



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité: Physique de la Matière et des Matériaux

par

Amina AÏT-ALI

**CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT
RHÉO-OPTIQUE DE
SOLUTIONS DE MICELLES ENCHEVÊTRÉES**

Soutenue le 28 avril 1998 devant la commission d'examen composée de:

Rapporteur	M. M. CLOITRE	Chargé de recherche CNRS/ELF- ATOCHEM
Examineur	M. F. LEQUEUX	Directeur de recherche ESPCI/Paris
Directeur de thèse	M. R. MAKHLOUFI	Maître de conférences, Université de Metz
Examineur	M. J. C. BOUFI	Professeur, Université de Metz
Rapporteur		Professeur, Université du Maine

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 282640 0

X

b 145 631

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité: Physique de la Matière et des Matériaux

par

Amina AÏT-ALI

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNOLOGIES - METZ	
N° Inv.	1998/225
Cote	S/M3 98/59
Loc.	Magasin
Cat.	

<p>CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉO-OPTIQUE DE SOLUTIONS DE MICELLES ENCHEVÊTRÉES</p>

Soutenue le 28 avril 1998 devant la commission d'examen composée de:

Rapporteur	M. M. CLOITRE	Chargé de recherche CNRS/ELF- ATOCHEM
Examineur	M. F. LEQUEUX	Directeur de recherche ESPCI/Paris
Directeur de thèse	M. R. MAKHLOUFI	Maître de conférences, Université de Metz
Examineur	M. J. C. ROTH	Professeur, Université de Metz
Rapporteur	M. J. F. TASSIN	Professeur, Université du Maine

A mon mari Abdelillah et à ma fille Zineb

A mes parents, mon frère et mes soeurs.

A toutes mes amies.

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

M. Rachid MAKHLOUFI m'a encadrée tout au long de cette thèse. Il a été très présent et très disponible malgré parfois un éloignement géographique important. Ses conseils ainsi que les discussions scientifiques avec lui étaient très enrichissants et m'ont permis d'apprendre beaucoup. Je tiens donc à le remercier particulièrement et à lui adresser toute ma reconnaissance.

Je remercie également M. Robert CRESSELY qui m'a permis de me réinscrire chaque année de thèse et qui m'a souvent apporté des conseils et des explications scientifiques qui m'ont beaucoup aidée.

J'adresse mes remerciements à messieurs M CLOITRE, F LEQUEUX, J. C. ROTH et J. F. TASSIN qui ont accepté de juger ce travail et dont les critiques m'ont permis d'apporter les modifications nécessaires dans la rédaction de la thèse et de bien préparer la soutenance.

C'est avec beaucoup d'émotions que je remercie deux amies très chères Tassadit HARIZ et Malika MEGUEDDEM dont la compagnie qui n'a jamais fait défaut toutes ces années m'a permis de passer un séjour très agréable à Metz. Ainsi que Mme Geneviève BOUMERFEG, elles m'ont également beaucoup aidée notamment en m'hébergeant très souvent. Merci !

Au laboratoire, l'atmosphère était agréable grâce à Valérie HARTMANN, Christophe HUMBERT, Sandra LEROUGE et Emmanuel CAPPELAERE. Je les en remercie fortement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
<u>Chapitre I: FORMATION, CROISSANCE ET DYNAMIQUE DES MICELLES.....</u>	5
I-1 Introduction.....	6
I-2 Formation des micelles.....	7
I-2-a) Concentration micellaire critique (c.m.c.) et température de Krafft (T_K).....	7
I-2-b) Paramètre critique d'agrégation.....	9
I-3 Micelles allongées, "géantes" et flexibles.....	16
I-3-a) Micelles cylindriques.....	16
I-3-b) Croissance micellaire.....	17
I-3-c) Dynamique des micelles.....	20
I-4 Références.....	26
<u>Chapitre II: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....</u>	28
II-1 Rhéologie.....	29
II-1-a) Viscoélasticité linéaire.....	32
II-1-b) Viscoélasticité non-linéaire.....	34
II-2 Biréfringence d'écoulement.....	37

II-3 Techniques expérimentales.....	41
II-3-1 Rhéométrie.....	41
II-3-2 Viscosimètre à capillaire: Tube Ubbelohde.....	43
II-3-3 Mesures de biréfringence d'écoulement.....	46
II-3-4 Diffusion de neutrons aux petits angles.....	48
II-3-5 Solutions étudiées.....	50
II-4 Références.....	52

Chapitre III: ÉTUDE RHÉO-OPTIQUE ET PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX

PETITS ANGLES DE L'ÉCOULEMENT SOUS CISAILLEMENT DE	
SOLUTIONS DE MICELLES ENCHEVÊTRÉES.....	54
III-1 Introduction.....	55
III-2 Solutions étudiées.....	56
III-3 Effet du cisaillement.....	57
III-3-1 Rhéologie.....	57
III-3-2 Biréfringence d'écoulement.....	60
III-3-3 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).....	65
III-4 Influence de la température.....	70
III-5 Conclusion.....	73
III-6 Références.....	74

Chapitre IV: RHÉOLOGIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE DE SOLUTIONS DE

MICELLES ENCHEVÊTRÉES EN PRÉSENCE DE SALICYLATE DE

SODIUM.....	76
IV-1 Introduction.....	77
IV-2 Solutions étudiées.....	78
IV-3 Influence du temps de balayage.....	78
IV-4 Influence de la concentration en sel.....	80
IV-5 Influence de la température.....	92
IV-6 Conclusion.....	95
IV-7 Références.....	96

Chapitre V: RHÉOLOGIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE DE SOLUTIONS

CONCENTRÉES DE CTAC EN PRÉSENCE DE SELS À NOYAU

BENZÉNIQUE.....	98
V-1 Introduction.....	99
V-2 Théorie.....	100
V-3 Etude du système CTAC+NaSal dans l'eau.....	101
V-3-1 Rhéologie linéaire.....	101
V-3-2 Rhéologie non-linéaire.....	106
V-4 Etude du système CTAC+NaTos dans l'eau.....	109
V-5 Etude du système CTAC+BaPs dans l'eau.....	114

7

V-6 Discussion-Conclusion.....117

V-7 Références.....121

CONCLUSION GÉNÉRALE.....123

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Jusqu'à la fin des années 80, les recherches menées sur les solutions micellaires de surfactants ont porté essentiellement sur les propriétés statiques ou d'équilibre. Ces travaux ont abouti en particulier à la mise en évidence de l'analogie entre les micelles "géantes" flexibles et les solutions semi-diluées de polymères. Les lois d'échelles établies notamment pour ces dernières s'avèrent s'appliquer pour les micelles "géantes". Le comportement statique de ces systèmes semble maintenant bien compris tout au moins pour les systèmes où les interactions électrostatiques sont suffisamment écrantées. On verra dans le chapitre V par exemple que ce n'est pas le cas des systèmes chargés ou peu écrantés.

Récemment, c'est sur l'étude du comportement sous écoulement de ces systèmes que l'intérêt a été porté. Il a suscité un intérêt particulier aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Au début, la plupart des travaux de rhéologie par exemple ont porté sur l'étude des propriétés viscoélastiques linéaires, donc à faible déformation. Plus récemment, les travaux ont porté sur l'étude de l'effet du cisaillement sur la structure sous écoulement. La relation entre la rhéologie et la structure et notamment la compréhension des liens qui existent entre l'organisation de la matière à l'échelle mésoscopique et les propriétés rhéologiques macroscopiques ont été étudiées.

Plusieurs études ont montré un effet prononcé du cisaillement sur la structure micellaire. Cet effet se manifeste souvent par des transitions dans diverses phases des solutions de surfactants. Dans le cas des micelles "géantes" flexibles ou vermiculaires (agrégats cylindriques pouvant atteindre plusieurs microns de longueur totale et caractérisés par une longueur de persistance de

l'ordre de 15 à 20nm) les phénomènes observés récemment comme l'écoulement en "bandes" de cisaillement ou le rhéo-épaississement ne sont pas totalement élucidés. Ces agrégats qu'on appelle couramment "polymères vivants" du fait de leur caractère de cassure-recombinaison (on verra plus en détail leurs propriétés dans le chapitre I) ont été intensément étudiés.

Sur le plan théorique, les travaux de Cates ont permis des avancées significatives. Comme on le verra dans le chapitre II, sous cisaillement, malgré leur polydispersité et leur caractère de cassure-recombinaison, le modèle de rhéologie non-linéaire de Cates prévoit un comportement rhéologique simple pour les micelles vermiculaires ("wormlike"). En effet, dans le cas de solutions où le processus de cassure-recombinaison est très rapide comparé à la reptation, Cates prévoit pour ces systèmes un comportement viscoélastique de type fluide Maxwell, accompagné d'un comportement asymptotique de la contrainte qui devient indépendante du gradient de cisaillement.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés d'abord à la rhéologie non-linéaire de ces systèmes, en particulier à leur comportement sous cisaillement dans ce domaine "plateau" de la contrainte. Après une étude préliminaire effectuée sur plusieurs systèmes micellaires, nous avons sélectionné une solution, formée à partir du surfactant chlorure de cethyltriméthylammonium (CTAC) additionnée de salicylate de sodium (NaSal) et de 0.1M/l de NaCl dans de l'eau, sur laquelle nous avons réalisé une étude rhéo-optique (rhéologie et biréfringence d'écoulement), complétée par des données qualitatives de diffusions de neutrons aux petits angles. Nous avons comparé les résultats obtenus aux prédictions du modèle de Cates. Ces travaux qui font l'objet du chapitre III rapportent la mise en évidence de l'écoulement en "bandes" de cisaillement des micelles vermiculaires en accord avec la théorie de Cates.

Dans le chapitre IV, nous rapportons des résultats d'une étude quantitative sur la rhéologie non-linéaire effectuée sur le même système micellaire que celui étudié précédemment. Nous nous sommes intéressés, en particulier dans ce travail, à l'effet de la quantité en sel de fond NaCl (qui joue un rôle dans l'écrantage des interactions électrostatiques) et de la température sur les paramètres de rhéologie non-linéaire et à la validité du modèle de Cates. Les résultats de cette étude ont conforté notre interprétation de l'écoulement en "bandes" de cisaillement comme dû à une instabilité mécanique.

Le chapitre V fait l'objet d'une étude sur la croissance micellaire. En effet, celle-ci peut être induite soit par la quantité de sel soit en augmentant la concentration en surfactant. Pour les systèmes suffisamment écrantés, la croissance micellaire est caractérisée par de simples lois de puissance et la viscosité avec la concentration en surfactant est en accord avec les théories du champ moyen. Ces différentes lois seront rappelées au début du chapitre.

L'addition de sel réduit en effet les interactions électrostatiques et favorise la croissance micellaire. Cette possibilité a été largement explorée dans la littérature et un des effets les plus marquants est celui de l'addition de sel sur la viscosité qui révèle un maximum en fonction de la concentration en sel. La décroissance de la viscosité après ce maximum a été expliquée par un modèle établi par F. Lequeux qui a montré que l'existence de branchements ou connections pouvait provoquer cette diminution de la viscosité. Nous nous sommes intéressés dans le travail que nous développerons dans ce chapitre à la croissance micellaire induite cette fois par l'augmentation de la quantité en surfactant dans les systèmes peu ou pas écrantés à rapport sel/surfactant constant. La rhéologie de ces systèmes n'avait pas été suffisamment explorée jusqu'ici. Cette étude a été effectuée sur le même système micellaire que celui des chapitres III

et IV mais sans ajout de sel de fond.

Le Chapitre I de cette thèse est consacré aux rappels sur la formation, la croissance et la dynamique des micelles. Un exposé des propriétés des micelles vermiculaires y a été donné.

Le chapitre II quant à lui porte sur un exposé des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail: la rhéologie, la biréfringence d'écoulement et la diffusion de neutrons aux petits angles.

CHAPITRE I

FORMATION, CROISSANCE ET DYNAMIQUE DES MICELLES

I-1 Introduction

Les micelles sont un assemblage de molécules de surfactants. Ces molécules appelées également amphiphiles ont la particularité d'être composées de deux parties: une tête hydrophile et une queue hydrophobe (figure I-1) aux comportements antagonistes vis à vis de l'eau.

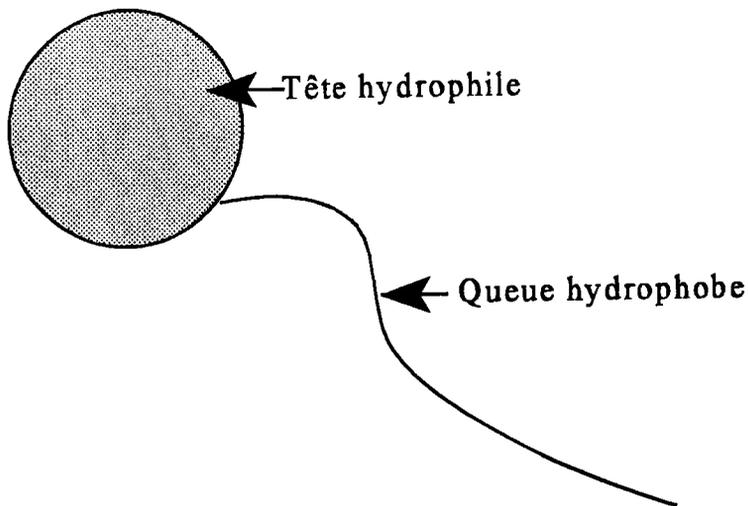


Figure I-1: Schéma d'une molécule amphiphile à une seule chaîne

A l'origine, Hartley utilisa le mot "amphipathy" pour décrire la molécule de surfactant [1]. "Amphipathy" vient du grec où "amphi" signifie deux sortes et "pathos" sentiments. Ce terme s'est transformé par la suite en "amphiphile" où "philos" signifie affinité.

La queue hydrophobe de la molécule est généralement constituée d'hydrocarbonés mais peut également comprendre des halogènes. Son caractère hydrophobe est dû à une caractéristique de

l'eau. En effet, lorsque les molécules d'eau sont en contact avec un hydrocarboné, le réseau des liaisons chimiques entre elles se reconstruit pour éviter la région occupée par l'hydrocarboné [2-3]. C'est ce qui entraîne la formation d'agrégats où les têtes restent en contact avec l'eau tout en formant une cavité où se réfugient les queues. Ces agrégats sont appelés micelles [4].

Lorsque ces molécules sont dissoutes dans un solvant organique comme l'huile, on obtient une structure inversée: les chaînes qui ont une affinité avec l'huile restent en contact avec celle-ci alors que les têtes sont orientées vers l'intérieur. Les agrégats ainsi formés sont appelés micelles inverses.

I-2 Formation des micelles

I-2-a) Concentration micellaire critique (c.m.c.) et température de Krafft (T_K):

Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau (pure ou salée), les molécules de surfactant ne s'associent en micelles que si leur concentration est supérieure à une certaine limite dite concentration micellaire critique (c.m.c.) et si la température est supérieure à une certaine température T_0 . Sur la figure I-2, nous reproduisons un diagramme de phase schématique en fonction de ces deux paramètres. [5]. On y distingue quatre régions selon le comportement des molécules de surfactant:

i) dans la région I, la concentration micellaire critique n'est pas atteinte et les molécules de surfactant restent dispersées dans la solution. Il n'y a pas de formation de micelles.

ii) dans la région II, les conditions de concentration et de température sont favorables à la formation de micelles. On observe dans la solution des micelles et des molécules de surfactant dont la concentration est équivalente à la c.m.c... Cette coexistence est en équilibre dynamique où les molécules de surfactant libres s'échangent avec celles dans la micelle.

iii) dans la région III, la température étant insuffisante, on observe la coexistence de quelques molécules libres dans la solution et la précipitation d'autres surfactants hydratés. Cette précipitation est due à une rigidité de la chaîne hydrocarbonée qui disparaît lorsqu'on augmente suffisamment la température.

iv) enfin dans la région IV, on observe une solution micellaire qui se sépare en deux phases isotropes: deux phases à concentrations micellaires différentes.

Le point d'intersection entre les deux paramètres c.m.c. et T_0 est caractéristique de la solution. Il est appelé point de Krafft.

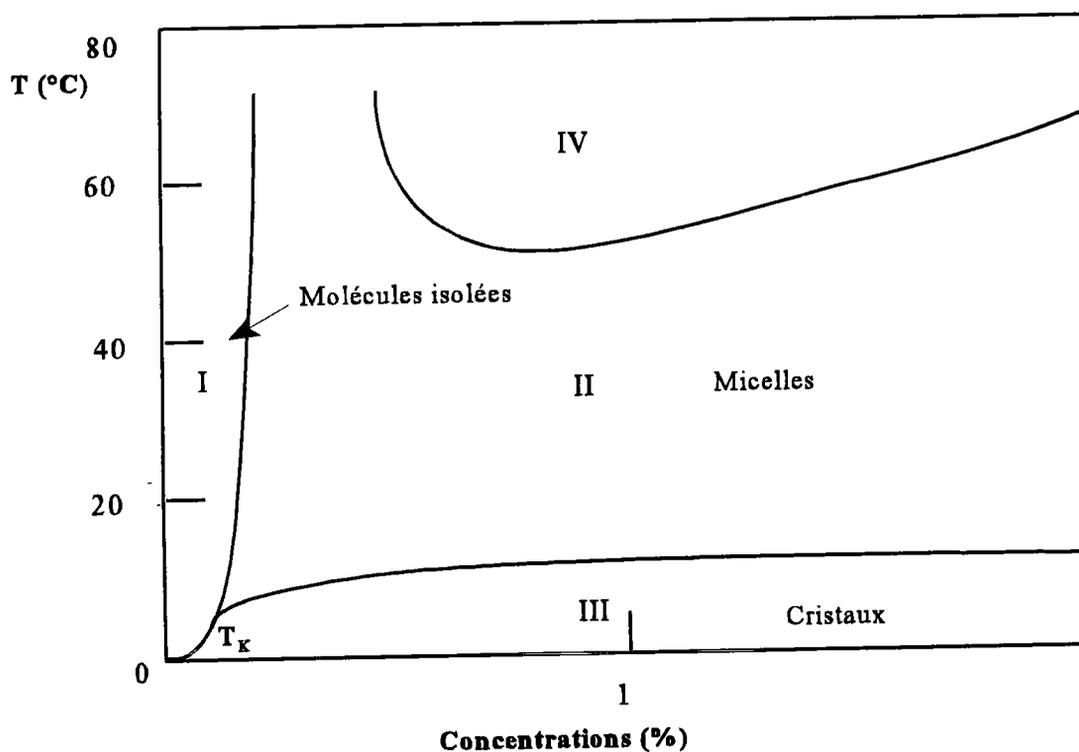


Figure I-2: Diagramme de phases schématisé d'une solution de surfactant (d'après la référence 5)

I-2-b) Paramètre critique d'agrégation:

Au delà de la concentration micellaire critique et de la température de Krafft, les micelles obtenues peuvent avoir différentes formes et donner lieu à la formation de structures variées. Cela dépend essentiellement de la géométrie de la molécule de surfactant, plus précisément du volume réel (v) occupé par la queue hydrocarbonée, de sa longueur (l_c) et de l'aire optimale à l'interface eau-queue hydrocarbonée (a_0) schématisés dans la figure I-3 [6,7]. Il faut noter que ces paramètres géométriques dépendent aussi de l'environnement électrostatique dans lequel se trouve le surfactant dans la solution.

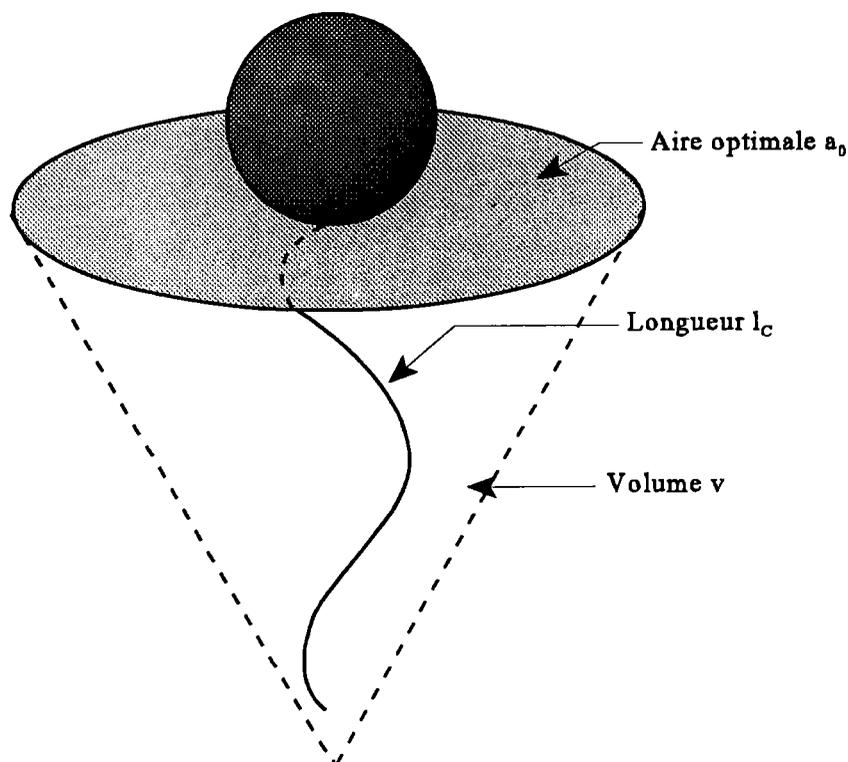


Figure I-3: Paramètres géométriques de la molécule de surfactant

i) Volume de la queue hydrocarbonée: la queue occupe en fait un volume réel qu'on assimile à un cône dans lequel on suppose qu'il n'y a pas de solvant du tout [6]. Le volume v de ce cône, calculé à température ambiante pour une chaîne de n_C atomes de carbone, est donné par:

$$v = 27.4 + 26.9n_C \quad (\text{Å}^3)$$

ii) Longueur de la queue hydrocarbonée: c'est la longueur maximale que peut atteindre la queue, elle est équivalente à la longueur d'extension maximale de la chaîne hydrocarbonée. Elle est calculée en tenant compte de la distance qui sépare deux atomes de carbone ($\approx 2.35\text{Å}$) alternés, de la distance de Van der Waals d'un groupe méthyle $-\text{CH}_2$ ($\approx 2.1\text{Å}$) et de la moitié de la longueur de la liaison entre le dernier groupe méthyle dans le cône et la tête ($\approx 0.6\text{Å}$) [6].

On obtient ainsi pour longueur maximale:

$$l_{\max} = 1.5 + 1.265n_C \quad (\text{Å})$$

iii) Aire optimale d'interface: cette aire notée a_0 est déterminée à partir de l'énergie libre d'interface μ_N^0 de la molécule de surfactant dans la micelle qui comprend N molécules. La forme générale de μ_N^0 est [8]:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{N^p}$$

où p est caractéristique de la forme de la micelle. Il est égal à 1 pour les bâtonnets, à 1/2 pour les disques et à 1/3 pour les sphères. Si plusieurs structures coexistent dans la solution,

l'expression de μ_N^0 est plus complexe.

μ_N^0 est l'énergie libre d'interface d'une molécule de surfactant dans une micelle comprenant un nombre infini de molécules, α est une constante positive qui dépend de la teneur des interactions intermoléculaires, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

L'énergie μ_N^0 est liée à l'aire interfaciale a par molécule et à l'aire optimale a_0 par molécule qui est définie comme étant l'interface molécule-eau. Elle s'exprime en fonction de ces deux paramètres comme suit:

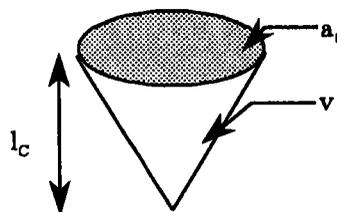
$$\mu_N^0 = 2\gamma a_0 + \frac{\gamma}{a}(a - a_0)^2$$

γ est l'énergie interfaciale par unité d'aire.

La connaissance des trois paramètres l_c , v et a_0 rend possible la détermination de la forme et de la taille de la micelle. En effet, le calcul du rapport $v/a_0 l_c$ appelé paramètre critique d'agrégation (pca), permet de savoir quel type de volume occupe la molécule de surfactant et d'en déduire le type de micelle qu'elle peut former. On distingue ainsi, en fonction de la valeur du pca, cinq géométries possibles:

a) Si l'aire de la surface optimale est suffisamment grande et le volume de la queue hydrocarbonée suffisamment petit, de manière à ce que le rayon de la micelle R ne soit pas plus grand que la longueur l_c de la chaîne, le pca obéit à la relation suivante:

$$\frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3}$$



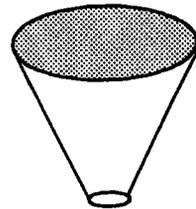
Le volume v est équivalent à un cône pointu et les micelles obtenues sont sphériques (figure 1-4-a). Cette géométrie assez simple laisse possible les calculs du rayon R de la micelle et du nombre N de molécules qui interviennent dans une micelle:

$$R = \frac{3v}{a_0} \quad (\leq l_c) \quad \text{et} \quad N = \frac{4\pi R^3}{3v} = \frac{4\pi R^2}{a_0}$$

N est le plus petit nombre d'agréations possible pour former une micelle. Des micelles sphériques obtenues avec le dodecylsulfate de sodium (SDS) dans de l'eau par exemple ont les caractéristiques suivantes: $N \approx 57$, $v \approx 350 \text{ \AA}^3$, $a_0 \approx 62 \text{ \AA}^2$ et $R \approx l_c \approx 17 \text{ \AA}$ [9].

b) Si l'aire de la surface optimale est réduite par rapport aux micelles sphériques, de manière à ce qu'on n'ait plus un cône entier mais légèrement tronqué à son bout, le pca obéit à la relation suivante:

$$\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$$

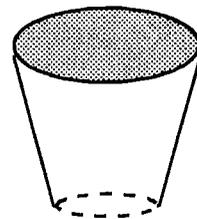


Les micelles formées dans ce cas sont cylindriques (figure 1-4-b). C'est le cas lorsqu'on rajoute suffisamment de sel dans une solution de surfactant dont les têtes sont chargées. Sans le sel, les surfactants ont une aire optimale trop large à cause des interactions répulsives entre les têtes. Le sel réduit cette aire optimale en écrantant les interactions et favorise une agrégation en micelles

cylindriques allongées. On peut trouver dans la littérature de nombreux exemples de surfactants formant des micelles cylindriques dans l'eau. On peut citer le bromure de cethyltriméthylammonium (CTAB) [10], le chlorure de cethylpyridinium (CPyCl) [11] et le chlorure de cethyltriméthylammonium (CTAC) [12] qui forment des micelles cylindriques en présence de sel.

c) Si à son bout le cône est tronqué sur une plus large surface, on a :

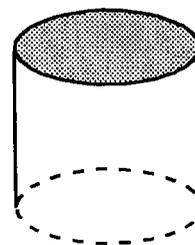
$$\frac{1}{2} < \frac{v}{a_0 l_c} < 1$$



c'est la formation de vésicules, qu'on peut décrire encore comme des bicouches sphériques fermées, qui est favorisée (figure 1-4-c).

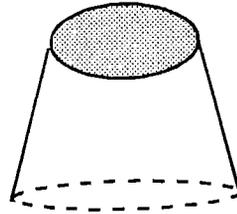
d) Les bicouches planes (figure 1-4-d) sont obtenues lorsque le volume de la queue n'est plus un cône mais un cylindre :

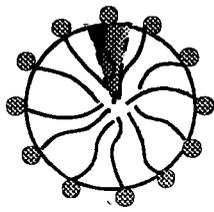
$$\frac{v}{a_0 l_c} \approx 1$$



e) Enfin, si le volume est élargi à sa base, les molécules de surfactant s'associent en micelles inversées: la tête à l'intérieur de l'agrégat et la queue vers l'extérieur. Le paramètre critique d'agrégation est dans ce cas:

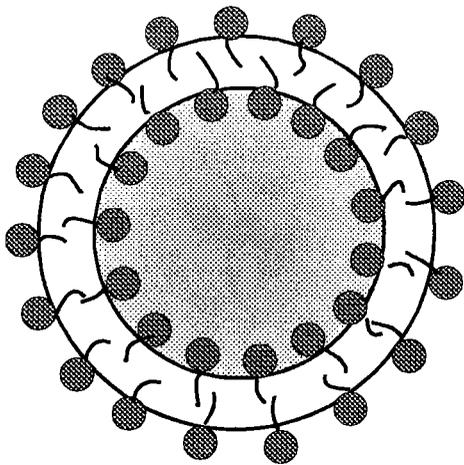
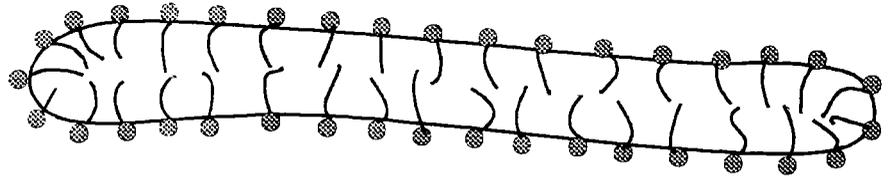
$$\frac{v}{a_0 l_c} > 1$$



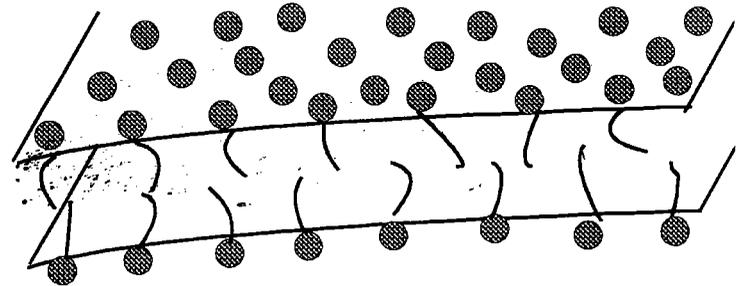


(a)

(b)



(c)



(d)

(e)

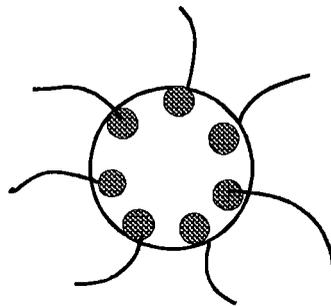


Figure I-4: géométrie des micelles sphériques (a), cylindriques (b), vésiculaires (c), planes (d) et inverses (e)

I-3 Micelles allongées, “géantes” et flexibles

I-3-a) Micelles cylindriques:

Le travail effectué au cours de cette thèse a porté essentiellement sur l'étude de systèmes micellaires conduisant à la formation de micelles cylindriques allongées, favorisées comme on l'a vu précédemment par un paramètre critique d'agrégation vérifiant $1/3 < v/a_0 l_c < 1/2$. Dans cette partie, nous nous intéresserons de plus près aux propriétés de ces micelles.

De manière générale, la micelle tend à croître pour réduire les effets d'extrémités (bords ou surfaces) non favorables, où les molécules amphiphiles ont une énergie libre plus élevée que dans le reste de la micelle [2,13-15]. Ainsi, les disques s'élargissent en nappes bidimensionnelles alors que les bicouches tendent à se refermer sur elles mêmes pour former des vésicules. Les micelles cylindriques, elles, tendent à s'allonger pour réduire les effets de bouts.

Les extrémités des micelles cylindriques, formées par N molécules de surfactant, ont la forme de demi-sphères comprenant $m/2$ molécules de surfactant comme on le voit sur la figure I-5 ci-dessous.

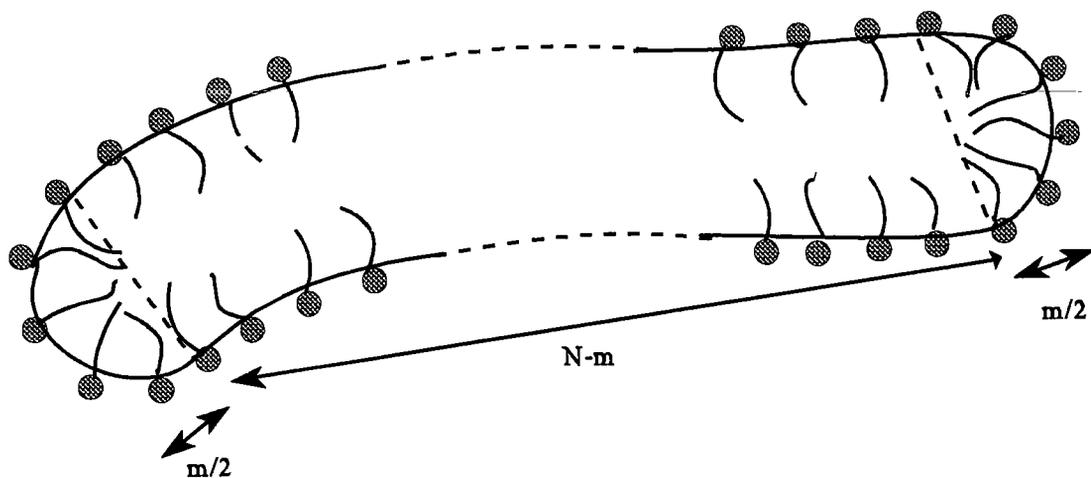


Figure I-5: Répartition des molécules de surfactant dans une micelle cylindrique

Pour que la croissance ait lieu, il faut que l'énergie libre par molécule dans la partie hémisphérique de la micelle μ_{sph}^0 soit plus grande que celle d'une molécule se trouvant dans la partie cylindrique μ_{cyl}^0 ($\mu_{cyl}^0 < \mu_{sph}^0$). La tendance de la micelle à réduire son énergie libre l'entraîne à s'allonger pour essayer d'éliminer les bouts hémisphériques. Dans un agrégat comprenant un nombre N fini de molécules, l'énergie libre de la micelle est de la forme:

$$\mu_N^0 = (N-m)\mu_{cyl}^0 + m\mu_{sph}^0$$

Pour les micelles très longues, cette expression se transforme comme suit:

$$\mu_N^0 = N\mu_{\infty}^0 + k_B T \delta$$

où $\mu_{\infty}^0 = \mu_{N \rightarrow 0}^0$ est l'énergie libre asymptotique de la molécule dans la partie principale de la micelle (longueur) pour un nombre de surfactants élevé dans la micelle,

et $\delta = m \frac{\mu_{sph}^0 - \mu_{cyl}^0}{k_B T}$ est l'excès d'énergie se situant dans les bouts.

Ainsi, si deux micelles comprenant N_1 et N_2 surfactants se combinent pour former une micelle plus longue, il y a une perte d'énergie libre égale à $-k_B T \delta$.

I-3-b) Croissance micellaire: ➔

La croissance micellaire est favorisée soit par l'augmentation de la quantité de surfactant soit par l'addition de sel. Cette dernière possibilité a été largement explorée dans la littérature.

En fonction de la concentration en surfactant au dessus de la c.m.c., on distingue trois principaux domaines selon la dispersion et l'arrangement des chaînes (figure I-6).

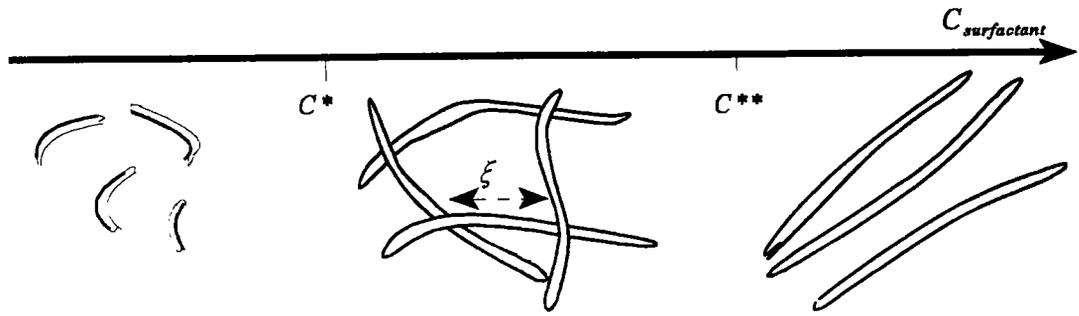


Figure I-6: Influence de la concentration en surfactant sur le réseau micellaire

Au dessous d'une certaine concentration micellaire C^* , la solution est dans un régime dilué: les micelles sont dispersées de manière désordonnée et isolées dans la solution. En augmentant la concentration en surfactant, les micelles croissent en longueur et se rapprochent jusqu'à se toucher au voisinage de la concentration dite de recouvrement C^* [16].

