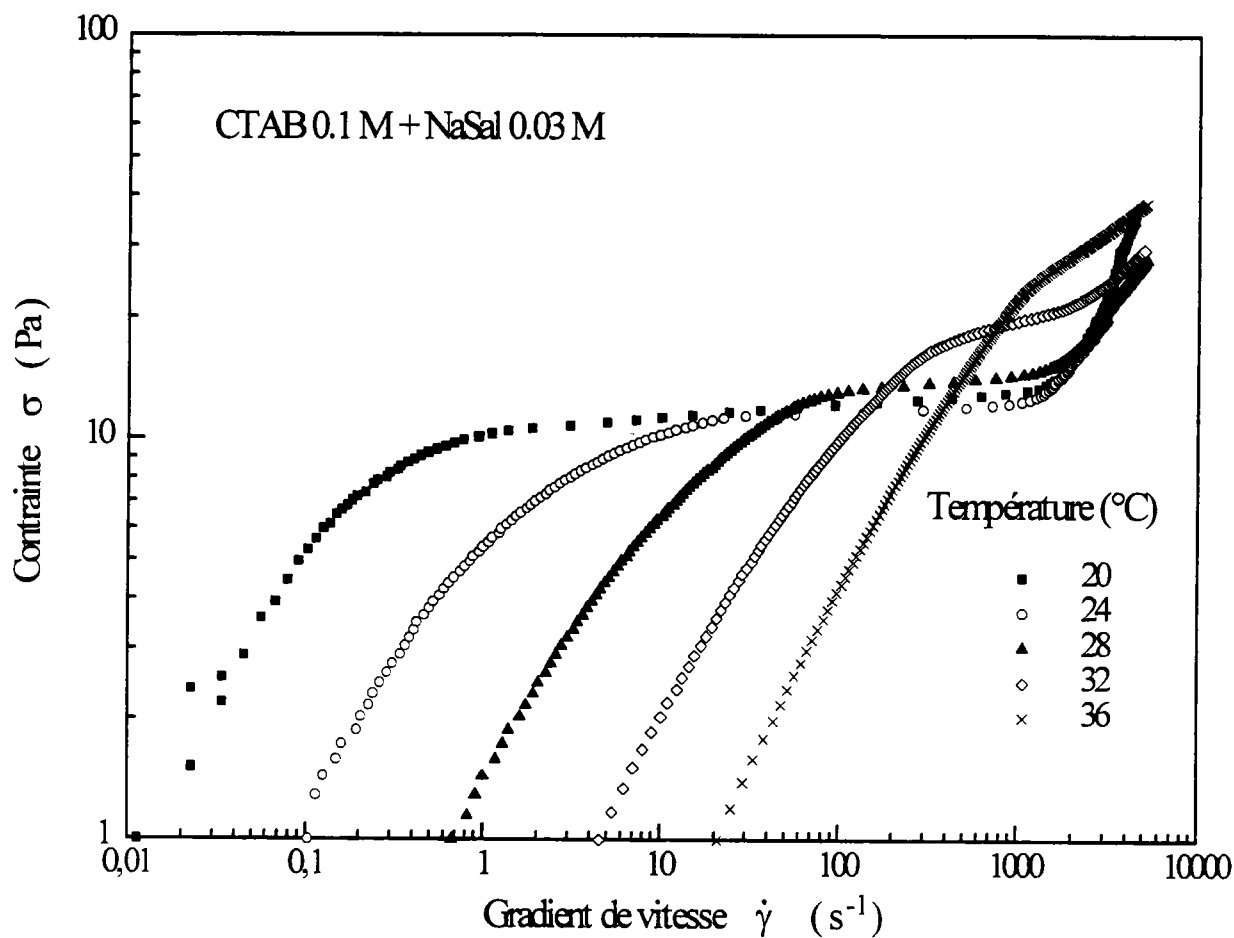


Figure IV.38 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.03 M à différentes températures (temps de balayage = 20 mn).

que semble prendre le rapport σ_c / G_0 pour les plus fortes concentrations en NaSal. On peut noter que, dans la littérature, l'existence d'un plateau de contrainte en fonction du gradient de vitesse, pour une valeur environ égale à $0.67 G_0$, a été reportée seulement pour quelques cas, par exemple avec le système CPCl / Sal [38,39], approximativement avec des solutions très salées de CTAB / KBr [40], avec le système CPClO₃ [10].

4. Influence de la température

Dans un premier temps, on présente les résultats obtenus pour trois systèmes CTAB 0.1 M / NaSal (0.03, 0.035 et 0.04 M) pour différentes températures. Sur les figures IV.38 à IV.40, on a représenté l'évolution de la contrainte imposée en fonction du gradient de vitesse. On constate qu'il est possible dans certains cas d'obtenir un plateau de contrainte. Dans les trois cas, on peut noter qu'une élévation de la température modifie de façon importante les évolutions. On peut remarquer que lorsqu'il existe un plateau de contrainte, les troisièmes domaines des courbes $\sigma(\dot{\gamma})$ sont confondus. Ce comportement signifie que la viscosité de la phase induite dans le domaine III est très peu influencée par la température. Le troisième domaine (III) étant peu affecté par la température, un accroissement de température diminue la longueur du plateau, le faisant même disparaître si la température est suffisante. La transition conduisant au plateau (lorsqu'il existe) devient également de plus en plus progressive. Les temps de balayage choisis pour le tracé des courbes sont suffisamment grands pour que celles-ci soient très peu différentes de celles obtenues à l'équilibre (avec l'avantage d'obtenir un nombre de points expérimentaux plus important ce qui améliore la lisibilité des courbes).

Un résumé plus quantitatif des résultats obtenus pour les différents systèmes, lorsque la température varie, est donné sur la figure IV.41. On constate que les premières parties des trois courbes $\eta_0(1/T)$ sont linéaires (figure a), avec une évolution de type Arrhénius. Plus la concentration en sel est élevée, plus la pente de $\eta_0(1/T)$ est élevée, ce qui correspond à une augmentation de l'énergie d'activation du mécanisme mis en jeu. On passe ainsi de $\Delta E = 186 k_B$ pour $C_s = 0.03 M$ à $\Delta E = 241 k_B$ pour $C_s = 0.035 M$ pour avoir enfin $\Delta E = 328 k_B$ pour $C_s = 0.04 M$. Pour les trois solutions, on peut remarquer une déviation par rapport à la linéarité apparaissant aux températures les plus basses, celles pour lesquelles il est possible d'observer un plateau de contrainte. Dans ces situations la viscosité η_0 ne suit plus la loi d'Arrhénius. Le

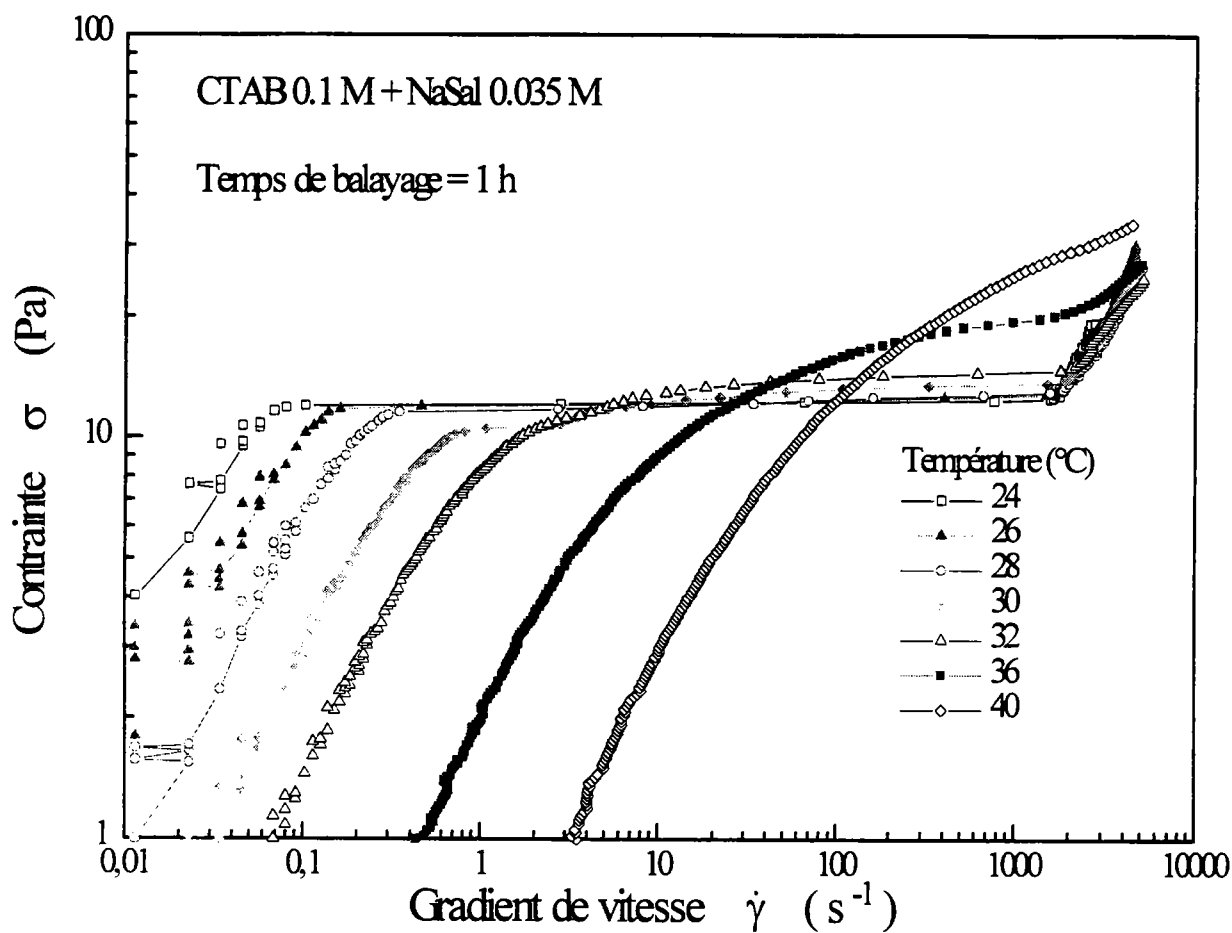


Figure IV.39 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M à différentes températures (temps de balayage = 1 heure).

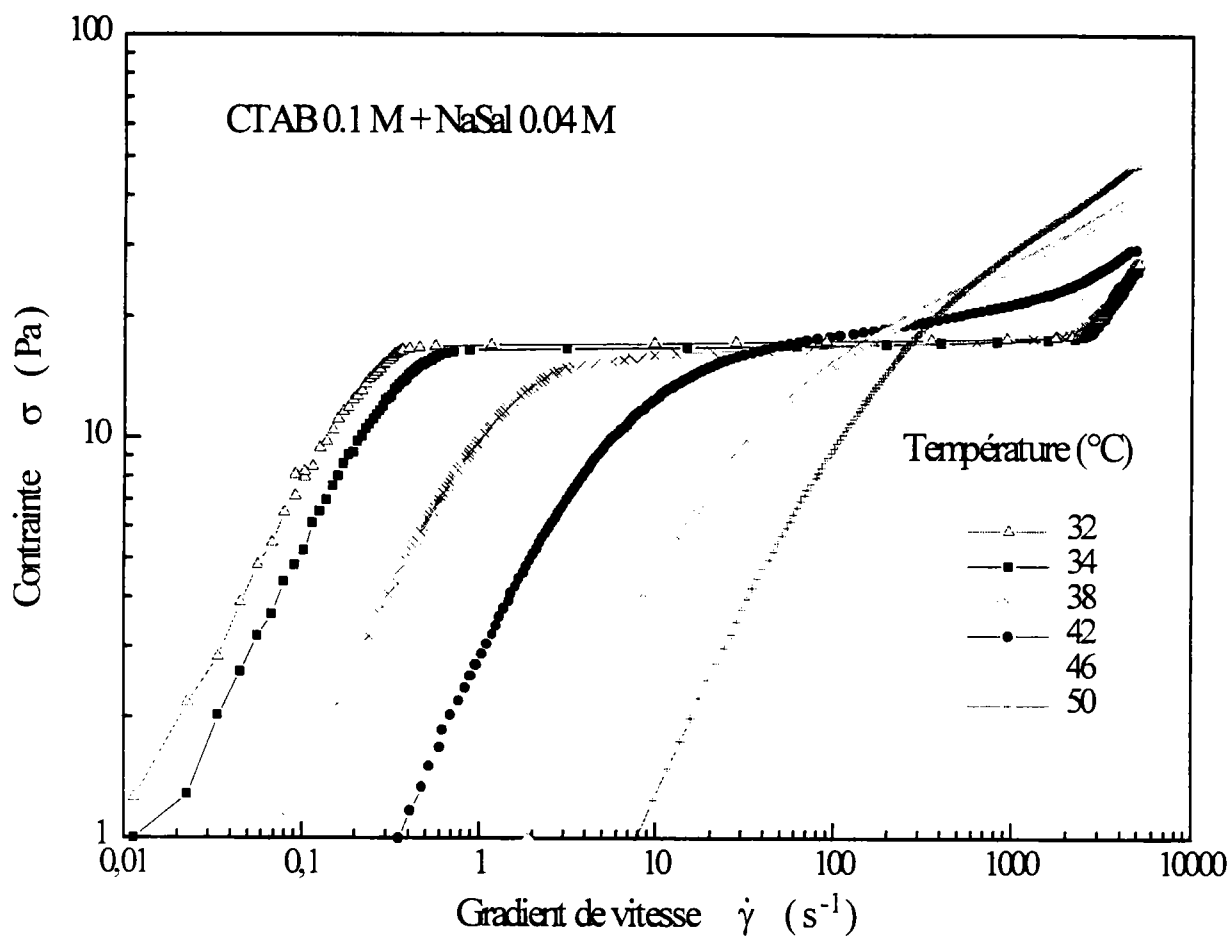


Figure IV.40 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.04 M à différentes températures (temps de balayage = 20 mn).