Au dessus de C^* , l'augmentation en surfactant entraîne la multiplication des micelles et leur allongement. Celles-ci se rapprochent de plus en plus jusqu'à s'enchevêtrer. C'est le régime semi-dilué. Les micelles forment un réseau que l'on caractérise par la longueur de la maille ξ ou la longueur d'enchevêtrement [17]: distance moyenne qui sépare deux points de contact d'une chaîne avec deux autres chaînes différentes. ξ ne dépend pas de la longueur des micelles mais seulement de la concentration C en surfactant [16,18]:

$$\xi \propto C^{3/4}$$

Ces micelles peuvent être très longues et atteindre plusieurs microns de longueur et très flexibles. L'idée de leur flexibilité a été introduite d'abord par Stitger [19]. Elle a été mise en évidence par

des méthodes de diffusion de la lumière et de diffusion de neutrons aux petits angles [20-22].

Pour la caractériser, on définit une longueur de persistance l_p qui est la longueur minimale où la micelle est rigide et au delà de laquelle elle peut changer d'orientation. Elle est de l'ordre de 15 à 20 nm pour les micelles vermiculaires. On distingue, pour une micelle de longueur L , deux cas limites:

i) $l_p \gg L$, dans ce cas la micelle est rigide sous forme de bâtonnet,

ii) $l_p \ll L$, la micelle est très flexible et a des orientations aléatoires le long de son corps cylindrique.

l_p est calculé à partir du module de rigidité élastique K : $l_p = K/k_B T$.

Ces micelles vermiculaires sont couramment appelées polymères "vivants". Cet adjectif leur est attribué car, contrairement aux polymères classiques dont la composition moléculaire et la taille sont fixées lors du processus de polymérisation, les micelles échangent continuellement des molécules entre elles ou avec la solution (surfactants libres) mais aussi se coupent et se recombinaient de manière continue. Ce caractère de coupure-recombinaison affecte leur dynamique comme on le verra plus loin.

Si on continue à augmenter la quantité de surfactant au dessus d'une concentration C^{**} , on atteint le régime concentré. La longueur de persistance de la micelle est plus grande que la longueur de maille du réseau ce qui oblige les micelles à s'ordonner dans l'espace en systèmes nématiques, hexagonaux ou cubiques [22].

I-3-c) Dynamique des micelles:

L'analogie avec les solutions semi-diluées de polymères et la validité des lois d'échelles établies pour ces dernières ont permis qu'on se réfère, pour la dynamique des micelles, à la théorie établie par de Gennes pour les polymères classiques.

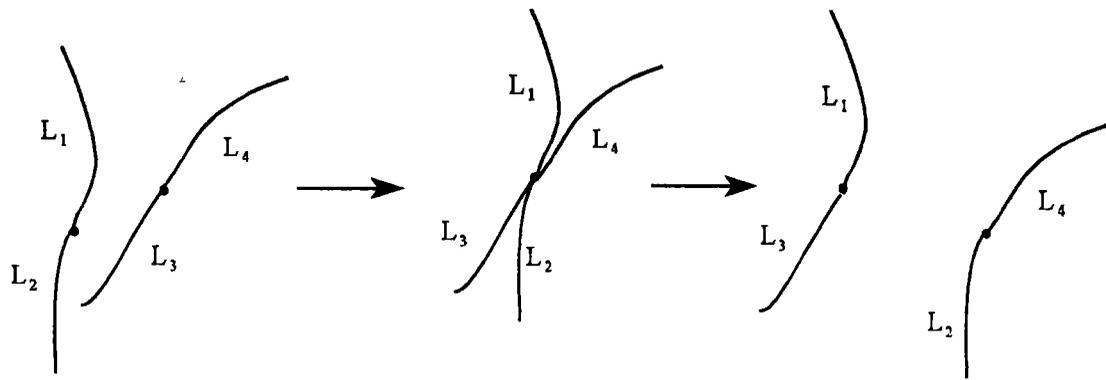
Comme pour les polymères, l'un des principaux modes de relaxation pour les micelles allongées est la reptation. Dans ce mode, la micelle diffuse de façon curviligne le long de son propre contour pour se désengager des chaînes voisines qui forment un tube autour d'elle. Ce mode est caractérisé par un temps de relaxation τ_{rep} qui est le temps nécessaire à une chaîne pour se désengager complètement par reptation. τ_{rep} est lié à la longueur moyenne \bar{L} de la chaîne concernée:

$$\tau_{rep} = \frac{\bar{L}^3}{D_0}$$

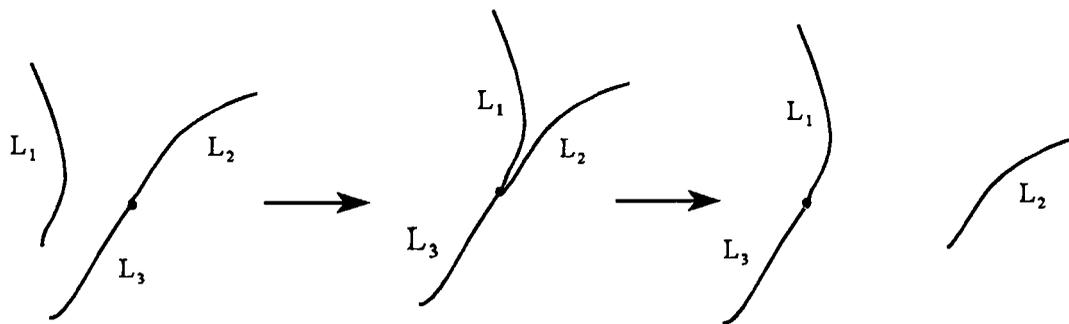
où D_0 est une constante de mobilité indépendante de \bar{L} .

Toutefois, comme on l'a mentionné dans le paragraphe précédent, les micelles ne sont pas figées dans leur composition mais se coupent et se recombinent continuellement [24-26]. Cette dynamique se traduit par trois principaux processus [28]:

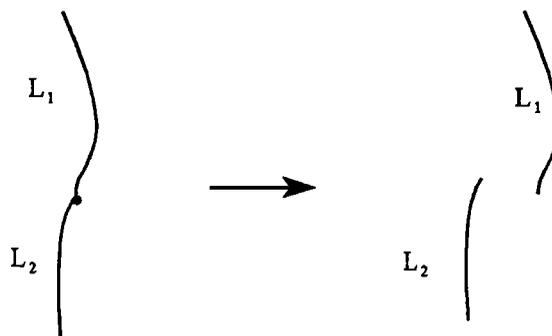
i) l'échange de liaisons: où deux micelles L_1+L_2 et L_3+L_4 se croisent en un point le long de leur partie cylindrique, s'assemblent pendant un bref instant en croix avant de se séparer en deux nouvelles chaînes L_1+L_3 et L_2+L_4 .



ii) l'échange de bouts: le bout d'une chaîne L_1 croise la partie cylindrique d'une chaîne L_2+L_3 formant brièvement une étoile à trois branches avant de se séparer en deux chaînes L_1+L_3 et L_2 .



iv) enfin le processus de coupure: une chaîne L_1+L_2 se coupe en deux chaînes L_1 et L_2 .



On admet que tous ces processus sont équiprobables par unité de temps et par unité de longueur le long de tout le corps cylindrique de la chaîne. On ne peut donc pas prévoir ni quand ni où ils se produiront. La micelle a une durée de vie égale au temps nécessaire pour que sa configuration soit modifiée par l'un de ces processus. Le temps noté τ_c caractérise la relaxation par coupure. Il est lui aussi lié à la longueur moyenne \bar{L} de la micelle par :

$$\tau_c = \frac{1}{c_1 \bar{L}}$$

c_1 est une constante de coupure.

On montre que la recombinaison, qui se fait sans préférence aucune pour une chaîne donnée (en particulier, une micelle ne se recombine pas avec la partie dont elle vient de se séparer), a un temps caractéristique qui est de l'ordre du temps de coupure cité plus haut. Un seul temps est donc nécessaire pour caractériser à la fois la coupure et la recombinaison: τ_c .

Une conséquence importante de ces phénomènes de coupure-recombinaison est que la longueur de la micelle change constamment. La variation du nombre de micelles d'une longueur $L \pm dL/2$ est déduite de l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \dot{N}(L) = & -c_1 L N(L) - c_2 N(L) \int_0^\infty dL' N(L') + 2c_1 \int_L^\infty dL' N(L') \\ & + \frac{c_2}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty dL' dL'' N(L') N(L'') \delta(L' + L'' - L) \end{aligned}$$

Le premier terme représente la décroissance de $N(L)$ par coupure, le second la décroissance par recombinaison des chaînes de longueur L avec d'autres chaînes, le troisième la création de

chaînes de longueur L par coupure de chaînes plus longues et le quatrième la combinaison de deux chaînes de longueur L. Dans cette équation, les deux paramètres c_1 et c_2 sont respectivement les constantes des taux de coupure et de combinaison.

Le nombre de micelles de longueur L ($N(L)$ à l'équilibre où $\dot{N}(L)=0$) est le suivant:

$$N(L) = \frac{2c_1}{c_2} \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right)$$

où \bar{L} , qui est la longueur moyenne des micelles dans la solution, dépend de c_1 et c_2 :

$$\bar{L}^2 = \frac{c_2}{2c_1} \int_0^{\infty} LN(L)dL$$

La distribution des longueurs micellaires dans la solution a été calculée en utilisant une approche de type Flory-Huggins [27,29]. L'énergie libre de Flory-Huggins (F) est fonction de l'énergie de scission E_{sciss} , de la fraction volumique ϕ des micelles ($\phi = \sum L N(L)$) et de la distribution des longueurs micellaires:

$$F = k_B T \sum_0^{\infty} N(L) \left[\ln N(L) + \frac{E_{sciss}}{k_B T} \right]$$

en minimisant cette dernière équation par rapport à $N(L)$, on obtient:

$$N(L) \propto \exp\left(-\frac{E_{sciss}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right)$$

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

L'exposant $1/2$ s'applique bien aux micelles neutres ou fortement écrantées mais pas aux micelles chargées. En effet, trois régimes différents sont observés pour les micelles chargées [30-31]: le régime dilué où la longueur ne dépend que très faiblement de la quantité de surfactant, le régime semi-dilué où la longueur croît plus fortement que pour les micelles neutres et enfin le régime concentré mais à faible concentration en sel où l'exposant est de $1/2(1+\Delta)$ plus élevé que celui de $1/2$, Δ étant un nombre positif.

Les modes par reptation et par coupure-recombinaison sont les deux principaux modes de relaxation pour les micelles cylindriques. La contribution de chacun d'eux diffère d'une solution à une autre selon les conditions thermodynamiques. Deux cas limites peuvent néanmoins être distingués:

i) $\tau_{rep} \ll \tau_c$: la reptation se fait beaucoup plus rapidement que la coupure-recombinaison.

Là, la relaxation se fait essentiellement par reptation et c'est le modèle établi pour les polymères qui s'applique. La fonction de relaxation est fonction du temps de reptation:

$$\mu(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rep}}\right)^{1/4}$$

ii) $\tau_c \ll \tau_{rep}$: le processus de coupure-recombinaison joue un rôle très important dans la relaxation de contrainte. La solution approche le comportement de type fluide de Maxwell où la fonction de relaxation est monoexponentielle:

$$\mu(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)$$

où τ_R est le temps de relaxation globale: $\tau_R \approx (\tau_{rep} \tau_C)^{1/2}$.

C'est le cas de la majorité des solutions étudiées dans le cadre de cette thèse.

D'autres modes peuvent également intervenir dans le processus de relaxation tels que le mode de respiration où la chaîne fluctue dans sa longueur et le mode de Rouse où les chaînes plus petites que la longueur d'enchevêtrement s'étirent. Ces deux modes se font avec le temps caractéristique $\tau_{breath} \approx \alpha \tau_{rep}$ avec $\alpha = l_c / \bar{L}$.

D'après les travaux de Cates, le temps de relaxation de la solution peut être estimé en comparant les facteurs $\zeta = \tau_C / \tau_{rep}$ et α :

$\zeta \geq 1$:	$\tau_R \approx \tau_{rep}$	Reptation pure
$\alpha \leq \zeta \leq 1$:	$\tau_R \approx \tau_{rep} \zeta^{1/2} = (\tau_{rep} \tau_C)^{1/2}$	Reptation et coupure-recombinaison
$\alpha^3 \leq \zeta \leq \alpha \leq 1$:	$\tau_R \approx \tau_{rep} \zeta^{3/4} \alpha^{-1/4}$	“Respiration”
$\zeta \leq \alpha^3 \leq 1$:	$\tau_R \approx \tau_{rep} \zeta^{1/2} \alpha^{1/2}$	“Rouse”

I-3-d Viscoélasticité non-linéaire:

De nombreux travaux théoriques ont été réalisés pour la modélisation de l'évolution de la contrainte avec le gradient de cisaillement pour les solutions de polymères [32-37].

M. Doi et S. F. Edwards ont été les premiers à établir un modèle sur l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement pour les solutions de polymères [32,33] dans lequel ils ont développé une équation constitutive entre les tenseurs des contraintes et des gradients. Ce modèle prévoit un maximum pour la contrainte σ lorsqu'on atteint un gradient critique $\dot{\gamma}_{c1}$, au delà duquel σ décroît de manière continue (figure a). Ce domaine de décroissance correspond à un alignement des chaînes de polymères.

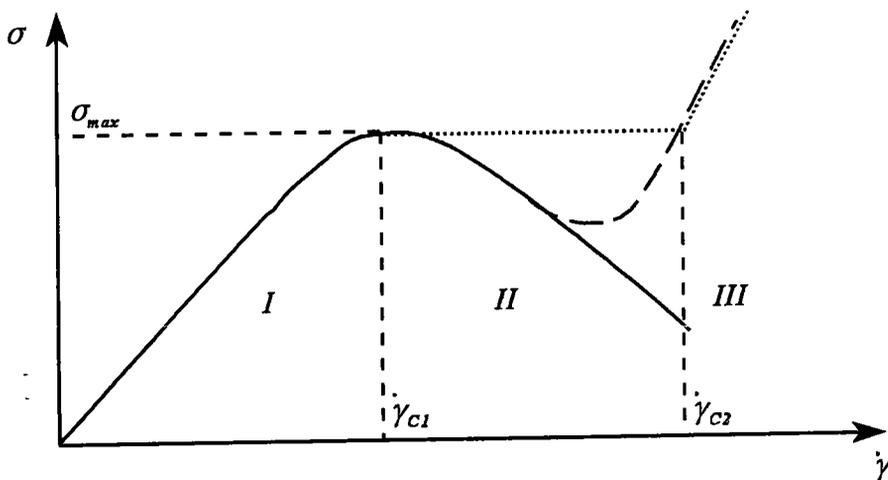


Figure a: Modèle de Doi Edwards (trait plein), de McLeish (trait discontinu) et de Cates (pointillé)

Des corrections ont été apportées à ce modèle par plusieurs équipes. Ainsi, McLeish et Ball ont modifié ce modèle en tenant compte de l'élongation des chaînes qui conduit à un processus de

relaxation plus rapide avec le temps caractéristique de Rouse [34,35]. Ils ont obtenu une décroissance suivie d'une croissance de σ au delà de $\dot{\gamma}_{c1}$ (figure a). Marrucci [36] puis Pearson [37] ont également tenu compte de cette élongation en la situant à son départ dans l'élongation du tube qui entoure la chaîne.

Plus récemment, Cates, McLeish et Marrucci ont retenu l'idée du modèle du tube mais avec une nouvelle approche [38]. Ils ont tenu compte de l'extension L_x de la chaîne le long de la direction de cisaillement et de la dimension transverse L_y (L_y étant fini et de l'ordre du diamètre du tube) qui était négligée dans les modèles précédents (figure b).

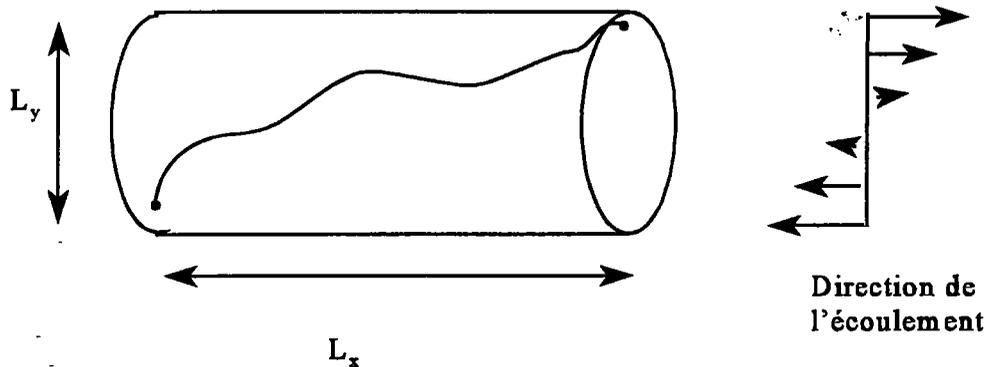


Figure b: Extension de la chaîne micellaire d'après Cates, McLeish et Marrucci

En raison de cette extension transverse, différentes parties de la chaîne sont soumises à des vitesses différentes ce qui conduit à une extension de cette dernière.

Dans l'hypothèse d'une instabilité mécanique de type bandes de cisaillement, la contrainte atteint au delà du domaine newtonien un comportement asymptotique: la contrainte a, entre les gradients critique $\dot{\gamma}_{C1}$ et $\dot{\gamma}_{C2}$, une valeur constante de l'ordre de la valeur du module élastique plateau G_0 ($\sigma \approx G_0$).

Ce modèle de Cates [38] se rapproche assez bien du comportement observé expérimentalement pour les micelles "géantes" flexibles.

Dans leur étude, Spenley, Cates et McLeish [39] se sont intéressé aux micelles enchevêtrées où le temps de coupure est très court par rapport à celui de reptation. Dans ce cas, la relaxation se rapproche de la forme Maxwell:

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau_R}$$

avec un unique temps de relaxation: $\tau_R = (\tau_{rep} \tau_C)^{1/2}$

Ils prédisent avec le modèle qu'ils développent que la contrainte atteint un plateau σ_p lié au module élastique G_0 par la relation suivante:

$$\frac{\sigma_p}{G_0} = 0.67 \quad \text{qui est la contrainte réduite}$$

Le plateau de contrainte σ_p est atteint pour le gradient $\dot{\gamma}_{C1}$ tel que:

$$\dot{\gamma}_{C1} \tau_R = 2.6 \quad \text{qui est le nombre de Weissenberg}$$

I-4 Références

- [1] G.S. Hartley: Aqueous solutions of Paraffin Chain Salts (Paris 1936)
- [2] C. Tanford: The hydrophobic effects (New York 1973); C. Tanford: The hydrophobic effects: Formation of micelles and biological membranes (New York 1979)
- [3] G. Lidblom and H. Wennerström: *Biophys. Chem.* 6, 167 (1977)
- [4] Mc Bain; *Trans. Faraday Soc.*, 9, 99 (1913)
- [5] V. Degiorgio, *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, p. 1 (Italian Physical Society 1985)
- [6] C. Tanford; *J. Phys. Chem.*, 76, 21, 3020 (1972)
- [7] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 72, 1525 (1977)
- [8] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham; *Biophys. Acta*, 470, 158 (1977)
- [9] J. N. Israelachvili; *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, p. 24 (Italian Physical Society 1985)
- [10] F. Kern, P. Lemarchal, S. J. Candau and M. E. Cates; *Langmuir* 8, 437 (1992)
- A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern and S. J. Candau; *Langmuir* 9, 1456 (1993)
- E. Cappelaere, R. Cressely, R. Makhloufi and J. P. Decruppe; *Rheol. Acta* 33 (1994)
- [11] H. Rehage and H. Hoffmann; *Molecular Physics* n°5, 75, 933 (1991)
- A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott and W. Urbach; *Langmuir* 9, 933 (1993)
- [12] F. Kern, R. Zana and S. J. Candau, *Langmuir* 7, 1344 (1991)
- R. Makhloufi, E. Hirsch, S. J. Candau, W. Binana-Limbele and R. Zana; *J. Phys. Chem.* 93, 8095 (1989)

- [13] J. N. Israelachvili; *Intermolecular and Surfaces Forces* (Academic New York, 1985)
- [14] H. Wennerström and B; Lindmann; *Physics Reports* 52, 1 (1979)
- [15] D. Blankschtein, G. M. Thurston and B; Benedek, *J. Chem. Phys.* 85, 12, 7268 (1986)
- [16] P. G. De Gennes; *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press (Ithaca and London)
- [17] J. Des Cloizeaux; *J. Phys.* 36, 281 (1975)
- [18] S. F. Edwards; *Proc. Phys. Soc. (London)* 88, 265 (1966)
- [19] D. Stitger; *J. Phys. Chem.* 79, 1008 (1975)
- [20] G. Porte, J. Appell and Y. Poggi; *J. Phys. Chem.* 84, 3104 (1980)
- [21] J. Appell, J. Marignan; *J. Phys. II* 1, 1447 (1991)
- [22] J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan and G. Porte; *Pro. Colloid Interface Sci.* 81, 13 (1990)
- [23] F. Lequeux and S. J. Candau; *American Chemical Society*, 51 (1994)
- [24] M. E. Cates; *Macromolecules* 20, 2289 (1987)
- [25] M. E. Cates; *J. Phys. Chem.* 94,371 (1990)
- [26] M. S. Turner and M. E. Cates; *Langmuir* 7, 1590 (1991)
- [27] R. L. Scott; *J. Phys. Chem. Chem.* 69, 261 (1965)
- [28] M. S. Turner, C. Marques and M. E. Cates; *Langmuir* 9 (3), 695 (1993)
- [29] P. Mukerjee; *J. Phys. Chem.* 76, 565 (1972)
- [30] S. A. Safran, P. A. Pincus, M. E. Cates and F. C. MacKinosh; *J. Phys. France* 51, 503 (1990)
- [31] F. C. MacKintosh, S. A. Safran and P. A. Pincus; *Europhysics letters* 12 (8), 697 (1990)
- [32] M. Doi and S. F. Edwards; *The theory of Polymer Dynamic*, Clarendon Press, Oxford (1986)

- [33] M. Doi and S. F. Edwards; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 1789 (1978)
- [34] T. C. B. McLeish and R. C. Ball; *J. Polymer. Sci.* 24, 1735 (1987)
- [35] T. C. B. McLeish; *J. Poly. Sci.* 25, 2253 (1987)
- [36] G. Marrucci and G. Grizzuti; *Gazz. Chem. Ital.* 188, 179 (1989)
- [37] D. Pearson, E. Herbolzheimer, E. Marrucci and G. Grizzuti; *J. Polym. Sci.* 29, 1598 (1991)
- [38] M. E. Cates, T. C. B. McLeish and G. Marrucci; *Europhysics Letters* 21 (4), 451 (1993)
- [39] N. A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish; *Phys. Rev. Lett.* 71 (6), 939 (1993)

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II- 1 Rhéologie

La rhéologie a pour objet l'étude du comportement mécanique de la matière. Elle établit des relations entre les déformations et les contraintes dans le matériau à travers l'étude de la viscosité, de l'élasticité et de la plasticité.

On peut définir deux types de matériaux limites : élastiques et visqueux.

Dans le cas du matériau élastique, l'application ou l'annulation d'une contrainte σ est suivie d'une réponse instantanée du matériau respectivement par une déformation γ ou un retour à l'état initial. C'est le cas du solide de Hooke dont la déformation indépendante du temps est reliée à la contrainte par une relation linéaire :

$$\sigma = G\gamma \quad (1)$$

où G est une constante définie comme le module de cisaillement du matériau.

Dans le cas d'un fluide purement visqueux, la déformation engendrée par un écoulement est irréversible et le fluide se trouve dans un nouvel état d'équilibre. C'est le cas des fluides de Newton où la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation (ou gradient de cisaillement) $\dot{\gamma}$:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{avec } \dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}) \quad (2)$$

où η est la viscosité du fluide.

En général, les fluides ont des propriétés à la fois élastique et visqueuse où la contrainte se dissipe graduellement et non pas instantanément. Dans ce cas, le fluide récupère une partie de sa déformation après suppression de la contrainte. On parle dans ce cas de fluide viscoélastique.

Pour représenter ce type de fluide par un modèle, on utilise généralement une combinaison de ressorts (élasticité) et de pistons (viscosité). La combinaison la plus simple est celle du fluide de Maxwell où un ressort et un piston sont montés en série (figure II-1).

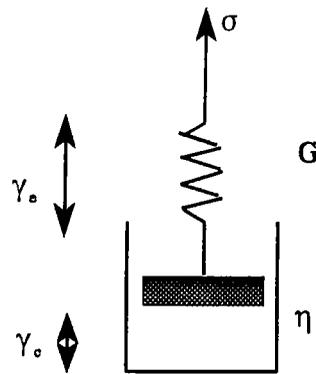


Figure II-1: Schématisation du fluide Maxwell

La déformation totale est la somme des déformations du ressort et du piston. D'où la vitesse de déformation d'après les équations (1) et (2) :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{d\sigma/dt}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3)$$

l'équation différentielle qui en découle est alors :

$$\sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

avec $\tau = \eta/G$.

Si on soumet le fluide à une déformation constante telle que : $\gamma(t) = \gamma_0$, l'équation (4) a pour solution :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$$

τ est le temps de relaxation. Ses valeurs limites 0 et ∞ correspondent respectivement au fluide Newtonien et au solide de Hooke.

D'autres types de corps viscoélastiques sont définis par différents modèles. On peut citer le corps de Voigt où un ressort et un piston sont en parallèle et le corps de Maxwell généralisé où l'association de N corps de Maxwell sont en parallèle ou en série. On a dans ce dernier cas plusieurs temps de relaxation.

La caractérisation du comportement rhéologique d'une solution se fait à travers la détermination de différents paramètres tels que la viscosité η , le module complexe $G^* = G' + iG''$, le temps de relaxation τ , la variation de la contrainte avec le gradient $\sigma = f(\dot{\gamma})$.

II-1-a) Viscoélasticité linéaire

La viscoélasticité linéaire se caractérise par l'application du principe de superposition de Boltzmann où à une contrainte σ_i donnée correspond une déformation γ_i et à la contrainte totale

$\sigma = \sum \sigma_i$ correspond une déformation $\gamma = \sum \gamma_i$.

Les mesures en viscosité linéaire permettent d'identifier la nature du fluide. On soumet le matériau à une contrainte sinusoïdale de pulsation ω :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (5)$$

La déformation engendrée sera, elle aussi, sinusoïdale mais déphasée d'un angle ϕ ($0 \leq \phi \leq \pi/2$) par rapport à la contrainte :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp[i(\omega t + \phi)] \quad (6)$$

Si la déformation est soumise à un corps de Hooke, la réponse sera en phase avec la déformation ($\phi=0$). Alors que pour un fluide Newtonien, la réponse sera déphasée de $\pi/2$.

En pratique, il est intéressant d'utiliser le module complexe qui est le rapport entre la contrainte et la déformation :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\phi) = G' + iG'' \quad (7)$$

La composante G' , qui est en phase avec la déformation, traduit le caractère élastique du fluide, alors que G'' , qui est déphasé de $\pi/2$ par rapport à la déformation, traduit le caractère visqueux. Ce sont respectivement le module d'élasticité et le module de perte.

Dans le cas particulier d'un fluide de Maxwell, la déformation sera d'après (4) et (5) telle que:

$$\gamma_0 e^{i\phi} i\omega G_0 \tau = \sigma_0 (1 + i\omega\tau) \quad (8)$$

$$\text{et} \quad G^* = \frac{iG_0\omega\tau}{1+i\omega\tau} \quad (9)$$

d'où les composantes élastique et de perte:

$$G' = \frac{G_0\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \quad (10a)$$

$$G'' = \frac{G_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (10b)$$

La combinaison de G' et de G'' donne une équation de cercle de rayon $G_0/2$:

$$\left(G' - \frac{G_0}{2}\right)^2 + G''^2 = \frac{G_0^2}{4} \quad (10c)$$

La viscosité complexe est déduite du rapport suivant:

$$\eta^* = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{\sigma}{i\omega\gamma} \quad (11a)$$

$$\text{soit:} \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{et} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (\eta^* = \eta' - i\eta'') \quad (11b)$$

La composante réelle η' représente la viscosité pure et la composante imaginaire η'' la viscosité élastique.

II-1-b) viscoélasticité non-linéaire:

Si le gradient de déformation devient élevé, le principe de superposition de Boltzmann ne s'applique plus, on parle alors de viscoélasticité non-linéaire. Celle-ci permet d'étudier la

variation de la viscosité et de la contrainte avec le gradient de déformation. Les caractères rhéofluidifiant ou rhéoépaississant peuvent être identifiés. De nombreux modèles théoriques ont été réalisés notamment pour l'étude de l'évolution de la contrainte avec le gradient de cisaillement [1-8].

II-2 Biréfringence d'écoulement

La biréfringence de l'écoulement ou effet Maxwell est l'apparition d'une double réfraction pour un liquide pur ou une solution soumis à des forces de cisaillement. On distingue deux types de biréfringence: la biréfringence de forme et la biréfringence intrinsèque. Dans la première, les particules ont un indice optique différent de celui du solvant et dans la deuxième, les particules sont optiquement anisotropes [9].

Dans le cas des particules antisymétriques telles que les bâtonnets rigides, la biréfringence est intrinsèque. Les particules ont au repos des orientations aléatoires, il n'y a pas de direction privilégiée et la propagation de la lumière à travers la solution se fait de manière isotrope. Mais si on les soumet à une déformation continue dans un champ de cisaillement, elles prennent une direction d'orientation moyenne en équilibre mécanique entre l'orientation causée par la force externe et la diffusion due au mouvement Brownien. Cette orientation des particules entraîne une anisotropie optique de la solution qui la rend biréfringente [10-14].

L'observation de la biréfringence se fait en plaçant la solution dans une cellule Couette composée de deux cylindres coaxiaux dont l'un est au repos et l'autre en rotation ce qui produit un gradient de vitesse dans la solution. Un faisceau lumineux parallèle à l'axe des cylindres traverse l'entrefer. On place un analyseur et un polariseur croisés de part et d'autre de la cellule dans la direction du faisceau lumineux. Lorsque la solution est au repos, aucune lumière n'est

transmise à travers le système analyseur-polariseur croisés quelle que soit son orientation autour de l'axe du faisceau lumineux. La solution est optiquement isotrope.

Lorsqu'on impose un gradient de cisaillement, on observe un rétablissement de la lumière dû à l'orientation des particules dans le sens de l'écoulement. Sous l'effet du gradient, les particules, qui au repos n'étaient soumises qu'au mouvement Brownien et orientées aléatoirement, tendent à s'orienter dans la direction de l'écoulement. A cause de l'effet combiné du mouvement Brownien et de l'écoulement, cette orientation n'est pas complète dans le sens de l'écoulement mais suivant une direction moyenne qui fait un angle α avec celle-ci (figure II-4). Cet angle α dépend de l'intensité du gradient de cisaillement.

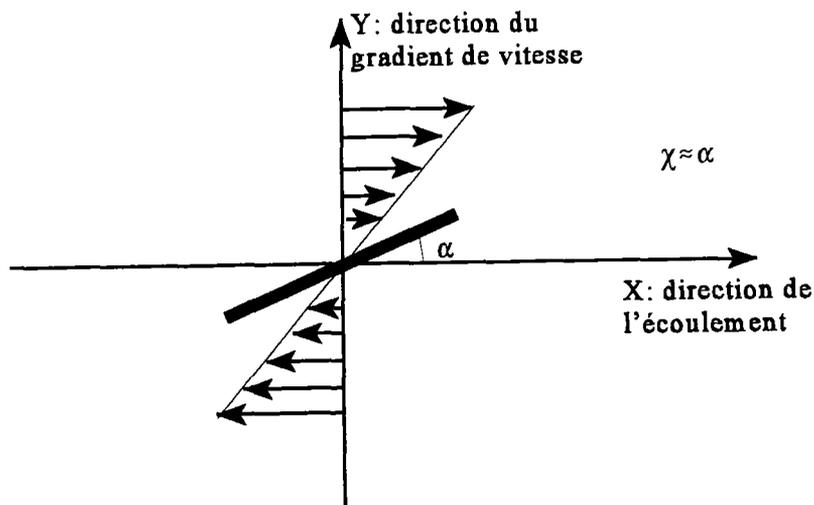


Figure II-4: Direction moyenne des bâtonnets par rapport à l'écoulement

Mais l'éclairement produit sous l'effet du cisaillement n'est pas observé dans tout l'entrefer de la cellule Couette. Il existe en effet quatre régions où la lumière n'est pas observée. Ces régions

forment une croix appelée croix d'isocline. L'origine de ces zones sombres est la coïncidence de la direction moyenne d'orientation des particules avec l'axe de l'analyseur ou celui du polariseur d'où d'ailleurs l'aspect croisés de ces zones (figure II-5).

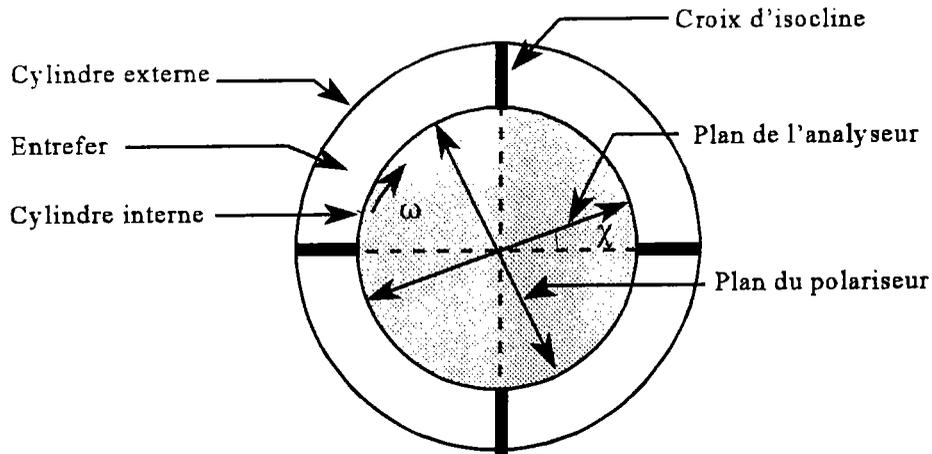


Figure II-5: Représentation de la croix d'isocline

Pour caractériser la biréfringence de l'écoulement d'une solution, on mesure deux paramètres: l'angle d'extinction χ , qui est le plus petit angle entre la croix d'isocline et les plans de polarisation, et la biréfringence Δn qui est la différence entre les indices de réfraction des deux principaux axes. Ces deux paramètres dépendent du gradient de cisaillement imposé.

Un faisceau lumineux de polarisation rectiligne qui traverse la solution dans l'entrefer peut être décomposé en deux faisceaux perpendiculaires suivant les deux directions neutres de la solution.

A cause de l'anisotropie, les deux directions ont des indices de réfraction n_1 et n_2 différents et

les deux faisceaux perpendiculaires se propagent à des vitesses différentes, ce qui entraîne une différence de phase à la sortie du Couette. La biréfringence Δn , qui est la différence $n_2 - n_1$, dépend de la différence de phase entre les deux faisceaux à la sortie du Couette et de l'épaisseur e de la solution traversée par le faisceau:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} e \Delta n$$

λ est la longueur d'onde du faisceau lumineux.

L'intensité du système varie également selon l'orientation des particules. α et β étant les angles que font l'analyseur et le polariseur avec les lignes neutres, l'intensité de la lumière transmise par le système est:

$$I = I_0 [\cos^2(\alpha - \beta) - \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)]$$

I_0 est le carré de l'amplitude de la vibration rectiligne incidente.

En positionnant analyseur et polariseur croisés à 45° des lignes neutres, l'intensité transmise après la solution a une expression simple qui ne dépend que de l'angle de déphasage:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

II-3 Techniques expérimentales

II-3-1 Rhéométrie

Nous avons utilisé principalement un rhéomètre à contrainte imposée: le Carrimed CSL 100 sauf pour les travaux du chapitre III. Dans le domaine linéaire, ce rhéomètre permet des mesures dans un domaine de fréquence qui peut varier de 10^{-3} à 40Hz. Dans le domaine non linéaire, le gradient peut varier de 10^{-6} à 5.10^3 s^{-1} selon la géométrie utilisée. La température est contrôlée par effet Peltier (avec une précision de 0.1°) pour la géométrie cône-plan et par circulation d'eau pour la géométrie Couette.