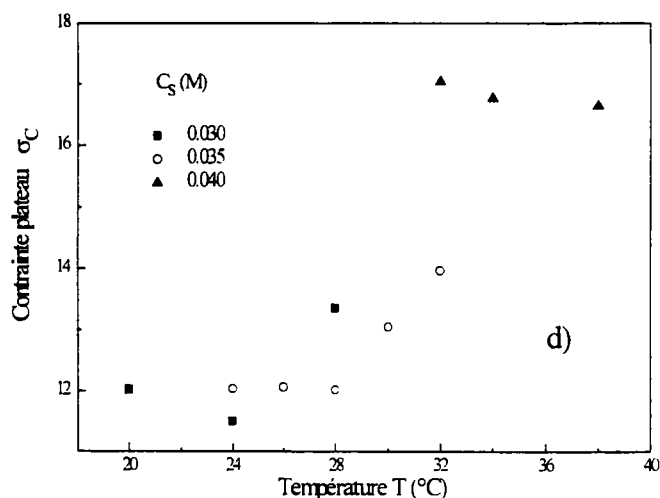
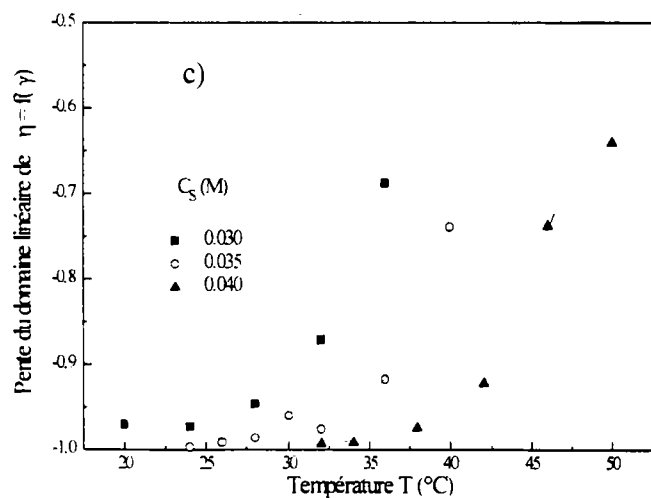
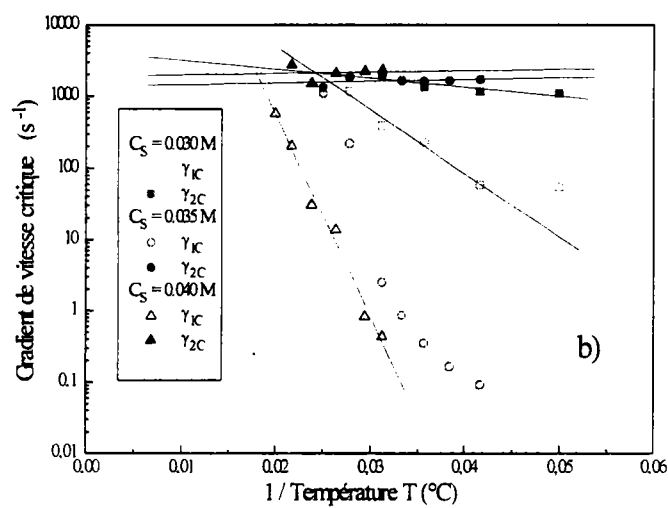
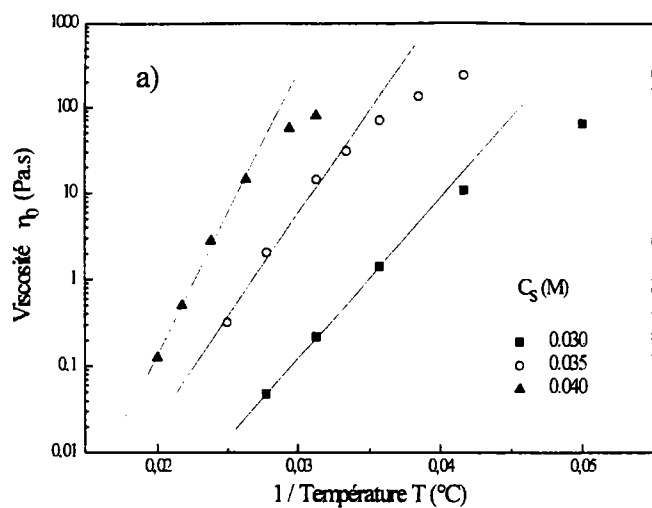


Figure IV. 41 - Influence de la température sur l'évolution de différents paramètres pour trois systèmes de CTAB 0.1 M / NaSal :

a) viscosité à gradient nul η_0 , b) gradients de vitesse critiques, c) pente du premier domaine de décroissance linéaire de $\eta(\dot{\gamma})$, d) contrainte plateau σ_c .

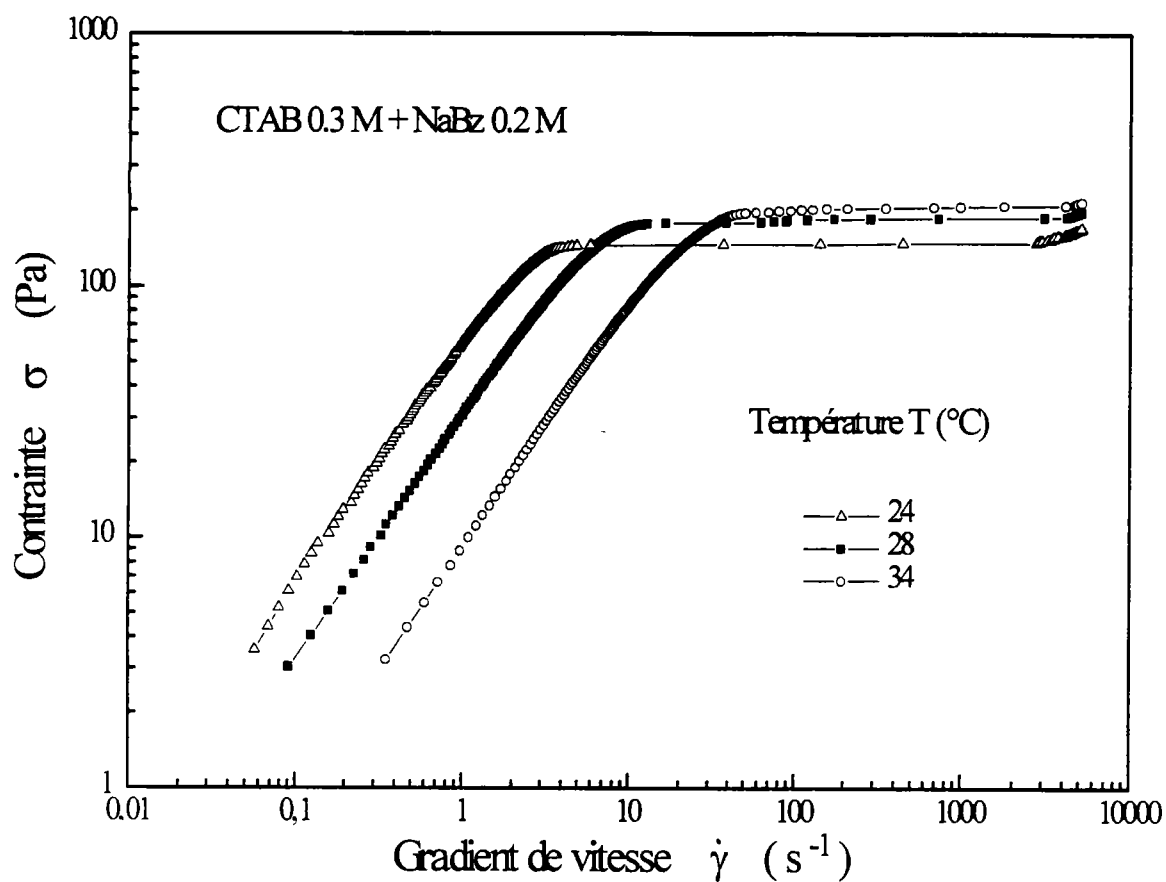


Figure IV.42 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.3 M / NaBz 0.2 M à trois températures différentes : 24, 28 et 34°C (le temps de balayage est de une heure).

gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{1C}$ (figure b) correspond au début du plateau de contrainte ou au début de la partie linéaire du domaine II des courbes $\eta(\dot{\gamma})$. Il augmente également avec la température (dans les trois cas), car lorsque la température augmente, la taille des particules diminue et donc ces dernières sont plus difficiles à orienter (ce qui correspond à la fin du domaine newtonien). Le troisième domaine III étant peu sensible aux variations de la température, logiquement le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{2C}$ (figure b) caractérisant son apparition ne variera que très peu avec la température. L'évolution de la pente relative au domaine rhéofluidifiant suivant le domaine linéaire est représenté sur la figure c. Le plateau (ou pseudo-plateau) de contrainte ($p = -1$) disparaît dans les trois cas lorsque la température augmente. La pente augmente très sensiblement à partir d'une température critique T_C , dépendant de la concentration en sel. La figure c montre très clairement que si les évolutions sont assez semblables pour les trois concentrations en sel, les courbes sont régulièrement décalées les unes par rapport aux autres, la température T_C augmentant avec C_S . Pour finir, la figure d montre que la valeur de la contrainte plateau σ_C est relativement peu sensible à la variation de température, sa valeur augmentant plutôt (faiblement) avec la température. On a pu observer le même genre d'évolution avec la température pour d'autres systèmes [9,11,37].

Enfin, dans un deuxième temps, on a observé l'influence de la température sur le système CTAB 0.3 M / NaBz 0.2 M. On rappelle que 0.3 M est la concentration qui correspond approximativement à la transition micelle sphérique-micelle cylindrique pour le CTAB seul, sans addition de sel, en solution aqueuse. Aux trois températures étudiées, cette solution présente des plateaux de contrainte différents (cf figure IV.42), σ_C augmentant avec la température. Sur la figure IV.43, on a représenté les évolutions de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ obtenues par des mesures dynamiques pour les trois températures 24, 28 et 34°C étudiées précédemment. On peut remarquer que si les courbes évoluent avec la température, le module plateau G_0 et le maximum de $G''(\omega)$ restent indépendants de la température. Les évolutions de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$ peuvent être ajustées de façon satisfaisante avec le modèle de Maxwell. On peut noter cependant la déviation par rapport à ce modèle se produisant aux grandes pulsations pour $G''(\omega)$ qui correspondent à l'apparition de nouveaux modes déjà signalés précédemment.

Ces mesures dynamiques nous permettent de déterminer les G_0 et τ_R correspondant au modèle de Maxwell aux différentes températures. La table IV.1 résume les résultats expérimentaux obtenus, aussi bien en ce qui concerne le domaine linéaire que le domaine rhéofluidifiant. En

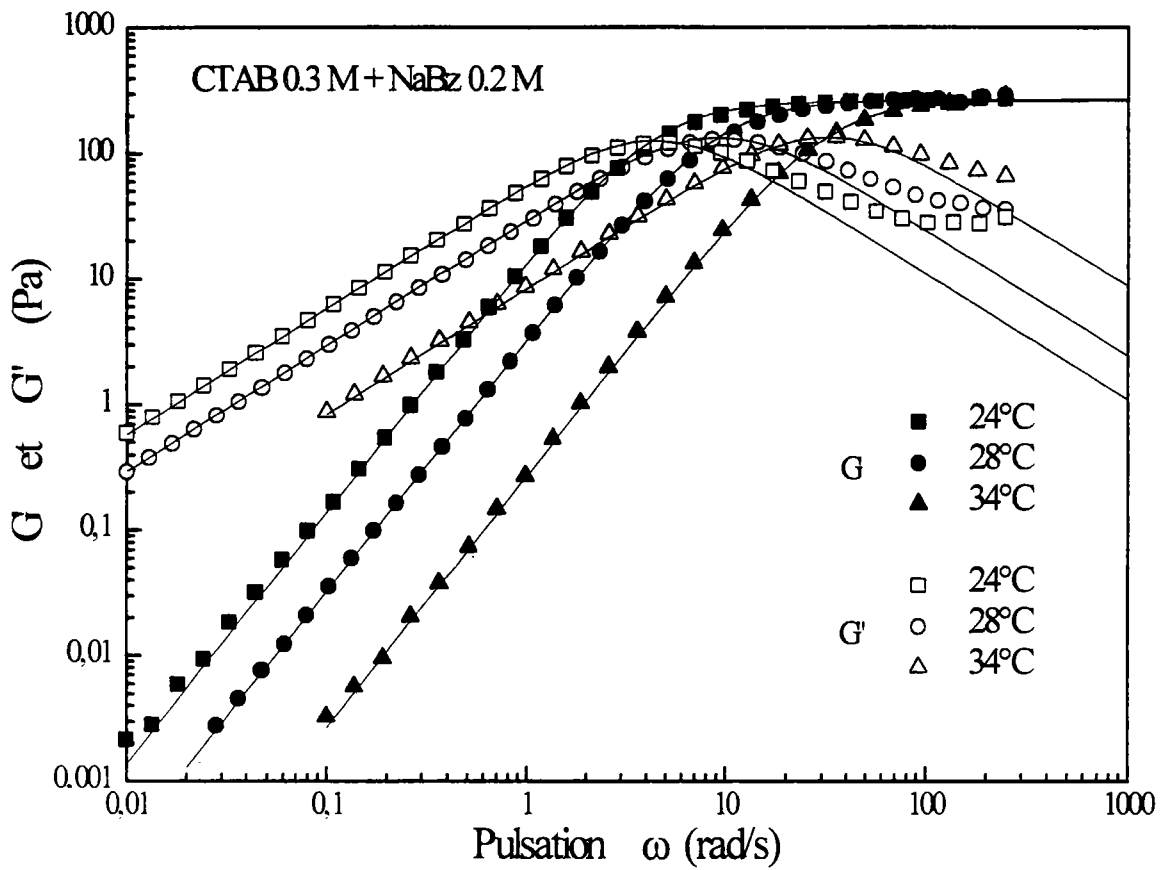


Figure IV.43 - Evolution du module élastique G' et du module de perte G'' en fonction de la pulsation pour une solution de CTAB 0.3 M / NaBz 0.2 M à trois températures différentes. Les courbes en trait continu correspondent aux courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ calculées avec le modèle de Maxwell ajustant le mieux les données expérimentales.