Nous avons utilisé pour nos mesures la géométrie cône-plan (figure III-6) avec un cône d'angle $\theta=30'$ et un entrefer entre le cône et le plateau de 13μ . On peut considérer que dans cette géométrie le liquide est soumis dans son ensemble à une vitesse de cisaillement constante et que les effets de bords sont négligeables.

A la distance r de l'axe, la vitesse linéaire varie de 0 à $r\omega$ sur une hauteur de $r \operatorname{tg}\theta \approx r\theta$. On a donc:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\omega r}{r\theta} = \frac{\omega}{\theta} = f(\sigma)$$

la contrainte tangentielle σ et le gradient $\dot{\gamma}$ sont indépendants de la distance r .

La courbe d'écoulement est tracée à partir des deux relations suivantes:

$$C = 2\pi\sigma \int_0^R r^2 dr \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{3C}{2\pi^3} \quad \text{où } C \text{ est le couple imposé.}$$

L'avantage de cette géométrie se situe dans le caractère constant du gradient dans tout l'entrefer mais aussi dans l'économie de produit et le contrôle aisé de la température grâce à la minceur de l'échantillon.

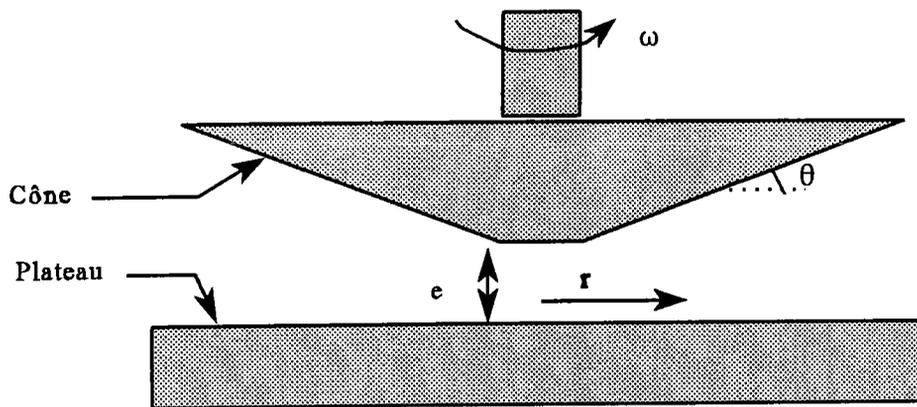


Figure II-7: Géométrie cône-plan

II-3-2 Viscosimètre à capillaire: Tube Ubbelohde

L'intérêt d'utiliser le tube d'Ubbelohde est de mesurer les faibles viscosités et d'atteindre des gradients très faibles. Nous l'avons utilisé pour mesurer la viscosité de certaines solutions très fluides.

On utilise le principe de l'écoulement dans un capillaire à sphère de mesure. La solution est introduite dans un volume composé d'un capillaire étroit surmonté d'une sphère (figure II-8) et on chronomètre le temps nécessaire pour que la solution s'écoule du niveau N_1 au niveau N_2

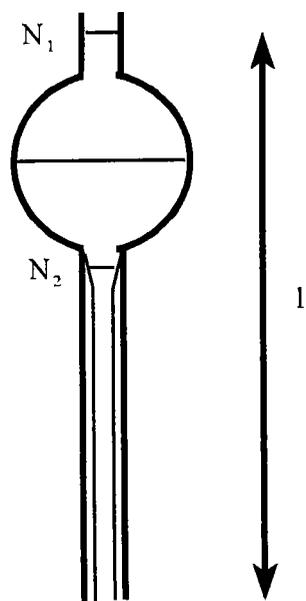


Figure II-8: Capillaire à sphère de mesure

Le débit volumique D_v de la solution est proportionnel à la surface de la solution au niveau N ($S(N)$) et à la variation du niveau:

$$D_v = -S(N) \frac{dN}{dt} = \frac{\pi a^2 \rho g N}{8 \eta l}$$

où ρ est la densité de la solution, η sa viscosité, a le rayon du capillaire et g la gravité.

$$dt = -\frac{8 \eta l}{\pi a^2 \rho g} S(N) \frac{dN}{N}$$

D'où le temps d'écoulement en intégrant:

$$t = \int_{N_1}^{N_2} \frac{-8 \eta l}{\pi a^2 \rho g} S(N) \frac{dN}{N}$$

en posant:

$$\frac{1}{K_v} = -\frac{8 l}{\pi a^2 g} \int_{N_1}^{N_2} S(N) \frac{dN}{N}$$

qui est une constante purement géométrique qui ne dépend que de la forme du tube, on a:

$$\frac{\eta}{\rho} = K_v t$$

Les mesures ont été réalisées avec un tube Ubbelohde dont un schéma est représenté sur la figure II-9.

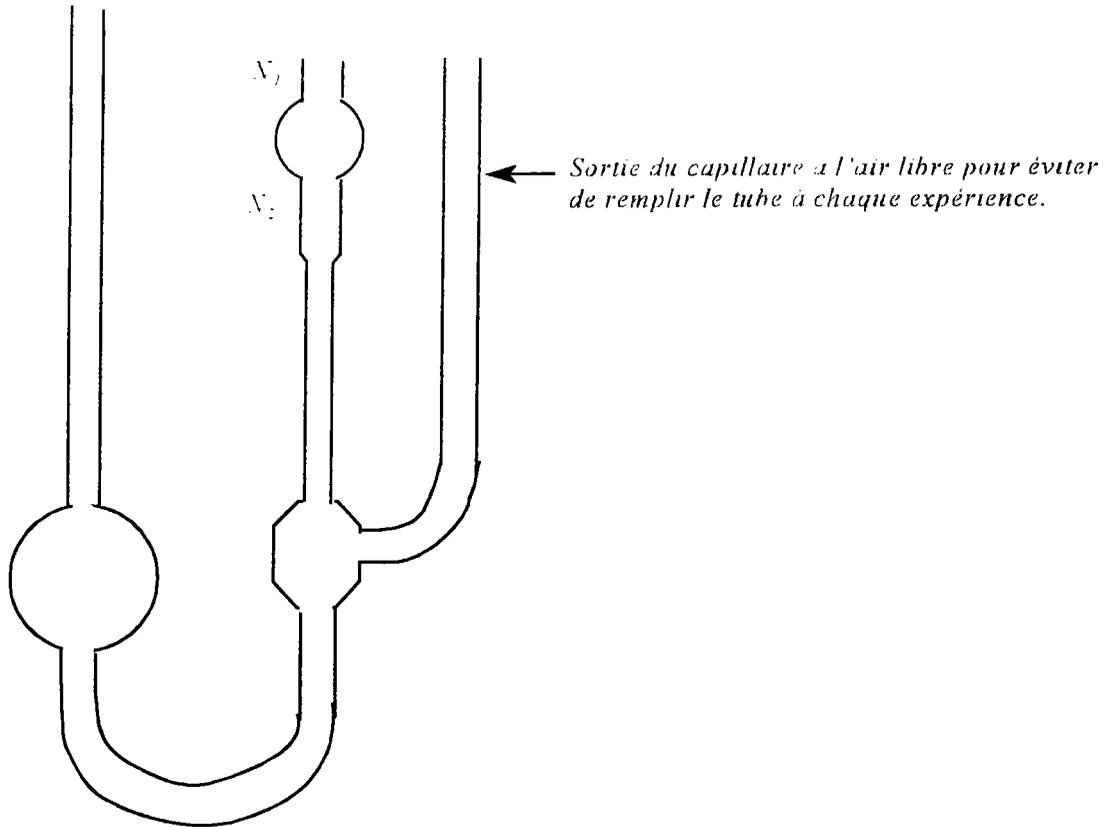


Figure II-9: Tube d'Ubbelohde

II-3-3 Mesure de la biréfringence d'écoulement

Le dispositif utilisé a été monté au sein du laboratoire [15]. Sa géométrie est celle d'un système de Couette avec deux cylindres coaxiaux dont le cylindre intérieur de rayon R est tournant. L'entrefer entre les deux cylindres est suffisamment faible (1.5mm) pour que le gradient puisse être considéré comme pratiquement constant et approximé par ωR (ω est la vitesse de rotation).

Le contrôle de la température se fait par circulation d'eau à l'intérieur du cylindre extérieur. Pour les mesures quantitatives, le faisceau utilisé est un laser monochromatique de longueur d'onde $\lambda=6328 \text{ \AA}$. L'observation qualitative se fait quant à elle en lumière blanche.

Pour mesurer l'angle d'extinction χ pour un gradient de vitesse donné, il suffit de tourner le système analyseur et polariseur en les maintenant croisés jusqu'à l'extinction. La courbe expérimentale $\chi=f(\dot{\gamma})$ est obtenue pour une rotation dans un sens donné. Une deuxième courbe, symétrique à la première par rapport à la direction de l'écoulement, est obtenue en tournant analyseur et polariseur croisés dans le sens opposé.

La mesure de la biréfringence se fait en mesurant le déphasage φ par la méthode Senarmont. Analyseur et polariseur croisés, la solution est soumise à un gradient de cisaillement et la vibration transmise est elliptique. On repère les lignes neutres (extinction) puis on tourne le polariseur de 45° pour situer exactement l'axe de l'ellipse.

La lumière est transformée en vibration rectiligne en plaçant une lame quart d'onde ($\lambda/4$) dont on en fait coïncider une ligne neutre avec la direction du polariseur.

On repère l'orientation de la vibration rectiligne à l'aide de la rotation de l'analyseur d'un angle qui rétablit l'extinction. On a $\varphi = 2\beta$ et:

$$\Delta n = \frac{\beta \lambda}{\pi e} = \frac{\phi \lambda}{2 \pi e}$$

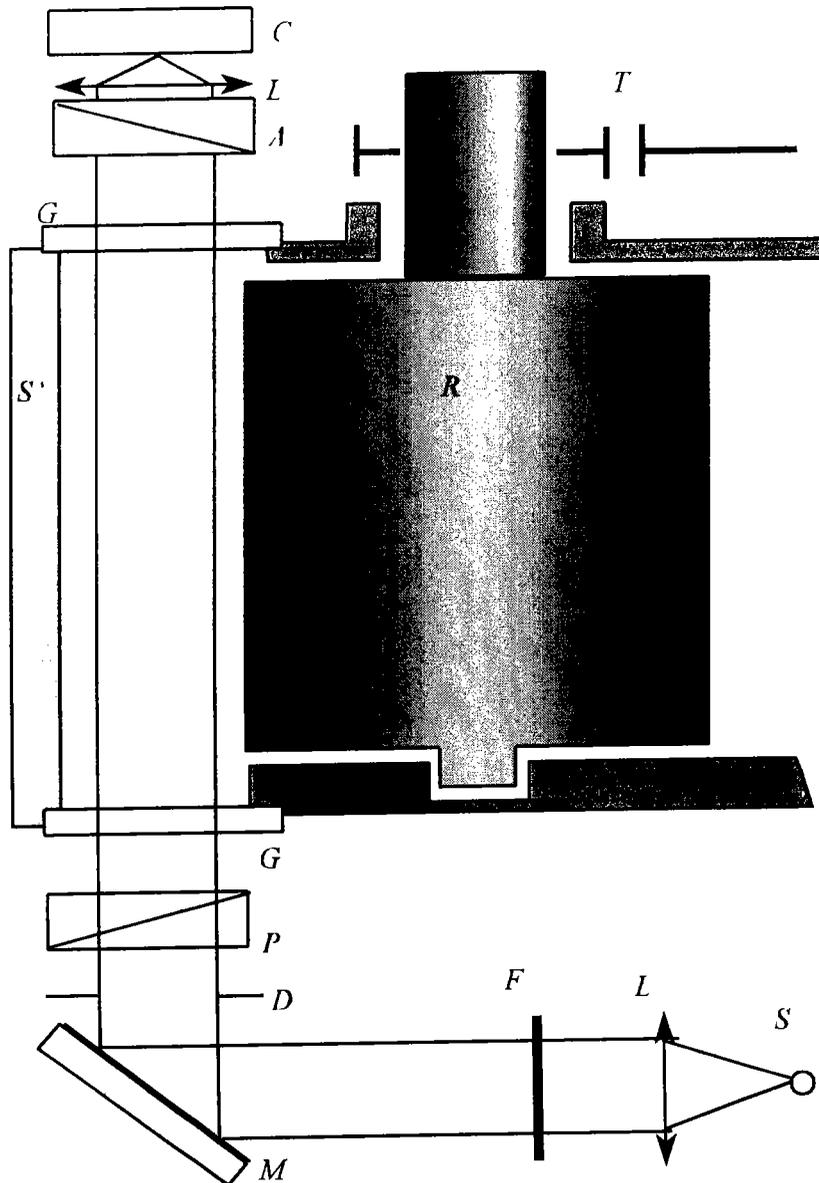


Figure II-9: Schéma du montage de la biréfringence d'écoulement (d'après réf. 14)

P: polariseur, **A**: analyseur, **L**: lentille, **C**: lunette, **T**: axe de transmission du moteur, **G**: fenêtre transparente, **S**: Source lumineuse, **R**: rotor, **S'**: stator, **F**: filtre monochromatique, **D**: diaphragme.

II-3-4 Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles permet de mettre en évidence des ordres à courtes distances. Nous avons réalisé nos expériences à l'institut de Laue Langevin (Grenoble).

La direction du rayonnement incident est définie par le vecteur d'onde incident k_0 . Après interactions avec la matière, les neutrons sont diffusés dans la direction k qui fait un angle 2θ avec la direction incidente (figure II-10).

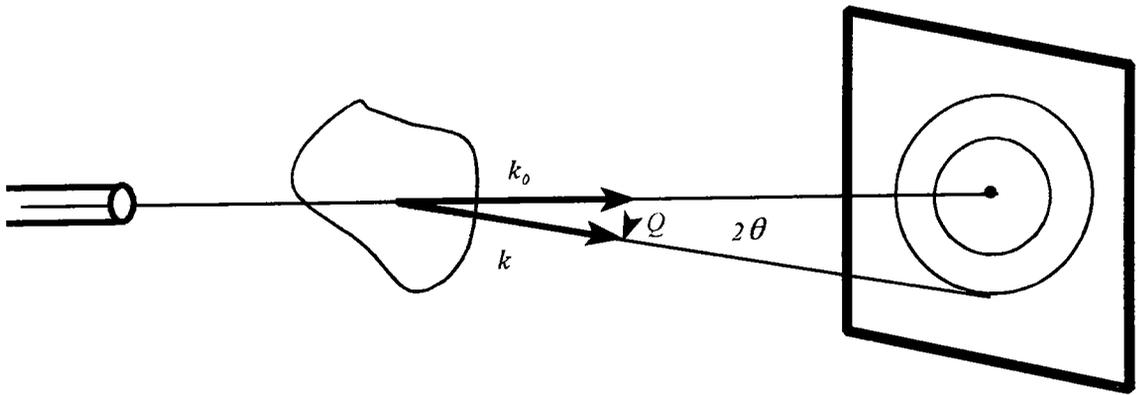


Figure II-10: Principe d'une diffusion de neutrons aux petits angles

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{1}{\lambda}$$

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Nous avons utilisé une géométrie Couette. Le faisceau de neutrons traverse le système et la détection se fait sur un écran multicompteur (figure II-11).

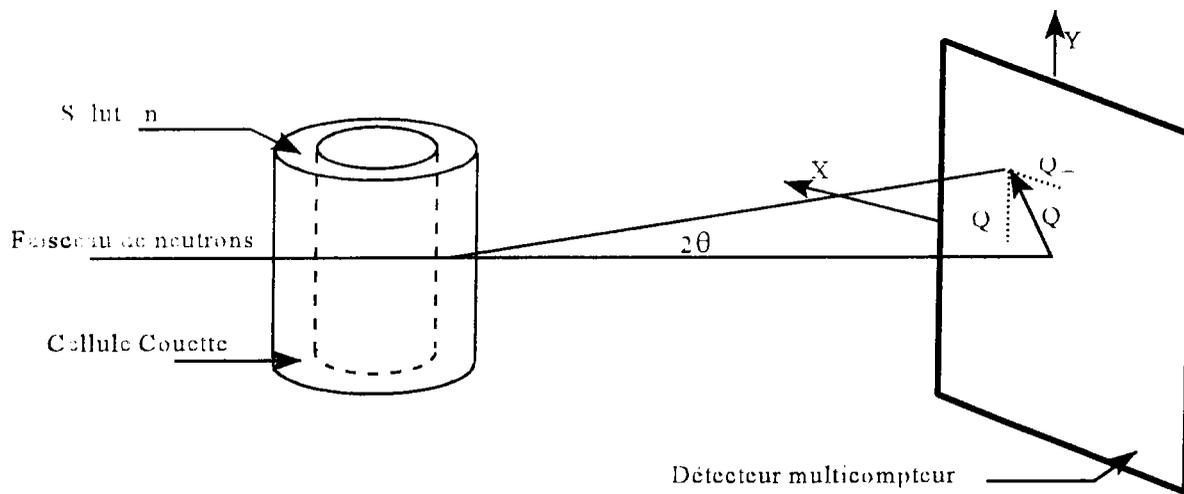


Figure II-11: Diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution sous écoulement

On obtient une image dans l'espace réciproque Q_x, Q_y .

II-3-5 Solutions étudiées

Toutes les solutions sont préparées en présence du surfactant de Chlorure de Cethyltriméthylammonium (noté CTAC) dont la formule est: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (figure II-12). Il est commercialisé par Aldrich pur à 99% et dilué à 25% dans de l'eau.

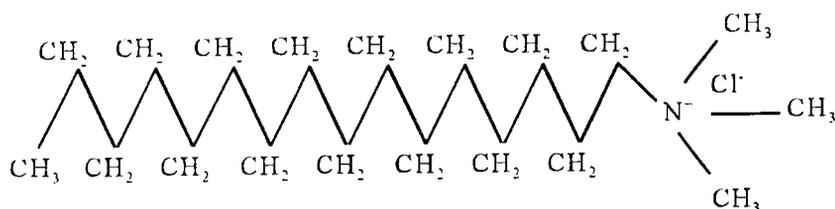


Figure II-12: Schéma d'une molécule de chlorure de cethyltriméthylammonium (CTAC)

Les solutions sont préparées dans de l'eau en présence d'un sel organique et parfois, en plus, d'un sel minéral.

Nous avons utilisé, comme sel organique, le salicylate de sodium (NaSal) de formule $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ (figure II-13-a), le tosylate de sodium (NaTos) de formule $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (figure II-13-b) et le benzoate de potassium de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{KO}_2$ (figure II-13-c).

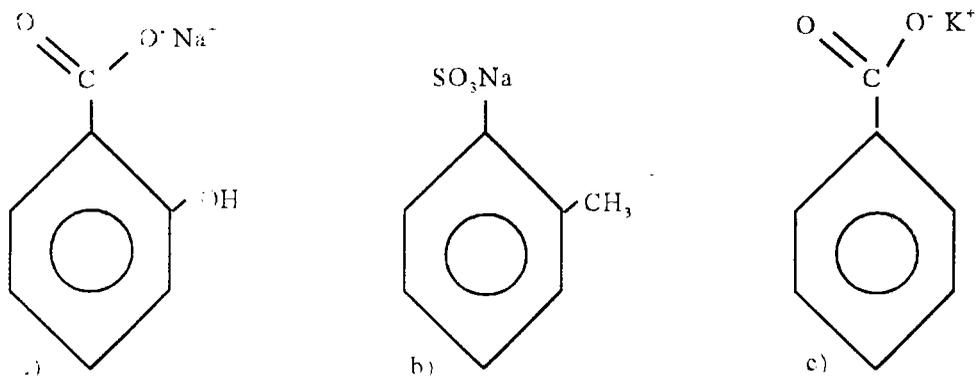


Figure II-13: Schéma des molécules de: salicylate de sodium (a), tosylate de sodium (b) benzoate de potassium (c)

Plusieurs systèmes micellaires en présence de NaSal ont été étudiés par plusieurs équipes. Il a été montré, par mesure de résonance magnétique nucléaire (NMR) par exemple, que l'anion Sal⁻ pénètre à la surface de la micelle en s'insérant entre les têtes polaires des surfactants [16-19]. Cela a pour effet d'écranter les interactions électrostatiques ce qui permet aux surfactants de s'assembler et de former de longues chaînes micellaires. Des expériences de diffusion de lumière élastique et quasi-élastique sur une solution de CTAC-NaSal avec 0.1 M/l de NaCl, ont montré que les micelles ont la forme de chaînes longues vermiculaires [20].

Le sel NaTos est également connu pour favoriser la formation des micelles allongées [21-24].

Le sel minéral utilisé est le chlorure de sodium (NaCl). Il écranter les interactions électrostatiques entre les agrégats micellaires. Il ne pénètre pas dans la micelle mais agit de l'extérieur en restant dissout dans le soluté.

II-4 Références

- [1] M. Doi and S. F. Edwards: The theory of Polymer Dynamic. Clarendon Press. Oxford (1986)
- [2] M. Doi and S. F. Edwards: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 74. 1789 (1978)
- [3] T. C. B. McLeish and R. C. Ball: J. Polymer. Sci. 24. 1735 (1987)
- [4] T. C. B. McLeish: J. Poly. Sci. 25. 2253 (1987)
- [5] G. Marrucci and G. Grizzuti: Gazz. Chem. Ital. 188. 179 (1989)
- [6] D. Pearson, E. Herbolzheimer, E. Marrucci and G. Grizzuti: J. Polym. Sci. 29. 1598 (1991)
- [7] M. E. Cates, T. C. B. McLeish and G. Marrucci: Europhysics Letters 21 (4), 451 (1993)
- [8] N. A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish: Phys. Rev. Letters 71 (6). 939 (1993)
- [9] T. Ara and H. Asano: Bulletin of the JSME 17 (104). 202 (1974)
- [10] R. Cerf, J. De Chim. Phys. 48, 59 (1951)
- [11] H. G. Jerrard, Chem. Rev. 59 (3). 345 (1959)
- [12] A. Peterlin: Optical effecte in flow, (1976)
- [13] M. Löbl, R. Thurn and H. Hoffmann: Ber. Bunsensg. Phys. Chem. 88, 1102 (1984)
- [14] R. Cressely and J. P. Decruppe; Experiments in fluids 13, 43 (1992)
- [15] J. P. Decruppe; Thèse de doctorat d'état, Metz (1988)
- [16] U. Olsson, O. Söderman and P. Guéring; J. Phys. Chem. 90, 5223 (1986)
- [17] U. R. K. Rao, C. Manohar, B. S. Valaulikar and R. Iyer; J. Phys. Chem. 91, 3286 (1987)
- [18] T. M. Clausen, P. K. Vinson, J. R. Minter, H. T. Davis, Y. Talmon and W. G. Miller; J. Phys. Chem. 96, 474 (1992)
- [19] H. Rehage and H. Hoffmann; Molecular Physics 74 (5), 933 (1991)
- [20] R. Makhloufi, E. Hirsch, S. J. Candau, W. Binana-Limbele and R. Zana; J. Phys. Chem. 93, 8095 (1989)

- [21] J. W. Larsen, J. L. Magid and V. Payton; *Tetrahedron Letters* 29, 2663 (1973)
- [22] C. Gamboa and L. Sepulveda; *J. Colloid and Interface Sci.* 113 (2), 566 (1986)
- [23] J. W. Larsen and L. B. Tepley; *J. Org. Chem.* 41 (18), 2968 (1976)
- [24] J. F. A. Soltero, J. E. Puig and O. Monero; *Langmuir* 12, 2654 (1996)

CHAPITRE III

ETUDE RHÉO-OPTIQUE ET PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES DE L'ÉCOULEMENT SOUS CISAILLEMENT DE SOLUTIONS DE MICELLES ENCHEVÊTRÉES

III-1 Introduction

La rhéologie non-linéaire des solutions micellaires de surfactant a suscité ces dernières années beaucoup d'intérêt dans la communauté des physiciens. En effet, du fait de leur comportement rhéologique inhabituel, une grande attention a été notamment portée sur l'étude de l'effet du cisaillement sur la structure micellaire.

Plusieurs études ont montré des transitions de phase induites sous écoulement dans ces solutions. Par exemple, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles [1-7] et de rhéologie [8-10] ont montré qu'une transition d'une phase isotrope à une phase nématique (I/N) se produisait sous cisaillement. Plus récemment, une étude par biréfringence d'écoulement réalisée sur une cellule de Couette (dans notre laboratoire [11]) sur des solutions concentrées de particules en bâtonnets (0.6M/l de CTAB dans de l'eau) a permis de montrer la coexistence de deux phases de biréfringences différentes. La phase la plus orientée a été interprétée comme une phase cristalline liquide de type nématique induite par l'écoulement.

Cette coexistence de deux phases distinctes, disposées parallèlement au champ de vitesse de l'écoulement, nous rappelle l'écoulement en bandes de cisaillement prédit par le modèle de rhéologie non-linéaire, établi par Cates pour les micelles "géantes" flexibles ou vermiculaires. Dans ce modèle, établi d'abord par Doi et Edwards pour les polymères classiques [12,13] puis développé et modifié par plusieurs auteurs [14-17], Spenley, Cates et McLeish ont montré [18,19] pour les micelles vermiculaires, qu'au delà d'un certain gradient de cisaillement la contrainte suit un comportement asymptotique. Ceci se produit si le système micellaire est formé de micelles suffisamment longues pour que le temps caractéristique de coupure soit assez court devant celui de reptation. De plus, le comportement rhéologique est de type fluide de Maxwell. Le comportement asymptotique de la contrainte est interprété en terme d'instabilité mécanique

qui conduit à un écoulement de type “bandes” de cisaillement.

Dans ce chapitre, nous rapportons une étude rhéo-optique sur une solution de micelles vermiculaires choisie du fait de ce comportement rhéologique caractéristique. Nous nous sommes particulièrement intéressés à ce qui se produit dans le domaine “plateau” en comparant notamment des résultats de rhéologie non-linéaire et de biréfringence d'écoulement aux prédictions du modèle de Cates. Cette étude est complétée par des mesures qualitatives de diffusion de neutrons aux petits angles. Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la variation de la température sur le comportement rhéo-optique de cette solution.

III-2 Solutions étudiées

Après une étude préliminaire ayant porté sur la rhéologie non-linéaire de plusieurs solutions micellaires, nous avons sélectionné une solution formée à partir du surfactant de Chlorure de Cethyltriméthylammonium (CTAC) à 0.07M/l en présence du sel de salicylate de sodium (NaSal) ($[\text{NaSal}]/[\text{CTAC}]=0.6$) en plus de 0.1M/l de NaCl, soit ~4% en fraction volumique si on considère que le sel salicylate est dissous dans la micelle.

Cette solution à 0.07M/l de CTAC est située, d'après des données de diffusion de la lumière [20, 21], dans le domaine semi-dilué où les micelles sont suffisamment enchevêtrées, loin du domaine nématique.

III-3 Effet du cisaillement

III-3-1 Rhéologie

Nous avons reporté sur la figure III-1 la courbe d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ obtenue avec un rhéomètre à gradient imposé à la température de 30°C. L'allure de cette courbe correspond à celle prédite par Cates, McLeish et Marrucci [18.19]. Pour les faibles gradients, la contrainte augmente linéairement (domaine Newtonien) jusqu'à une certaine valeur $\dot{\gamma}_{C1}$. A ce gradient critique de l'ordre de $1s^{-1}$, il se produit un changement dans l'évolution de la courbe: la contrainte σ adopte un comportement asymptotique et atteint un plateau σ_p où elle devient indépendante du gradient. Ce comportement a été rapporté pour la première fois par Hoffmann sur le système CPyCl/NaSal [22].

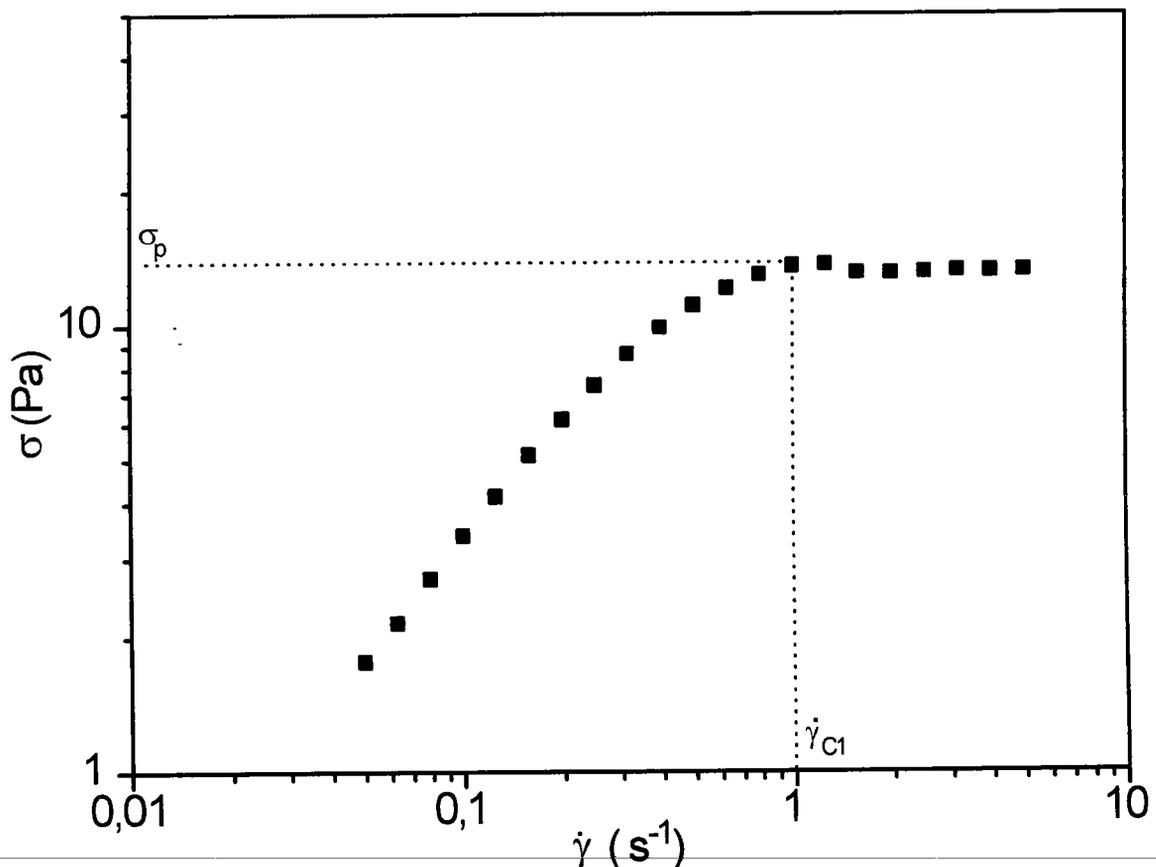


Figure III-1: Courbe d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ pour 0.07M/l de CTAC à T=30°C

Ce comportement asymptotique de la contrainte est confirmé par des mesures optiques où la biréfringence Δn et l'angle d'extinction χ montrent le même plateau comme on le verra dans le paragraphe suivant.

Afin de comparer ce résultat expérimental aux prédictions du modèle de rhéologie non-linéaire, des mesures en mode oscillatoire ont été effectuées, sur l'échantillon de la figure III-1, à 30°C. L'évolution des paramètres G' et G'' est reportée sur la figure III-2. On remarque que le module de conservation G' tend pour les fréquences élevées vers un plateau dont la valeur correspond au module élastique G_0 . Le tracé du Cole-Cole $G'' = f(G')$ (figure III-3) correspondant à une forme semi-circulaire caractéristique du comportement Maxwellien comme prévu par la théorie.

Nous obtenons à partir de ces mesures un temps de relaxation terminal τ_R de 2s et un module élastique G_0 de 18 Pa. La contrainte réduite σ_p/G_0 calculée est de 0.72 ($\sigma_p=13\text{Pa}$) très proche de la valeur théorique qui est égale à 0.67. Une valeur voisine (0.78) a été obtenue par Schmitt pour le système CPClO_3 par exemple [6]. Le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{C1} \tau_R$ est égal à 2 ($\dot{\gamma}_{C1}=1\text{s}^{-1}$) légèrement inférieur à la valeur 2.6 prédite par le modèle de Cates.

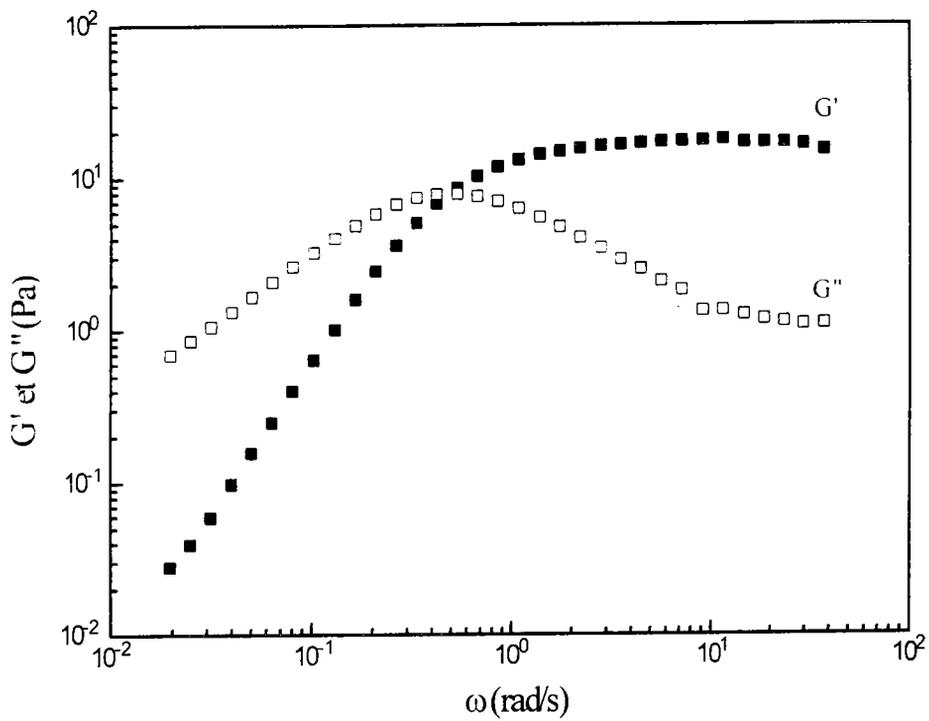


Figure III-2: Variation du module élastique G' et du module de perte G'' , $C_{CTAC}=0.07$ M/l à $T=30^\circ\text{C}$

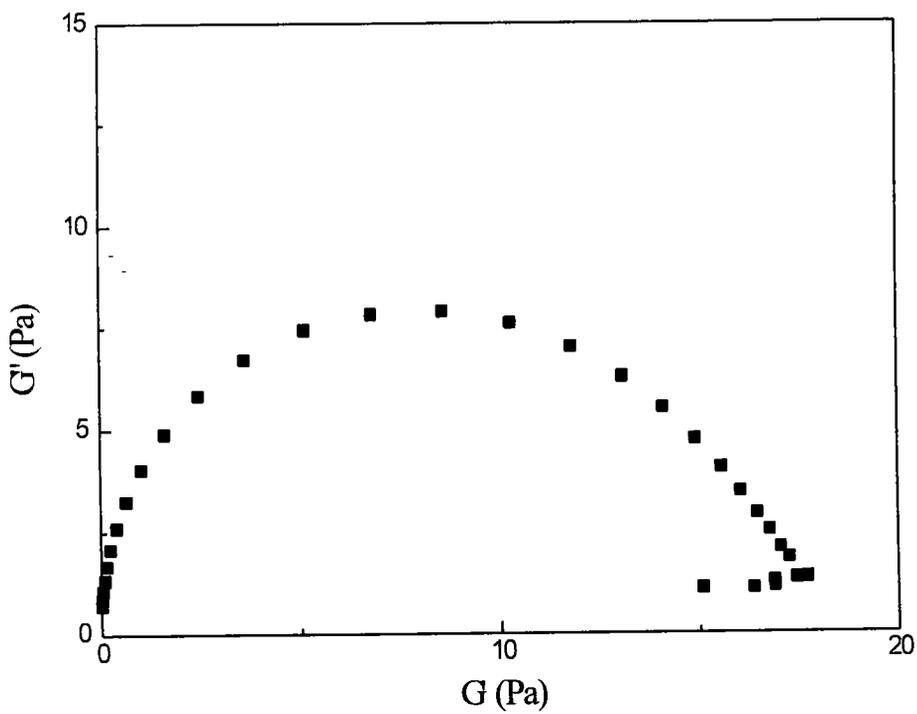


Figure III-3: Représentation Cole-Cole $G''=f(G')$, $C_{CTAC}=0.07$ M/l à $T=30^\circ\text{C}$

III-3-2 Biréfringence d'écoulement

Les mesures de biréfringence d'écoulement conduisent à l'angle d'extinction χ qui caractérise l'orientation moyenne des chaînes dans la solution et à la biréfringence $\Delta n = n_2 - n_1$ (n_1 et n_2 étant les indices de réfraction des deux principales directions optiques du matériau) en fonction du gradient de cisaillement à une température de 30°C. Ces mesures sont réalisées dans la bande la moins biréfringente comme on le verra plus loin.