Température T (°C)	24	28	34
G_0 (Pa)	260	268	268
τ_R (s)	0.23	0.11	0.031
η_0 (Pa.s)	64	31	9.1
Pente p	-1	-0.99	-0.99
$\dot{\gamma}_{ICC}$ (s ⁻¹)	4.8	14.1	53.3
$\dot{\gamma}_{2C}$ (s ⁻¹)	2680	4130	4200
σ_C (Pa)	146	181	203
σ_C / G_0	0.56	0.67	0.76
$\dot{\gamma}_{ICC} \cdot \tau_R$	1.10	1.55	1.65

Table IV.1 - Variation, en fonction de la température, des paramètres rhéologiques caractérisant une solution de CTAB 0.3 M et de NaBz 0.2 M.

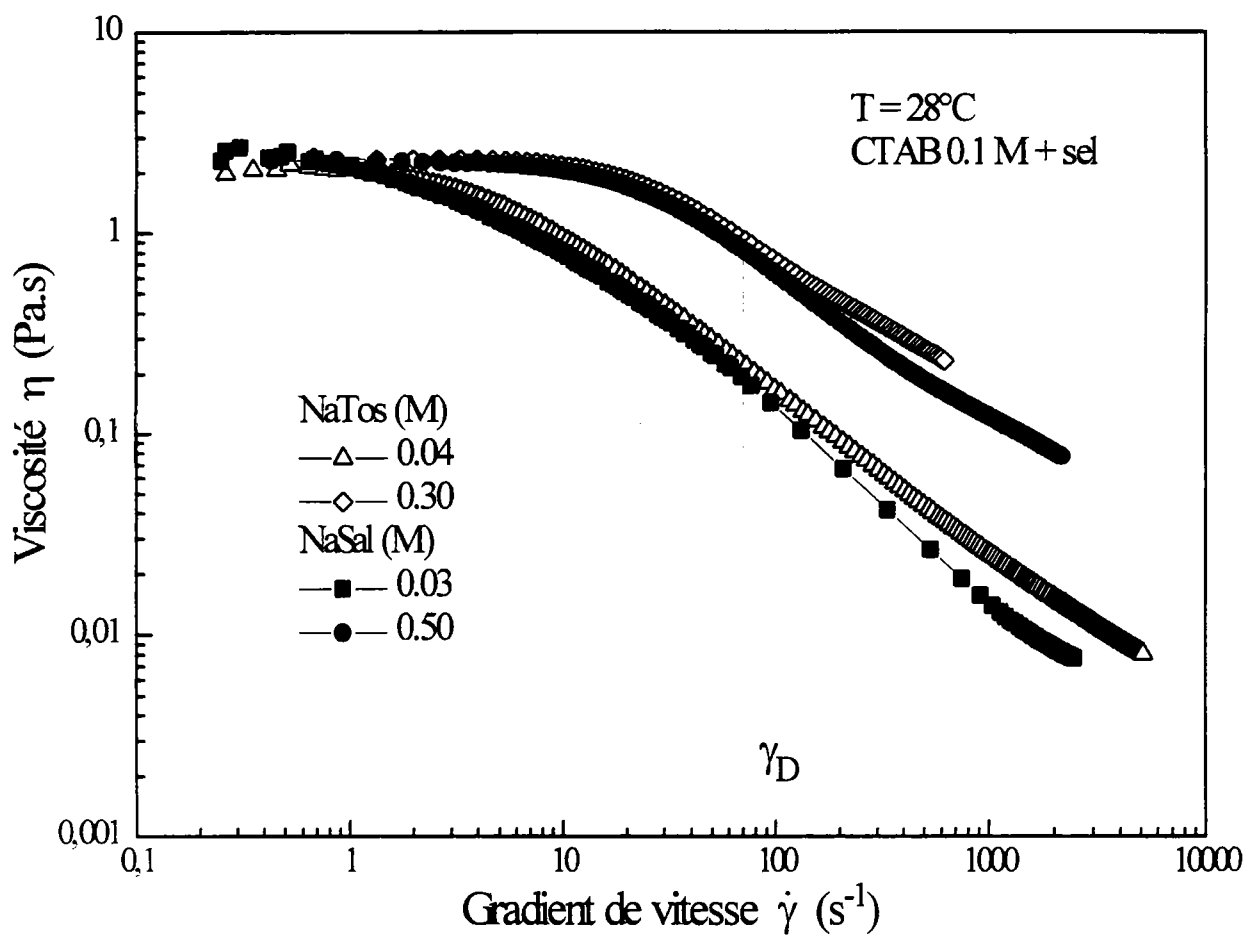


Figure IV.44 - Evolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour quatre solutions qui ont la même viscosité à gradient nul, à 28°C. Les mesures ont été effectuées avec un balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn (pratiquement équivalent aux mesures à l'équilibre).

fonction de la température, les évolutions des différents paramètres sont assez semblables à ceux relevés pour le système CTAB/NaSal. Concernant la comparaison des résultats avec la théorie de Cates on constate qu'ici le rapport σ_C / G_0 n'est pas loin de celui prévu théoriquement (= 0.67). L'accord (peut être fortuit) est parfait à 28°C. Cependant, ici, comme cela a déjà été mentionné, le produit de $\tau_R \cdot \dot{\gamma}_{ICC}$ reste nettement inférieur à la valeur théorique prédite de 2.6. On constate une augmentation simultanée du rapport σ_C / G_0 et du produit $\tau_R \cdot \dot{\gamma}_{ICC}$ lorsque la température augmente.

5. Systèmes possédant la même viscosité η_0 à gradient nul

Pour terminer cette partie sur les mesures rhéologiques, on va s'intéresser aux comportements de solutions micellaires présentant la même viscosité η_0 . On a sélectionné quatre solutions qui seront étudiées à 28°C. On utilise les deux systèmes CTAB 0.1 M / NaTos et CTAB 0.1 M / NaSal. Les deux concentrations en sel retenues pour chacun des deux systèmes se situent de part et d'autre des (ou du) maximums des courbes $\eta_0(C_S)$. Elles correspondent aux points A, B, C et D situés sur la même horizontale (même η_0) de la figure IV.29. On aura pour

A : CTAB 0.1 M / NaSal 0.03 M

B : CTAB 0.1 M / NaTos 0.04 M

C : CTAB 0.1 M / NaTos 0.30 M

D : CTAB 0.1 M / NaSal 0.50 M.

La figure IV.44 représente l'évolution de $\eta(\dot{\gamma})$ pour les quatre solutions. On peut noter que si on se limite aux vitesses de déformation inférieures à $\dot{\gamma}_D$ ($\approx 70 \text{ s}^{-1}$) on n'observe en gros que deux types d'évolutions. Pour des gradients de vitesse supérieurs, les quatre courbes se séparent nettement. La figure IV.45 représente les mêmes phénomènes dans une représentation $\sigma(\dot{\gamma})$. On peut noter que seule la solution CTAB 0.1 M / NaSal 0.03 M présente un pseudo-plateau de contrainte. Il semble donc qu'ici pour des gradients de vitesse inférieurs à $\dot{\gamma}_D = 70 \text{ s}^{-1}$, à même η_0 , les comportements non linéaires ne dépendent pas de la nature du sel NaTos ou NaSal. Ce n'est que pour des gradients de vitesse supérieurs que les courbes se séparent très nettement. Nous avons également réalisé des mesures en dynamique pour étudier les différences de comportement. Les figures IV.46 et IV.47 représentent respectivement, dans les quatre cas, les

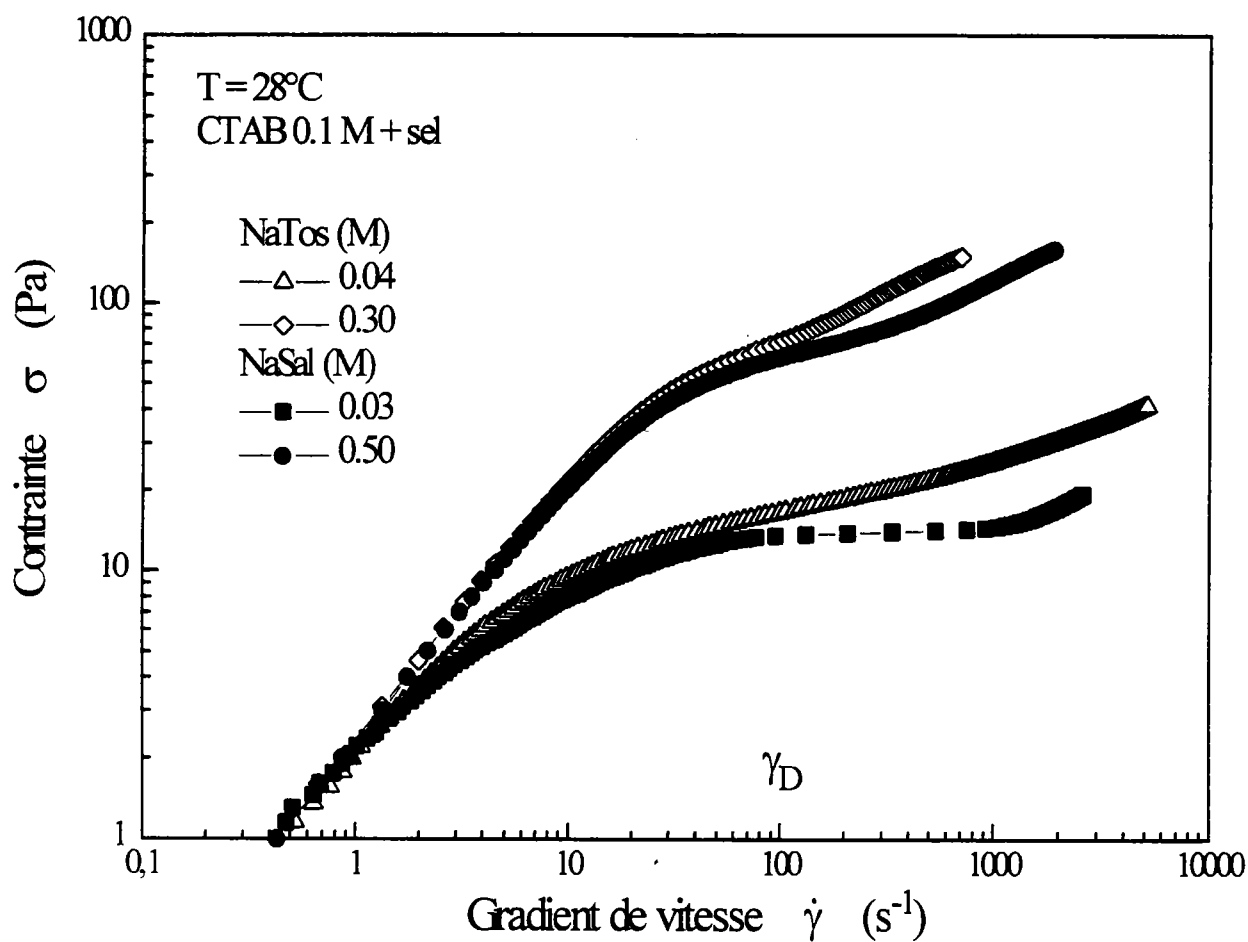


Figure IV.45 - Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour quatre solutions qui ont la même viscosité à gradient nul, à 28°C . Les mesures ont été effectuées avec un balayage logarithmique de la contrainte en 20 mn (pratiquement équivalent aux mesures à l'équilibre).

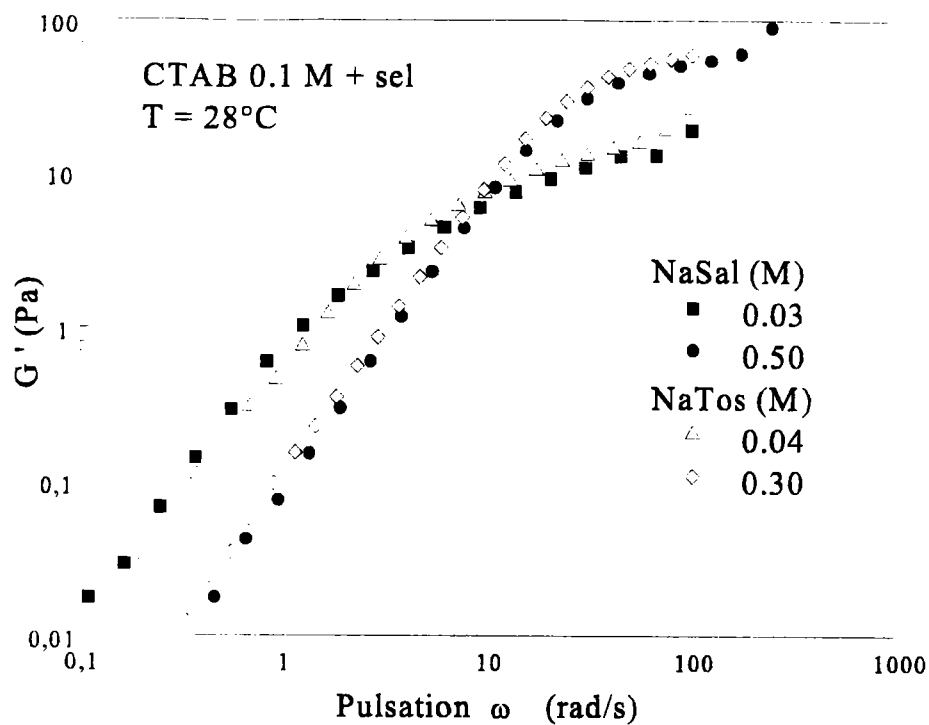


Figure IV.46 - Module élastique en fonction de la pulsation pour quatre solutions qui ont la même viscosité à gradient nul.

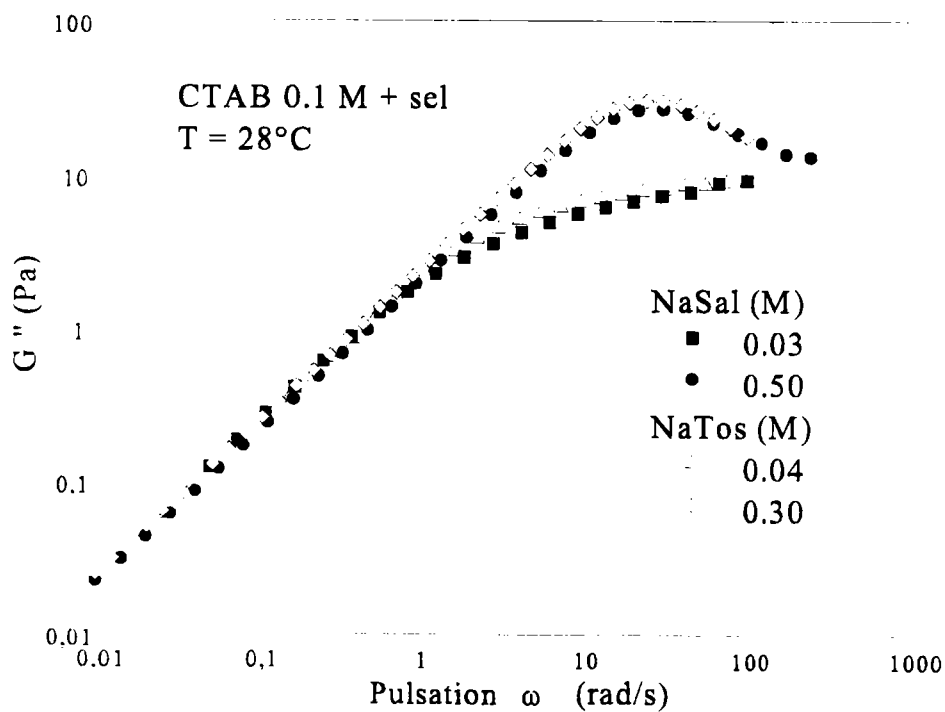


Figure IV.47 - Module de perte en fonction de la pulsation pour quatre solutions qui ont la même viscosité à gradient nul.

évolutions de $G'(\omega)$ et de $G''(\omega)$. On constate que pour ces mesures, pour G' comme pour G'' , deux évolutions différentes existent (les courbes pour les C_s les plus faibles ne sont, par exemple, pas maxwellienne). Cependant, on peut noter que les courbes $G''(\omega)$ des quatre solutions sont superposées sur une grande plage de pulsations ($\omega < 2$ rad/s). Ici encore les valeurs de G_0 et τ_R (ne peuvent être calculées que pour les plus fortes concentrations en sel) ne semblent pas dépendre de la nature du sel organique ajouté. Les paramètres de structure et de dynamique sont les mêmes pour les deux solutions de même viscosité η_0 situées du même côté de la courbe $\eta_0(C_s)$. Par contre, pour chacun des deux sels, deux solutions de même viscosité à gradient nul mais correspondant à des points situés de part et d'autre du maximum de $\eta_0(C_s)$ ont des comportements linéaires comme non linéaires fondamentalement différents. Les comportements relevés ici sont très différents de ceux observés lorsqu'on rajoute à une solution de CTAB un sel simple tel que NaNO_3 [41]. Dans ce cas, les comportements de part et d'autre du maximum de $\eta_0(C_s)$, pour une même valeur de η_0 , présentent de très fortes similitudes (même G_0 , τ_R , même plateau de contrainte,...). Les résultats présentés ici, obtenus avec addition de deux sels organiques qui à certains points de vue se comportent comme des cosurfactants, montrent la complexité et la richesse des évolutions rhéologiques obtenues lorsque des sels variés sont additionnés à des solutions micellaires. On peut penser que la différence de comportement pour les deux types de sel vient du fait que les sels organiques sont fortement adsorbés à la surface de la micelle, ce qui n'est pas le cas pour des sels simples. D'autres comparaisons, avec d'autres sels, seront nécessaires pour vérifier si les évolutions rencontrées appartiennent à deux grandes classes dépendantes de la nature du sel (organique ou simple) ajouté ou si les phénomènes mis en jeu sont encore plus complexes.

En conclusion, il ne suffit pas d'avoir la même viscosité à gradient nul pour observer les mêmes comportements rhéologiques et surtout pour obtenir des solutions ayant une structure identique.

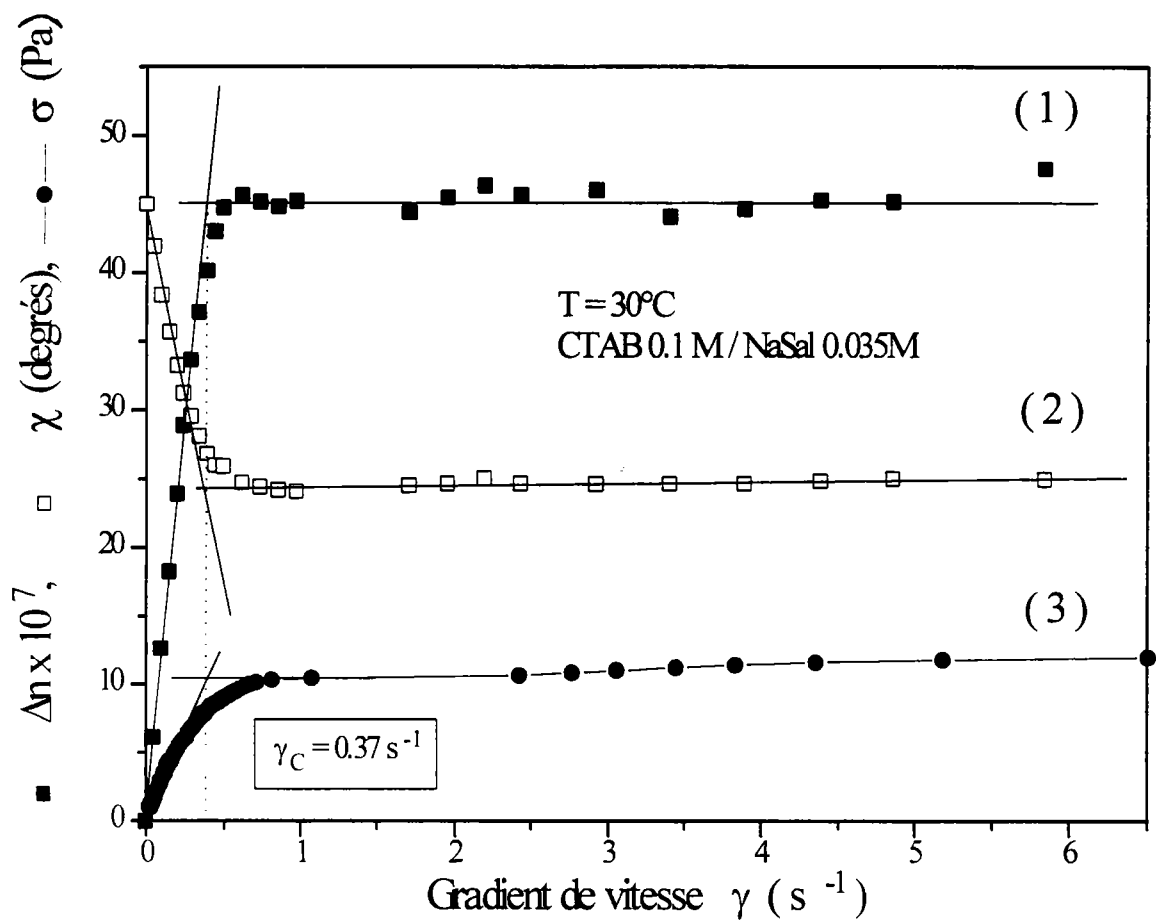


Figure IV.48 - Evolution de l'intensité de la biréfringence d'écoulement de cisaillement Δn (courbe (1)), de l'angle d'extinction χ (courbe (2)) et de la contrainte de cisaillement (courbe (3)) en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 30°C .

B. Biréfringence d'écoulement présentée par des solutions rhéofluidifiantes

1. Solution présentant un plateau de contrainte

Lorsque la concentration en CTAB est importante, proche de celle donnant au repos une phase nématique, l'existence du plateau de contrainte a pu être corrélé schématiquement à l'apparition de deux bandes concentriques correspondant à la coexistence de deux phases cisillées différemment. Decruppe et collaborateurs [23,42] ont montré, en observant tout l'entrefer entre polariseurs et analyseur croisés, que la bande circulaire brillante, située contre le cylindre tournant et où les mesures quantitatives de B.E étaient devenues impossibles, était très fortement anisotrope : la structure dans cette zone était alors nématique. La deuxième bande, dans laquelle les mesures de B.E restaient possibles, située contre le cylindre immobile est soumise à un gradient très inférieur à celui existant dans la bande nématique brillante, qui possède, elle, une viscosité plus faible. Les gradients de vitesse différents dans les deux bandes coexistent de façon à évaluer le gradient macroscopique apparent imposé par la rotation du cylindre tournant. Avec l'augmentation de ce gradient, l'épaisseur de la bande brillante croît, au détriment de celle de la bande sombre, qualifiée "d'isotrope", jusqu'à occuper éventuellement tout l'entrefer. Cela correspond à la fin du plateau de contrainte en fonction du gradient de vitesse. Les mesures quantitatives de biréfringence en fonction du gradient de vitesse apparent étaient réalisées dans la phase "isotrope" (qui en fait ne l'était pas puisqu'on y mesurait une anisotropie optique). Le terme "isotrope" est employé par opposition à celui de mésomorphe, qui est ici de type nématique dans la phase anisotrope fortement cisillée. Les explications données quand un plateau de contrainte apparaît, qui traitaient le champ de cisaillement comme une variable thermodynamique permettant d'induire une phase nématique (en proportion variable), coexistant avec une phase dite "isotrope", semblent plus difficiles à appliquer à des solutions beaucoup moins concentrées en surfactant.

On présente, sur la figure IV.48, les résultats obtenus à 30°C pour une solution de CTAB 0.1 M NaSal 0.035 M. A 0.1 M, la solution de CTAB sans sel ne contient que des micelles sphériques que l'addition de NaSal fait croître. La courbe (3) montre très nettement le phénomène de saturation de la contrainte de cisaillement. La pente de la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ correspondante est très

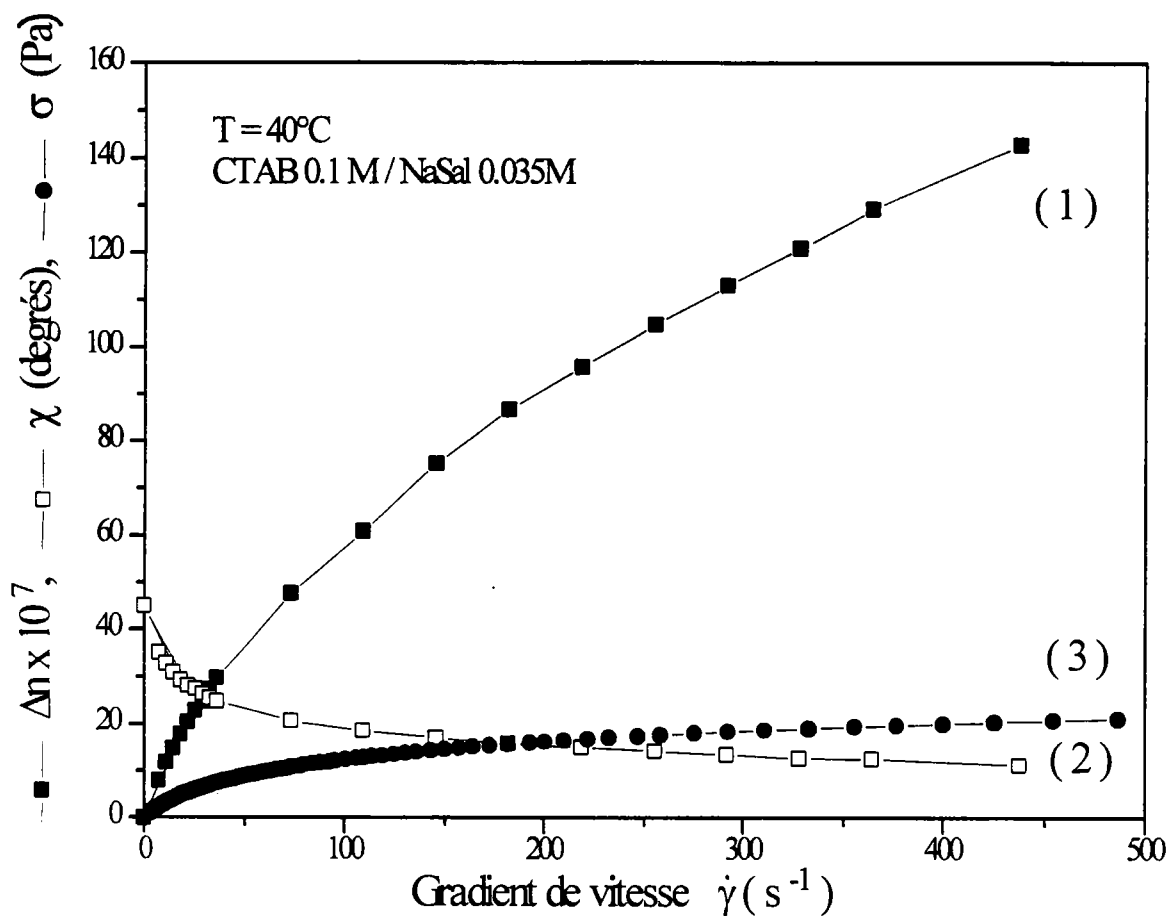


Figure IV.49 - Evolution de Δn , l'intensité de la biréfringence d'écoulement de cisaillement (courbe (1)), de l'angle d'extinction χ (courbe (2)) et de la contrainte de cisaillement σ (courbe (3)) en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 40°C .

voisine de -1. Les mesures effectuées en biréfringence d'écoulement montrent que :

- l'intensité de la biréfringence Δn (courbe 1), après une croissance linéaire, sature également ($\Delta n = 45 \times 10^{-7}$).