Sur la figure III-4 et III-5, nous avons reporté l'évolution de l'angle d'extinction χ et de la biréfringence Δn respectivement pour la température de 30°C.

Lorsque la solution est au repos ou faiblement cisillée, l'angle χ est d'environ 45°. Cette valeur est caractéristique d'une isotropie et rend compte de l'orientation aléatoire des micelles. Lorsque le cisaillement augmente, χ décroît d'abord fortement dans un premier domaine puis faiblement dans un second domaine en convergeant vers une valeur limite autour de 23° aux gradients élevés. La transition entre le domaine de décroissance et le domaine plateau se fait de manière abrupte. En ajustant la partie linéaire de $\chi = f(\dot{\gamma})$ par la fonction [4, 22, 23]:

$$\chi = \frac{\pi}{4} \arctg(\dot{\gamma} \tau_R)$$

on obtient un temps de relaxation $\tau_R = 2s$ qui correspond bien à celui déterminé par la rhéologie. L'évolution de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse a également un comportement qui rappelle celui observé pour la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Elle croît d'abord linéairement pour les faibles gradients entre la valeur 0, qui correspond à l'isotropie de la solution sans cisaillement, et la valeur 10^{-5} pour un gradient critique de $\sim 0.5 \text{ s}^{-1}$. Cette croissance de Δn est due à une orientation progressive des particules dans une direction moyenne sous l'action de

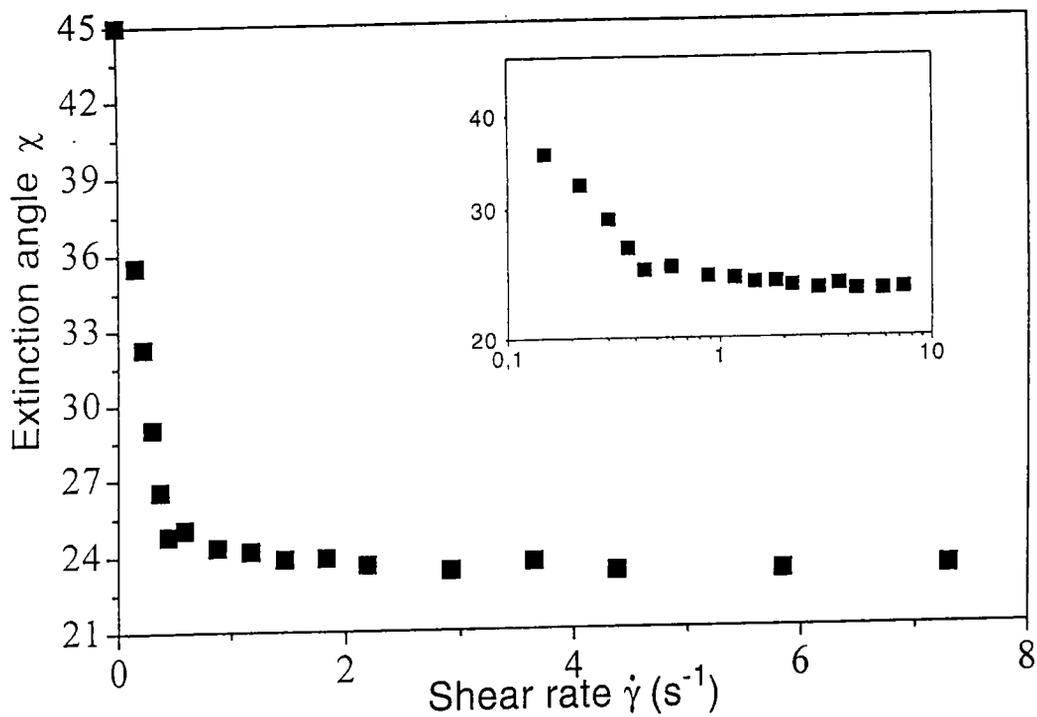


Figure III-4: Variation de l'angle d'extinction $\chi=f(\dot{\gamma})$ à $T=30^{\circ}\text{C}$

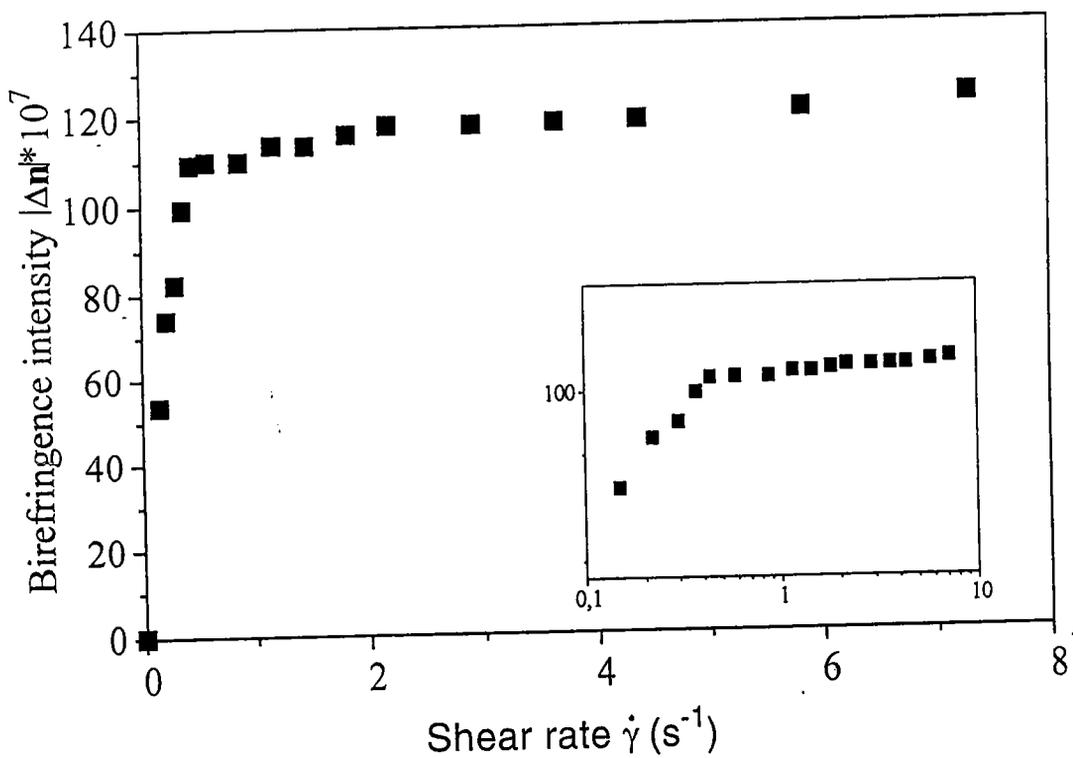


Figure III-5: Variation de l'intensité de biréfringence $\Delta n=f(\dot{\gamma})$ à $T=30^{\circ}\text{C}$

l'écoulement. Au delà du gradient critique $0.5s^{-1}$, Δn adopte un comportement asymptotique ($\sim 10^{-5}$).

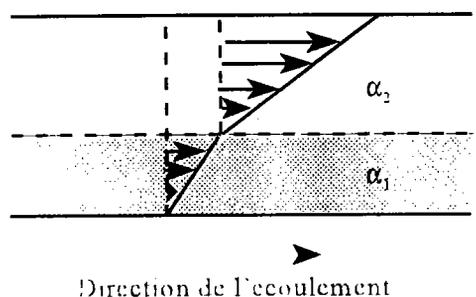
Les résultats quantitatifs obtenus avec la méthode de la biréfringence corroborent ceux obtenus avec la rhéologie. Les mêmes comportement asymptotiques sont observés pour les différentes courbes \dots , χ et Δn en fonction du gradient $\dot{\gamma}$.

On peut noter une différence des valeurs des gradients critiques entre les mesures de rhéologie non-linéaire et celle de biréfringence ($1s^{-1}$ et $0.5s^{-1}$). Cette différence pourrait être attribuée à l'utilisation de deux appareils différents avec des géométries différentes: cône-plan pour la rhéologie et Couette pour la biréfringence avec un entrefer de 1.5mm.

Le passage moins abrupte de la contrainte du domaine linéaire au domaine plateau est dû au fait que la mesure n'est pas faite dans des conditions de strict équilibre.

Qualitativement, lorsqu'on atteint la région plateau, on observe entre polariseur et analyseur croisés l'apparition de deux phases sous formes de bandes de cisaillement d'intensités différentes perpendiculaires à la direction du gradient. Chacune de ces deux bandes se trouve en fait soumise à un gradient de cisaillement différent alors qu'il n'y a qu'un seul gradient macroscopique. Si α_1 et α_2 ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$) sont les proportions de volume respectives des deux phases (en supposant qu'il n'existe que deux phases), les deux gradients respectifs seraient reliés au gradient macroscopique $\dot{\gamma}$ par la relation:

$$\dot{\gamma} = \alpha_1 \dot{\gamma}_1 + \alpha_2 \dot{\gamma}_2$$



En particulier, dans la courbe $\chi=f(\dot{\gamma})$, le plateau à la suite de la discontinuité indique que l'orientation des micelles dans la bande à faible gradient de cisaillement n'est plus influencée par la croissance du gradient macroscopique. Une fois que $\dot{\gamma}_{C1}$ est atteint, seule la largeur de la bande brillante croît avec le gradient macroscopique appliqué [11]. La photo reproduite dans la figure III-6 a été réalisée pour un gradient de $6s^{-1}$ se situant dans le plateau de la contrainte. L'observation qualitative des bandes de cisaillement montre de manière pertinente ce qui se produit dans le domaine plateau. On y voit nettement l'existence de deux zones de biréfringence différentes: une bande sombre et une autre claire. Dans la bande claire, les micelles sont fortement orientées et forment une phase fortement biréfringente. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de réaliser des mesures de biréfringence dans cette bande où on ne peut avoir l'extinction nécessaire pour la mesure. On peut noter que la bande sombre est elle aussi fortement biréfringente car les micelles tendent à s'orienter dans le sens de l'écoulement.

Plus récemment, des mesures par microscopie à résonance magnétique ont été effectuées par Callaghan pour étudier l'effet du cisaillement sur les systèmes micellaires [26, 27]. Des images montrant une structure en bandes de cisaillement, pour les gradients où se situe le plateau de contrainte, ont été obtenues sur les systèmes CPyCl/NaSal cisillés dans une cellule cône-plan [27].

$\vec{\dot{\gamma}}$

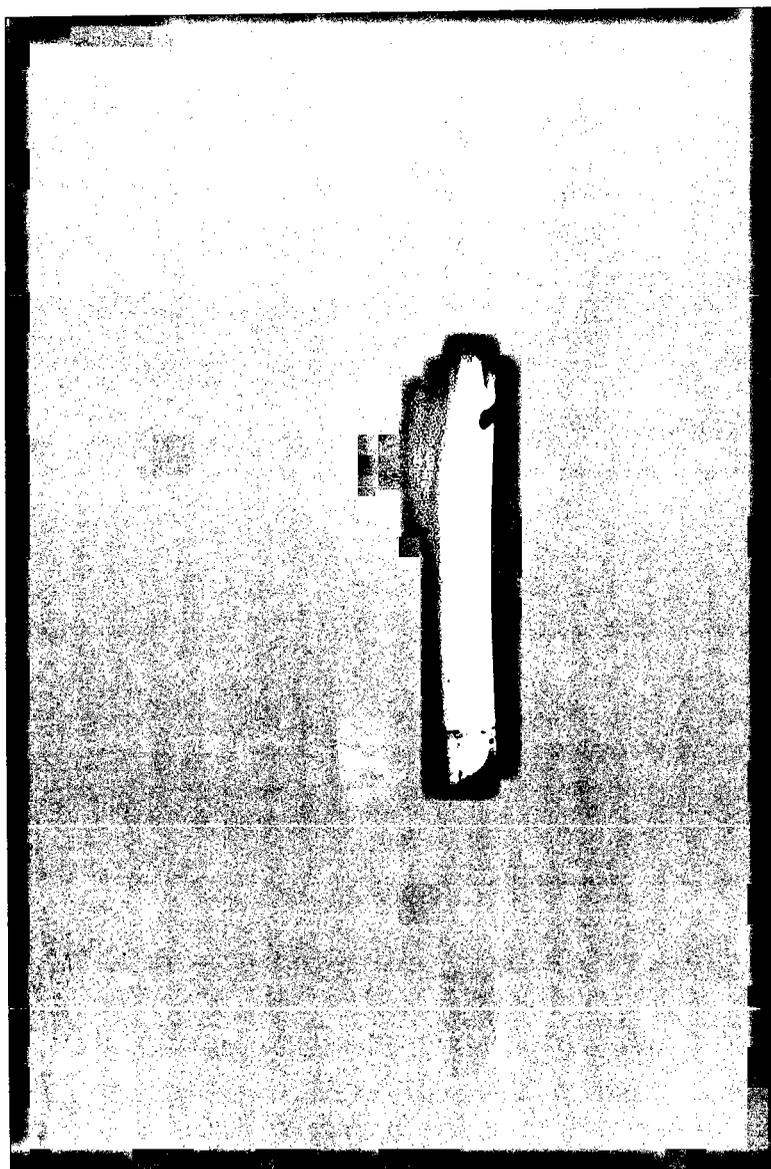
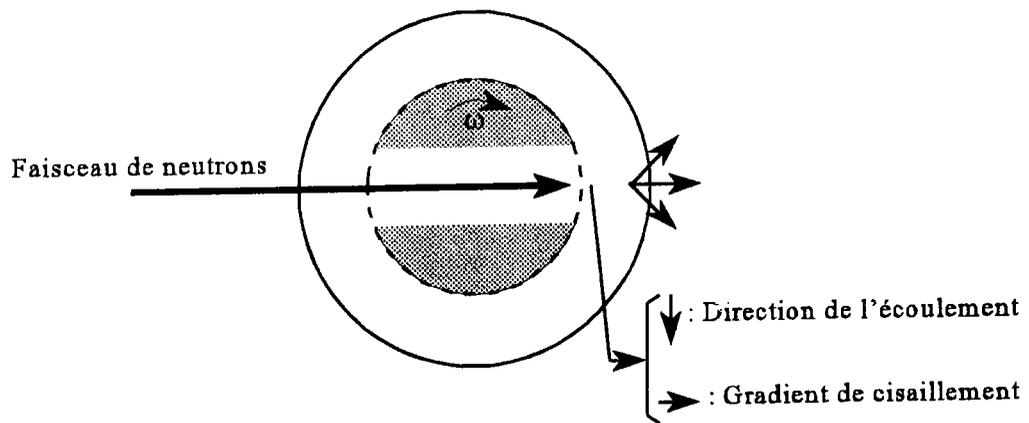


Figure III-6: Visualisation optique du plan de l'écoulement à $\dot{\gamma}=6s^{-1}$

III-3-3 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

L'évolution de la structure sous cisaillement est nettement mise en évidence par la diffusion de neutrons aux petits angles. Les images reportées dans les figure III-6 sont obtenues pour la solution à 0.07M/l à la température de 30°C pour différents gradients de cisaillement se situant dans la zone linéaire (figure III-7-a), au voisinage du gradient critique (figure III-7-b) et sur le plateau (figure III-7-c). La forme de l'intensité dans l'espace réciproque pour l'image III-7-a est circulaire. Elle rend compte d'une isotropie dans l'orientation des micelles. Lorsqu'on se rapproche du gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$ (figure III-7-b), une faible déformation du cercle d'iso-intensité est observée: le cercle s'allonge dans le sens de $Q_{//}$ qui correspond à la direction de l'écoulement dans l'espace réel. Les micelles commencent à s'orienter dans cette direction. Nous reportons en exemple sur la figure III-7-c l'image obtenue à $5.5s^{-1}$. Au delà du gradient critique, un étranglement d'autant plus important que le gradient augmente est observé au milieu de l'axe $Q_{//}$. Deux zones, avec des intensités plus importantes, se séparent. Elles sont significatives d'un ordre à deux dimensions dans l'espace réel. Les micelles s'alignent de plus en plus dans le sens de l'écoulement. Ces résultats montrent nettement le passage d'une phase isotrope pour les faibles gradients vers une phase plus orientée pour les gradients au delà du gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$. Cependant, ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence les bandes de cisaillement observées avec la biréfringence. Le faisceau de neutrons traverse l'entrefer du Couette perpendiculairement à l'axe du Couette dans la direction du gradient de cisaillement et non pas parallèlement comme cela est le cas avec le faisceau de lumière dans l'expérience de la biréfringence d'écoulement.

Le faisceau traverse en fait les deux phases observées en optique. L'image obtenue est une combinaison des réponses de ces deux phases.



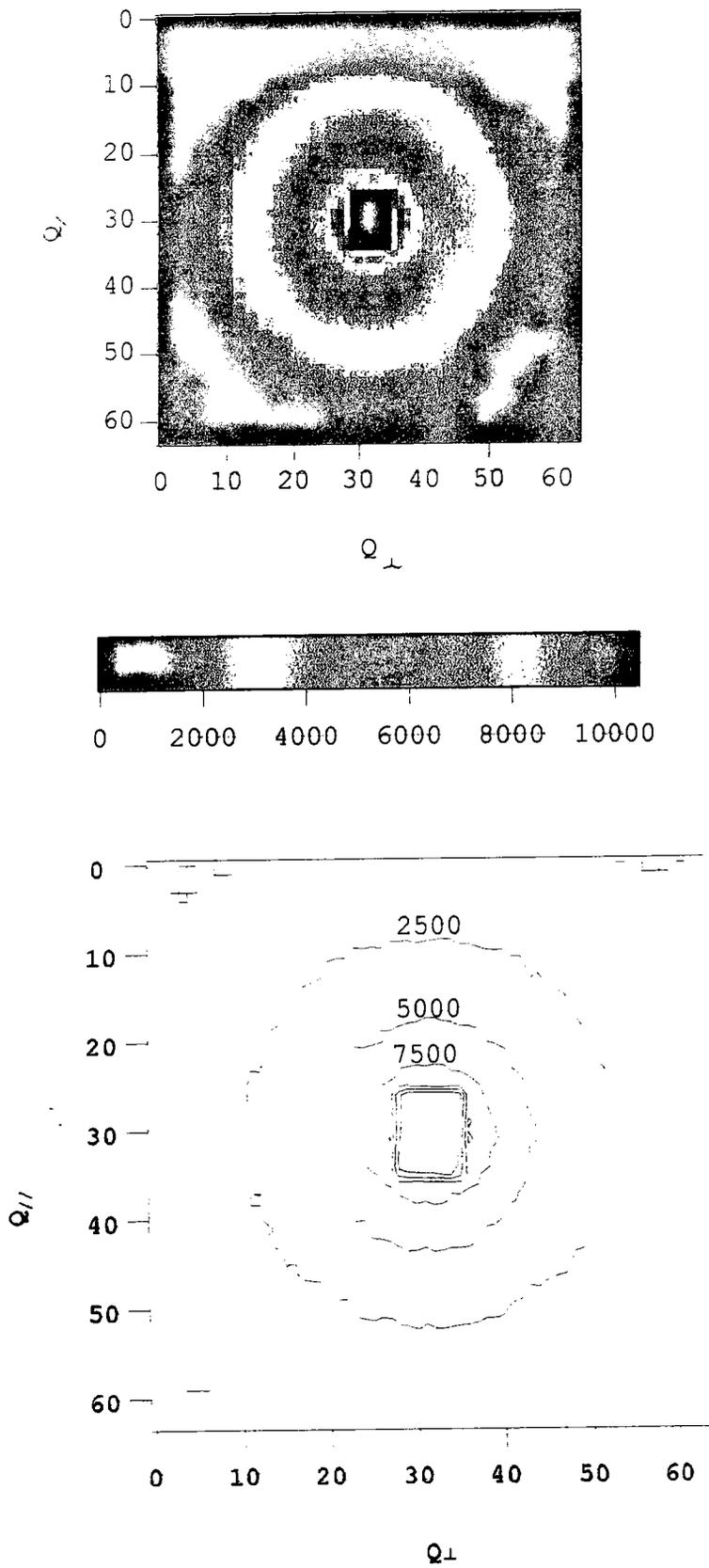


Figure III-7-a: Figure d'intensité de diffusion de neutrons aux petits angles, $\dot{\gamma}=0.14 \text{ s}^{-1}$

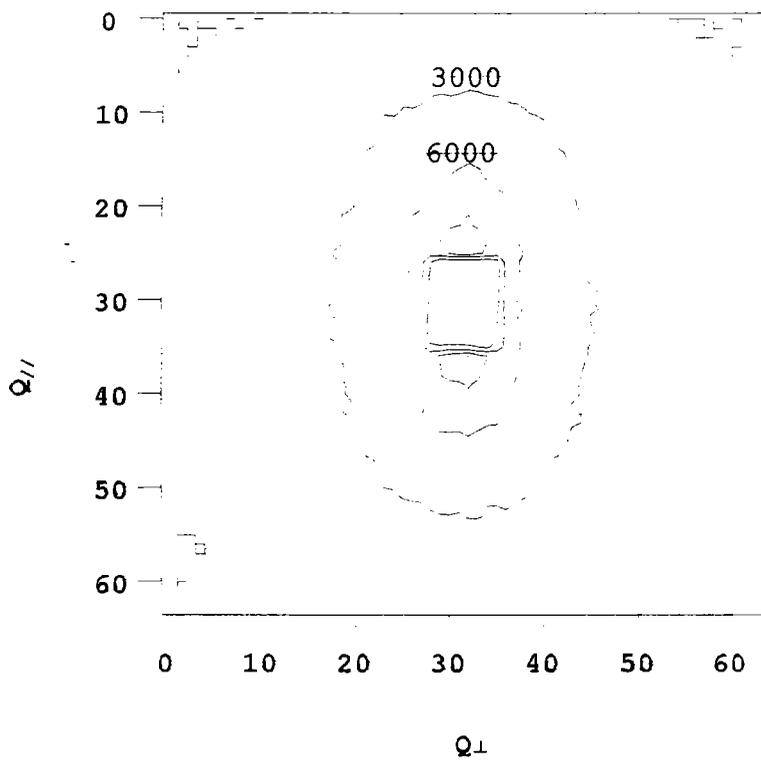
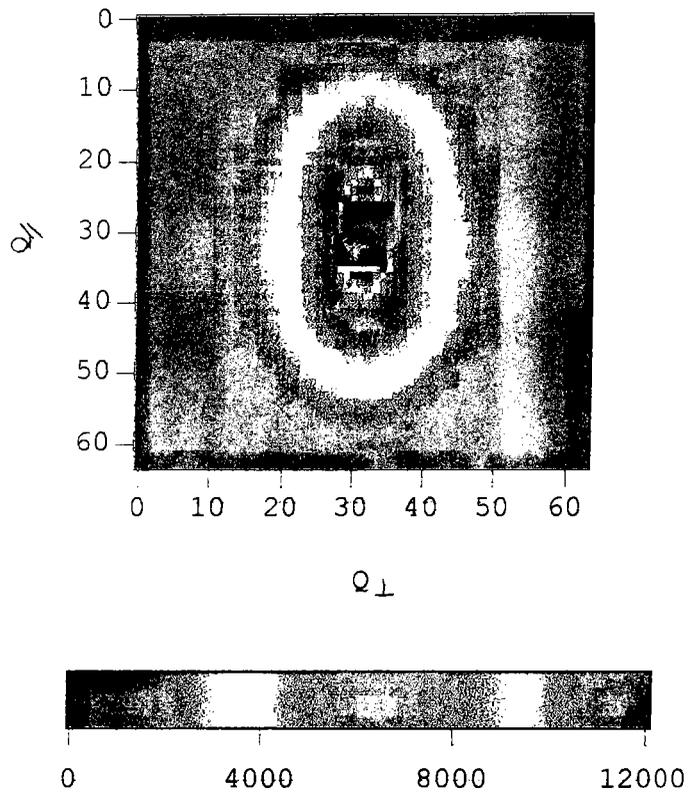


Figure III-7-b: $\dot{\gamma}=1.1 \text{ s}^{-1}$

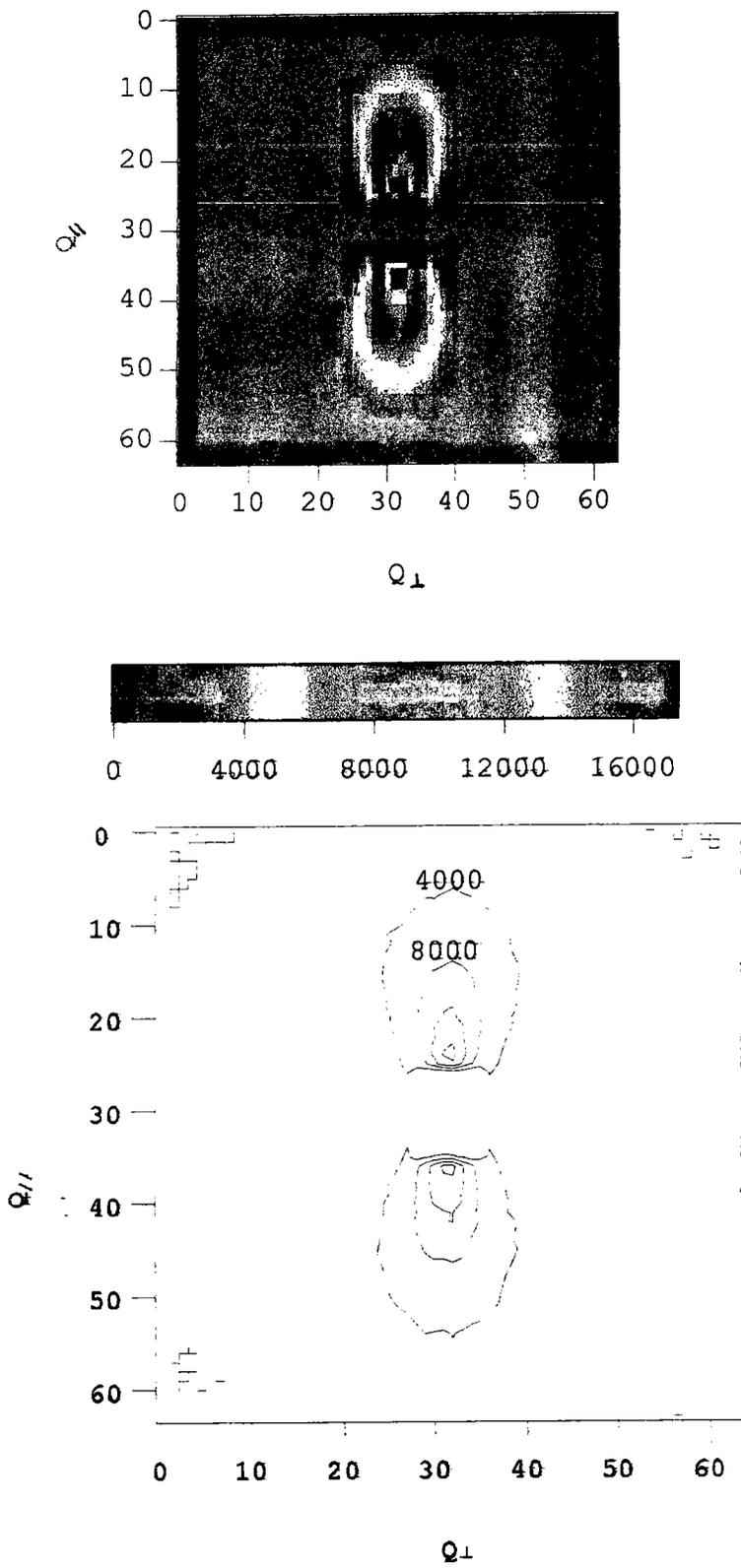


Figure III-7-c: $\dot{\gamma}=5.5 \text{ s}^{-1}$

III-4 Influence de la température

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la température sur les différentes courbes σ , χ et n en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Nous avons mesuré la contrainte $\sigma=f(\dot{\gamma})$ pour trois températures: 30, 35 et 40°C (figure III-8).

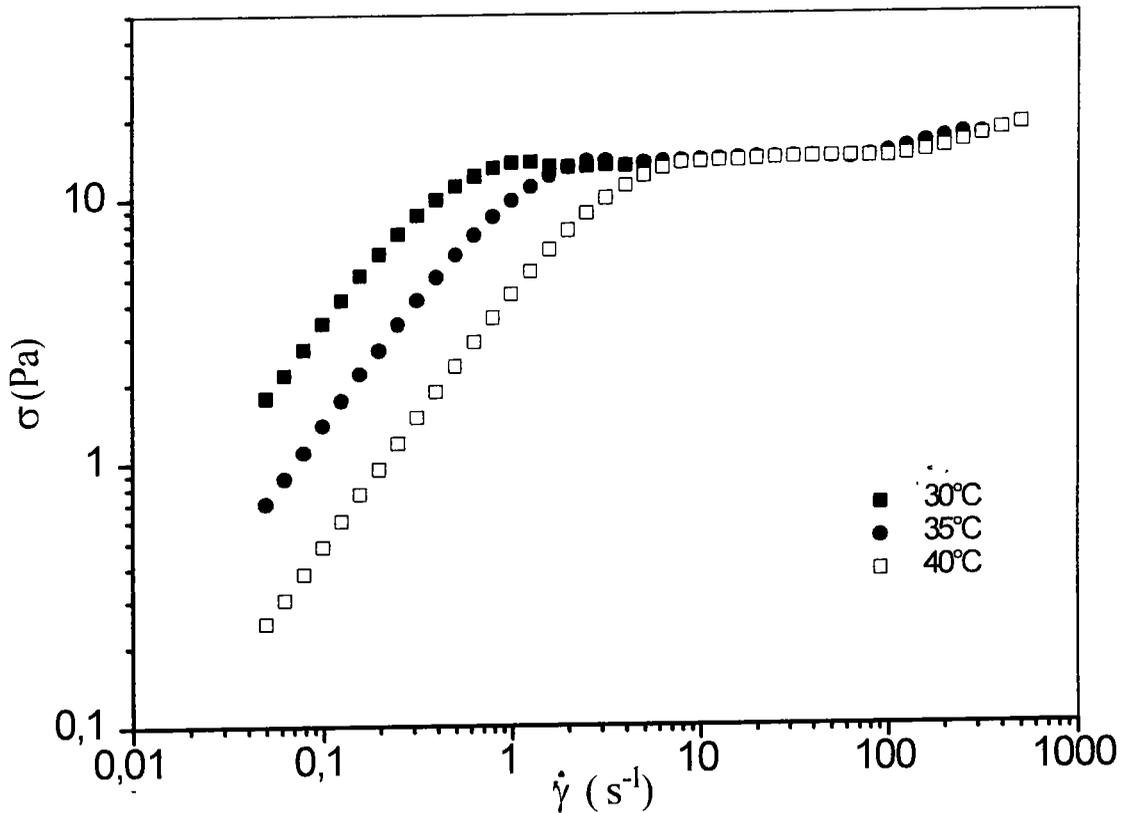


Figure III-8: Courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ pour différentes températures

A une température donnée, les courbes obtenues ont toutes une allure qui ressemble à celle prédite par le modèle de Cates. Plus encore, dans tout le domaine de température exploré les contraintes convergent vers le même plateau de contrainte σ_p . Ce comportement a déjà été observé lors d'étude sur le système CTAB/KBr [28]. Au delà d'un certain gradient critique $\dot{\gamma}_{c1}$, la contrainte devient indépendante de la température alors que le gradient critique $\dot{\gamma}_{c1}$ augmente

avec celle ci. Le mouvement Brownien des particules devient en effet plus important du fait de l'agitation thermique accompagnée d'une diminution de la flexibilité micellaire. L'orientation des micelles se fait donc plus difficilement et nécessite en particulier des gradients de cisaillement plus importants pour atteindre le domaine plateau.

A la fin du plateau, on peut noter une légère remontée de la contrainte pour les gradients au delà d'un certain gradient critique $\dot{\gamma}_{C2}$. Cette remontée, également prédite par le modèle de Cates, est reportée dans la littérature pour le système CPyCl [24] et pour le système concentré de CTAB sans sel [23]. Elle correspond à l'apparition d'un domaine nématique. La convergence des trois courbes vers une courbe unique persiste dans ce troisième domaine au delà de $\dot{\gamma}_{C2}$.

Nous avons reporté sur la figure III-9 la variation de l'angle d'extinction $\chi=f(\dot{\gamma})$ à 30, 35 et 40°C. La même allure est observée pour les trois températures: une décroissance à partir de $\chi=45^\circ$ suivie d'un comportement asymptotique aux forts gradients de cisaillement. Là encore, le domaine asymptotique est atteint à des gradients de plus en plus élevés lorsque la température augmente.

La biréfringence Δn , dont nous avons reporté la variation avec le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la figure III-10, suit la même évolution que la contrainte à différentes températures. Deux domaines se distinguent: un domaine linéaire et notamment un domaine asymptotique où convergent toutes les courbes. La même remarque que précédemment peut être faite concernant le gradient critique qui augmente avec la température.

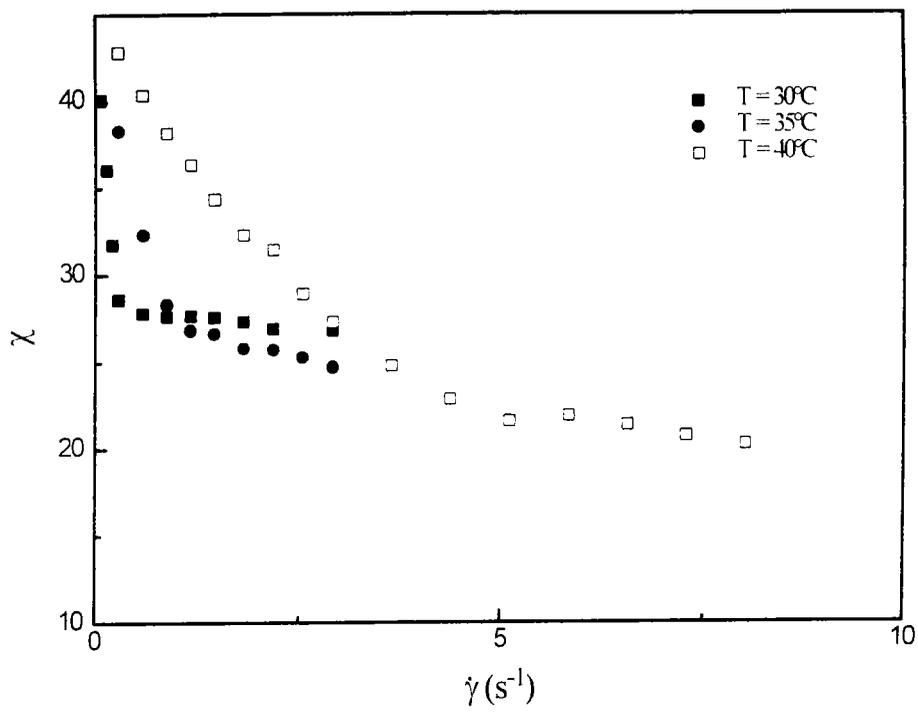


Figure III-9: Variation de l'angle d'extinction $\chi=f(\dot{\gamma})$ pour différentes températures

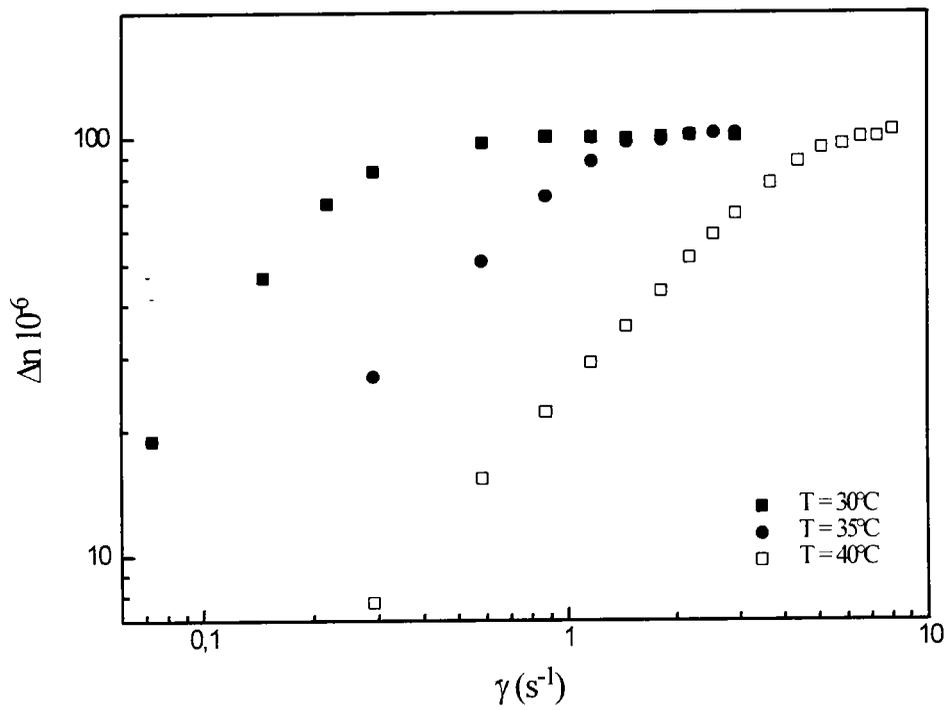


Figure III-10: Variation de l'intensité de la biréfringence $\Delta n=f(\dot{\gamma})$ pour différentes températures

III-5 Conclusion

Cette étude rhéo-optique nous conduit à conclure que les bandes de cisaillement observées dans l'écoulement de ce système sont dues à une instabilité mécanique telle qu'elle est prévue par la théorie de Cates. En effet, l'observation qualitative de deux phases dans le plan de l'écoulement, le comportement Maxwellien de ce système micellaire et la valeur de la contrainte réduite corroborent les prédictions du modèle de rhéologie non-linéaire établi par Cates.