- l'angle d'extinction qui tend logiquement vers 45° aux très faibles gradients de vitesse décroît ensuite linéairement pour saturer ensuite vers une valeur χ_s très nettement supérieure à zéro, signifiant un alignement suivant cette direction. Ici $\chi_s = 24.6^\circ$ (courbe 2).

L'apparition des plateaux est définie un peu arbitrairement (étant donné l'évolution progressive précédent ceux-ci) par "l'intersection" de la partie linéaire du premier domaine et de la droite correspondant au plateau. L'apparition des plateaux, pour les trois courbes, se fait avec une bonne approximation pour une même valeur de gradient de vitesse, dit critique, $\dot{\gamma}_c = 0.37 \text{ s}^{-1}$.

Une observation qualitative de tout l'entrefer éclairé ne met pas ici en évidence l'existence des deux bandes circulaires concentriques nettement séparées et caractérisées par des anisotropies très différentes préalablement observées pour des solutions plus concentrées. Une observation attentive du champ ne permet que de déceler une zone floue, trouble, très légèrement plus "lumineuse" au voisinage du cylindre tournant.

2. Solution rhéofluidifiante (pente de $\eta(\dot{\gamma}) \neq -1$)

Sur la figure IV.49, les évolutions comparatives de $\sigma(\dot{\gamma})$ (courbe 3) et de $\Delta n(\dot{\gamma})$ (courbe 1) sont représentées dans le cas d'une solution rhéofluidifiante ne conduisant pas à un plateau de contrainte. Dans une représentation en log-log de $\eta(\dot{\gamma})$, la pente est de -0.74. La solution étudiée ici est le système CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 40°C . On constate que ni l'intensité de la biréfringence ni la valeur de l'angle d'extinction ne saturent de façon relativement abrupte comme dans la situation précédente. L'évolution de $\Delta n(\dot{\gamma})$ correspond à celle que l'on pourrait obtenir pour des particules relativement rigides de grandes masses s'orientant dans l'écoulement. L'angle d'extinction décroît continûment, et semble tendre vers une valeur nulle aux forts gradients de vitesse comme pour des particules qui s'orienteraient asymptotiquement suivant la direction des lignes de courant. Par contre, cette fois, quelle que soit la valeur du gradient de vitesse, l'intensité lumineuse transmise entre polariseur et analyseur croisés semble uniforme dans tout l'entrefer.

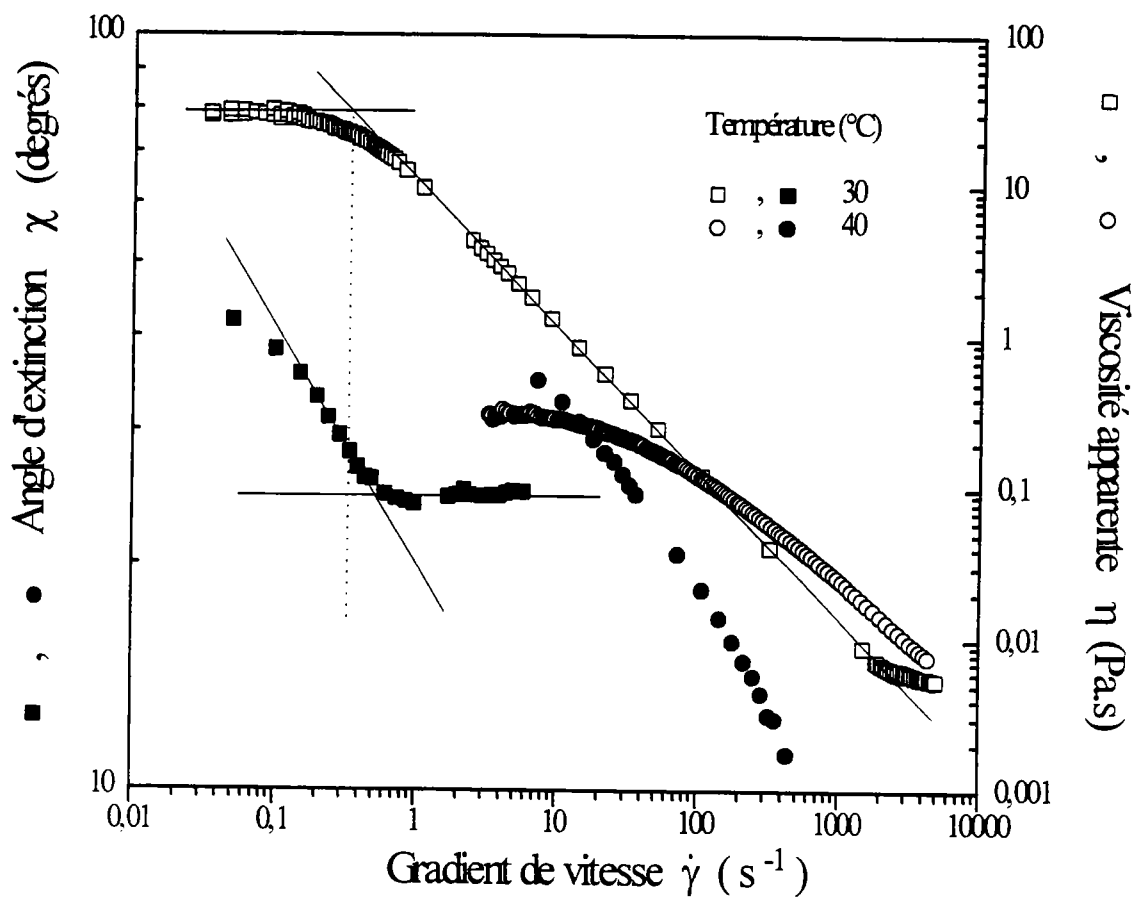


Figure IV.50 - Influence de la température : évolution de l'angle d'extinction χ et de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 30 et 40°C.

3. Influence de la température

Les deux solutions étudiées précédemment étaient les mêmes, mais pour deux températures différentes : 30 et 40°C. On a pu constater que le simple passage de 30 à 40°C permettait de faire disparaître le plateau de contrainte ainsi que les saturations observées pour $\Delta n(\dot{\gamma})$ et $\chi(\dot{\gamma})$. On a représenté, pour les deux températures, les évolutions (en log-log cette fois) de $\chi(\dot{\gamma})$ et $\eta(\dot{\gamma})$ sur la figure IV.50 et de $\Delta n(\dot{\gamma})$ et $\eta(\dot{\gamma})$ sur la figure IV.51. Ces figures mettent très nettement en évidence, aux deux températures, les différences de pentes existant pour $\eta(\dot{\gamma})$ et les décroissances des $\chi(\dot{\gamma})$ un peu semblables, mais décalées. $\chi(\dot{\gamma})$ conduit à 30°C à un plateau alors qu'elle poursuit continûment sa décroissance pour la température la plus élevée. On peut faire un peu les mêmes observations en ce qui concerne les $\Delta n(\dot{\gamma})$ (figure IV.51). Les évolutions sont assez semblables, mais décalées, jusqu'à une valeur conduisant au plateau pour la température la plus basse alors que la croissance se poursuit pour la température de 40°C. On pourrait penser que pour $\chi(\dot{\gamma})$, comme pour $\Delta n(\dot{\gamma})$, le plateau apparaîtrait pour des gradients de vitesse encore plus élevés. Le fait que le troisième domaine des courbes $\sigma(\dot{\gamma})$ (figure IV.39) soit très peu sensible aux variations de température indique que l'existence d'un plateau, même à des gradients de vitesse nettement plus élevés semble fortement improbable.

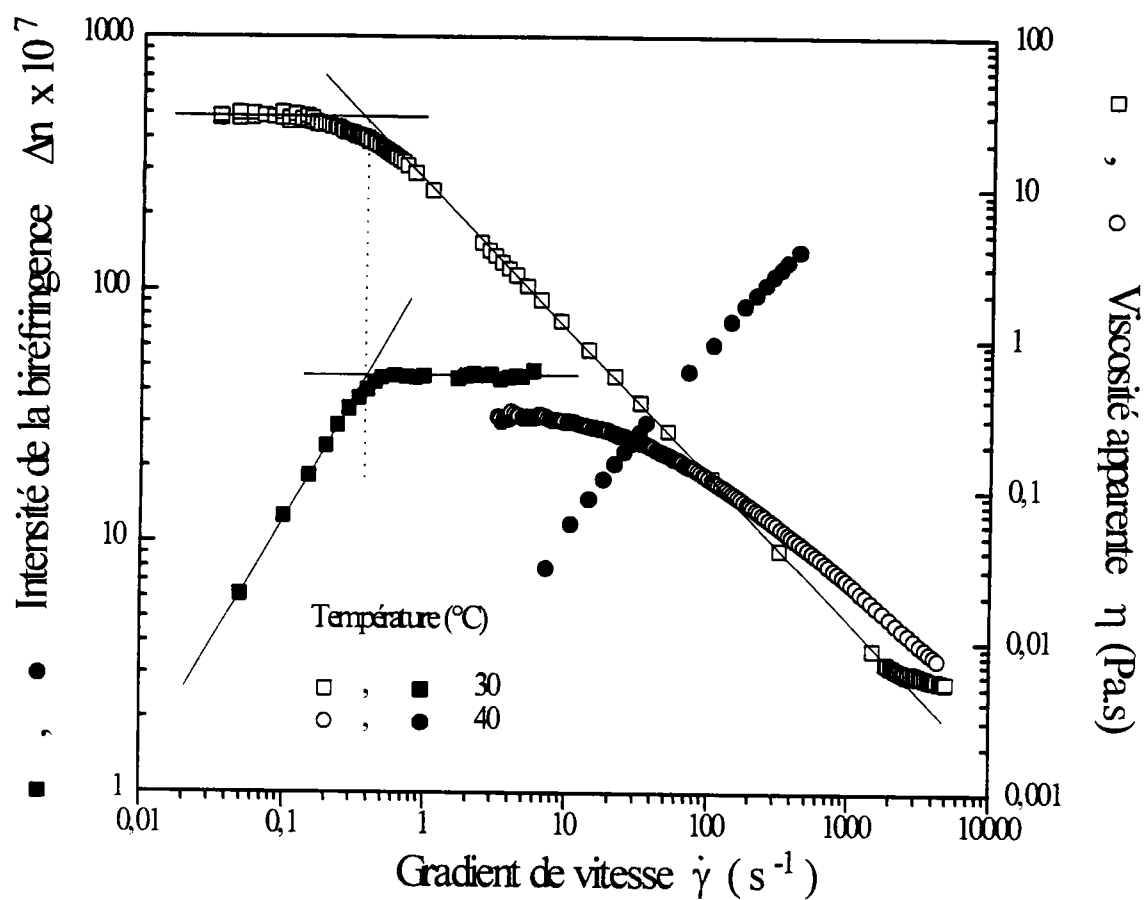


Figure IV.51 - Influence de la température : évolution de l'intensité de la biréfringence d'écoulement Δn et de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour une solution de CTAB 0.1 M / NaSal 0.035 M, à 30 et 40°C.

Conclusion

Le comportement rhéofluidifiant, que manifestent souvent les solutions de polymères, présente, pour les systèmes micellaires, des caractéristiques particulières qui dépendent de nombreux paramètres (température, concentrations en sel et en surfactant,...). Il est possible en particulier d'obtenir une évolution de η ($\dot{\gamma}$), caractérisée par une pente -1 (dans une représentation log-log), ce qui correspond à l'existence d'un plateau de contrainte. Les nombreux résultats expérimentaux, présentés dans ce chapitre, montrent que cette situation ne peut exister qu'avec des conditions restrictives de concentrations en surfactant et en sel. L'élévation de température peut également faire disparaître le plateau.

On peut noter qu'on a pu mettre en évidence des phénomènes d'hystérésis d'autant plus importants que le temps de balayage en contrainte était court. Ces variations traduisaient le fait que les valeurs d'équilibre étaient d'autant moins atteintes que la vitesse de balayage était grande. Les temps nécessaires à l'obtention des valeurs à l'équilibre augmentaient fortement lorsqu'on se rapprochait de la contrainte plateau. Néanmoins, des phénomènes d'hystérésis, faibles, ont pu être mis en évidence même pour des mesures réalisées à l'équilibre. Les temps de vie des "structures" induites dans le cas des solutions présentant une saturation de la contrainte étaient de l'ordre de quelques dizaines de secondes, supérieures à ceux correspondant au rhéoépaississement.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour justifier l'existence d'un plateau de contrainte mais la nature exacte des phénomènes mis en jeu : véritable instabilité mécanique (théorie de Cates) ou transition de phase induite par l'écoulement reste posée. Les expériences réalisées au cours de ce travail ne permettent pas de trancher, le mécanisme pouvant d'ailleurs être différent suivant les situations rencontrées.