Même si la bande brillante semble correspondre à une phase nématique, probablement due à une orientation presque complète des particules comme le montrent les spectres de neutrons, son origine diffère de la transition de la phase isotrope à la phase nématique rapportée dans l'étude du système concentré CTAB sans sel. Nous savons en fait qu'un faible champ de cisaillement est supposé abaisser la concentration pour laquelle commence à se former la phase nématique. C'est le cas du système à 0.6M/l de CTAB très proche de la phase nématique à ≈ 0.65 M/l. Dans ce travail, la concentration (4%) de l'échantillon étudié est loin de la concentration de la phase nématique qui se situe autour de $\phi=30\%$.

Les résultats de ce travail nous ont conduit à interpréter ce comportement asymptotique de la contrainte comme dû à une instabilité mécanique conduisant à un écoulement en bandes de cisaillement. Cet accord qualitatif est complété par une étude quantitative sur les paramètres de rhéologie non-linéaire qui fait l'objet du chapitre suivant.

III-6 Références

- [1] P. G. Cummins, E. Staples, J. B. Hayter and J. Penfold; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83 (9), 2773 (1987)
- [2] J. Kalus, H. Hoffmann and K. Ibel; *Colloïd and Polymer Science* 267, 818 (1989)
- [3] S. Hofmann, A. Rauscher and H. Hoffmann; *Ber. Bunsens Phys. Chem.* 95, 153 (1991)
- [4] H. Hoffmann, S. Hofmann, A. Rauscher and J. Kalus; *Progr. Colloïd Polymer Sci.* 84, 24 (1991)
- [5] J. F. Berret, D. C. Roux, G. Porte and P. Lindner; *Europhysics Letters* 25 (7), 521 (1994)
- [6] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse and D. Roux; *Langmuir* 10(3), 955 (1994)
- [7] V. Schmitt, F. Schosseler and F. Lequeux; *Europhysics Letters* 30 (1), 31 (1995)
- [8] J. F. Berret, D. C. Roux and G. Porte; *J. Phys. France* 4, 1261 (1994)
- [9] E. Cappelaere, R. Cressely, R. Makhloufi and J. P. Decruppe; *Rheologica Acta* 33, 431 (1994)
- [10] H. Rehage, H. Hoffmann and I. Wunderlich; *J. Phys. Chem.* 90, 1071 (1986)
- [11] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi and E. Cappelaere; *Colloïd Polym. Sci.* 273, 346 (1995)
- [12] M. Doi and S. F. Edwards; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 1789 (1978)
- [13] M. Doi and S. F. Edwards; *The Theory of Polymer Dynamic*, Clarendon Press, Oxford (1986)
- [14] T. C. B. McLeish and R. C. Ball; *J. Polym. Sci.* 24, 1735 (1986)
- [15] G. Marrucci and N. Grizzuti; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 21, 319 (1986)
- [16] T. C. B. McLeish; *J. Polym. Sci.* 25, 2253 (1987)
- [17] D. Pearson, E. Herbolzheimer, E. Marrucci and N. Grizzuti; *J. Polym. Sci.* 29, 1598 (1991)
- [18] N. A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish; *Phys. Rev. Lett.* 71, 939 (1993)
- [19] M. E. Cates, T. C. B. McLeish and G. Marrucci; *Europhysics Lett.* 32 (3), 253 (1995)

- [20] R. Makhloufi, E. Hirsch, S. J. Candau, W. Binana-Limbele and R. Zana; *J. Phys. Chem.* 93, 8095 (1989)
- [21] F. Kern, R. Zana and S. J. Candau; *Langmuir* 7, 1344 (1991)
- [22] H. Rehage and H. Hoffmann; *Mol. Phys.* 74, 933 (1991)
- [23] E. Cappelaere, R. Cressely and J. P. Decruppe; *Colloïd Surfaces* (1995)
- [24] H. Rehage and H. Hoffmann; *J. Phys. Chem.* 92, 4712 (1988)
- [25] H. Thurn, M. Löbl and H. Hoffmann; *J. Phys. Chem.* 89, 577 (1985)
- [26] P. T. Callaghan, M. E. Cates, C. J. Rofe and J. B. A. F. Smeulders; *J. Phys. II France* 6, 375 (1996)
- [27] M. M. Britton and P. T. Callaghan; *Phys. Rev. Lett.* 78 (26), 4930 (1997)
- [28] R. Makhloufi and R. Cressely, *J. Colloïd Polym. Sci.* 270, 1035 (1992)

CHAPITRE IV

RHÉOLOGIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE DE SOLUTIONS DE MICELLES ENCHEVÊTRÉES EN PRÉSENCE DE SALICYLATE DE SODIUM

IV-1 Introduction

L'étude de la structure sous écoulement des solutions aqueuses de surfactants a fait récemment l'objet de nombreux travaux. Un effet prononcé du cisaillement sur la structure de plusieurs phases de solutions de surfactant a été mis en évidence par plusieurs auteurs [1-13]. Dans le cas des micelles "géantes" flexibles enchevêtrées, en régime de coupure rapide (temps de coupure très court devant celui de reptation), la courbe d'écoulement de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ converge vers un plateau où elle devient indépendante du gradient. Dans ce plateau, un état non homogène de l'écoulement a été mis en évidence. Il est caractérisé principalement par l'existence de deux phases où les micelles sont différemment orientées dans le plan de l'écoulement.

L'existence de ces bandes a été confirmée expérimentalement par des mesures rhéologiques et de biréfringence appuyées par des visualisations optiques sur une solution de surfactant concentré [11] et sur une solution de micelles vermiculaires [14] (résultats du chapitre III de cette thèse). Dans ce dernier système micellaire, nous avons montré que le comportement rhéoptique corrobore qualitativement les prédictions du modèle de rhéologie non-linéaire de Cates [15].

Jusqu'ici, seul un accord qualitatif avec ce modèle a été reporté dans la littérature [5,16,17] en soulignant surtout l'existence d'un plateau dans la courbe $\sigma=f(\dot{\gamma})$. Un accord quantitatif entre les prédictions de ce modèle et l'expérience n'a pas été montré. Plus encore, la validité de ce modèle reste encore une question ouverte et le mécanisme qui provoque l'émergence de ces bandes est encore en discussion.

Dans ce travail, nous avons effectué une étude de rhéologie non-linéaire sur des solutions formées à partir du surfactant CTAC en présence du sel organique NaSal et du sel minéral NaCl.

Nous avons concentré notre étude sur les systèmes qui présentent un comportement rhéologique de type Maxwell pour lesquels le modèle de rhéologie non-linéaire s'applique. Nous nous sommes intéressés à l'effet de l'addition du sel de fond NaCl et de la température sur les paramètres de rhéologie non-linéaire (contrainte réduite $\sigma_y G$ et nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{C1} \tau_R$) du modèle de Cates.

IV-2 Solutions étudiées

Nous avons étudié trois solutions à 0.07, 0.1 et 0.2M/l de CTAC en présence de NaSal (avec un rapport [NaSal]/[CTAC] de 0.6). Ces solutions sont préparées en présence du NaCl dont on a fait varier la concentration entre 0 et 0.6M/l. Les mesures sont réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée avec une géométrie cône-plan (diamètre=4cm, angle=30' et entrefer=13 μ) dans un domaine de température allant de 25 à 40°C.

IV-3 Influence du temps de balayage

Lorsqu'on réalise une mesure à l'équilibre avec un rhéomètre à contrainte imposée, le gradient de cisaillement induit croît rapidement dès que la contrainte plateau est atteinte. Il passe directement du gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$ correspondant à la fin du domaine Newtonien, au gradient critique $\dot{\gamma}_{C2}$ correspondant au début du domaine qu'on appelle "nématique". Cette mesure ne permet pas d'avoir des points expérimentaux dans le plateau de contrainte. Pour cela, nous avons réalisé nos mesures avec un temps de balayage d'une heure suffisant pour être très près de l'équilibre. Pour ce temps de balayage d'1 heure, la courbe d'écoulement se superpose assez bien avec celle réalisée à l'équilibre (avec une erreur d'environ 5%). Ce résultat est montré dans la figure IV-1 où nous avons reporté des courbes d'écoulement où la contrainte imposée est variée

de 1 à 30 Pa pour des temps de balayage allant de 10s à l'équilibre (qui dans ce cas a nécessité plus d'une heure). sur une solution à 0.07M l de CTAC.

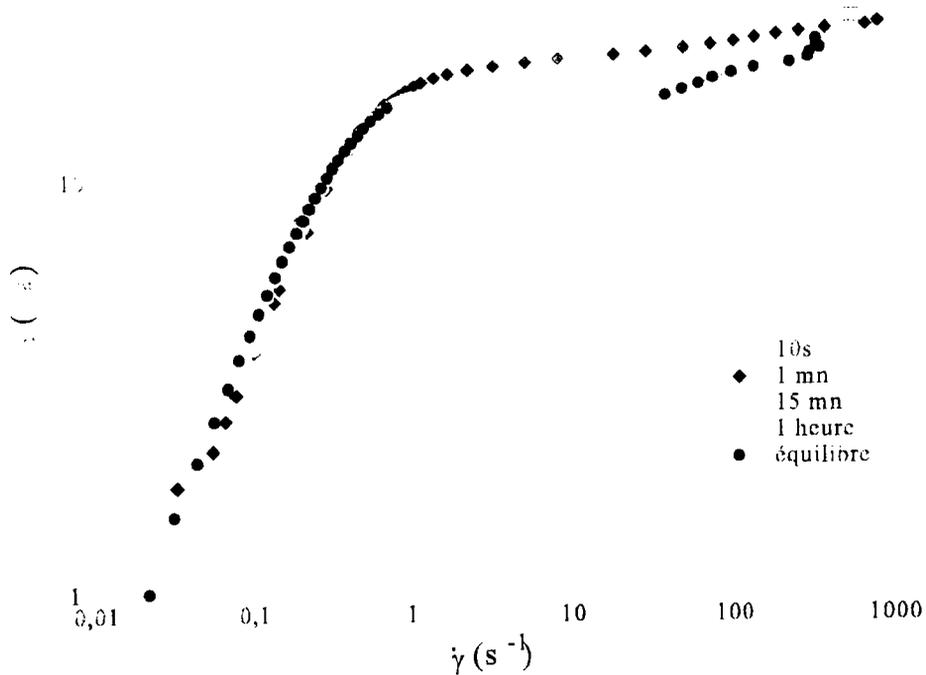


Figure IV-1: Courbes d'écoulement pour différents temps de balayage sur une solution de 0.07 M/l de CTAC

Pour la durée de balayage d'1 heure, l'intervalle de temps entre deux points de mesure du domaine plateau est de 20s, soit dix fois le temps de relaxation ($\tau_R=2s$). Cette procédure conduit à l'obtention d'un plateau légèrement incliné avec le gradient de cisaillement.

Le gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$ est déterminé à l'amorce du changement entre le domaine linéaire et le plateau et la valeur correspondante de contrainte est prise pour la valeur plateau σ_p .

X

IV-4 Influence de la concentration en sel

L'effet de l'addition de sel de fond NaCl sur la viscosité à gradient nul η_0 est reporté sur la figure IV-2 pour une concentration en CTAC de 0.07M/l à une température de 30°C. L'addition de NaCl entraîne dans un premier temps une croissance rapide de la viscosité η_0 jusqu'à atteindre un maximum autour de 0.02M/l. Puis, l'augmentation de sel au delà de ce maximum entraîne une décroissance de η_0 .

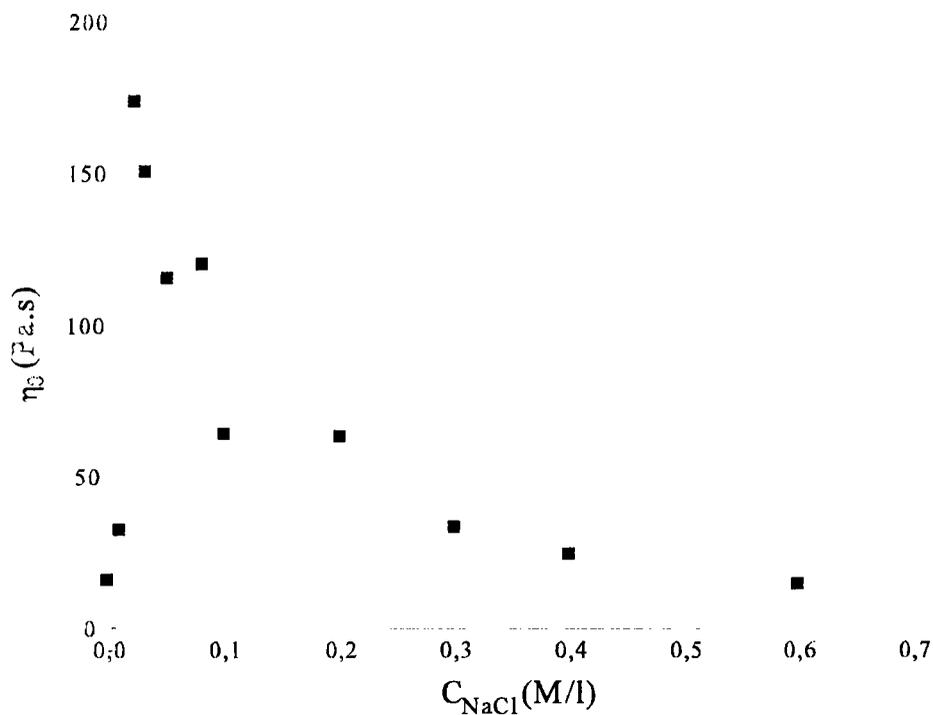


Figure IV-2: Variation de la viscosité η_0 en fonction de la concentration en NaCl pour une solution de 0.07 M/l de CTAC

Cet effet du sel sur la viscosité à gradient nul ressemble à ce qui a été obtenu sur les systèmes micellaires de CTAB/KBr et CPClO₃/ClO₃Na [19] et de bromure de dodecyldiméthylammonium

(12-2-12) / NaCl [20]. Il est expliqué par un changement de structure dans le réseau micellaire. Dans le premier domaine, l'augmentation de η_0 est due à une croissance de la taille des micelles favorisée par l'écrantage des interactions électrostatiques. La longueur des micelles est en effet contrôlée par l'énergie de scission (coupure) :

$$\bar{L} = \lambda \left(\frac{E_{sciss}}{2kT} \right)$$

$$E_{sciss} = E_c - E_r$$

où E_c est l'énergie de formation de bouts et E_r l'énergie électrostatique répulsive [20-22]. Le sel, en écrantant les interactions électrostatiques, réduit l'énergie E_c et augmente donc l'énergie de scission qui favorise la formation de longues chaînes.

Pour des quantités de sel plus importantes, un deuxième domaine apparaît dans lequel η_0 décroît. Cette décroissance de η_0 est expliquée par l'apparition de connections entre les micelles [7, 9, 23-26]. Ces connections peuvent glisser le long des micelles, ce qui entraîne une augmentation du taux de diffusion des parties cylindriques le long de leur contour facilitant ainsi l'écoulement avec une viscosité plus faible [27, 28]. Ces connections se multiplient au fur et à mesure que la quantité de sel augmente jusqu'à former un réseau entièrement multiconnecté (figure IV-3). La mise en évidence de ces connections est difficile à réaliser expérimentalement. Les méthodes telle que la diffusion de lumière ou de neutrons ne peuvent pas distinguer une connexion d'un point d'enchevêtrement. Jusqu'ici, seule la microscopie électronique a permis une observation des connexions dans de fines lamelles d'une solution de CPClO₃/NaCl préalablement traitée par cryogénie [30].

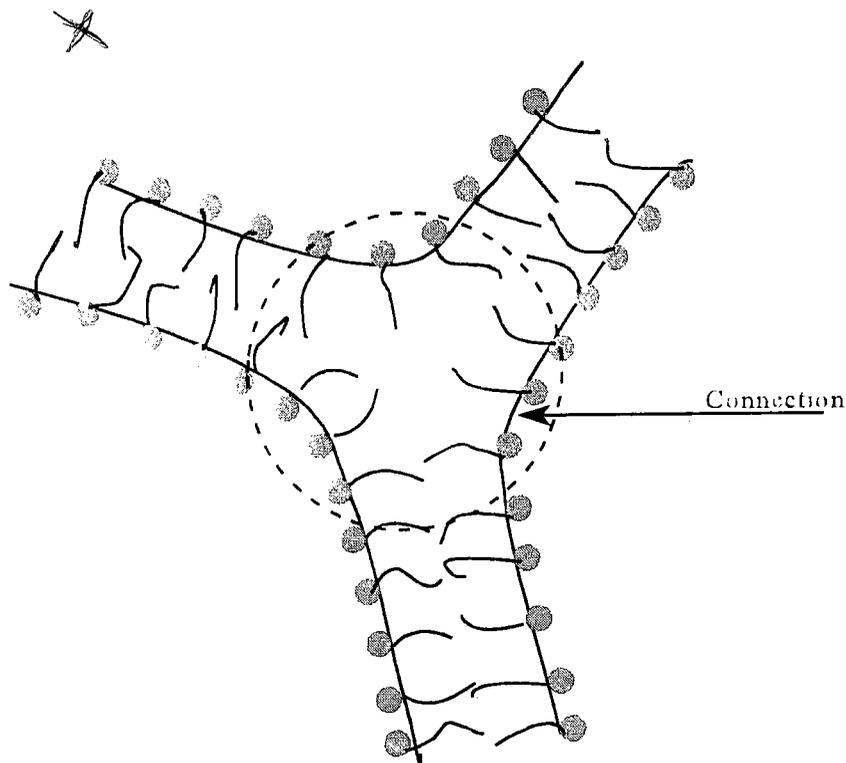


Figure IV-3: Schéma d'une connexion à trois branches

Les mesures en mode oscillatoire du module élastique G' et du module de perte G'' pour la solution à 0.07M/l de CTAC pour les différentes concentrations en NaCl sont reportées dans la figure IV-4. Au delà de la concentration 0.02M/l de NaCl qui correspond au maximum de viscosité, tous les Cole-Cole obtenus ont la forme semi circulaire caractéristique des fluides de type Maxwell. Pour les plus faibles concentrations en NaCl (avant le maximum au voisinage de 0.02M/l), les micelles insuffisamment écrantées sont courtes et leur temps de coupure relativement long ne prédomine pas devant le temps de reptation. Une déviation de la forme semi-circulaire est observée.

Nous avons concentré notre étude sur les solutions qui montrent le comportement Maxwellien pour lesquelles le modèle de rhéologie non-linéaire établi par Cates est applicable.

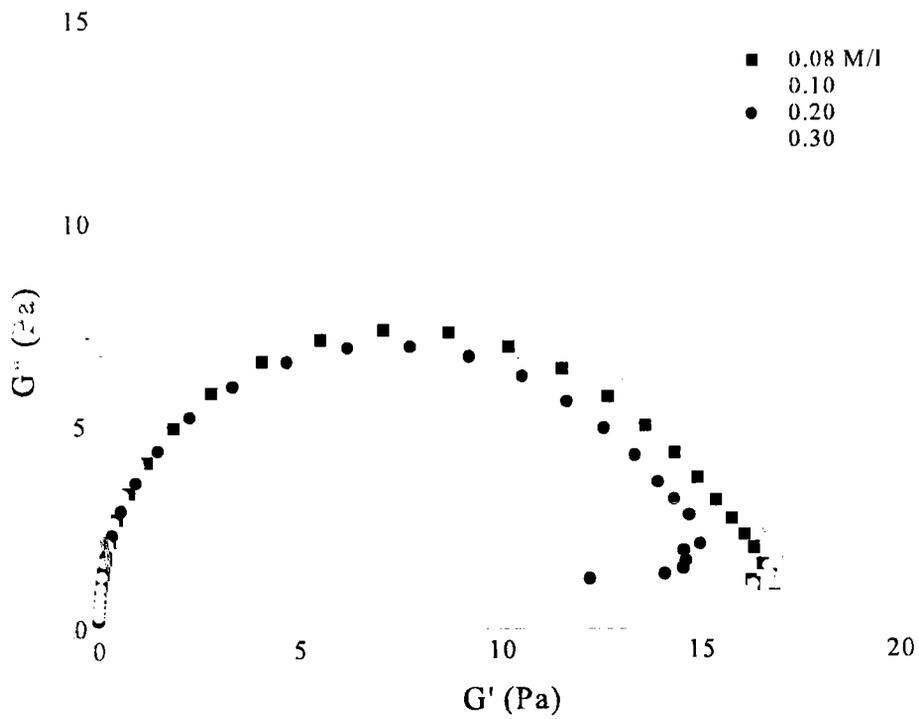
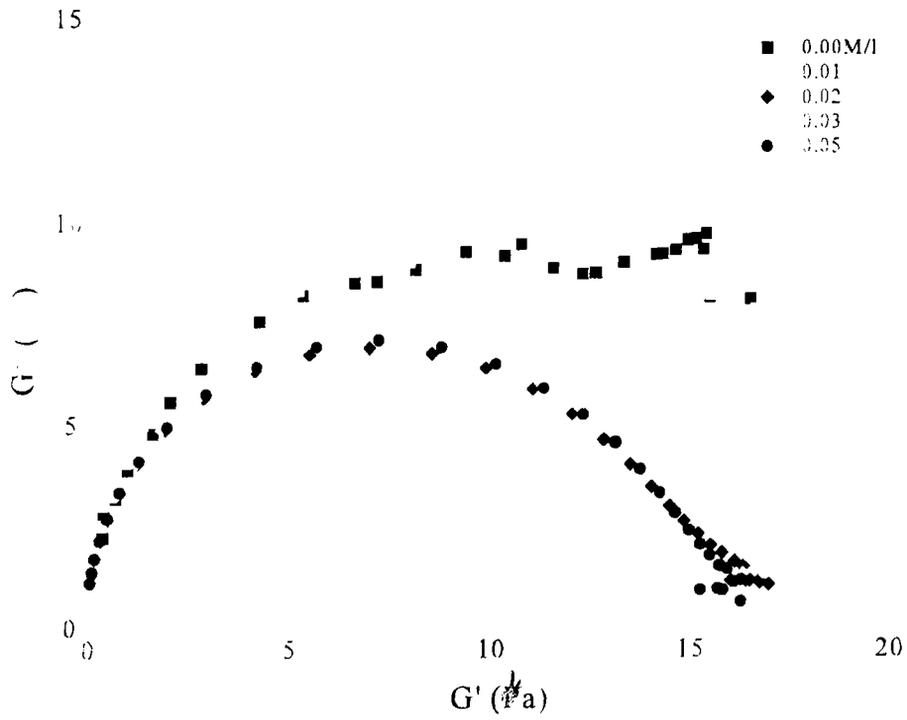


Figure IV-4: Tracés des Cole-Cole pour les différentes concentrations en NaCl ($C_{CTAC} = 0.07$ M/l de CTAC, $T = 30^\circ\text{C}$)

Les courbes d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ sont reportées dans la figure IV-5. Pour les concentrations après le maximum de viscosité, la contrainte σ montre d'abord une croissance linéaire qui correspond au domaine Newtonien. Puis elle atteint, après un gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$, une valeur plateau σ_p . Au delà de $\dot{\gamma}_{C1}$, la contrainte reste relativement constante dans un domaine de gradient dont la largeur varie avec la concentration en sel. Pour une concentration fixée en surfactant, la valeur du gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$ augmente avec la concentration en sel NaCl et la largeur du domaine plateau décroît. A la fin du plateau, la contrainte se remet à augmenter pour faire apparaître un troisième domaine comme on l'a noté dans le chapitre III. Ce comportement de la contrainte de cisaillement est en accord avec les prédictions du modèle de Spenley, Cates et McLeish [14].

Nous avons déduit de ces données la contrainte réduite σ_p/G_0 et le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{C1}\tau_R$ pour les différentes concentrations en NaCl (figures IV-6-a et b).

La contrainte réduite σ_p/G_0 apparaît insensible à la variation de la concentration de sel. Dans le cas des micelles vermiculaires enchevêtrées, le module élastique G_0 est connu pour être indépendant de la quantité de sel et varie seulement avec la concentration en surfactant [31]. Aux erreurs d'incertitude près, la contrainte plateau σ_p n'est que très peu influencée par la quantité de sel comme on le voit sur les figures IV-5. Ce résultat a été rapporté également sur le système CTAB/KBr [33]. La valeur moyenne de la contrainte réduite σ_p/G_0 dans le domaine de concentration en NaCl étudié est de 0.9. Elle est légèrement élevée par rapport à la valeur de 0.67 prédite par la théorie. Comme on le verra un peu plus loin pour les concentrations en surfactant plus élevées, il y a une corrélation de ces déviations avec la concentration en surfactant: plus élevée est la concentration, plus proche est le rapport σ_p/G_0 de 0.67.

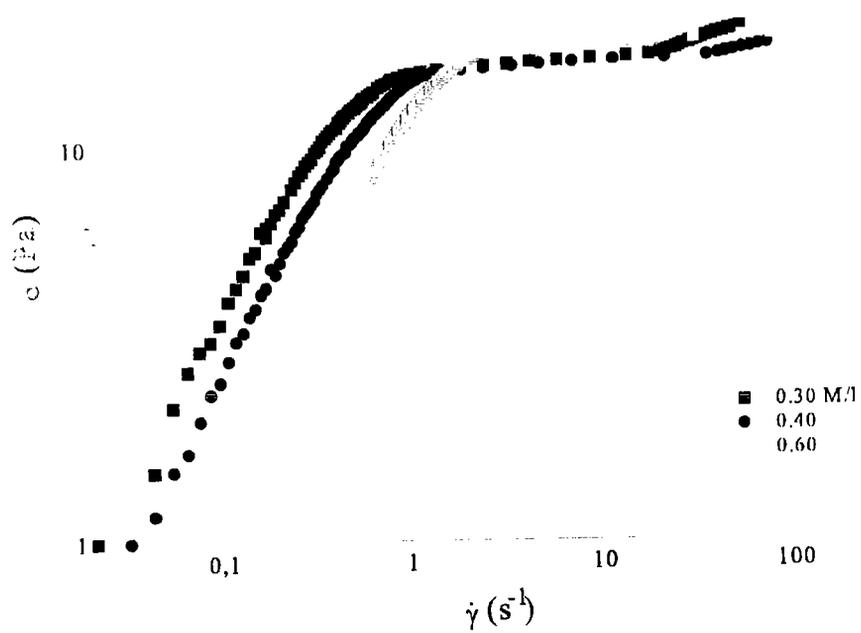
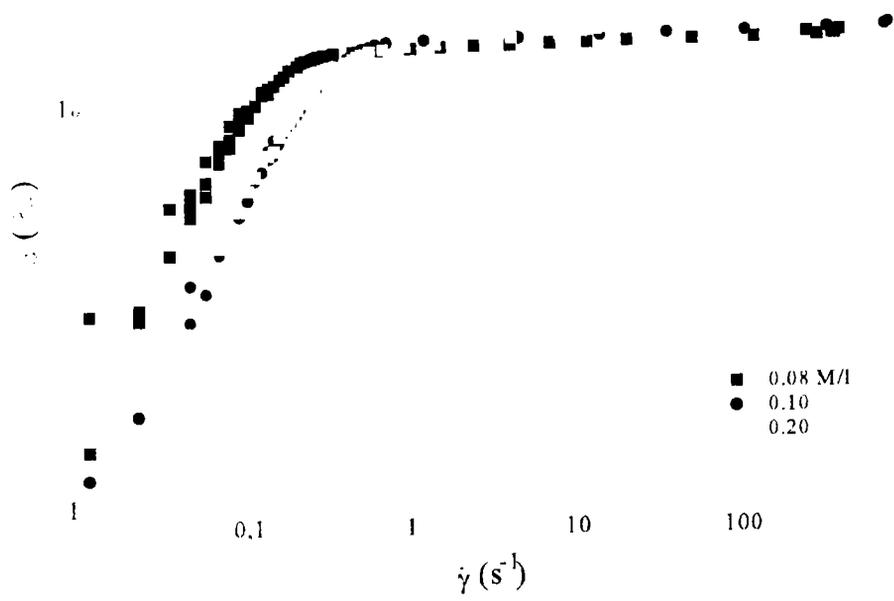
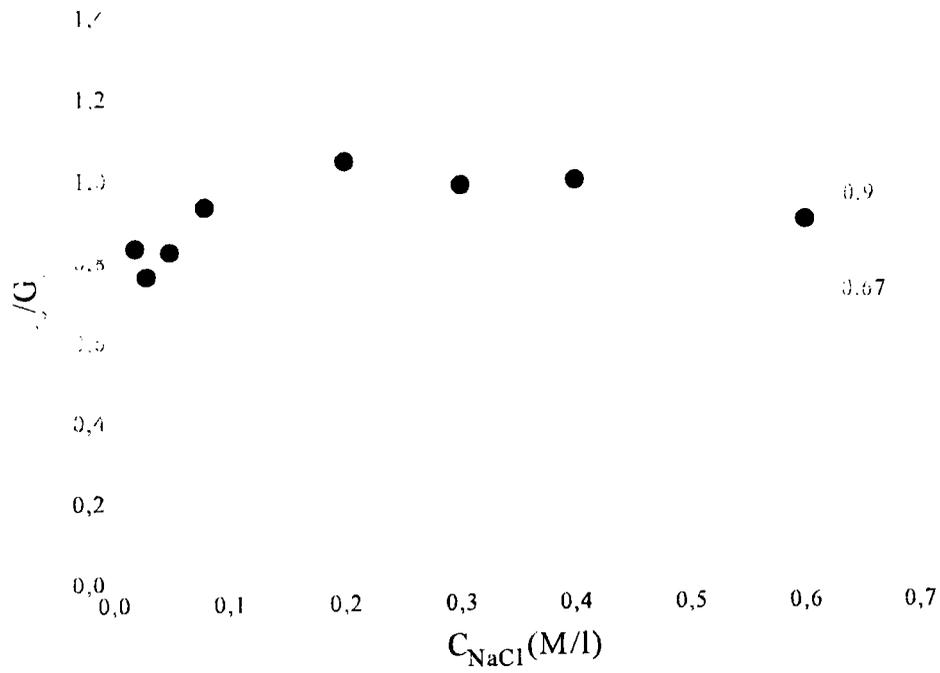


Figure IV-5: Courbes d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ pour différentes concentrations en NaCl ($C_{CTAC}=0.07$ M/l, $T=30^{\circ}\text{C}$)

(a)



(b)

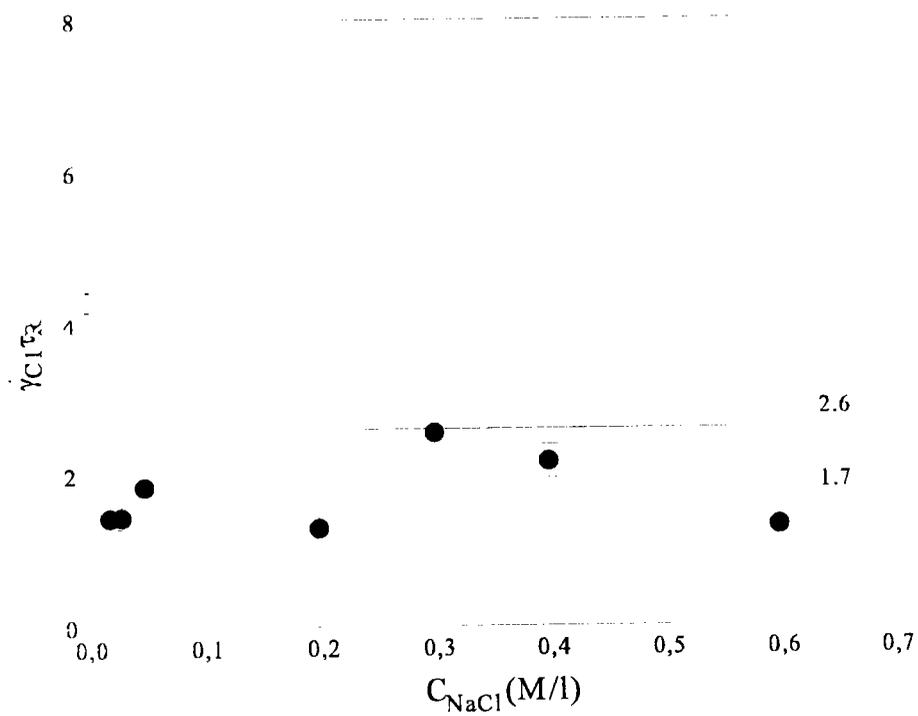


Figure IV-6: Variation de σ_p/G_0 (a) et $\dot{\gamma}_{CI} \tau_R$ (b) en fonction de la concentration en NaCl pour $C_{CTAC}=0.07M/l$ et $T=30^\circ C$

Le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ apparaît également invariant avec la quantité de sel. L'augmentation de celle-ci nécessite, pour que s'amorce la transition vers le plateau, un gradient de cisaillement critique $\dot{\gamma}_{CI}$ plus élevé. Cette augmentation de $\dot{\gamma}_{CI}$ est compensée par une décroissance du temps de relaxation τ_R en raison de processus de relaxation par glissement. La valeur moyenne du nombre $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ de 1.7 est nettement inférieure à la valeur théorique de 2.6.

L'effet de l'augmentation de la teneur en sel NaCl est étudié pour des solutions à concentrations en surfactant plus élevées (0.1 et 0.2M/l). On observe une décroissance de la viscosité η_0 avec la concentration en sel (figures IV-7 et IV-8). Cette décroissance se fait cette fois directement sans passer par un maximum comme cela était le cas pour la concentration à 0.07M/l. Ces solutions apparaissent toutes de comportement de type fluide de Maxwell.

Là encore, la contrainte réduite σ_p/G_0 et le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ restent invariants avec l'augmentation de la teneur en sel pour les deux concentrations en surfactant: 0.1 et 0.2M/l (Figures IV-9-a et IV-10a). Pour la contrainte réduite, la valeur moyenne expérimentale se rapproche plus de la valeur théorique notamment pour la concentration la plus élevée 0.2M/l où elle est de 0.67, alors que le nombre de Weissenberg est plutôt proche de 1. En effet, lorsque la concentration en surfactant augmente, le temps de cassure diminue et on se rapproche mieux d'un comportement Maxwellien pour lequel le modèle de Cates s'applique.