REFERENCES

- [1] **W. Ostwald**, Z. Phys. Chem., 62 (1924) 1111
- [2] **P. Attane, P. Leroy, JM Picard, G. Turrel**, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 9 (1981) 13
- [3] **W.M Kulicke, R. Kniewske**, Rheol. Acta, 23 (1984) 75
- [4] **R.A Stratton**, J. Colloid and Interf. Sci., 22 (1966) 517
- [5] **S. Onogi, T. Masuda, T. Lbaragi**, Kolloid Z Z Polym., 222 (1968) 110
- [6] **H. Hoffmann, H. Löbl, H. Rehage, I. Wunderlich**, *Rheology of Surfactant Solutions*, Tenside Detergents, 22 (1985) 290-298
- [7] **S.J Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern**, *Rheological behaviour of wormlike micelles: Effect of salt content*, J Phys (France) IV, Colloque C1, Sup. J Phys II, 3 (1993) 197-209
- [8] **T. Shikata, H. Hirata, E. Takatori, K. Osaki**, *Nonlinear viscoelastic behavior of aqueous detergent solutions*, J. Non Newtonian Fluid Mech, 28 (1988) 171-182
- [9] **R. Makhloufi, R. Cressely**, *Temperature dependence of the non-Newtonian viscosity of elongated micellar solutions*, Colloid Polym Sci, 270 (1992) 1035-1041
- [10] **J.F Berret, D.C Roux, G. Porte**, *Isotropic to nematic transition in wormlike micelles under shear*, J Phys II France 4, (1994) 1261-1279
- [11] **E. Cappelaere, R. Cressely, R. Makhloufi, J.P Decruppe**, *Temperature and flow-induced viscosity transitions for CTAB surfactant solutions*, Rheol. Acta, 33 (1994) 431-437
- [12] **M.E Cates**, J. Phys. Chem., 94 (1990) 371-375
- [13] **M.E Cates**, *Reptation of living polymers : Dynamics of entangled polymers in the reversible chain-scission reactions*, Macromolecules, 20 (1987) 2289-2296
- [14] **M.E Cates**, *Dynamics of living polymers and flexible surfactant micelles : Scaling laws for dilution*, J. Phys (France), 49 (1988) 1593-1600
- [15] **N.A Spenley, M.E Cates, T.C.B McLeish**, *Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles*, Phys Rev Lett, 71 (1993) 939-942

- [16] **P.T Callaghan, M.E Cates, C.J Rofo, J.B.A.F Smeulders**, *A study of the "Spurt Effect" in Wormlike Micelles Using Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, J. Phys. II France, 6 (1996) 375-393
- [17] **R.W Mair, P.T Callaghan**, *Observation of shear banding in worm-like micelles by NMR velocity imaging*, Europhys. Lett., 36 (1996) 719-724
- [18] **C. Grand, J. Arrault, M.E Cates**, *Slow Transients and Metastability in Wormlike Micelle Rheology*, J. Phys. II France, 7 (1997) 1071-1086
- [19] **S.J Candau, P. Hebraud, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Kern, R. Zana**, *Rheological Behaviour of Worm-like Micelles : Effect of Electrostatic Interactions*, Il Nuovo Cimento, 16 (1994) 1401-1410
- [20] **G. Porte, J.F Berret, J.L Harden**, *Inhomogeneous Flows of Complex Fluids : Mechanical Instability Versus Non-Equilibrium Phase Transition*, J. Phys. II France, 7 (1997) 459-472
- [21] **E. Cappelaere, R. Cressely, J.P Decruppe**, *Linear and non-linear rheological behaviour of salt-free aqueous CTAB solutions*, Colloids and Surfaces A, 104 (1995) 353-374
- [22] **R. Makhloufi, J.P Decruppe, A. Aït-Ali, R. Cressely**, *Rheo-optical Study of Worm-like Micelles Undergoing a Shear Banding Flow*, Europhys. Lett., 32 (1995) 253-258
- [23] **J.P Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi, E. Cappelaere**, *Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a CTAB solution*, Colloid Polym. Sci., 273 (1995) 346-351
- [24] **U. Olsson, O. Söderman, P. Guering**, *Characterization of Micellar Aggregates In Viscoelastic Surfactant Solutions. A Nuclear Resonance and Light Scattering Study*, J. Phys. Chem., 90 (1986) 5223-5232
- [25] **S.J Bachofer, R.M Turbitt**, *The Orientational Binding of Substitued Benzoate Anions at the Cetyltriméthylammonium Bromide Interface*, J. of Coll. Interf. Sci., 135 (1990) 325-334
- [26] **T. Imae, T. Kohsaka**, *Size and electrophoretic mobility of C_{14} TASal micelles in aqueous media*, J Phys Chem, 96 (1992) 10030-10035
- [27] **F. Lequeux**, *Reptation of connected wormlike micelles*, Europhys Lett, 19 (1992) 675-681
- [28] **I.A Kadoma, C. Ylitalo, J.W van Egmond**, *Structural transitions in wormlike micelles*, Rheol Acta. 36 (1997) 1-12
- [29] **A. Aït-Ali, R. Makhloufi**, *On the linear rheology of a wormlike micellar system in the presence of sodium salicylate salt*, J Rheol, 41 (1997) 307-318

- [30] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Rheological Properties of Viscoelastic Surfactant systems*, J Phys Chem, 92 (1988) 4712-4719
- [31] **P.E Rouse, Jr.**, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1272
- [32] **B.H Zimm**, J. Chem. Phys., 24 (1956) 269
- [33] **J.D Ferry**, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980
- [34] **W.P Cox, C.H Merz**, *Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities*, J. of Polym. Sci., 28 (1958) 619-622
- [35] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Viscoelastic detergent solutions*, Faraday Discuss Chem. Soc., 76 (1983) 363
- [36] **M.E Cates**, *Reptation of Living Polymers: Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions*, Macromolecules, 20 (1987) 2289-2296
- [37] **E. Cappelaere, R. Cressely**, *Shear banding structure in viscoelastic micellar solutions*, Colloid Polym Sci, 275 (1997) 407-418
- [38] **H. Rehage, H. Hoffmann**, *Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research*, Mol Phys, 74 (1991) 933-973
- [39] **P. Fischer, H. Rehage**, *Non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions*, Rheol. Acta. 36 (1997) 13-27
- [40] **A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, S.J Candau**, *Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content*, Langmuir, 9 (1993) 1456-1464
- [41] **E. Cappelaere, R. Cressely**, *Rheological behavior of an elongated micellar solution at low and high salt concentration*, soumis à European Physical Journal B
- [42] **J.P Decruppe, E. Cappelaere, R. Cressely**, *Optical and Rheological Properties of a Semi-Diluted Equimolar Solution of Cetyltrimethylammonium Bromide and Potassium Bromide*, J. Phys II (France), 7 (1997) 1-14

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, on a soigneusement étudié les comportements rhéologiques linéaires et non linéaires (de façon approfondie) que manifestent des solutions d'un surfactant cationique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) en présence de divers sels, simples ou organiques, permettant d'écranter les interactions électrostatiques. De plus, en se fixant fortement sur la surface micellaire, les sels organiques jouent un peu le rôle de cosurfactants, modifiant ainsi profondément les comportements rhéologiques. Aux techniques rhéologiques on a associé, de façon complémentaire, des mesures de biréfringence d'écoulement (B.E) et une expérience préliminaire de diffusion de neutrons aux petits angles sous écoulement de cisaillement.

Les nombreux résultats expérimentaux présentés dans cette thèse montrent la complexité des phénomènes rencontrés. S'ils ne permettent pas de donner des conclusions définitives dans tous les cas, ils apportent néanmoins un certain nombre d'éclaircissements. Deux grands problèmes, concernant les effets des écoulements de cisaillement sur les solutions micellaires, ont été abordés.

La première grande partie de ce travail concernait l'étude du rhéoépaississement que peuvent présenter, dans certaines conditions très restrictives, les solutions micellaires d'un surfactant cationique, le CTAB, en présence de différents sels. Ce phénomène s'est manifesté dans des solutions contenant des sels organiques fortement adsorbés à la surface des micelles comme le NaSal ou le NaTos. Lorsque le rhéoépaississement se manifeste, les domaines de concentration en surfactant et en sel étaient tels que l'on se trouvait dans le début de la partie rapidement croissante de la courbe donnant la viscosité à gradient nul en fonction de la concentration en sel. Pour obtenir ce phénomène, cette condition n'était pas suffisante : avec le NaBz, autre sel organique, de structure assez proche de celles des sels précédents, il a été impossible de mettre en évidence cette évolution. De même avec le CTAB et un sel simple seul, aucune évolution rhéoépaississante n'a été détectée au cours des différentes expériences réalisées. Par contre, l'effet d'un sel simple ajouté à une solution donnant du rhéoépaississement a été étudié et les évolutions des caractéristiques du phénomène ont été relevées. L'addition de certains sels (NaBr et NaNO_3) diminue le gradient de vitesse critique $\dot{\gamma}_{AB}$ définissant l'apparition du phénomène alors que d'autres sels (NaF et NaCl) l'augmentent. Le NaF qui ne modifie pratiquement pas la

viscosité η_0 de la solution (donc ne provoque pas de croissance micellaire) entraîne une augmentation de $\dot{\gamma}_{AB}$. Un simple écrantage des interactions électrostatiques nécessite, par conséquent, des gradients de vitesse plus importants pour que le rhéoépaississement se manifeste, montrant ainsi le rôle fondamental joué par les interactions électrostatiques dans la création des structures induites correspondant au rhéoépaississement. La nature précise de ces dernières reste à définir. Les mesures de biréfringence d'écoulement, comme de diffusion de neutrons aux petits angles, indiquent que les structures anisotropes créées s'orientent rapidement et très fortement dans l'écoulement, impliquant ainsi l'existence de structures importantes pouvant s'orienter pratiquement totalement ou d'interactions très fortes donnant des structures organisées.

La seconde grande partie de ce travail concernait l'étude des phénomènes de rhéofluidification se manifestant sur ces mêmes solutions micellaires pour des gradients suffisamment importants. Une diminution progressive de la viscosité apparente a pu être observée dans un certain nombre de cas. Cette évolution, classique pour les solutions de polymères, correspond à des phénomènes d'orientation couplés à des déformations éventuelles. Elle s'explique aisément par la structure micellaire qui, aux phénomènes de coupure-recombinaison près, est assez proche de celle des solutions de polymères souples enchevêtrés. La structure des solutions, à forte concentration en sel, elle, pose encore des problèmes non résolus de façon totalement satisfaisante et diverses hypothèses ont été proposées pour expliquer la décroissance de η_0 à ces fortes teneurs en sel. Nos expériences ne nous ont pas permis de trancher entre les deux possibilités suivantes : la chute de viscosité proviendrait d'une rediminution de la longueur micellaire (consécutive à des effets électrostatiques favorisant alors la création de bout) ou de la formation de connections glissantes entre les micelles vermiculaires, pouvant conduire finalement à un réseau multi-connecté.

Un cas particulier de rhéofluidification qui a retenu notre attention au cours de ce travail est celui qui correspond à la présence d'un plateau de contrainte (contrainte constante en fonction du gradient de vitesse). L'existence d'un tel plateau avait déjà été confirmée expérimentalement et prévu par la théorie de Cates, qui, partant d'un modèle de reptation valable pour les macromolécules souples enchevêtrées y introduisait le mécanisme de cassure-recombinaison nécessaire à la description des systèmes micellaires. Ses prévisions théoriques : $\sigma_c / G_0 = 0.67$ et $\dot{\gamma}_c \cdot \tau_R = 2.6$ ont pu être confrontées à nos résultats expérimentaux. Le comportement des

solutions micellaires doit être maxwellien pour que cette théorie puisse s'appliquer. Même lorsque cette condition était remplie et que les courbes $\sigma(\dot{\gamma})$ présentaient un plateau de contrainte, les valeurs de σ_C / G_0 et de $\dot{\gamma}_C \cdot \tau_R$ obtenues expérimentalement ne donnaient que de façon approchée ou sans raisons précises les valeurs prédites par la théorie. Il faut remarquer que les valeurs théoriques annoncées dépendent du modèle choisi et que des hypothèses supplémentaires différentes pourraient être introduites (il est par exemple supposé que l'écoulement ne perturbe pas la cinétique de coupure-recombinaison,...). Il n'en reste pas moins que les variations, pour un système donné, en fonction des concentrations en surfactant et en sels, de la température, des paramètres expérimentaux mesurés ne peuvent actuellement être totalement expliqués de façon satisfaisante. D'autres études systématiques avec d'autres techniques seront nécessaires pour appréhender les mécanismes réels mis en jeux dans les différentes situations et la nature exacte des "transitions" induites lors de ces évolutions particulières : le plateau de contrainte correspond-t-il à de véritables instabilités mécaniques (théorie de Cates) ou à l'existence de transitions de phases ?

La dernière partie de cette thèse (annexe I) correspond à la réalisation d'un montage de B.E en écoulement élongationnel. On a réalisé une cellule, thermostatée, à quatre cylindres, permettant de créer un écoulement hyperbolique plan satisfaisant et d'effectuer des mesures de B.E en fonction de la vitesse de rotation des cylindres (reliée au gradient de vitesse élongationnel). Les premiers résultats des mesures semblent intéressants et prometteurs. La biréfringence observée n'est pas localisée comme on aurait pu le penser. Le champ fort d'écoulement élongationnel induit des biréfringences manifestant des phénomènes de saturation pour des vitesses de rotation supérieures à une valeur critique. Des mesures complémentaires et une mesure des gradients de vitesse réels semblent nécessaires pour permettre une exploitation rationnelle avec ce dispositif. Néanmoins les résultats présentés montrent la faisabilité et l'intérêt d'un tel montage permettant d'étudier le comportement de systèmes micellaires soumis à des gradients élongationnels.

ANNEXE I

Annexe I

Biréfringence d'écoulement de solutions micellaires soumises à des écoulements élongationnels (cellule à quatre cylindres)

Dans cette annexe, on donne les résultats expérimentaux préliminaires obtenus à l'aide d'une cellule à quatre cylindres créant un champ hyperbolique plan purement élongationnel. La description de la cellule et du montage a été donnée dans le chapitre II. Le montage ne permet pas de réaliser des mesures de contraintes correspondant au champ élongationnel créé. La seule possibilité existant actuellement avec ce montage est de réaliser, pour les solutions micellaires étudiées, des mesures de biréfringence d'écoulement (B.E) en fonction de ω , la vitesse angulaire de rotation des quatre cylindres. Dans le cas de l'écoulement d'un fluide newtonien, il existe une relation approximative simple liant ω au gradient de vitesse élongationnel $\dot{\gamma}_{el}$. On a montré (chapitre II) qu'on avait ici :

$$\dot{\gamma}_{el} \approx 1.2 \omega.$$

Il est à noter que nos solutions micellaires, comme cela a été largement montré au cours de ce travail, sont fortement non-newtoniennes et que cette relation doit être modifiée pour tenir compte des propriétés rhéologiques particulières des solutions micellaires. En fait, le comportement de ces solutions soumises à des écoulements élongationnels est très mal connu. Très peu d'études complètes portent sur ce sujet. Pour exploiter quantitativement les mesures de B.E. la seule solution valable actuellement serait de réaliser des mesures de profils de vitesse (par anémométrie laser, par exemple [1]) ou des mesures directes de gradients de vitesse [2,3]. Les mesures de contraintes dans la géométrie utilisée ici étant très difficiles à réaliser, une procédure utile pour les atteindre serait justement d'utiliser les mesures de B.E réalisées pour remonter aux contraintes par la loi tensio-optique. Elle est basée sur la proportionnalité entre le tenseur des contraintes et celui des indices. On a :

$$(\bar{n}) = C (\bar{\tau}) + A (\bar{I})$$

Domaine (D) d'observation

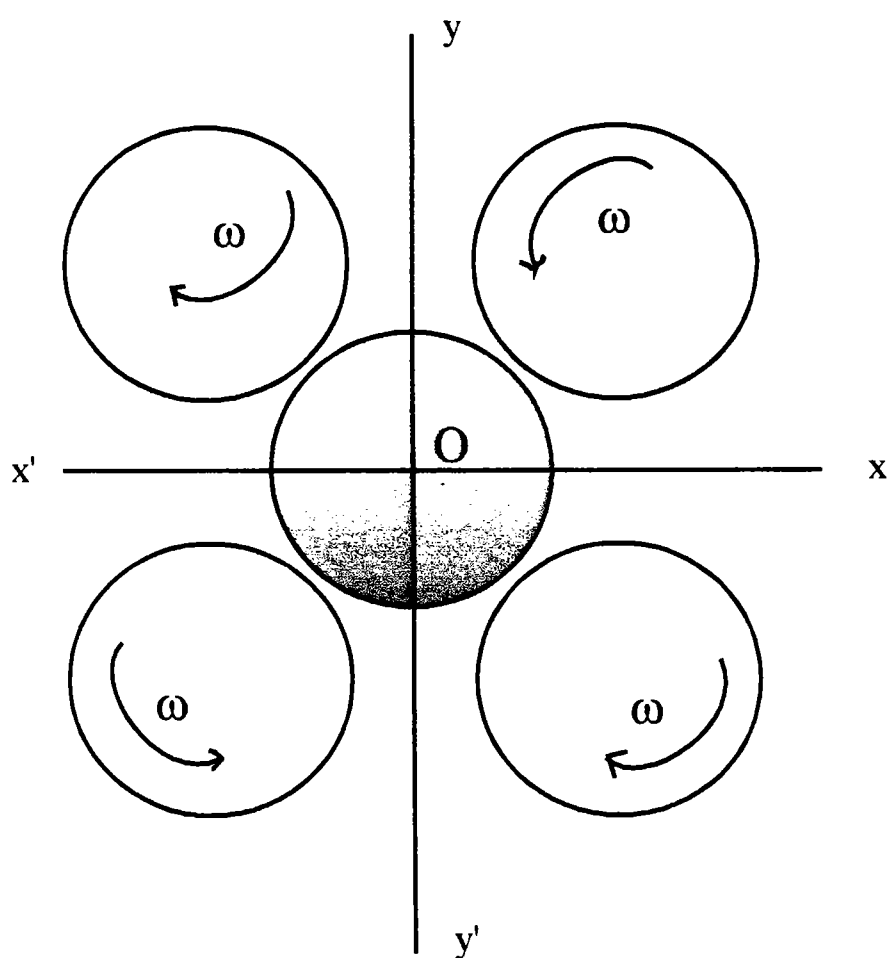


Figure A.1 - Cellule à quatre cylindres (schéma).

$(\bar{n})$ et $(\bar{\tau})$ sont respectivement les tenseurs des indices et des contraintes.

A est une constante dépendant de la partie isotrope des deux tenseurs.

C est le coefficient tensio-optique. Il peut être obtenu par des mesures en écoulement de cisaillement et être utilisé ensuite (après vérification de sa validité) en écoulement élongationnel.

On ne présentera ici que des résultats préliminaires donnant l'évolution de la B.E en fonction de la vitesse angulaire de rotation des cylindres. La position des lignes neutres dans un tel écoulement (caractérisé par l'angle d'extinction χ en écoulement de cisaillement) est, par raison de symétrie, fixe, indépendante de ω . Les deux lignes neutres orthogonales correspondent aux directions asymptotiques des lignes de courant xx' et yy' (voir figure A.1). Alors que les mesures de B.E en cisaillement donnaient deux paramètres : χ et Δn , les mesures en écoulement élongationnel ne permettent que des mesures de Δn ($\chi = 0$ quel que soit ω). χ n'était fonction que des propriétés géométriques des particules et Δn dépendait simultanément des propriétés géométriques et optiques (biréfringence intrinsèque et de forme) des particules. L'analyse des régimes transitoires en B.E élongationnelle devrait, elle, par contre, donner des renseignements sur la géométrie des particules mises en solution.

1. Ecoulement plan - Localisation de la biréfringence d'écoulement

L'épaisseur utile de solution est de 1 cm. On a réalisé des mesures sur une cellule à épaisseur rendue variable par un système approprié. Les résultats obtenus montrent que l'intensité de la biréfringence mesurée, à même vitesse angulaire de rotation des cylindres, est sensiblement proportionnelle à la hauteur de la couche fluide soumise à l'écoulement élongationnel hyperbolique plan. Les phénomènes de bout (d'extrémités) ne perturbent donc pas de façon importante les mesures réalisées.

On pouvait s'attendre dans un tel système à obtenir dans la partie centrale une biréfringence inhomogène, comme cela avait été observé pour des solutions de polymères souples de grandes masses, pour lesquels il était possible d'obtenir des lignes de biréfringence fortement localisées sur l'axe de "sortie" $x \cdot x$ [4.5]. Ces "lignes" correspondaient à des zones où les macromolécules subissaient des déformations fortes résultant de la simultanéité de deux conditions à remplir :

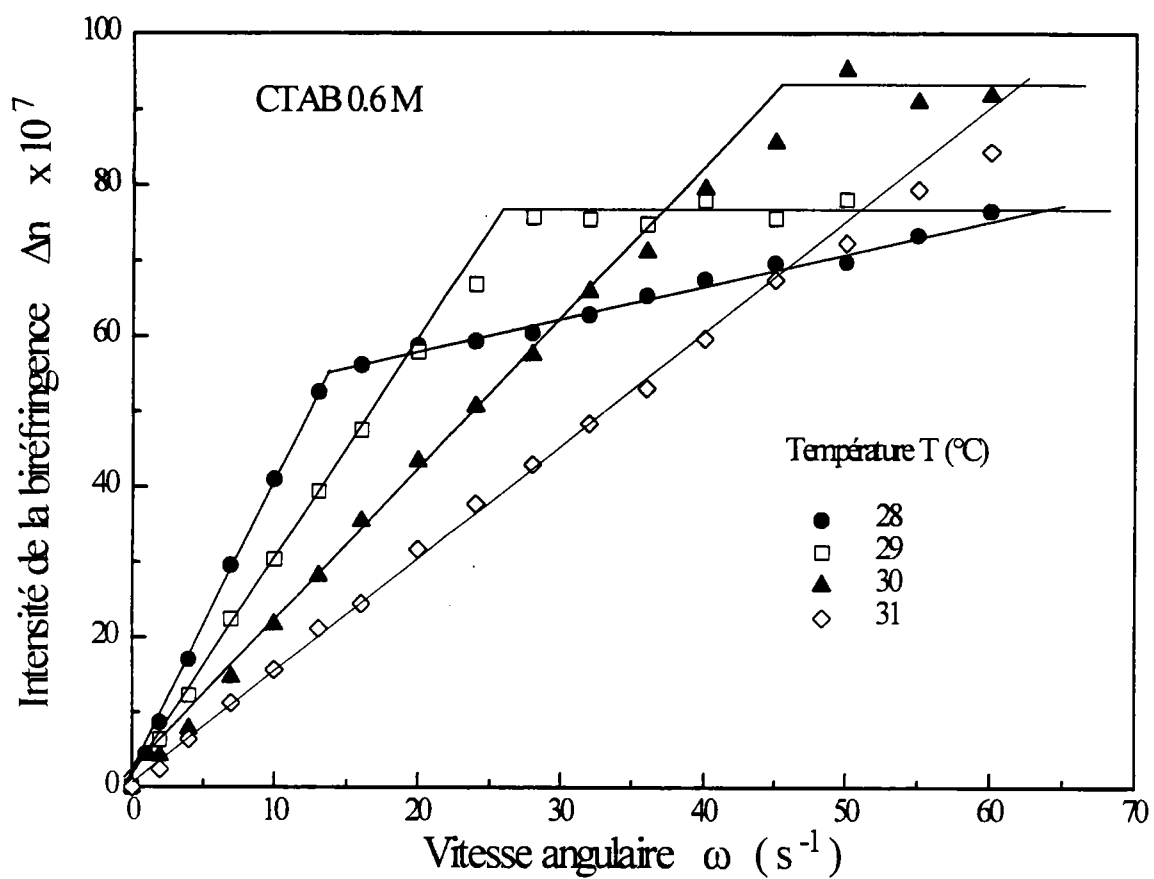


Figure A.2 - Intensité de la biréfringence en écoulement élongationnel en fonction de la vitesse angulaire de rotation des cylindres pour une solution de CTAB 0.6 M à différentes températures.

- gradient élongationnel suffisamment grand
- temps de présence des particules dans ces domaines suffisamment important.

On a utilisé un faisceau de lumière blanche de section importante, couvrant une grande partie du domaine d'observation possible. Un filtre monochromatique ajouté permettait de réaliser des mesures quantitatives pour la longueur d'onde correspondante ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$). Pour tout le domaine de vitesses de rotation angulaire ω exploré (l'écoulement restant laminaire), on a observé ici une biréfringence pratiquement uniforme dans tout le champ d'observation. Les résultats présentés correspondent à la biréfringence en O, centre de symétrie du système, mais correspondent pratiquement également à la biréfringence existant dans tout le domaine D (cf. figure A.1).

2. Solution de CTAB sans sel - Influence de la température

Sur la figure A.2, on a représenté pour une solution de CTAB sans sel à la concentration de 0.6 M, l'évolution de l'intensité de la biréfringence pour quatre températures. Il est à noter que la solution au repos correspond à une phase isotrope, mais que la concentration utilisée n'est pas éloignée de celle conduisant à une phase nématique au repos (la solution serait nématique au repos à 25°C). On peut noter, qu'aux faibles vitesses de rotation ω , l'évolution des courbes est linéaire (quelle que soit la température). La croissance est d'autant plus lente que la température est plus élevée. La figure A.2 montre que pour une vitesse angulaire de rotation critique, il se produit une cassure dans les évolutions conduisant à un deuxième domaine de pente faible à 28°C et à des paliers pratiquement horizontaux à 29 et 30°C. Cette vitesse angulaire critique est d'autant plus faible que la température est plus basse. L'explication de ces cassures n'est pas évidente. En cisaillement, de telles cassures pouvaient apparaître pour des gradients de vitesse de cisaillement macroscopiques suffisants. Elles correspondaient à l'apparition d'un plateau de contrainte avec obtention d'un système biphasique : deux couches concentriques de nature différentes cisillées différemment apparaissaient. Celle qui était cisillée le plus fortement était, pour ce produit, nématique. L'expérience montrait qu'il était pratiquement impossible de faire des mesures dans cette couche organisée. Ici les phénomènes ne semblent pas évoluer de la même façon. Les mesures restent possibles après la cassure présente dans les courbes de B.E et la biréfringence reste homogène dans pratiquement tout le champ d'observation.