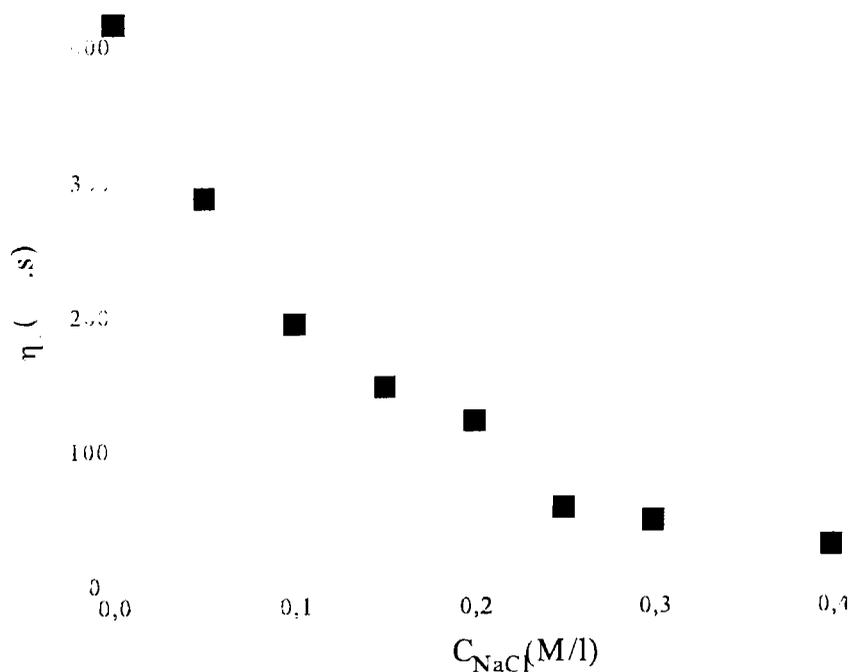


Figure IV-7: Variation de η_0 en fonction de la concentration en NaCl pour 0.1M/l de CTAC et de NaSal ($T=30^\circ\text{C}$)

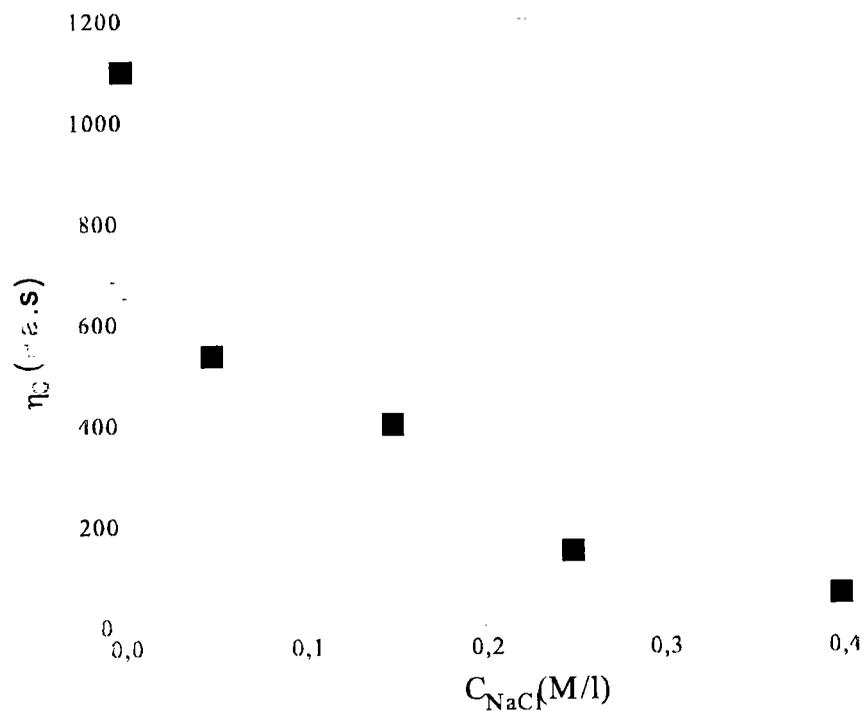


Figure IV-8: Variation de η_0 avec la concentration en NaCl pour 0.2M/l de CTAC et de NaSal ($T=30^\circ\text{C}$)

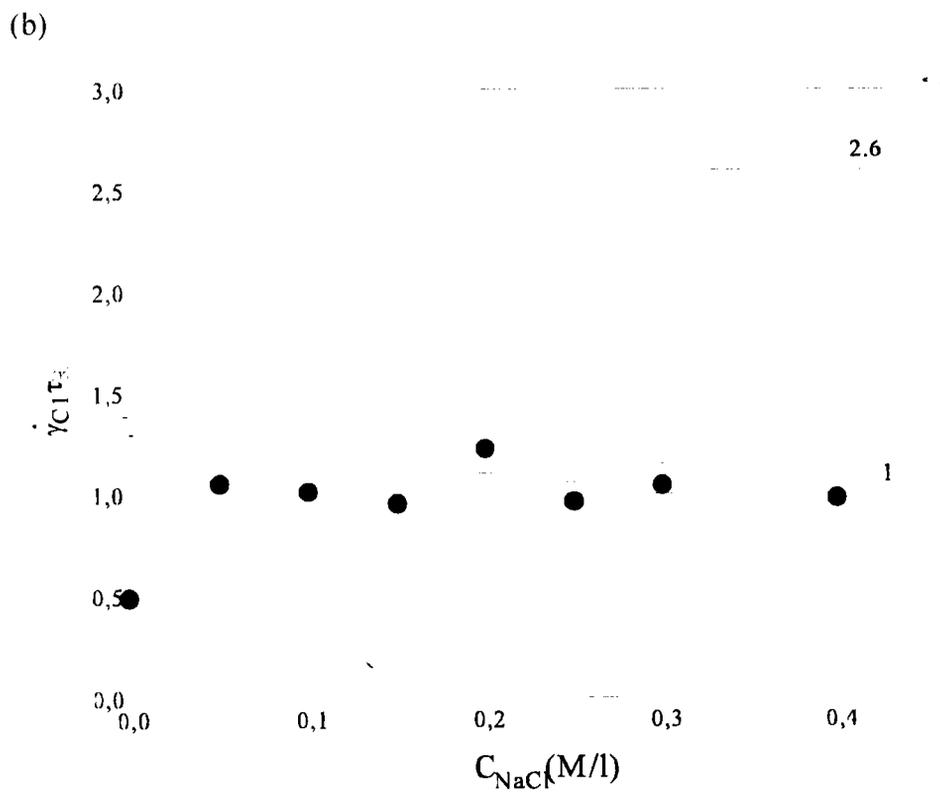
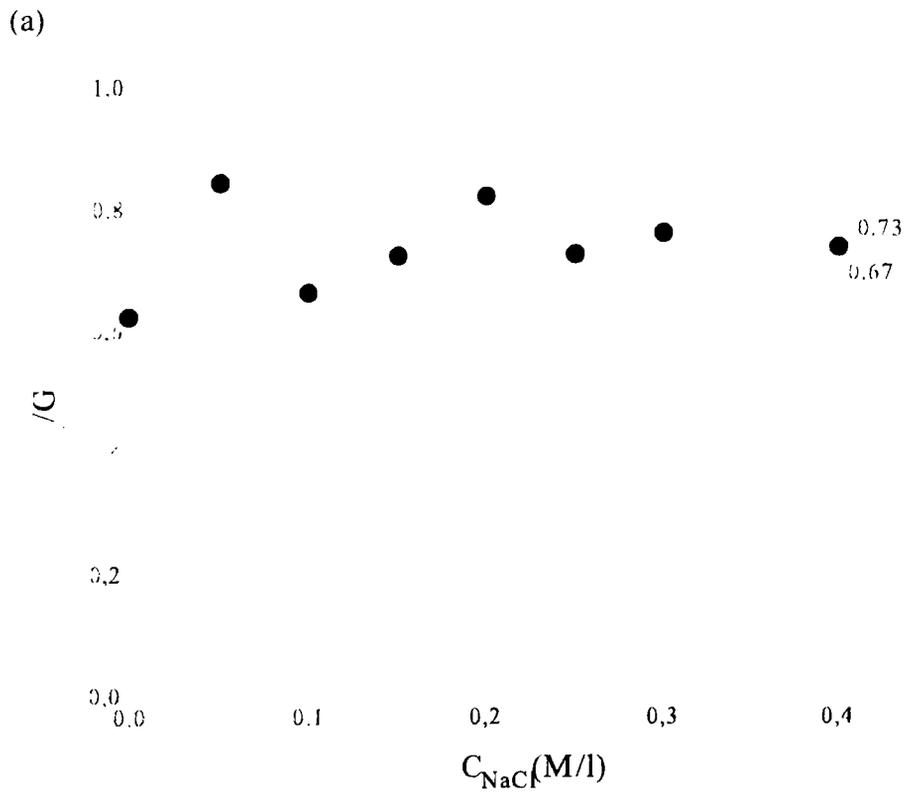


Figure IV-9: Variation de σ_p/G_0 (a) et $\dot{\gamma}_{Cl}\tau_R$ (b) en fonction de la concentration en NaCl pour $C_{CTAC}=0.1M/l$ ($T=30^\circ C$)

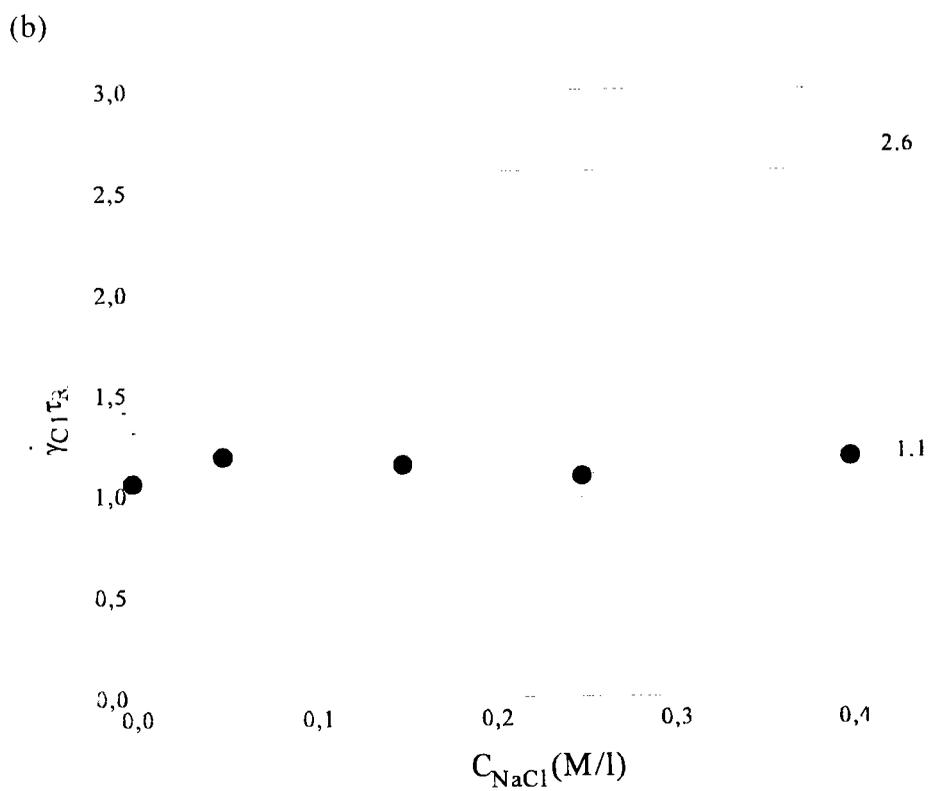
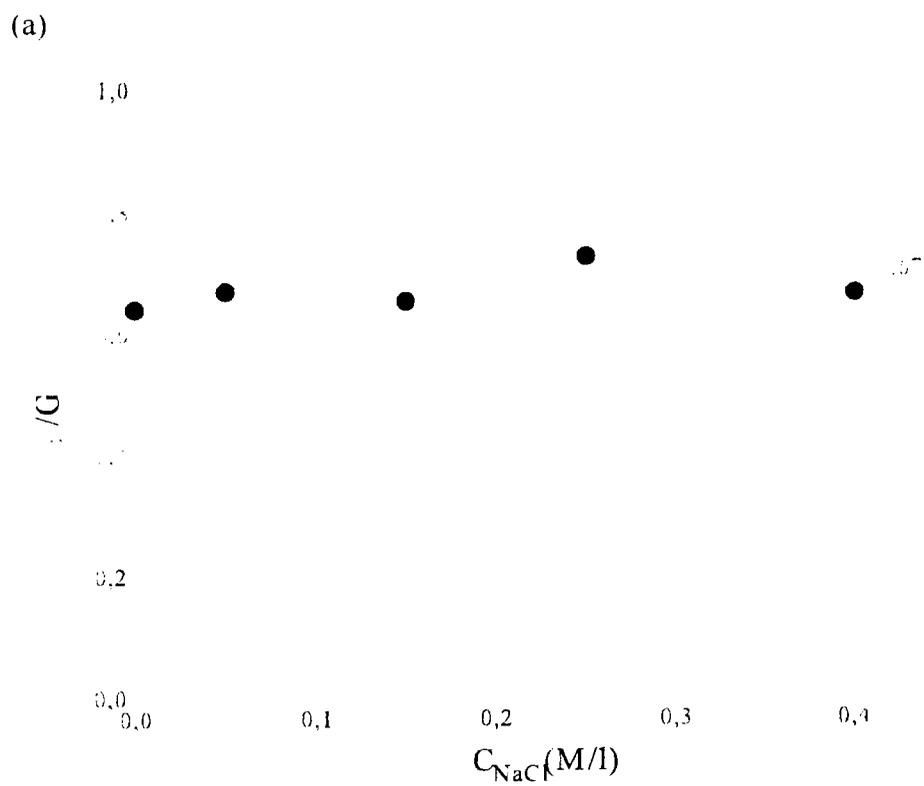


Figure IV-10: Variation de σ_p/G_0 (a) et $\gamma_{CI}\tau_R$ (b) en fonction de la concentration en NaCl pour $C_{CTAC}=0.2M/l$ ($T=30^\circ C$)

Nous récapitulons dans le tableau IV-1 les valeurs expérimentales moyennes des paramètres σ_p/G_0 et $\dot{\gamma}_{Cl}\tau_R$. On peut remarquer que la contrainte réduite σ_p/G_0 tend à décroître avec l'augmentation de la concentration en surfactant et le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{Cl}\tau_R$ se rapproche de 1.

[CTAC] (M.l)	$\langle \sigma_p/G_0 \rangle$	$\langle \dot{\gamma}_{Cl}\tau_R \rangle$
0.07	0.9	1.7
0.10	0.73	1
0.20	0.67	1.1

Tableau IV-1

IV-5 Influence de la température

Nous avons fait varier la température entre 25 et 40°C pour quelques unes des solutions étudiées précédemment.

On a reporté sur la figure IV-11, la variation de la viscosité η en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) dans une échelle semi-logarithmique. Elle obéit à une loi d'Arrhénius pour les trois concentrations en sel représentées: $\eta = \exp(E_a/k_B T)$ où E_a est l'énergie d'activation. Cette énergie décroît avec la multiplication des connections lorsque la concentration en NaCl augmente. Cette décroissance est en accord avec ce qui a été obtenu par Khatory pour le système $CPClO_3/NaClO_3$ [33].

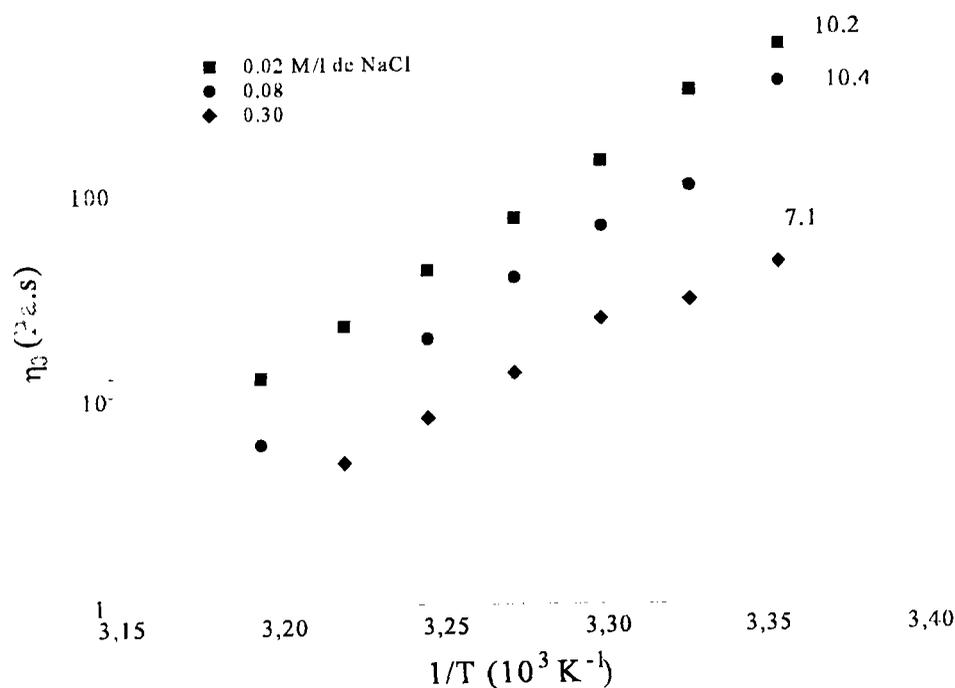


Figure IV-11: Variation de η_0 avec $1/T$ pour 0.07M/l de CTAC et différentes concentrations en NaCl ($[E_a]=kCal/Mole$)

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la température sur la contrainte réduite σ_p/G_0 et le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$. Là encore, ces paramètres ne dépendent pas de la température (dans la gamme 25-40°C) comme on le voit sur la figure IV-12-a et b.

Ce résultat est attendu. En effet, le module élastique G_0 est lié à la densité de chaînes par le nombre de points de contact v et à la température par la relation:

$$G_0 = v k_y T$$

L'effet de l'augmentation de la température est compensé par une décroissance de l'élasticité et donc de v [34] et le module G_0 demeure constant. La contrainte plateau σ est indépendante de la température comme on l'a déjà vu dans le chapitre précédent. Cela a déjà été rapporté expérimentalement sur le système CTAB/KBr [35] et CTAC/NaSal/NaCl [15]. Par conséquent, la contrainte réduite σ_p/G_0 n'est pas affectée par la variation de la température.

[Le gradient critique $\dot{\gamma}_{CI}$ augmente lui avec la température. En effet, l'agitation thermique augmente le désordre dans les micelles qui nécessitent des gradients de cisaillement plus élevés pour s'orienter. En même temps, l'augmentation de la température facilite la diffusion des micelles ce qui réduit le temps de relaxation τ_R . La croissance de $\dot{\gamma}_{CI}$ est compensée par la décroissance de τ_R et le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ reste par conséquent constant.]

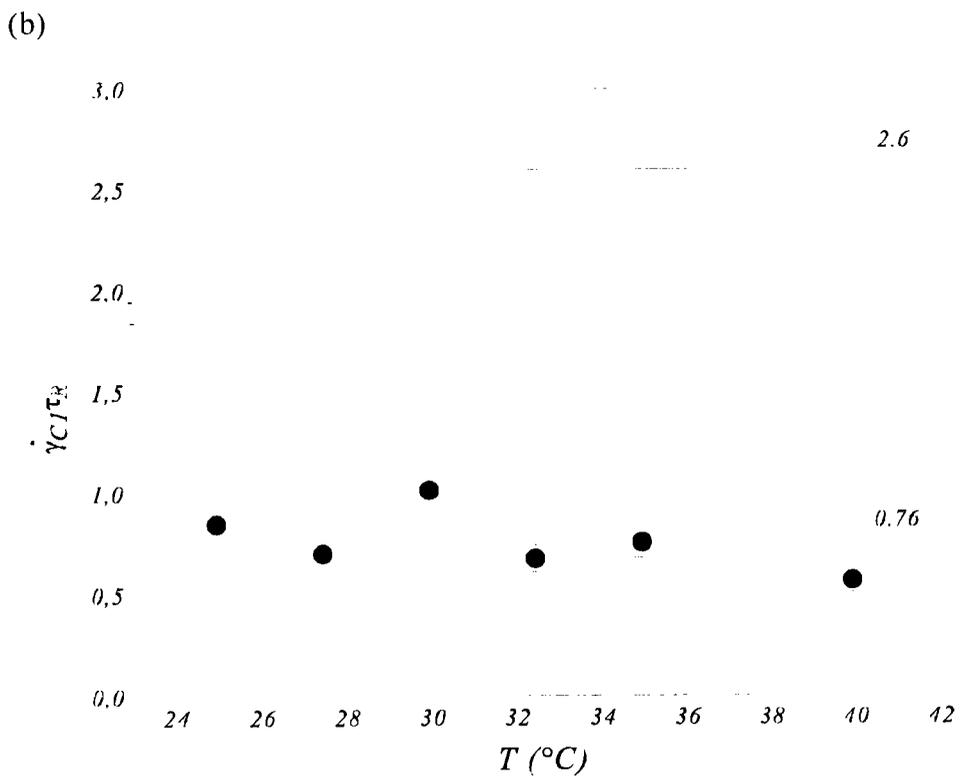
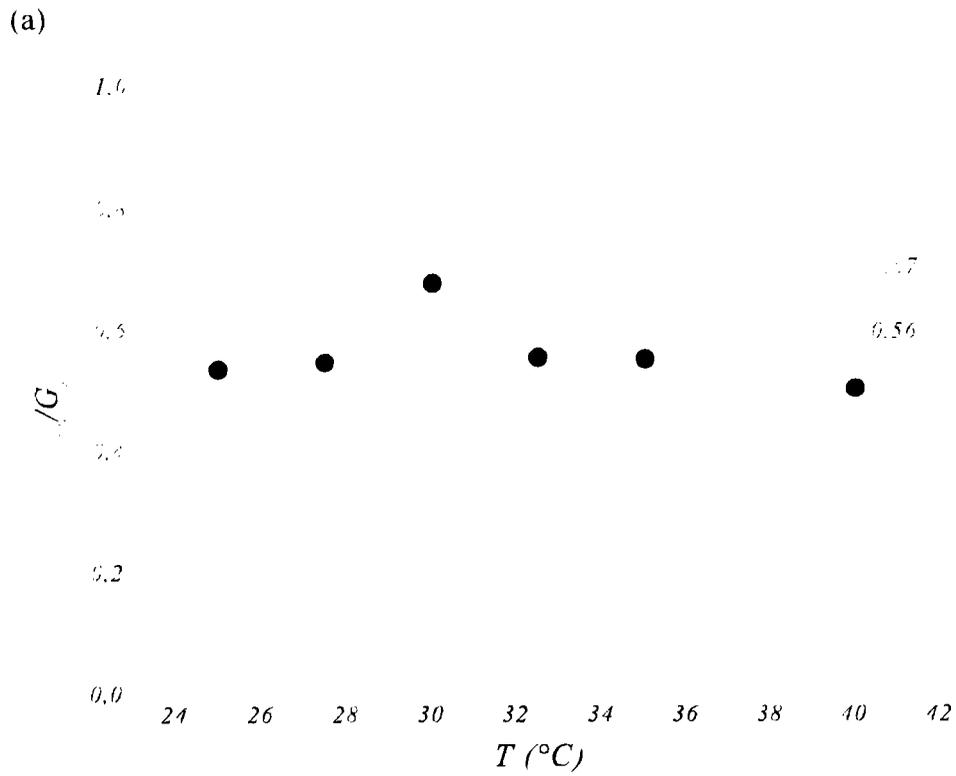


Figure IV-12: Variation de σ_p/G_0 (a) et $\dot{\gamma}_{CI} \tau_R$ (b) en fonction de la température pour 0.1M/l de CTAC

IV-6 Conclusion

Nous avons montré dans cette étude que l'augmentation de la quantité de sel de fond NaCl entraîne d'abord une augmentation de la viscosité (pour la solution à 0.07M/l de CTAC) puis une décroissance de celle-ci pour les trois concentrations étudiées. La décroissance de η_{sp} après le maximum est expliquée par l'apparition et la multiplication des connections dans le réseau micellaire qui conduit à la diminution de la viscosité.

Aux concentrations élevées en sel de fond, toutes les solutions étudiées ont un comportement rhéologique de type Maxwell, que les micelles soient simplement enchevêtrées ou multiconnectées. Le comportement Maxwellien n'est pas affecté par la présence de connections. Les valeurs expérimentales de la contrainte réduite et du nombre de Weissenberg, qui caractérisent la rhéologie non-linéaire de ces solutions, ont été comparées aux valeurs théoriques prédites par le modèle de Spenley, Cates et McLeish.

Les résultats de ce travail ont conduit en particulier aux conclusions suivantes:

- pour une concentration en surfactant fixée, σ_p/G_0 et $\dot{\gamma}_{Cl} \tau_R$ sont insensibles aux changements de concentration en sel NaCl (au delà d'un certain maximum) et à la température dans un domaine allant de 25 à 40°C.

- la valeur expérimentale de la contrainte réduite est en bon accord avec la valeur théorique. Par contre, une nette divergence par rapport au modèle est observée pour la valeur expérimentale du nombre de Weissenberg dont la valeur moyenne obtenue est proche de 1.

IV-7 Références

- [1] P. G. Cummins, E. Staples, J. Hayter and J. Penfold; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83 (9), 1773 (1987)
- [2] J. Kalus, H. Hoffmann and K. Ibel; *Colloïd Polym. Sci.* 267, 818 (1989)
- [3] S. Hofmann, A. Rauscher and H. Hoffmann; *Rev. Bunsenger Phys. Chem.* 95 (2), 153 (1991)
- [4] H. Hoffmann, S. Hofmann, A. Rauscher and J. Kalus; *Progr. Colloïd Polym. Sci.* 84, 24 (1991)
- [5] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse and D. Roux; *Langmuir* 10, 955 (1994)
- [6] J. F. Berret, D. C. Roux and G. Porte; *J. Phys. II. France* 4, 1261 (1994)
- [7] J. F. Berret, D. C. Roux, G. Porte and P. Lindner; *Europhys. Lett.* 25 (7), 521 (1994)
- [8] E. Cappelaere, R. Cressely, R. Makhloufi and J. P. Decruppe; *Rheol. Acta.* 33, 431 (1994)
- [9] W. Richtering, J. Lauger and R. Linemann; *Langmuir* 10, 4374 (1994)
- [10] J. F. Berret and D. C. Roux; *J. Rheology* 39, 715 (1995)
- [11] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi and E. Cappelaere; *Colloïd Polym. Sci.* 273, 346 (1995)
- [12] D. C. Roux, J. F. Berret, G. Porte and P. Lindner; *Macromolecules* 28, 1681 (1995)
- [13] V. Schmitt, F. Schosseler and F. Lequeux; *Europhys. Lett.* 30 (1), 31 (1995)
- [14] R. Makhloufi, J. P. Decruppe, A. Ait-Ali and R. Cressely; *Europhys. Lett.* 32, 253 (1995)
- [15] A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish; *Europhys. Lett.* 71, 939 (1993)
- [16] P. Fischer, H. Rehage and B. Gruning; *J. Phys. Chem.* 31, 99 (1994)
- [17] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern and S. J. Candau; *Langmuir* 9, 1456 (1993)
- [18] R. Makhloufi, E. Hirsch, S. J. Candau, W. Binana-Limbele and R. Zana; *J. Phys. Chem.* 93, 8095 (1989)

- [19] S. J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux and F. Kern; *J. Phys. (France) IV*, C1, 197 (1993)
- [20] S. J. Candau, P. Hebraud, V. Schmitt, F. Lequeux, F. Kern and R. Zana; *Il Nuovo Cimento* 16 (9), 1401 (1994)
- [21] S. A. Safran, P. A. Pincus, M. E. Cates and F. C. MacKintosh; *J. Phys. France* (51), 503 (1990)
- [22] F. C. MacKintosh, S. A. Safran and P. A. Pincus; *Europhys. Lett.* 12 (8), 697 (1990)
- [23] G. Porte, R. Gomati, O. Le Haitamy, J. Appell and J. Marignan; *J. Phys. Chem.* 90, 5746 (1986)
- [24] J. Appel, G. Porte, A. Khatory, F. Kern and S. J. Candau; *J. Phys. II* 2, 1045 (1992)
- [25] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appel, G. Porte, N. Morie, A. Ott and W. Urbach; *Langmuir* 9, 933 (1993)
- [26] J. Appel, G. Porte, J. F. Berret and D. C. Roux; *Progr. Colloid Polym. Sci.* 97, 233 (1994)
- [27] F. Lequeux; *Europhys. Lett.* 19, 675 (1993)
- [28] T. J. Drye and M. E. Cates; *J. Phys. Chem.* 96 (2), 1367 (1992)
- [29] H. Rehage and H. Hoffmann; *Mol. Phys.* 74, 933 (1991)
- [30] Z. Lin; *Langmuir* 12, 1729 (1996)
- [31] M. S. Turner and M. E. Cates; *Langmuir* 7, 1344 (1991)
- [32] H. Hoffmann; *Adv. Mater* 6(2), 116 (1994)
- [33] Khatory Thèse de doctorat troisième cycle, Strasbourg I (1993)
- [34] H. Rehage and H. Hoffmann; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 76, (1993)
- [35] R. Makhoulfi and R. Cressely; *J. Colloid Polym. Sci.* 270, 1035 (1992)
- [36] G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin; *Rheology of Polymers*, Mir Publishers Moscow

CHAPITRE V

RHÉOLOGIE LINÉAIRE ET NON-LINÉAIRE DE SOLUTIONS CONCENTRÉES DE CTAC EN PRÉSENCE DE SELS À NOYAU BENZÉNIQUE

$$p. \mathcal{M}_0 \rightarrow \mathcal{M}_2$$

$$p. \mathcal{M}_0 \rightarrow \mathcal{M}$$

V-1 Introduction

La croissance micellaire, de la forme sphérique à la forme vermiculaire allongée (ou "géantes" flexibles) est favorisée soit par l'augmentation de la concentration en surfactant soit par l'ajout d'un sel approprié. Pour les micelles fortement écrantées, la croissance micellaire est caractérisée par une simple loi de puissance pour la viscosité par exemple. Sa variation avec la concentration en surfactant est en accord avec les prédictions des théories du champ moyen [1, 2]. Les lois d'échelle établies théoriquement en fonction de la concentration sont vérifiées expérimentalement sur un certain nombre de systèmes micellaires.

La présence de sel favorise la croissance en taille des micelles en réduisant les interactions électrostatiques. Comme on l'a vu dans le chapitre IV, un résultat marquant de l'effet du sel sur la viscosité à gradient nul η_0 est la révélation d'un maximum en fonction de la concentration en sel. Expérimentalement, différents systèmes surfactant-sel qui montrent ce comportement ont été rapportés dans la littérature [3, 4]. Ce résultat semble maintenant universel au regard de la viscoélasticité et la décroissance de la viscosité après ce maximum a été expliquée par l'apparition de connections (branchements entre les micelles). Une relaxation plus rapide, par glissement des connections le long de la partie cylindrique de la micelle [5-9], conduit à une diminution de la viscosité [7]. Ce modèle ne prévoit pas par contre une loi exacte de la variation de la viscosité η_0 .

La croissance micellaire induite par l'augmentation de la quantité en surfactant notamment dans les systèmes où les interactions sont peu ou pas écrantées n'avait pas été explorée jusqu'ici.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la rhéologie d'un système micellaire formé à partir du surfactant CTAC et de sels à noyau benzénique, dont le salicylate de sodium (NaSal), le tosylate de sodium (NaTos) et le benzoate de potassium (KBz) sans ajout de sel de fond, en

vue d'obtenir des informations sur la croissance micellaire.

V-2 Théorie

En tenant compte des différents modes de relaxation et de l'importance de leur rôle dans la relaxation globale, Turner, Marquès et Cates ont établi, en se basant sur les travaux de de Gennes pour les polymères insécables [10], des lois d'échelles pour la viscosité η_0 et le temps de relaxation τ_R . Les exposants de ces lois qui dépendent de la dynamique micellaire diffèrent selon l'importance de l'un des processus (respiration, reptation, coupure-recombinaison) et les modes d'échange (coupure réversible, échange d'extrémités ou de bouts) (tableau V-1) [11].

Le module élastique G_0 qui rend compte de la structure n'est pas influencé par contre par les modes de relaxation et varie seulement avec la concentration en surfactant C:

$$G_0 \propto C^{2-2.3}$$

	coupure réversible		échange d'extrémités		échange de bouts	
	τ_R	η_0	τ_R	η_0	τ_R	η_0
chaînes insécables	3.4	5.7	3.4	5.7	3.4	5.7
reptation	1.4	3.7	1.2	3.5	1.7	4.0
respiration	0.88	3.2	0.58	2.9	0.3	2.6

Tableau V-1: Exposants des lois d'échelle de η_0 et τ_R d'après Turner, Marquès et Cates [11]

L'existence de connections dans le système micellaire conduit à des exposants plus faibles pour la viscosité et le temps de relaxation [3, 8, 12] alors que pour les systèmes insuffisamment écrantés, un exposant relativement important est obtenu pour la loi de variation de la viscosité η_{sp} .

V-3 Etude du Système CTAC+NaSal dans l'eau

Dans cette partie, nous rapportons des résultats de rhéologie sur un système micellaire composé du surfactant CTAC et du sel NaSal avec un rapport $[\text{NaSal}]/[\text{CTAC}]=0.6$ dans de l'eau, sans rajouter aucun sel minéral. Le sel NaSal agit comme un co-surfactant. En effet, l'anion sal s'insère entre les groupes de têtes polaires des surfactants [13, 14] ce qui favorise la formation de longues chaînes micellaires. Nous avons étudié les propriétés rhéologiques linéaires et non-linéaires en fonction de la concentration en surfactant à une température constante ($T=30^\circ\text{C}$).

V-3-1 Rhéologie linéaire

La variation à gradient nul de la viscosité η_0 en fonction de la concentration en surfactant CTAC est reportée sur la figure V-3-1. Alors qu'habituellement la viscosité est une fonction croissante de la concentration, caractérisée par des lois d'échelle bien définies, elle révèle ici un maximum séparant deux domaines de croissance différents. Ce maximum de la viscosité, inhabituel jusque là, nous rappelle celui obtenu en fonction de la concentration en sel et qui a été expliqué par la formation d'une structure en réseau multiconnecté [3, 9]. Dans le domaine I, η_0 augmente jusqu'à une concentration autour de 0.2M/l de CTAC avec un exposant de 1.1. Cet exposant est très inférieur à ceux prédits pour les micelles enchevêtrées, quel que soit le processus de cassure-

recombinaison considéré (voir tableau V-1). Dans le domaine II, après le maximum, η_0 décroît fortement en suivant également une loi de puissance avec un exposant de -2.1. Ce comportement en lois d'échelle avant et après le maximum est mis ici en évidence pour la première fois.

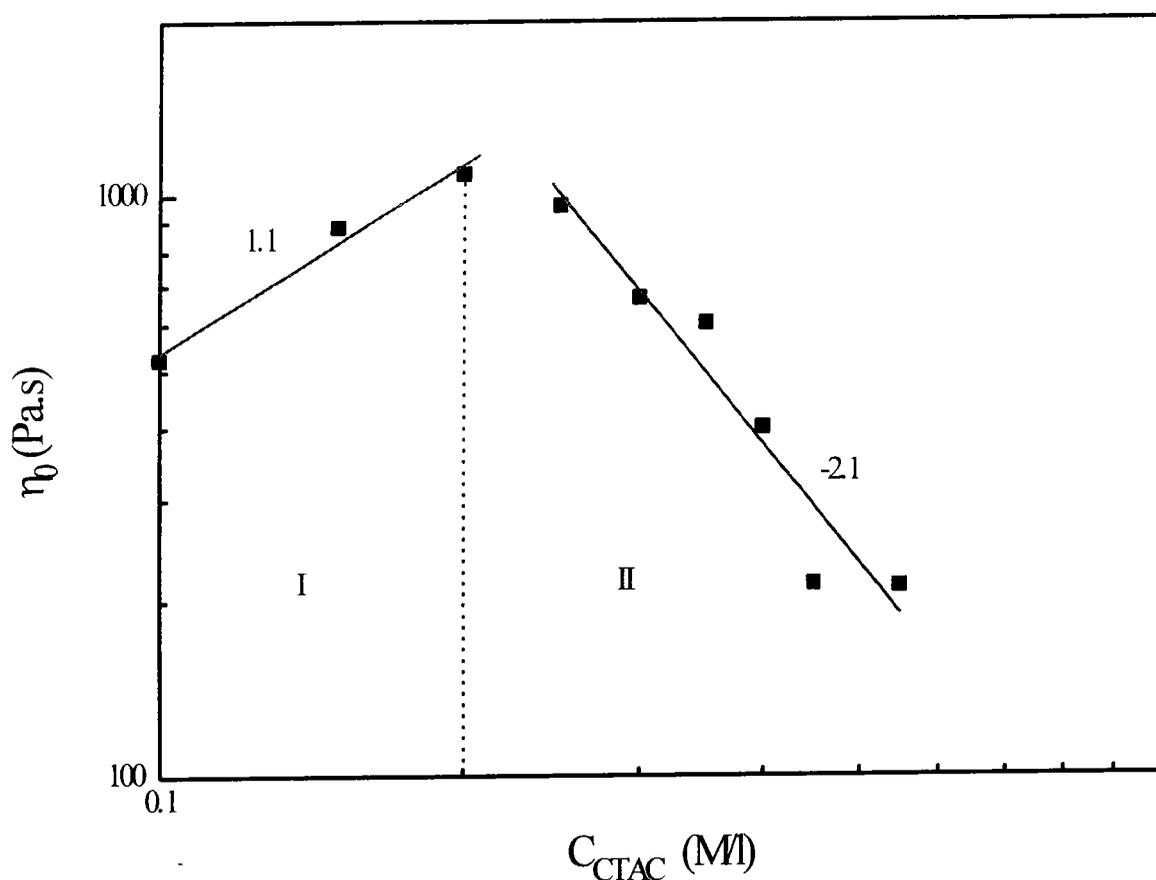


Figure V-3-1: Variation de η_0 avec la concentration en CTAC à $T=30^\circ\text{C}$

Les Cole-Cole obtenus pour les différentes solutions étudiées sont reportés avec leurs ajustements respectifs sur les figures V-3-2 .