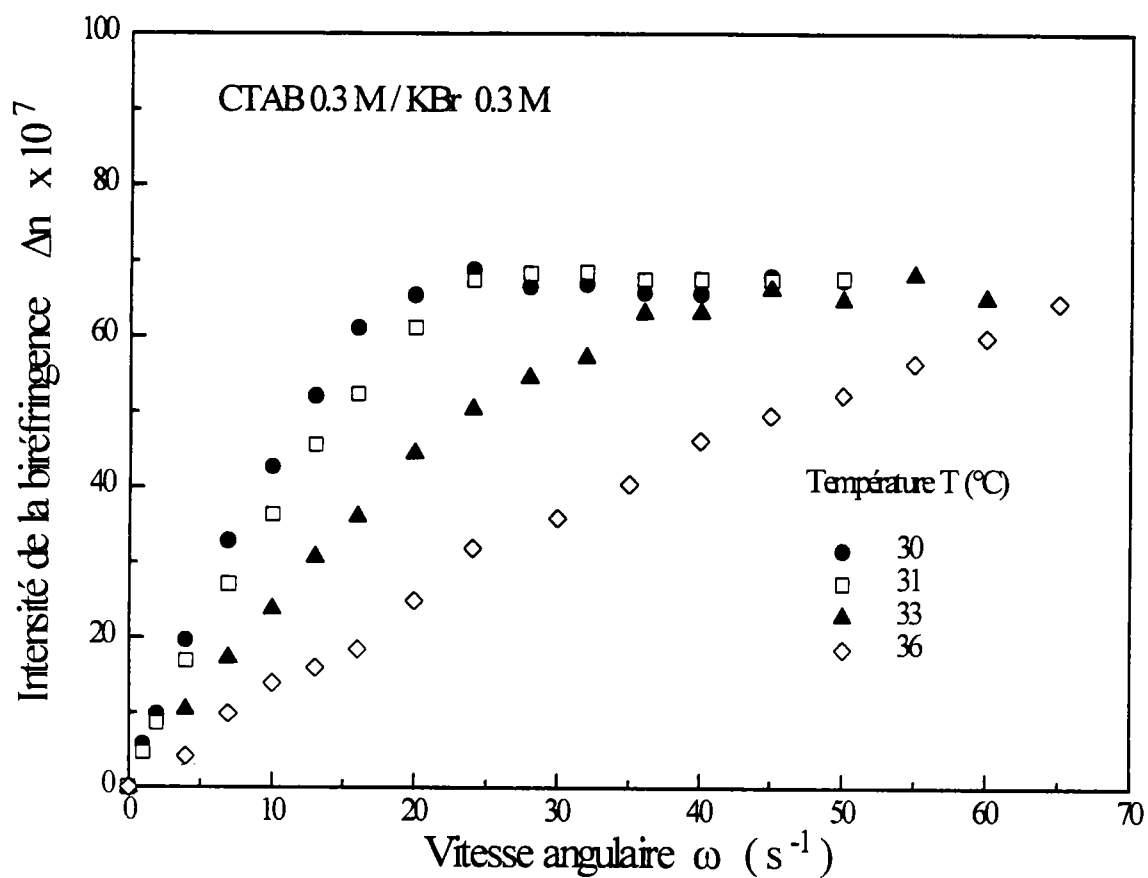


Figure A.3 - Intensité de la biréfringence en écoulement élongationnel en fonction de la vitesse angulaire de rotation des cylindres pour une solution de CTAB 0.3 M / KBr 0.3 M à différentes températures.

3. Solution de CTAB + sel (KBr)

a. Influence de la température

L'effet du sel simple KBr sur des solutions de CTAB a été étudié en détail, par exemple, par l'équipe de S.J Candau à Strasbourg [6] et également, au laboratoire, ici à Metz [7]. On s'est donc intéressé à ce système micellaire soumis à l'écoulement élongationnel créé par la cellule à quatre cylindres. La figure A.3 donne les résultats obtenus pour une solution équimolaire de CTAB 0.3 M / KBr 0.3 M. Les résultats correspondent à quatre températures. On note que l'évolution est linéaire pour les faibles ω , puis que l'intensité de la biréfringence sature vers une valeur Δn_s qui semble indépendante de la température. On peut remarquer qu'ici, par rapport aux courbes précédentes, les courbes ne se coupent pas. Cette fois encore, si les évolutions linéaires au départ des courbes, et leurs dispositions relatives semblent logiques, l'explication claire concernant l'existence du plateau de contrainte reste à établir. On peut néanmoins penser que l'écoulement élongationnel étant un écoulement fort, il permet d'induire une orientation forte du système et que pour un gradient élongationnel suffisant (donc pour une vitesse angulaire supérieure à une valeur critique) pratiquement tout le milieu est orienté et donc la biréfringence résultante devient sensiblement constante.

b. Influence de la concentration en sel

Sur la figure A.4, on a représenté les résultats obtenus pour deux solutions possédant la même concentration en surfactant (CTAB 0.3 M) et deux concentrations en sel : 0.3 et 0.4 M. Les évolutions (courbes 1 et 3) sont toujours du même type : après une croissance linéaire, la biréfringence sature. On constate que la pente de la partie linéaire croissante et le plateau de biréfringence correspondant à Δn_s sont plus élevés pour la plus forte concentration en sel. Cette évolution semble logique. L'addition de sel facilite la croissance micellaire et donc la solution possédant la plus forte concentration en sel contiendra des particules plus longues et plus enchevêtrées. donnant ainsi une viscosité plus élevée et une biréfringence plus importante.

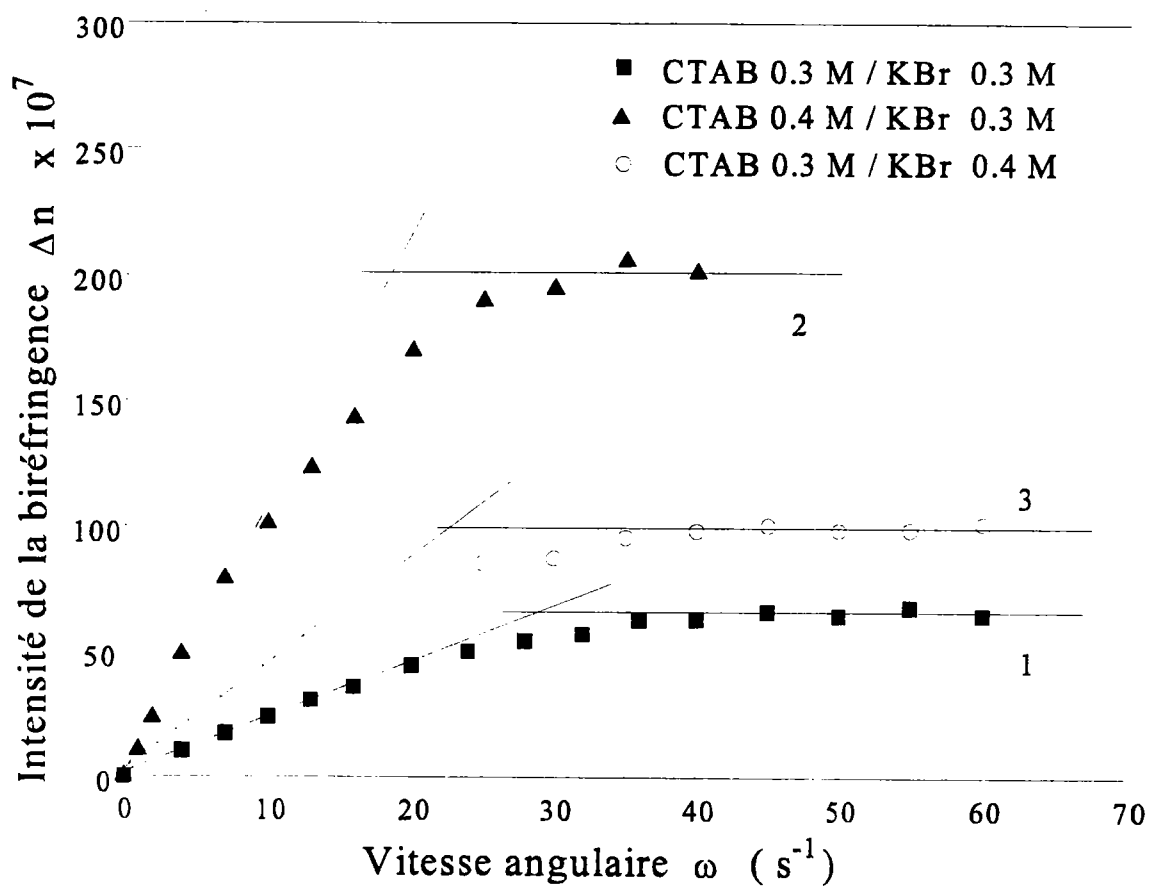


Figure A.4 - Intensité de la biréfringence en écoulement élongationnel en fonction de la vitesse angulaire de rotation des cylindres pour trois solutions de CTAB/KBr, à $T = 33^\circ\text{C}$. Influence de la concentration en sel et en surfactant.

c. Influence de la concentration en surfactant

La figure A.4 montre également l'évolution de l'intensité de la biréfringence élongationnelle pour deux solutions ayant la même concentration en sel (0.3 M) mais des concentrations en CTAB différentes (0.3 et 0.4 M). Les courbes obtenues dans ce cas montrent toujours la même évolution. La disposition relative des deux courbes est logique. En augmentant la concentration en surfactant, on augmente également l'allongement et le nombre des micelles. Pour un gradient de vitesse suffisant, si les particules sont bien orientées, la biréfringence sera plus forte pour une solution de concentration en CTAB plus importante.

Conclusion - Prospectives

On n'a présenté ici qu'une partie des résultats expérimentaux obtenus. Certains nécessitent encore d'être précisés. Ils montrent certaines caractéristiques de la biréfringence d'écoulement induite par un écoulement élongationnel. L'uniformité de la B.E observée dans pratiquement toute la partie centrale, entre les quatre cylindres, a constitué une constatation importante. Cela implique que la durée de présence des systèmes micellaires dans le champ hyperbolique ne constitue pas ici un paramètre déterminant. Très rapidement le système doit prendre sa position d'équilibre. D'autres expériences avec des conditions et des systèmes variés doivent être réalisées. D'autres techniques expérimentales devront être mises en oeuvre pour permettre une compréhension satisfaisante des phénomènes impliqués. Simultanément une approche théorique adaptée à ces systèmes de polymères vivants devra être proposée et confrontée aux résultats expérimentaux obtenus.

Références

- [1] **F. Durst, A. Melling, J.H Whitelaw**, *Principles and practice of laser-Doppler anemometry*, Academic Press, New York (1976)
- [2] **G.G Fuller, J.M Rallison, R.L Schmidt, L.G Leal**, *The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light-scattering spectroscopy*, J. Fluid Mech., 100 (1980) 555
- [3] **J.J Wang, D. Yavich, L.G Leal**, *Time-resolved measurement of velocity gradient tensor in linear flow by photon correlation spectroscopy*, Phys. Fluids A, (1995)
- [4] **G.G Fuller, L.G Leal**, *Flow Birefringence of Concentrated Polymer Solutions in Two-Dimensional Flows*, J. Polym. Sci. : Polymer Physics Edition, 19 (1981) 557-587
- [5] **D.P Pope, A. Keller**, *Alignment of macromolecules in solution by elongational flow; a study of the effect of pure shear in a four roll mill*, Colloid Polym. Sci., 255 (1977) 633
- [6] **A. Khatory**, *Comportement rhéologique des micelles géantes en relation avec leur structure*, Thèse. Strasbourg. 1993
- [7] **E. Cappelare**, *Contribution rhéologique et optique à l'étude expérimentale de transitions induites par cisaillement dans des solutions micellaires*. Thèse, Metz. 1996

Ce travail de thèse a donné lieu à cette date aux publications suivantes :

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Passage, pour une solution de CTAB, du rhéoépaississement à une structure en bandes de cisaillement par addition de NaSal ou variation de la température*, Cahier de rhéologie, 15 (1996) 152-157

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Influence of sodium salicylate on the rheological behaviour of an aqueous CTAB solution*, Colloid and Surfaces A, 121 (1997) 151-162

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Shear Thickening of an Aqueous Micellar Solution of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Tosylate*, J. Phys. II (France), 7 (1997) 1087-1098

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Simple salts effects on the characteristics of the shear thickening exhibited by an aqueous micellar solution of CTAB/NaSal*, Europhys. lett., 40 (1997) 691-696

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Occurrence of shear thickening in aqueous micellar solutions of CTAB with some added organic counterions*, Colloid Polym. Sci., 276 (1998) 169-175

V. HARTMANN, R. CRESSELY, *Linear and non linear rheology of a wormlike micellar system in presence of sodium tosylate*, Rheologica Acta, acceptée en février 1998

R. CRESSELY, V. HARTMANN, *Rheological behaviour and shear thickening exhibited by aqueous CTAB micellar solutions*, soumise à The European Journal B.

Résumé

L'objectif de ce travail a été d'étudier le comportement de solutions micellaires aqueuses sous cisaillement, grâce à la rhéologie à laquelle on a associé de façon complémentaire des expériences préliminaires de biréfringence d'écoulement et de diffusion de neutrons aux petits angles. On a utilisé des solutions d'un surfactant cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium, auquel on a ajouté différents sels (simples ou organiques). Deux grands types de comportements ont pu être observés et soigneusement étudiés :

- Les solutions ont présenté, dans certaines conditions très restrictives, du rhéoépaississement (la viscosité augmente avec le gradient de vitesse). Ce phénomène est dû à la création de structures induites par le cisaillement. La nature précise de ces dernières reste à définir. Cependant, les résultats obtenus ont indiqué que celles-ci étaient des structures anisotropes importantes s'orientant fortement dans l'écoulement, comme le confirment nos mesures de biréfringence d'écoulement et de diffusion de neutrons aux petits angles.

- Dans d'autres circonstances, une diminution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse a pu être aussi observée. Cette évolution correspond à des phénomènes d'orientation couplés à des déformations éventuelles. Un cas particulier de rhéofluidification très intéressant correspond à la présence d'un plateau de contrainte (contrainte constante en fonction du gradient de vitesse) avec apparition de bandes de cisaillement, qui pourrait être expliqué soit par de véritables instabilités mécaniques soit par l'existence de transitions de phase induite par le cisaillement. On a confronté les résultats expérimentaux obtenus avec les prévisions théoriques de Cates.

Au cours de ce travail, on a aussi réalisé un montage de biréfringence d'écoulement élongationnelle à l'aide d'une cellule à quatre cylindres créant un écoulement hyperbolique plan. On donne les résultats préliminaires obtenus également avec diverses solutions micellaires (uniformité du champ et saturation de la biréfringence d'écoulement).

D'autres études systématiques avec d'autres techniques seront nécessaires pour appréhender les mécanismes réels mis en jeu et la nature exacte des structures induites dans les différentes situations.

mot-clé :

Surfactant. Micelle. CTAB. Rhéoépaississement. Rhéofluidification. Structures induites.
Rhéologie. Biréfringence d'écoulement