Dans le domaine de concentration compris entre 0.1 et 0.35 M/l, les Cole-Cole sont bien semi-

circulaires dans pratiquement tout le domaine de fréquence exploré. Ces solutions sont donc de type fluide de Maxwell caractérisé par un temps de relaxation unique. Ce résultat est attendu. Il est bien connu, en effet, que lorsque le rapport $[NaSal]/[CTAC]$ est supérieur ou égal à 0.6, les fonctions de relaxation sont mono-exponentielles [4]. Pour les concentrations plus élevées, une déviation de la forme semi-circulaire est observée aux pulsations élevées. Dans les systèmes de chaînes de micelles, cette déviation est habituellement expliquée par les modes de Rouse. Pour les réseaux transitoires, dont il est question ici, cela peut être dû aussi aux mouvements des enchevêtrements à travers le réseau.

Le temps de relaxation τ_R est mesuré à partir de l'intersection de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Sur la figure V-3-3, nous avons reporté son évolution avec la concentration en surfactant. Comme pour la viscosité, la variation de τ_R apparaît non monotone avec deux domaines dont les lois de puissance ont des exposants respectifs de -0.76 et -3.5. La relaxation se fait plus rapidement au fur et à mesure que le système devient plus concentré. Ce résultat est à l'opposé de ce qui est habituellement observé pour les micelles ou polymères classiques où τ_R croît avec la concentration.

Le module élastique $G'(\omega)$ atteint un plateau G_0 indépendant de la pulsation pour les valeurs élevées de cette dernière. Celui-ci est représenté en fonction de la concentration en CTAC sur la figure V-3-4. Son évolution est continue avec une loi de puissance d'exposant 1.7. Cet exposant est également inférieur à celui prévu par la théorie (entre 2 et 2.3).

Pour les solutions de type Maxwell, on a la relation: $\eta_0 = G_0 \tau_R$. Cette relation se vérifie bien pour nos solutions. En particulier l'exposant du produit $G_0 \tau_R$ est assez proche de celui trouvé pour la viscosité η_0 dans les deux domaines de variations.

γ

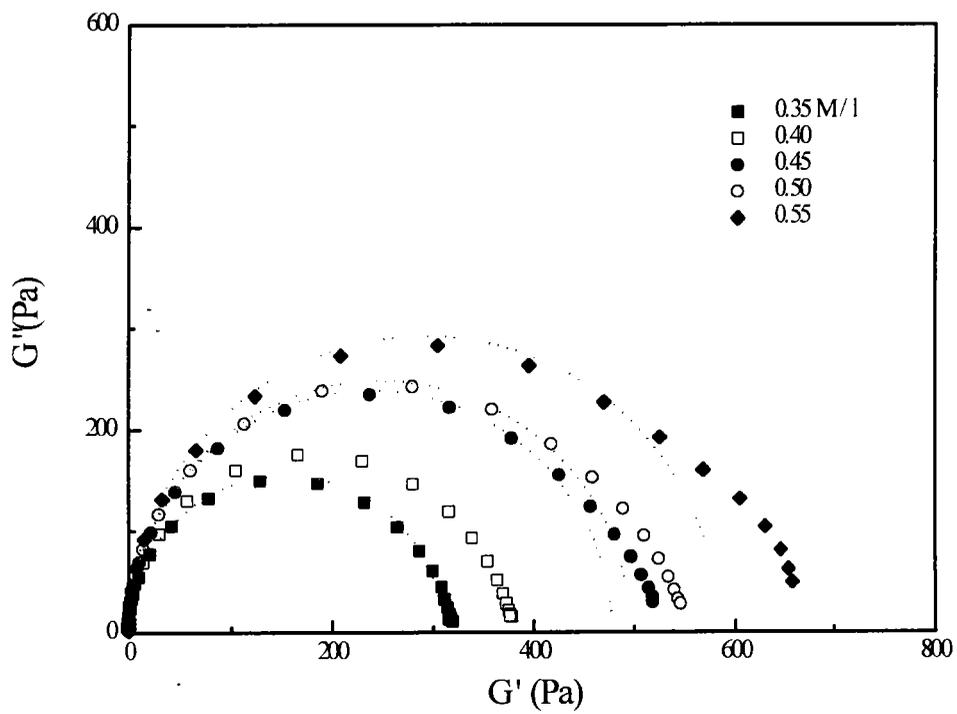
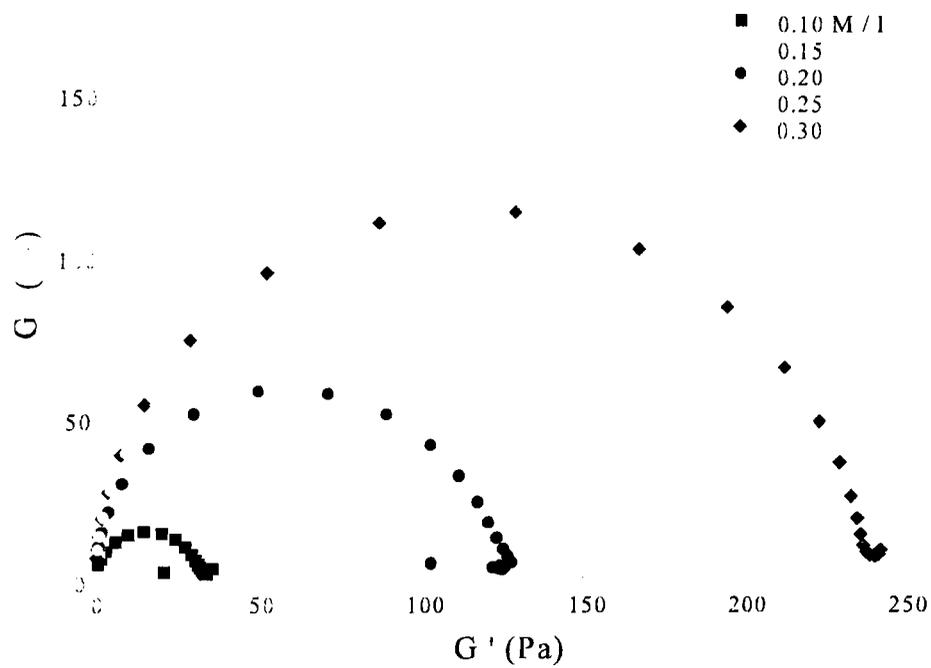


Figure V-3-2: Tracés des Cole-Cole pour les différentes concentrations en CTAC en présence de NaSal

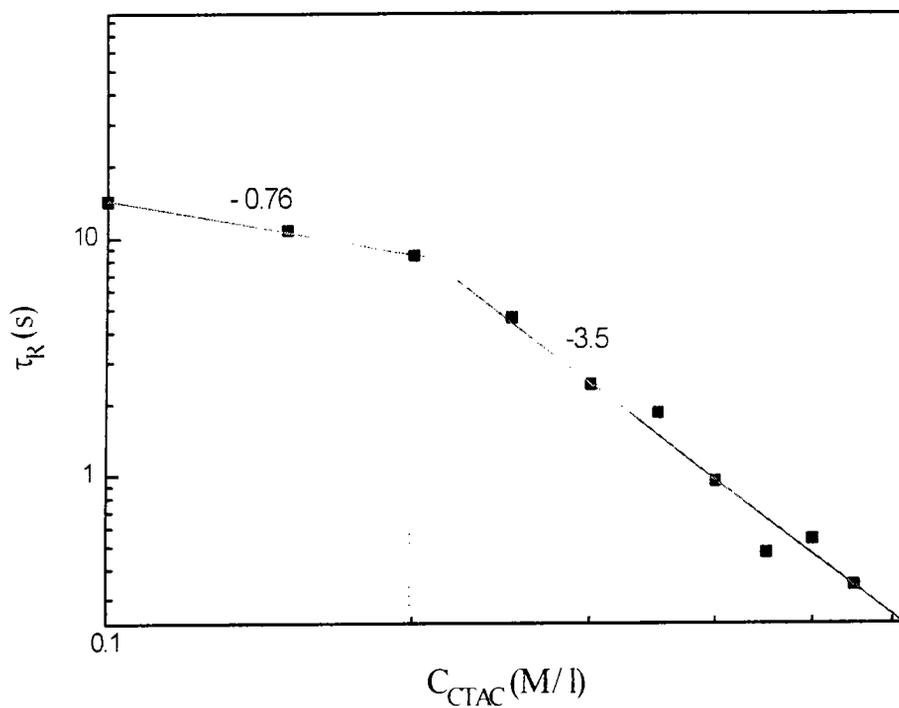


Figure V-3-3: Variation de τ_R avec la concentration en CTAC en présence de NaSal

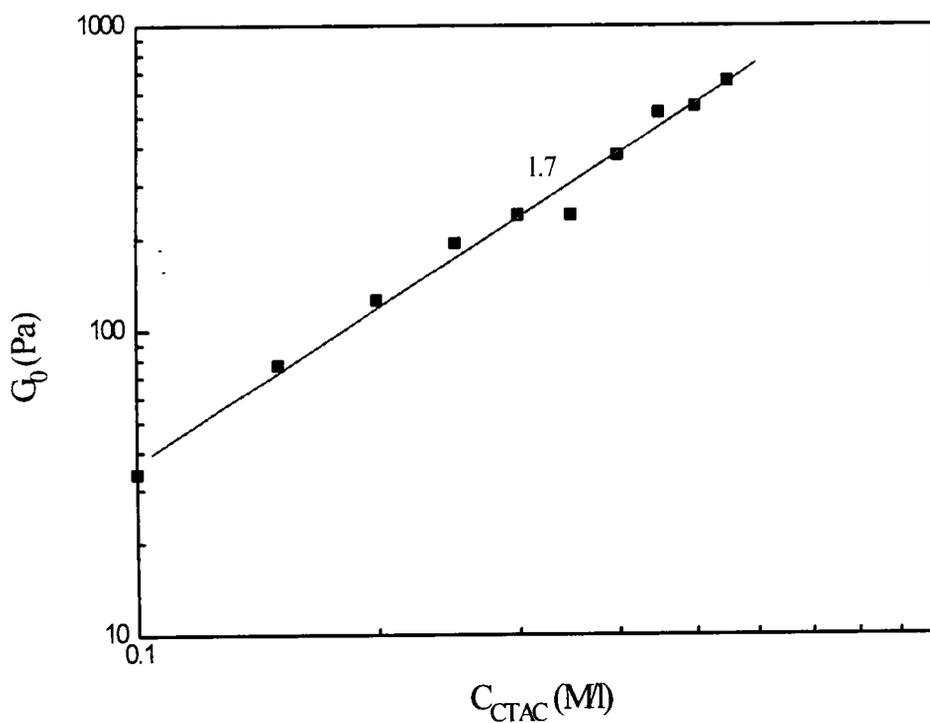


Figure V-3-4: Variation de G_0 avec la concentration en CTAC en présence de NaSal

V-3-2 Rhéologie non-linéaire

Les mesures de la contrainte de cisaillement sont réalisées à l'équilibre avec un rhéomètre à contrainte imposée. Les fonctions $\sigma=f(\dot{\gamma})$ révèlent des comportements analogues pour les différentes concentrations en CTAC. En échelle log-log, σ a une croissance linéaire pour les faibles valeurs du gradient: c'est le domaine Newtonien. Au delà du gradient critique $\dot{\gamma}_{C1}$, σ atteint un plateau σ_p indépendant du gradient jusqu'au second gradient critique $\dot{\gamma}_{C2}$. Au delà de $\dot{\gamma}_{C2}$, σ croît à nouveau jusqu'à ce que l'échantillon soit expulsé de l'entrefer cône-plan sous forme de bulles. Une courbe d'écoulement représentative est reportée sur la figure V-3-5 pour la concentration de 0.1M/l de CTAC. On peut remarquer qu'il n'y a pas de points de mesures dans le domaine plateau comme cela a déjà été observé pour les mesures non-linéaires à l'équilibre (avec un rhéomètre à contrainte imposée) sur des solutions de micelles enchevêtrées.

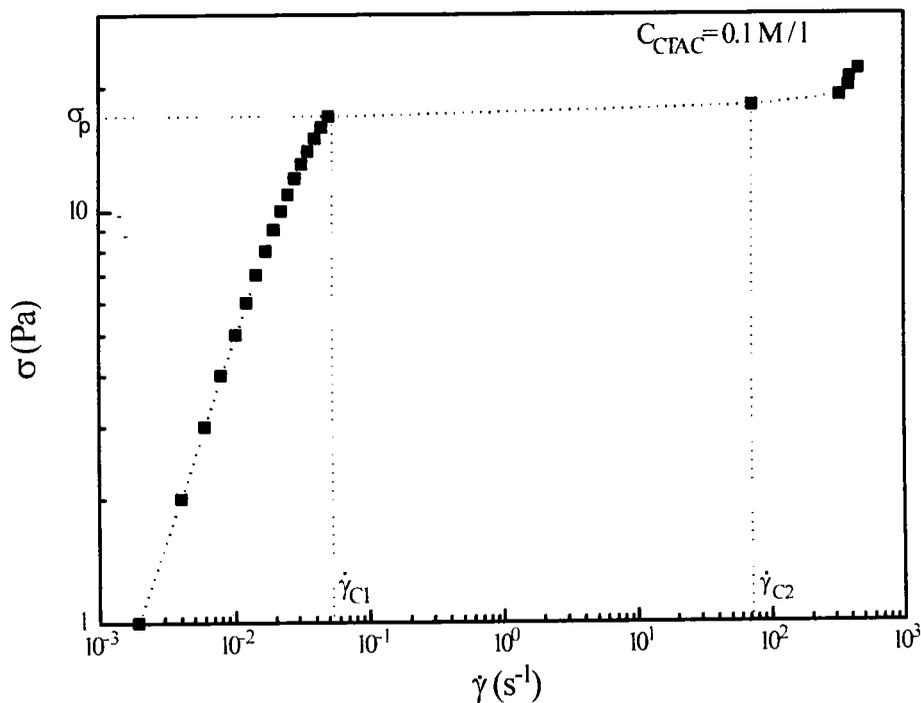
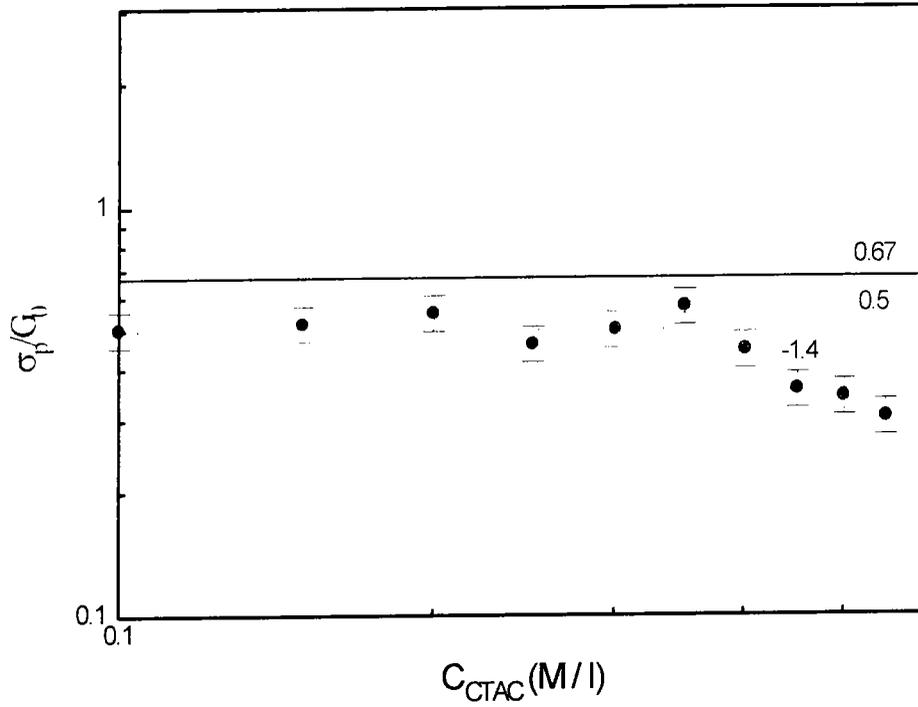


Figure V-3-5: Courbe d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$

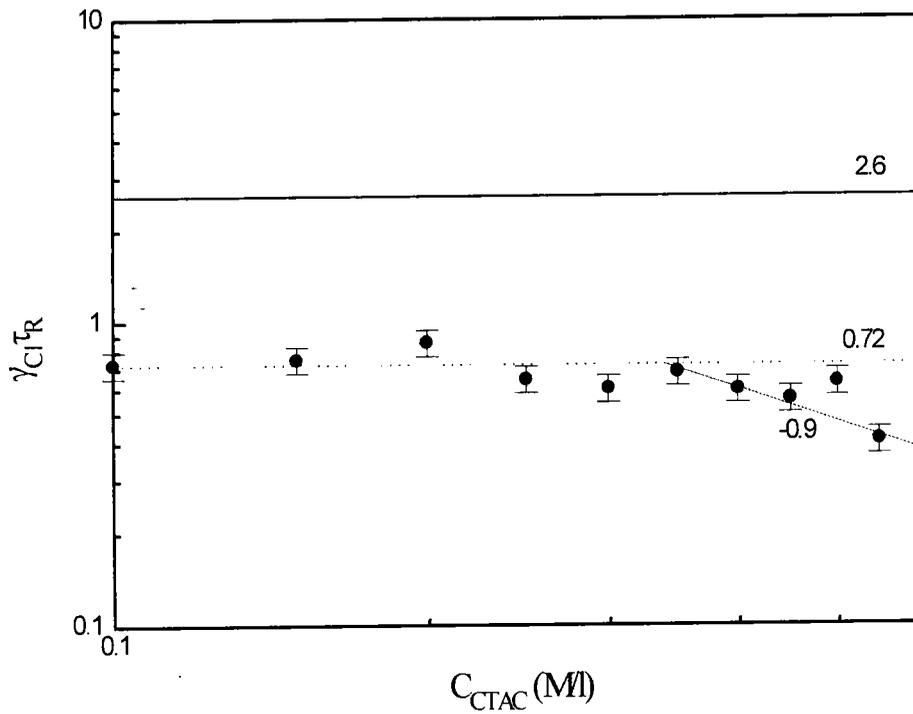
Sur la figure V-3-6a. nous reportons les quantités σ_p/G_0 en fonction de la concentration en CTAC. Deux comportements distincts sont également observés. Pour les faibles concentrations, inférieures à 0.3M/l, σ_p/G_0 apparaît constant avec une valeur expérimentale moyenne de l'ordre de 0.5. Ce résultat est semblable à celui obtenu en présence de sel minéral dans le chapitre III. Pour les concentrations plus élevées, σ_p/G_0 décroît de manière linéaire avec une quasi loi de puissance en fonction de la concentration en CTAC avec un exposant de -1.4.

Un résultat similaire est obtenu avec le nombre de Weissenberg $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ (figure V-3-6b). Deux domaines de croissance sont également observés. Dans un premier domaine pour les concentrations au dessous de 0.3M/l de CTAC, $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ est constant avec une valeur moyenne de 0.7 (très inférieure à la valeur théorique de 2.6 [15]). Dans le deuxième domaine, $\dot{\gamma}_{CI}\tau_R$ décroît avec une loi de puissance d'exposant -0.9. Un même comportement en loi de puissance d'exposant -1.5 a été rapporté dans la littérature pour un système de CPySal/NaSal en présence de 0.5M/l de NaCl [16].

(a)



(b)



Figures V-3-6: σ_p/G_0 (a) et $\gamma_{CI} \tau_R$ (b) en fonction de la concentration en CTAC en présence de NaSal

V-4 Etude du système CTAC+NaTos dans l'eau

Nous avons voulu vérifier le comportement précédent en présence d'un autre sel organique le tosylate de sodium (NaTos) également connu pour agir comme co-surfactant [17-21].

Nous avons d'abord mesuré la viscosité η_0 en fonction de la concentration en NaTos pour une concentration en CTAC de 0.1M/l. Les résultats sont reportés sur la courbe V-4-1 où η_0 croît jusqu'à la concentration de 0.08M/l puis décroît pour les concentrations supérieures. Ce comportement rappelle celui observé avec d'autres sels ou avec des alcools [4, 22].

Nous avons ensuite étudié les solutions CTAC/NaTos dans l'eau en fonction de la concentration en surfactant avec le rapport $[\text{NaTos}]/[\text{CTAC}]=0.8$ qui correspond au maximum de la viscosité à la température de 30°C.

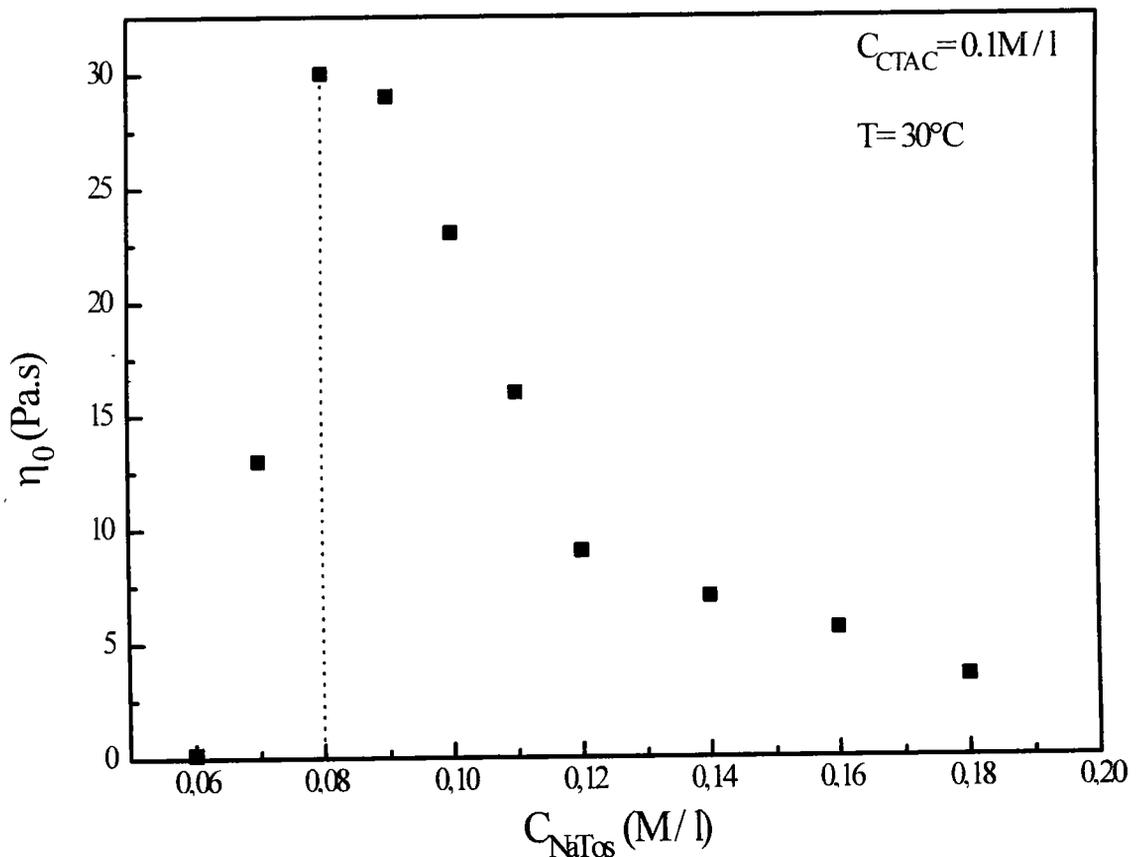


Figure V-4-1: Variation de η_0 avec la concentration en sel NaTos

L'évolution de la viscosité η_0 en fonction de la concentration en CTAC (figure V-4-2) rappelle celle observée sur le système CTAC/NaSal. Dans un premier domaine I. η_0 croît avec une loi de puissance d'exposant 2.1. Là encore cet exposant est inférieur aux valeurs théoriques mais il est deux fois plus élevé que celui trouvé précédemment. Le maximum de la viscosité, dont la valeur est plus faible que celle en présence de sel NaSal, est atteint autour d'une concentration de 0.45M/l de CTAC. Au delà, dans le domaine II, une décroissance, moins importante que dans le système CTAC NaSal, est amorcée avec un exposant de -1.1.

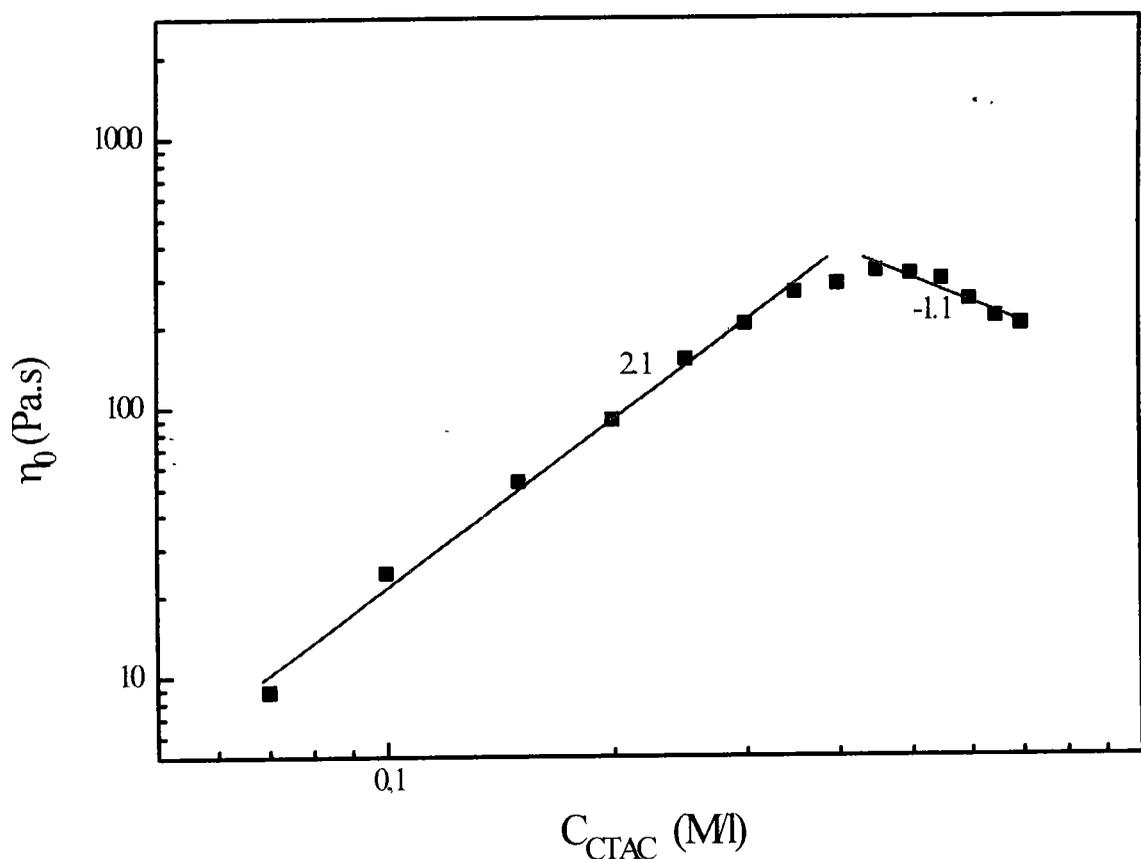


Figure V-4-2: Variation de η_0 en fonction de la concentration en CTAC ([NaTos]/[CTAC]=0.8)

Les Cole-Cole des différentes concentrations sont reportés dans les figures V-4-3. Ils révèlent également un comportement de type fluide Maxwell avec des formes semi-circulaires parfaites jusqu'à la concentration 0.45M/l. Entre 0.45 et 0.55M/l, la forme reste semi-circulaire mais avec une légère déviation aux fréquences élevées. Au delà, la déviation de la forme semi-circulaire est importante et on ne peut plus parler de fluide de Maxwell.

L'évolution du temps de relaxation, reportée dans la figure V-4-4, rappelle également ce que nous avons observé avec le système CTAC/NaSal. La variation du temps de relaxation τ_R avec la concentration en CTAC se fait cette fois en passant par un maximum au voisinage de 0.40M/l. τ_R croît d'abord faiblement mais avec un exposant de 0.22, puis suit une décroissance avec un exposant de -2 pour les concentrations élevées.

L'évolution du module G_0 en fonction de la quantité de CTAC est classique (figure V-4-5). Il croît de manière continue suivant une loi de puissance avec un exposant de 1.9 très proche de l'exposant obtenu avec le système CTAC/NaSal.

On remarque là encore que l'exposant du produit $G_0 \tau_R$ est très proche de celui de la viscosité dans le premier domaine. De même concernant le second domaine, où η_0 varie, entre 0.35 et 0.55 (concentrations où la solution est encore de type Maxwell), avec un exposant de 0.1.

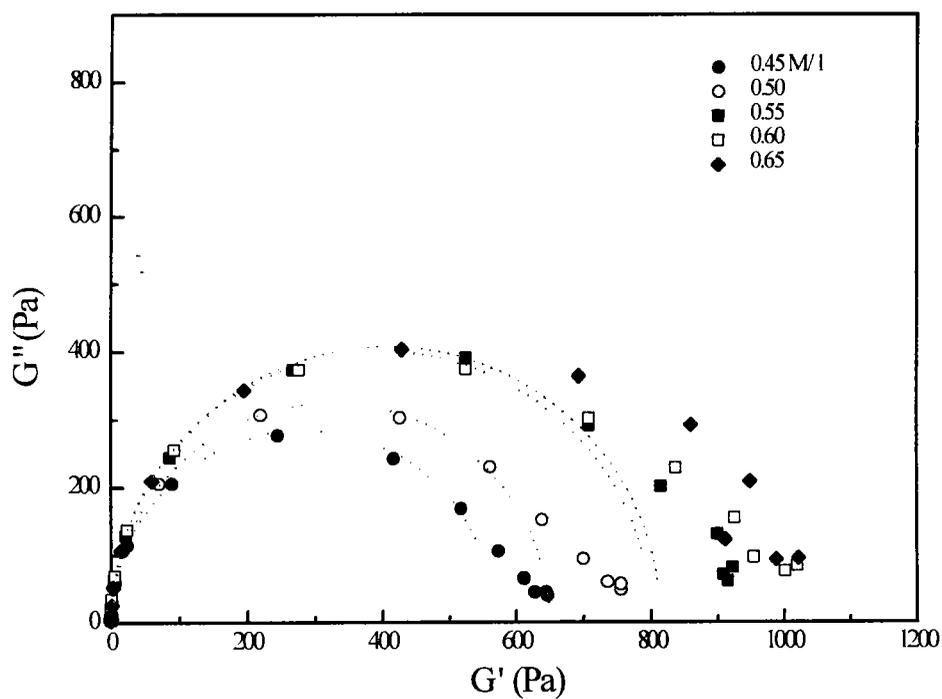
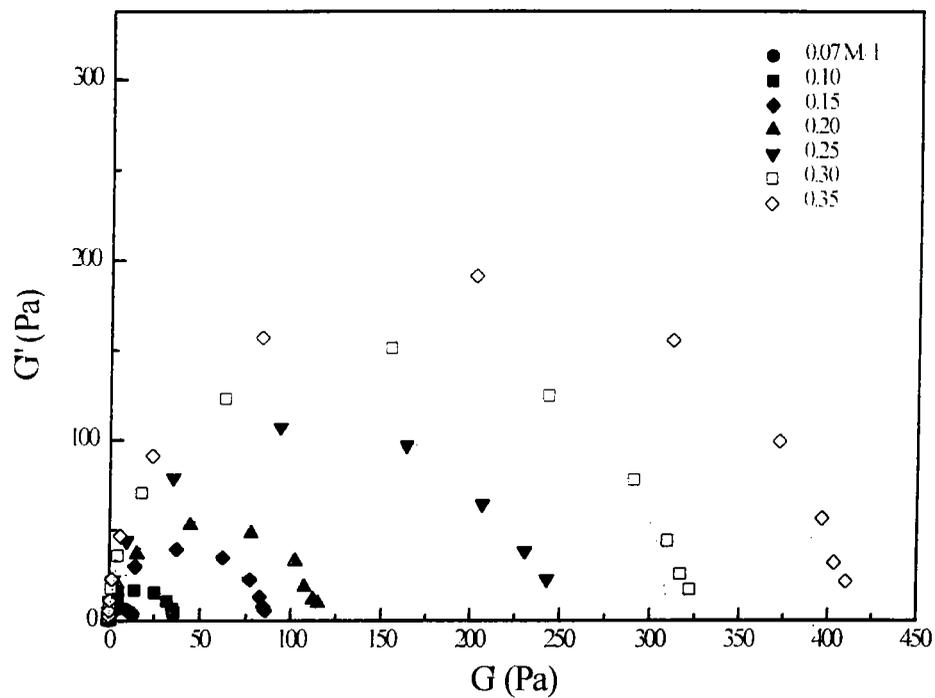


Figure V-4-3: Tracés des Cole-Cole pour les différentes concentrations en CTAC en présence de sel NaTos

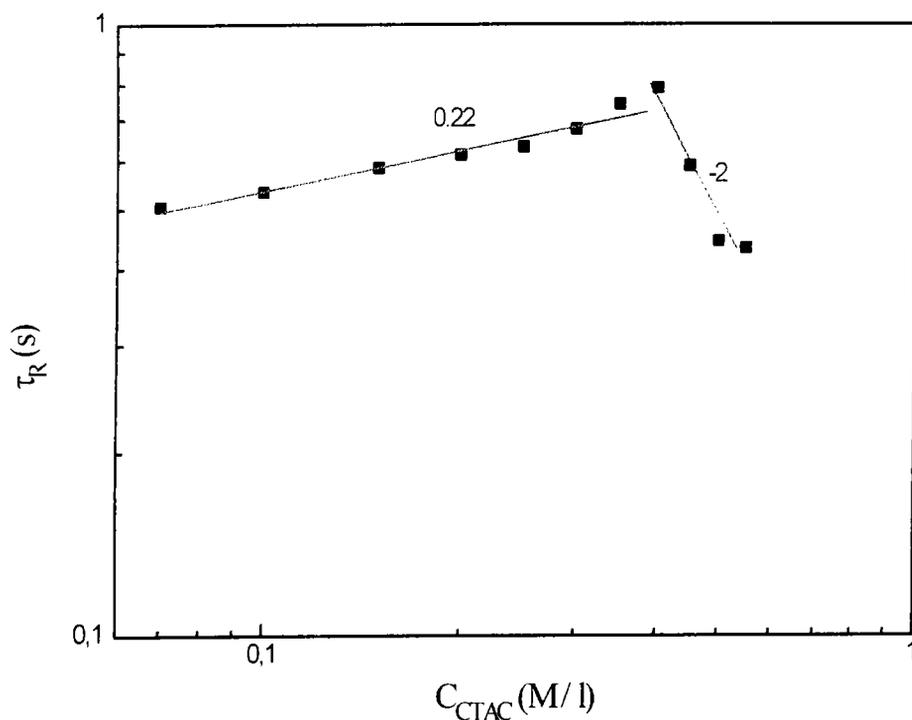


Figure V-4-4: Variation de τ_R avec la concentration en CTAC en présence de sel NaTos

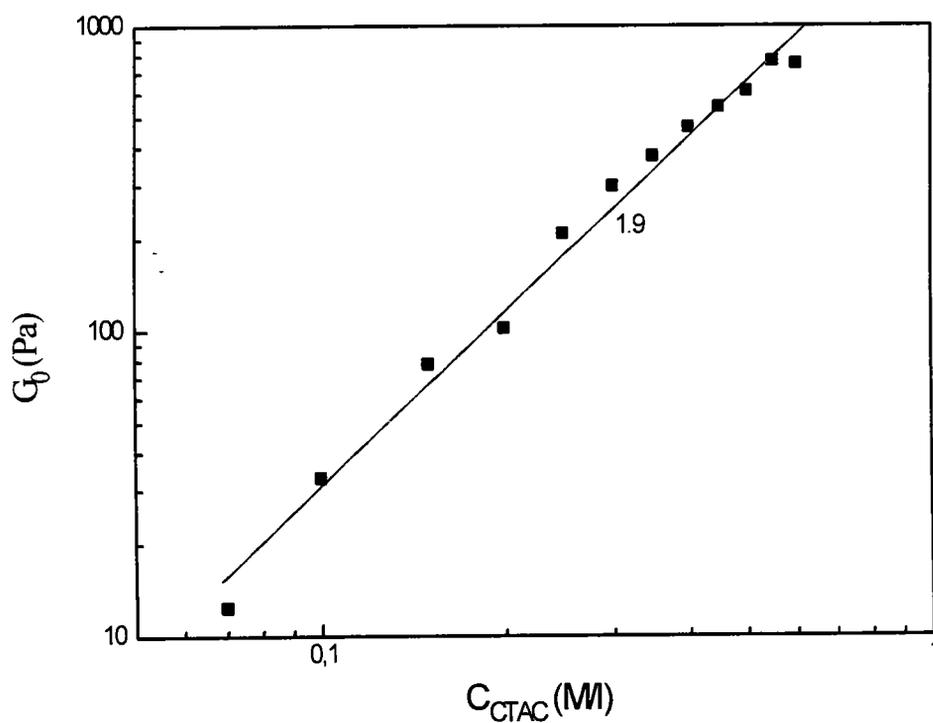


Figure V-4-5: Variation de G_0 avec la concentration en CTAC en présence de sel NaTos

V-5 Etude du système CTAC+KBz dans l'eau

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du benzoate de Potassium (KBz) sur la croissance micellaire. Cette fois, nous avons utilisé un viscosimètre à capillaire pour mesurer la viscosité η_0 . L'évolution de celle-ci avec la concentration en sel KBz, pour une concentration en CTAC de 0.2M/l, est reportée sur la figure V-5-1. La viscosité η_0 est beaucoup plus faible que celles des systèmes précédents mais elle croît avec la concentration en sel jusqu'à une valeur autour de 0.2M/l, puis décroît.

A rapport $[\text{KBz}]/[\text{CTAC}]=1$ correspondant au maximum, la viscosité η_0 croît avec la concentration en surfactant CTAC dans tout le domaine exploré (figure V-5-2). Contrairement donc aux systèmes précédents, là, il n'y a pas de maximum. On distingue néanmoins deux domaines de croissances différents. Dans le premier domaine, au dessous de 0.25M/l de CTAC, la croissance se fait assez fortement avec un exposant de 4.9. Cet exposant est très proche de celui qui est prédit pour les systèmes où la relaxation des contraintes se fait principalement par la reptation. C'est le cas lorsque les micelles ne sont pas suffisamment allongées. Dans le deuxième domaine, la croissance de η_0 se fait de manière plus faible avec un exposant de 2.4. Ce coefficient s'approche de celui calculé théoriquement (2.6) pour les micelles où la relaxation par coupure est dominée par l'échange de bouts et où les modes de Rouse par "respiration" jouent un rôle important dans la relaxation des contraintes [9, 23].

Nous reportons les Cole-Cole de ces solutions dans la figure V-5-3. Les limites de l'appareil ne nous ont pas permis d'obtenir des points de mesure aux pulsations élevées pour les faibles concentrations en CTAC. Pour les concentrations plus élevées, des déviations importantes de la forme semi-circulaires sont observées. Elles sont en accord avec l'importance du mode de Rouse dans la relaxation de contrainte.

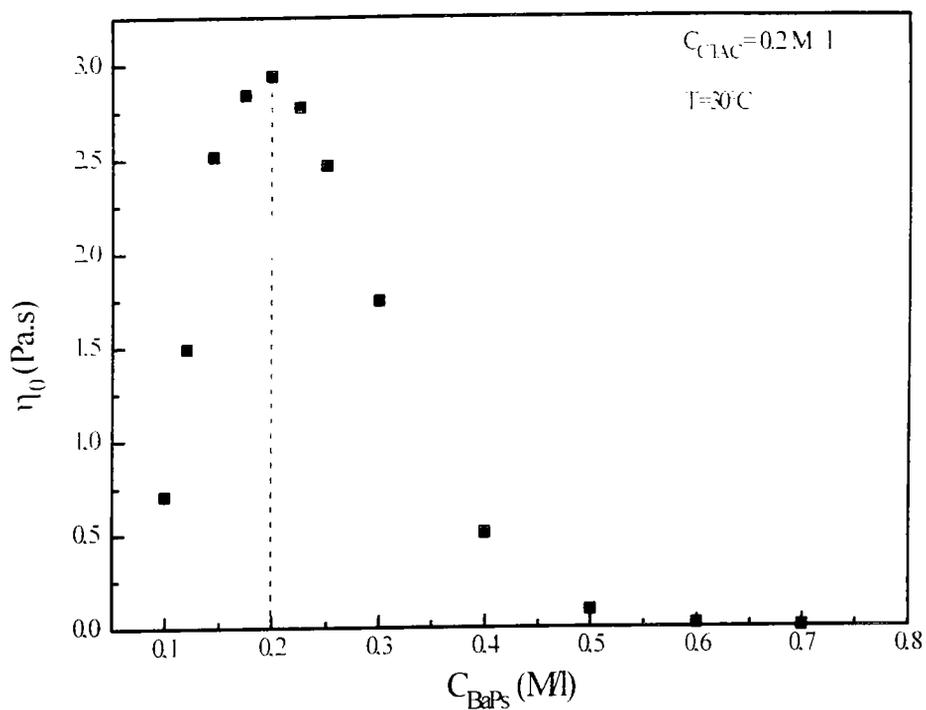


Figure V-5-1: Variation de η_0 en fonction de la concentration en sel KBz

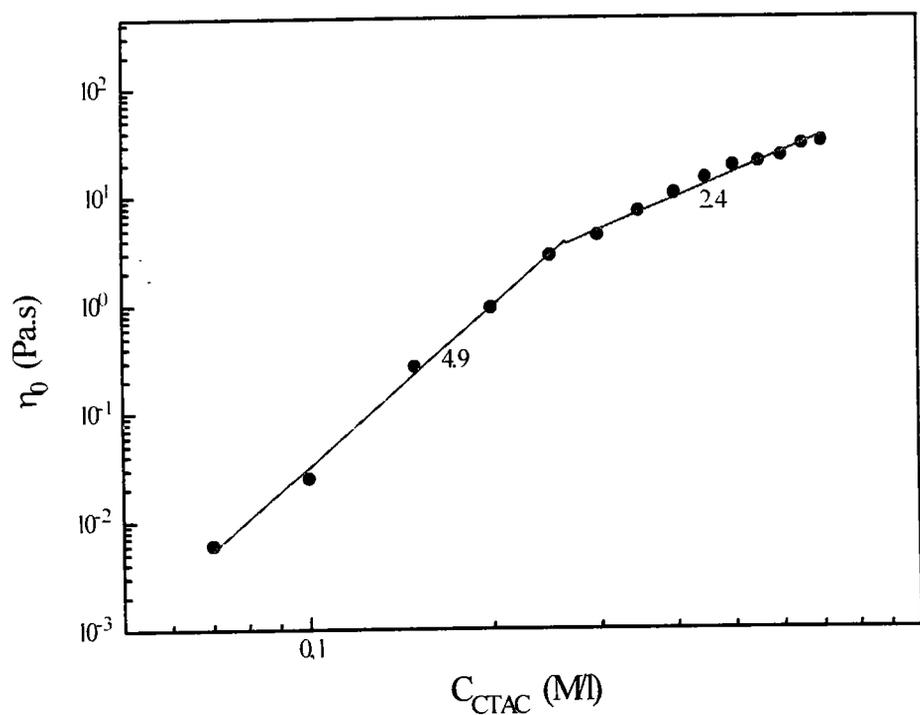
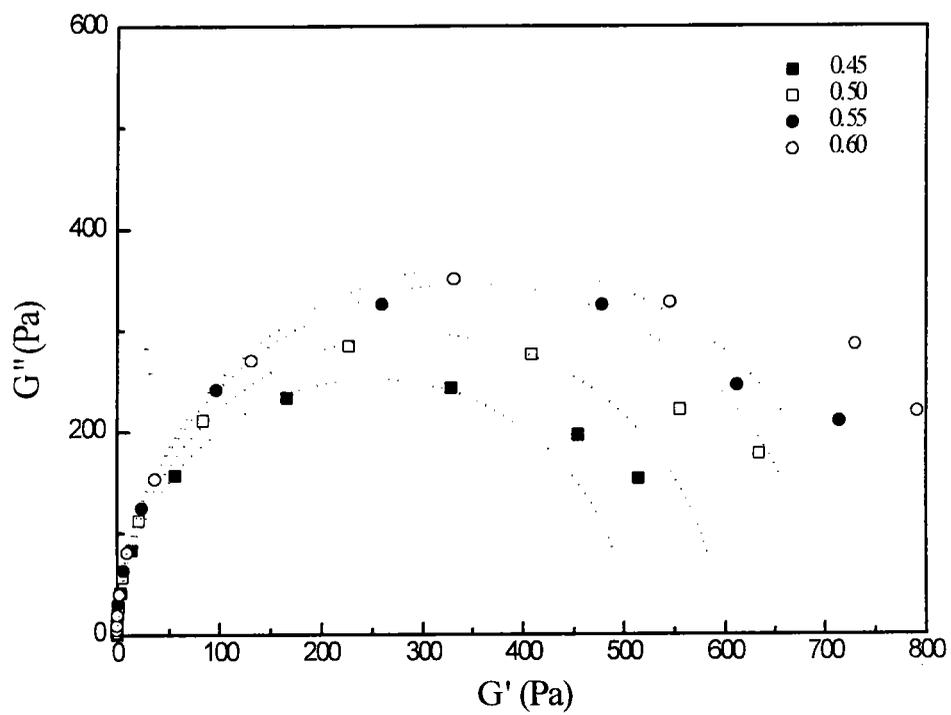
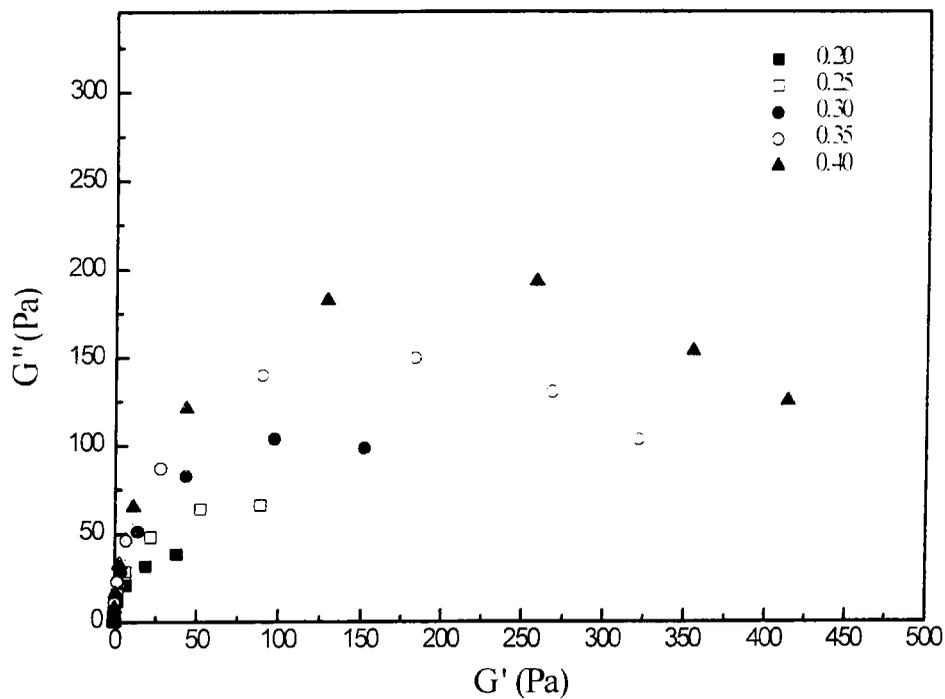


Figure V-5-2: Variation de η_0 en fonction de la concentration en C_{CTAC} ($[\text{KBz}]/[\text{CTAC}]=1$)



Figures V-5-3: Tracé des Cole-Cole pour les différentes concentrations en CTAC en présence de sel KBz

V-6 Discussion- Conclusion

Notre discussion portera principalement sur les systèmes à base du NaSal et du NaTos dont les viscosités révèlent un maximum. Le comportement du système à base du KBz semble plus facile à comprendre.

Dans le domaine I. des trois sels utilisés. le sel NaSal conduit à une croissance micellaire plus importante alors que le KBz agit faiblement sur la croissance et la viscosité obtenue reste assez faible. Dans le cas de ce sel. les micelles ont une taille assez courte (donc un temps de cassure long) et c'est le processus de reptation qui prédomine dans la relaxation des contraintes. Ceci se traduit par une loi d'échelle avec un exposant élevé (4.9). Dans le domaine II, lorsque la concentration en surfactant augmente. c'est la relaxation par coupure dominée par l'échange de bouts qui prédomine.

Les lois d'échelle de la viscosité η_0 et du temps de relaxation τ_R de relaxation dans le premier domaine de croissance en présence du NaSal et du NaTos ont des exposants plus faibles que ce qui est prévu théoriquement pour les micelles enchevêtrées. Expérimentalement, des exposants similaires ont été obtenus pour le système $\text{CPClO}_3/\text{ClO}_3\text{Na}$ [3]. Ce comportement a été expliqué par la présence de connections qui conduisent à un exposant en loi d'échelle de la viscosité plus modeste. Nous avons également observé, dans le chapitre IV, une décroissance de la viscosité avec le sel NaCl dès la concentration 0 M/l de ce dernier pour les solutions à 0.1 et 0.2M/l de CTAC. Ceci nous mène à penser que les connections existent déjà dans la solution sans sel de fond au delà de 0.1M/l de CTAC, l'ajout de sel entraînant leur multiplication.

Les exposants de G_0 (1.7 pour le NaSal et 1.9 pour le NaTos) sont aussi bien inférieurs à ceux prévus théoriquement pour les solutions semi-diluées. Ils reflètent la présence de connexions. Celles-ci participent moins à l'élasticité que les enchevêtrements.

D'après le modèle établi par F. Lequeux, les résultats de rhéologie des micelles linéaires s'appliquent aux systèmes où existent des connexions à condition de remplacer la longueur moyenne \bar{L} par la longueur \bar{L}_c qui est définie par [7, 12]:

$$\bar{L}_c = \frac{n_2}{n_1 + 2n_3} l_p$$

Dans cette relation, n_1 désigne la densité de longueur de persistance, n_2 la concentration d'extrémités de chaînes et n_3 la concentration de connexions à trois branches et l_p la longueur de persistance. Deux cas limites peuvent se présenter:

si $n_3=0$ (aucune connexion): $\bar{L}_c = \bar{L} \propto C^{1/2}$

si $n_1=0$ (entièrement multiconnecté): $\bar{L}_c = \bar{L}_s \propto C^{-1/2}$

C désignant la concentration en surfactant.

Le comportement viscoélastique est également décrit par un fluide de Maxwell (la présence de connexions n'affecte pas ce comportement) mais là le minimum de G'' prend une autre signification:

$$\frac{G_{\min}}{G_0} \propto \frac{l_e}{\bar{L}_c} \propto C^\alpha$$

L'exposant α est alors égal à -7/4 pour un système sans connexions ($n_3=0$) et à 3/4 pour un

système entièrement multiconnecté ($n_1=0$).

l_e est la longueur d'enchevêtrement. on la déduit de la relation suivante:

$$G_0 = \frac{k_p T}{l_e^{3.5}}$$

Nous avons reporté sur la figure V-6-2 la variation de G''_{\min}/G_0 en fonction de la concentration en surfactant pour deux des sels étudiés. Cette quantité passe par un minimum qui est corrélé au maximum de la viscosité. Elle montre également deux lois d'échelle avec, dans le domaine I, des exposants de -0.9 et de -1.1 pour les systèmes CTAC/NaTos et CTAC/NaSal respectivement et de 0.9 et 1.3 dans le domaine II.

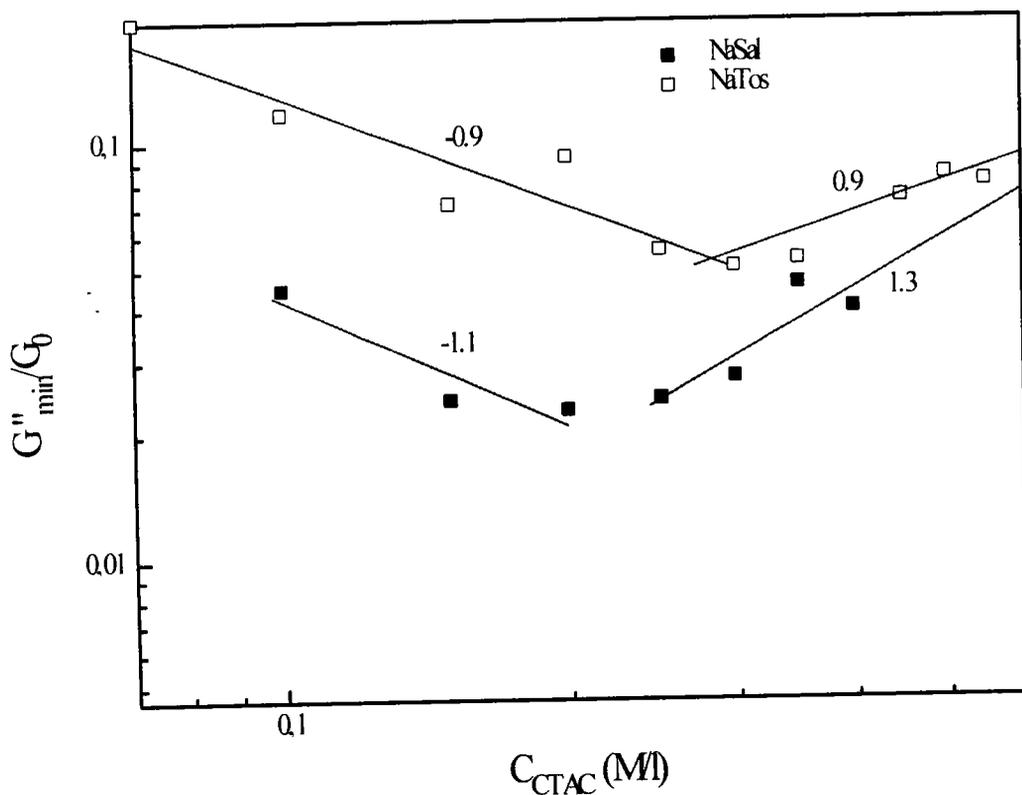


Figure V-6-1: Variation de G''_{\min}/G_0 avec la concentration en CTAC

Dans le domaine I. ces exposants sont en accord avec l'idée de la présence à la fois de connexions et d'enchevêtrements dans le système micellaire. En effet, les valeurs -0.9 et -1.1 sont comprises entre $-7/4$ (absence de connexions) et $-3/4$ (réseau entièrement multiconnecté).

Dans le domaine II. les exposants des lois d'échelle de η_0 et τ_R sont inhabituels. Aucune théorie n'existe à présent pour expliquer ces données. La décroissance rapide du temps de relaxation pourrait suggérer une diminution de la longueur des micelles. Cependant, cette possibilité est écartée du fait de la croissance monotone du module élastique G_0 qui indique que la même structure est préservée et que c'est seulement la densité de l'enchevêtrement qui varie.

Le mécanisme qui gouverne la relaxation des contraintes reste à élucider. Une particularité néanmoins de ce processus, qu'il faut noter, c'est qu'il est caractérisé par un temps de relaxation unique.

Nous reportons sur les figures V-6-2 et V-6-3 les variations de G' et G'' en fonction de la pulsation pour les deux systèmes en présence de NaSal et de NaTos.

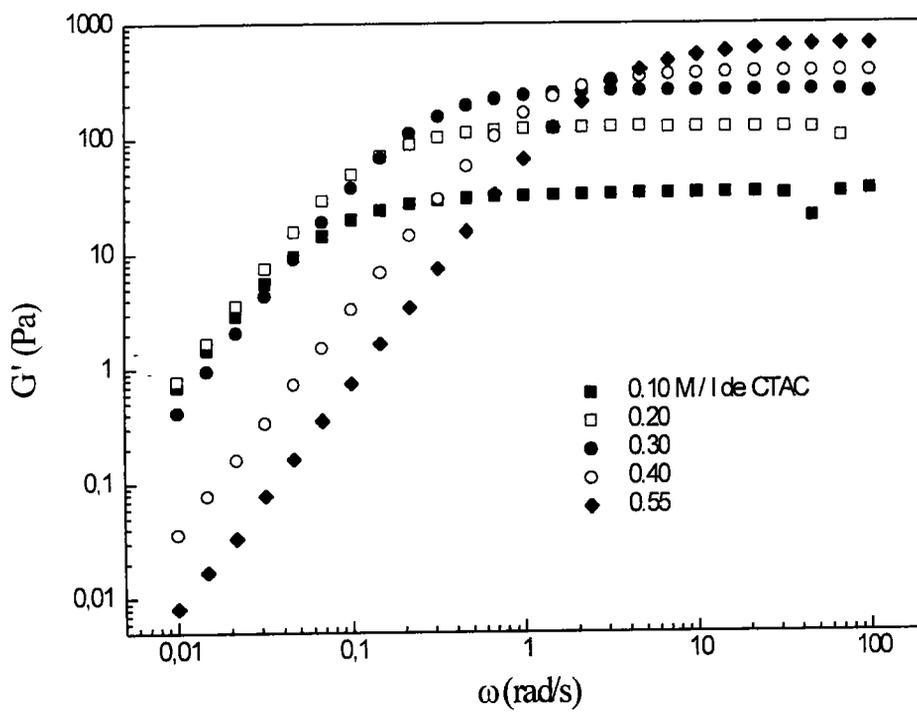
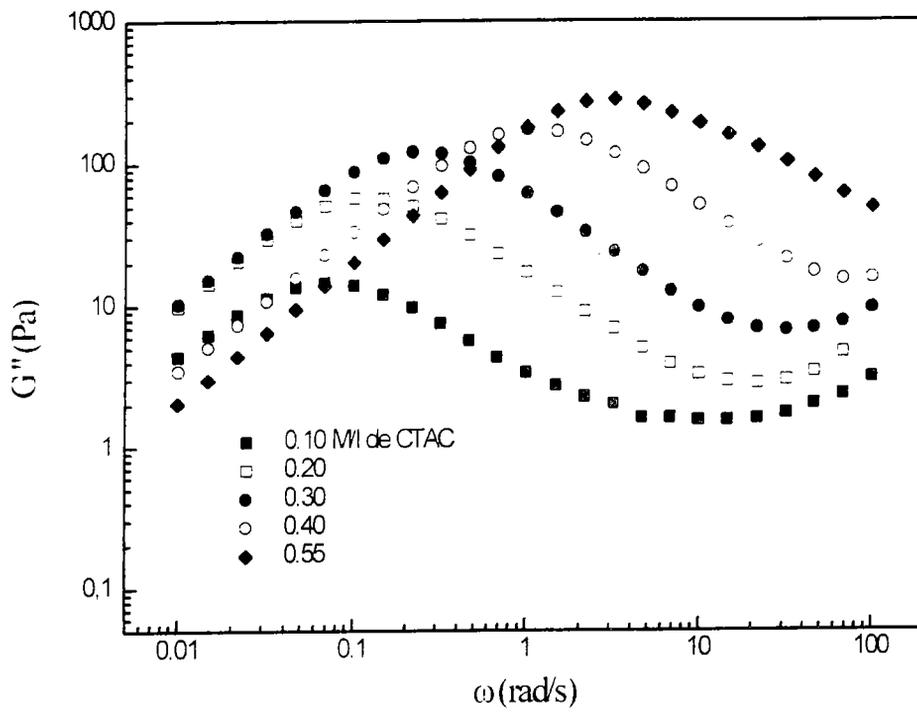


Figure V-6-2: Variation de G'' et de G' en fonction de la pulsation ω pour le système CTAC en présence de NaSal

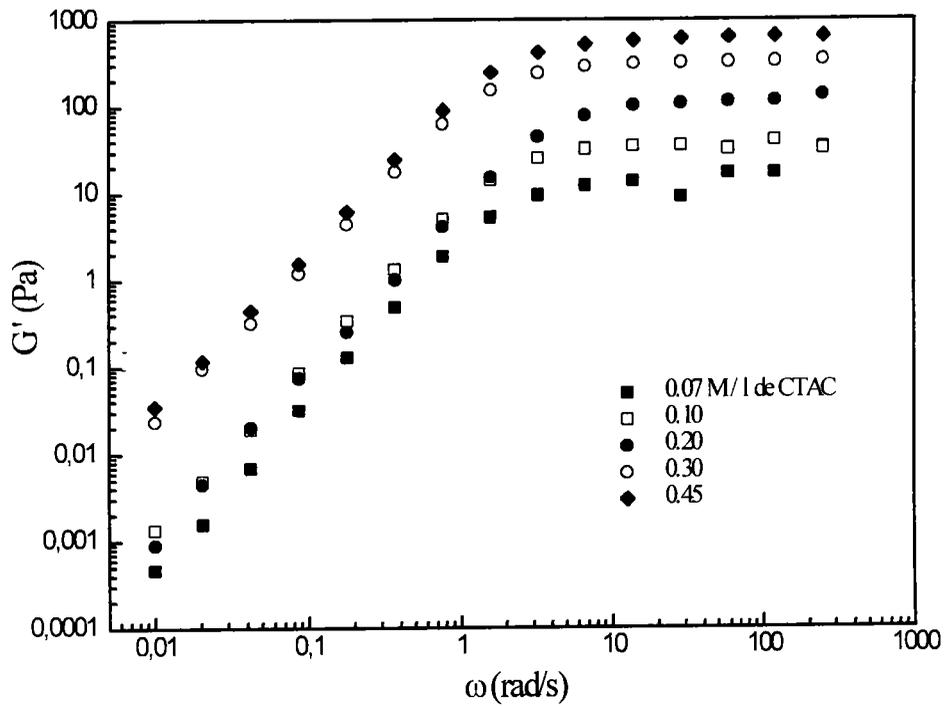
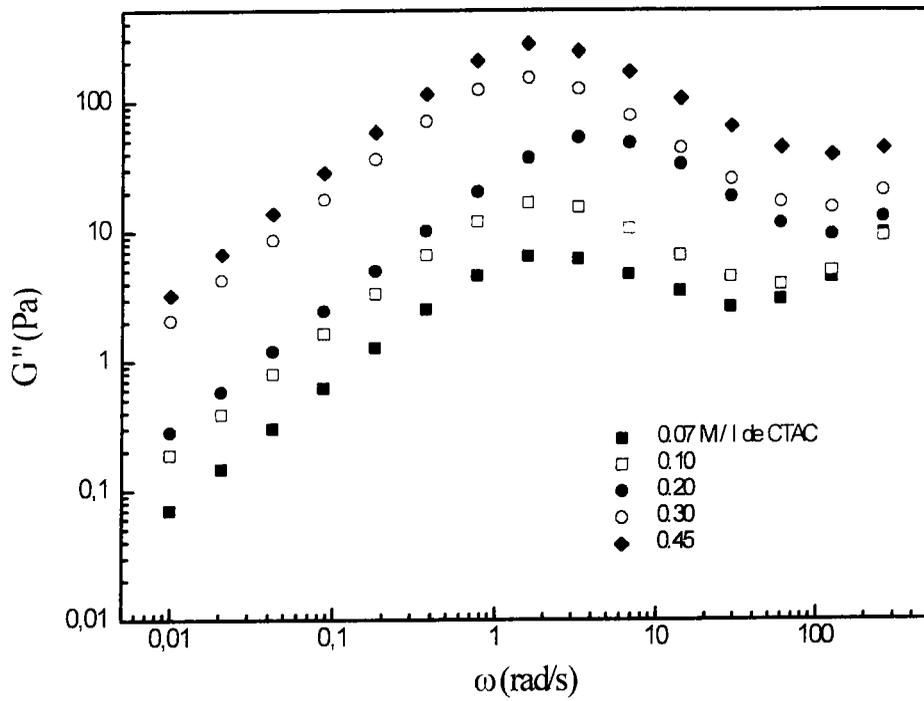


Figure V-6-3: Variation de G'' et de G' en fonction de la pulsation ω pour le système CTAC en présence de NaTos

V-7 Références

- [1] M. E. Cates: *Macromolecules* 20, 2289 (1987)
- [2] M. E. Cates: *J. Phys. France* 49, 1593 (1988)
- [3] S. J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux and F. Kern: *J. Phys. IV* 3, 197 (1993)
- [4] H. Rehage and H. Hoffmann: *Mol. Phys.* 74, 933 (1991)
- [5] J. Appel, G. Porte, A. Khatory, F. Kern and S. J. Candau: *J. Phys. II* 2, 1045 (1992)
- [6] T. J. Drye and M. E. Cates, *J. Phys. Chem.* 96, 1367 (1992)
- [7] F. Lequeux: *Europhys. Lett.* 19, 675 (1992)
- [8] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appel, G. Porte, N. Morie, A. Ott and W. Urbach: *Langmuir* 9, 933 (1993)
- [9] A. Aït-Ali and R. Makhoulfi; *J. Rheology* 41, 307 (1997)
- [10] P. G. De Gennes; *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press (Ithaca and London)
- [11] M. S. Turner, C. Marques and M. E. Cates; *Langmuir* 9, 695 (1993)
- [12] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern and S. J. Candau; *Langmuir* 9, 1456 (1993)
- [13] U. Olsson, O. Sodermann and P. Guering; *J. Phys. Chem.* 90, 5223 (1986)
- [14] U. R. K. Rao, C. Manohar, B. S. Valaulikar and R. M. Iger; *J. Phys. Chem.* 91, 3286 (1986)
- [15] N. A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish; *Phys. Rev. Lett.* 71 (6), 939 (1993)
- [16] [15] J. F. Berret, D. C. Roux and G. Porte; *J. Phys. II France* 4, 1261 (1994)
- [17] C. A. Burton; *Reaction Kinetics en Micelles*, E. H. Cordes, Ed Plenum, N. Y. (1973)
- [18] J. W. Larsen, L. J. Magid and V. Payton; *Tetrahedron Letters* 29, 2663 (1973)
- [19] J. W. Larsen and L. B. Tepley; *J. Org. Chem.* 41 (18), 2968 (1976)
- [20] C. Gamboa and L. Sepulveda; J. E. Puig and O. Monero; *Langmuir* 12, 2645 (1996)

[21] J. F. A. Soltero, J. E. Puig and O. Monero; *Langmuir* 12, 2645 (1996)

[22] H. Rehage and H. Hoffmann; *J. Phys. Chem.* 92, 4712 (1988)

[23] D. J. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers*; J. Wiley & sons INC

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a porté sur l'étude du comportement rhéologique non-linéaire de solutions de micelles "géantes" flexibles (ou vermiculaires) et sur la croissance micellaire dans les systèmes peu ou pas échantés au moyen de la viscoélasticité linéaire.

L'étude du comportement rhéologique non-linéaire effectuée notamment sur une solution à 0.07M/l de CTAC ($[\text{NaSal}], [\text{CTAC}] = 0.6 - 0.1 \text{ M/l}$ de NaCl) nous a permis de comprendre l'origine du comportement asymptotique de la contrainte dans le cas des micelles enchevêtrées "géantes" et flexibles. En effet, l'utilisation conjointe de la rhéologie et de la biréfringence d'écoulement, appuyée par une visualisation optique effectuée entre polariseur et analyseur croisés, nous a permis de mettre en évidence l'écoulement en "bandes" de cisaillement. On a pu montrer qu'à des gradients de vitesse correspondants au domaine plateau de la contrainte, dans l'entrefer d'une cellule Couette, la solution se séparait en deux bandes où les micelles sont orientées différemment dans le champ de l'écoulement. Probablement, dans l'une des phases, l'orientation dans le sens de l'écoulement est complète comme le montrent également les spectres de neutrons. Les expériences de rhéologie ont notamment montré que les paramètres (contrainte réduite et nombre de Weissenberg) qui caractérisent le comportement rhéologique non-linéaire, sont très proches de ceux prédits par le modèle de Cates. Ces résultats nous ont conduit à interpréter ce comportement comme dû à une instabilité, conduisant à un écoulement en "bandes" de cisaillement en accord avec la théorie.

L'étude quantitative effectuée sur la rhéologie non-linéaire dont les données sont comparées aux prédictions du modèle de Cates nous a conduit aux conclusions suivantes:

- au-delà d'une certaine concentration en sel de fond NaCl, les systèmes micellaires formés en

présence de salicylate de sodium ont un comportement de type fluide de Maxwell quelle que soit la teneur en sel de fond après ce maximum. Que les micelles soient simplement enchevêtrées ou multiconnectées, ces systèmes montrent un comportement caractéristique où la contrainte atteint un domaine plateau.

- la contrainte réduite et le nombre de Weissenberg qui caractérisent le comportement non-linéaire sont indépendants de la concentration en sel de fond et de la température dans un domaine allant de 20 à 45°C.

- un très bon accord entre la théorie et l'expérience a été trouvé pour la contrainte réduite alors que le nombre de Weissenberg tend vers 1.

Les travaux effectués sur la croissance micellaire induite par l'augmentation de la quantité de surfactant, dans les systèmes à rapport $[Sel]/[CTAC]$ constant sans ajout de sel de fond, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un maximum dans la courbe de viscosité en fonction de la concentration en surfactant. Ce maximum est jusque là inhabituel. Bien qu'apparaissant dans la littérature ce comportement n'a pas été traité. Il nous rappelle cependant le maximum de la courbe de viscosité en fonction de la concentration en sel.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence l'existence de deux domaines de croissance caractérisés par des lois d'échelle avec des exposants qui ne reflètent pas du tout ceux obtenus dans le cas des micelles enchevêtrées, quel que soit le processus de coupure-recombinaison considéré. L'interprétation du comportement dans le domaine I, avant le maximum, semble possible. En effet, les exposants obtenus à la fois pour la viscosité et le temps de relaxation corroborent ceux obtenus dans l'étude du système $CPClO_3$ qui sont interprétés comme étant dus à la présence de branchements ou de connections. La présence de ces branchements conduit à

une diminution de la viscosité ou à une modeste croissance de celle-ci avec des exposants réduits.

Le comportement dans le domaine II est plus délicat à interpréter. La croissance monotone de G_{II} ne suggère pas un changement structural après le maximum. Elle ne suggère pas non plus l'apparition du régime concentré ou d'Onsager pour lequel une décroissance de G_{II} est observée, ni une diminution de la longueur des micelles. Jusqu'à présent, il n'existe pas de théorie qui puisse expliquer ce comportement.

Ce travail nécessite d'autres études pour arriver à une compréhension complète de ce mécanisme de relaxation.

Liste des publications

Ce travail de thèse a donné lieu aux publications suivantes:

1) R. MAKHLOUFI, J. P. DECRUPPE, A. AÏT-ALI and R. CRESSELY

Rheo-optical Study of Worm-like Micelles Undergoing a Shear Banding Flow

Europhysics Letters, **32** (3), pp. 253-258 (1995)

2) A. AÏT-ALI and R. MAKHLOUFI

On the nonlinear rheology of a wormlike micellar system in the presence of sodium salicylate salt

Journal of Rheology, **41** (2), pp. 307-318 (1997)

3) A. AÏT-ALI and R. MAKHLOUFI

Linear and nonlinear rheology of an aqueous concentrated system of Cetyltrimethylammonium chloride and sodium salicylate

Physical Review E, **56** (4), pp. 4474-4478 (1997)

4) A. AÏT-ALI and R. MAKHLOUFI

Effect of Organic Salts on Micellar growth as studied by rheology

soumis à Colloïd and Polymer Science