

Mémoire présenté pour l'obtention d'une
Habilitation à Diriger des Recherches

Denis C. D. ROUX

Université Joseph Fourier de Grenoble, France



Rhéologie : de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique

présenté le mardi 2 mars 2010

Jean-Paul DECRUPPE	Professeur, Université Paul Verlaine, Metz	Rapporteur
Nadia EL KISSI	Directrice de Recherche, Laboratoire de Rhéologie, Grenoble	Examinatrice
Henri PARIS	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble	Examineur
Cyrille ROCHAS	Directeur de Recherche, CERMAV, Grenoble	Président
Peter J SCALES	Professeur, "The University of Melbourne", Australie	Rapporteur
Jean-François TASSIN	Professeur, Université du Maine, Le Mans	Rapporteur

« C'est une bien triste chose qu'il y ait de nos jours
si peu d'informations inutiles. »

Oscar Wilde – A Few Maxims for the
Instruction of the Over-Educated

« Apprendre ? Certainement, mais vivre d'abord, et
apprendre par la vie, dans la vie. »

DEWEY John

« Le couvercle

En quelque lieu qu'il aille, ou sur mer ou sur terre,
Sous un climat de flamme ou sous un soleil blanc,
Serviteur de Jésus, courtisan de Cythère,
Mendiant ténébreux ou Crésus rutilant,

Citadin, campagnard, vagabond, sédentaire,
Que son petit cerveau soit actif ou soit lent,
Partout l'homme subit la terreur du mystère,
Et ne regarde en haut qu'avec un oeil tremblant.

En haut, le Ciel ! ce mur de caveau qui l'étouffe,
Plafond illuminé par un opéra bouffe
Où chaque histrion foule un sol ensanglanté ;

Terreur du libertin, espoir du fol ermite :
Le Ciel ! couvercle noir de la grande marmite
Où bout l'imperceptible et vaste Humanité.

Charles BAUDELAIRE

« A ma femme, que j'adore, et à mes enfants que je vois
grandir avec plaisir. »

DCD ROUX

« Si tu ne trouves pas ton bonheur c'est que tu ne l'as pas
bien cherché. »

« Ce qui est vrai à la lampe n'est pas toujours vrai au
soleil. »

Joseph Joubert

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs et d'avoir accepté la fonction de rapporteur.

Le travail présenté dans ce document est le fruit de rencontres, de discussions et je tiens ici à remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail.

Tout d'abord, Yann Auffret que j'ai encadré durant son doctorat à cheval entre le Laboratoire de Rhéologie et "The Melbourne School of Engineering Department of Chemical & Biomolecular Engineering" dans le cadre d'une co-tutelle avec Dave Dunstan.

Justin Cooper-White, David Boger, Christine Collis et Viyada Tirtaatmadja qui m'ont accueillis à Melbourne lors de ma délégation à Melbourne. Mon séjour familiale en Australie restera à jamais gravé dans ma mémoire. La qualité de l'environnement de travail et l'accueil reçu à Melbourne a été l'occasion pour moi de me relancer dans la recherche.

Damien Vadillo et Leonard Schwartz qui m'ont permis de percevoir quelques détails sur le sujet de l'impact et de l'étalement des gouttes. Les discussions avec Damien et Leonard ont toujours été pleines de dynamisme et pragmatisme. La simplicité du contact et l'envie de communiquer est une qualité que j'ai apprécié.

Je tiens à remercier tout particulièrement Nadia EL Kissi, François Caton du laboratoire de rhéologie ainsi qu'Isabelle Paintrand, Cyrille Rochas et Yoshi Nishiyama du CERMAV pour leurs collaborations. Je remercie aussi l'ensemble des membres du Laboratoire de Rhéologie qui inébranlablement prennent une petite collation parfois avec gâteaux à 10h et 16h.

Merci aux personnes qui ont travaillé avec moi au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax : Marie-Pierre Beatrix documentaliste, Brigitte Mermet à l'accueil, Christian qui a toujours été disponible pour me donner un coups de main, Jean-Philippe en métrologie qui entre midi et deux s'échappait avec moi pour des courses effrénées et enfin Jean-Yves Charneau pour son assistance sans faille.

Merci à Jean Marc Haudin, Bernard Monasse, Michel Vincent et Edith Peuvrel-Disdier du CEMEF pour l'aide que chacun m'a apportée à différents moments et sur plusieurs projets.

Je suis reconnaissant à Jean-François Berret, Grégoire Porte et Jacqueline Appel sans qui je n'aurais pas commencé à faire de la recherche.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont rendu plus agréable ses années, amis, collègues, parents et autres personnes ayant accordé un instant de leur vie à mon attention : Louise, Basile, Valérie, Eric, Valérie, Nicolas, Edwige, Jean-Michel, Natacha, Laurent, Sabine, Xavier, Corina, Marie-Pierre, Yvan, Jean-François Daian ...

Sommaire

1	Résumé	7
2	Abstract	9
3	Curriculum Vitæ	11
3.1	Responsabilités administratives et collectives	13
3.2	Communications	14
3.3	Publications nationales	16
3.4	Publications internationales	16
4	L'injection un procédé industriel de transformation des polymères	17
4.1	introduction à l'injection des thermoplastiques	17
4.2	Les défauts de vagues des pièces injectées en polypropylène	19
5	Dynamique des Gouttes	23
5.1	Formation et énergie d'une goutte	23
5.2	Impact sur les surfaces solides	26
5.3	Rayon d'expansion maximum d'une goutte sur une surface solide	30
5.4	Qu'arrive-t'il après l'expansion maximale de la goutte?	32
6	Les systèmes moléculaires organisés	35
6.1	Introduction aux Systèmes Moléculaires Organisés	35
6.2	Rhéologie de phases isotropes	41
6.3	Rhéologie d'une phase nématique	44
6.4	Rhéologie d'une phase lamellaire	47
	Conclusion	58
	Bibliographie	70

Chapitre 1

Résumé

Ce mémoire retrace mes activités de recherche aussi bien universitaire qu'industrielle. Il constitue un aperçu des différents sujets de recherche sur lesquels je me suis penché. Mais avant d'aborder la description du manuscrit, je souhaite faire un petit écart sur une question qui me semble importante.

Je me souviens que lorsque j'étais en thèse Jean-François Berret me demandait souvent : "Mais quel est la problématique?". Cette question est le quotidien du chercheur. Elle lui permet de se pencher sur un problème qu'il n'a pas choisi mais qui est venu à lui par la concomitance d'évènements professionnel et personnel. Il l'aborde dans un premier temps en s'appuyant sur ses expériences passées, ses connaissances et son sens de l'imagination. Ensuite, c'est le travail sur le sujet de recherche qui petit à petit modifie, transforme et fait évoluer les idées initiales. En piochant largement dans la littérature, le chercheur tente d'expliquer le problème, il se construit une image et se persuade de sa validité. Il se remet en cause et doit savoir écouter avant d'imposer ses idées. Il définit le domaine de validité de son problème et souhaite apporter une interprétation juste, juste dans le sens de la conformité à la norme. Cette étape franchie, il pourra alors transmettre son savoir et ainsi faire naître un sentiment de reconnaissance indispensable à son bien être. D'une certaine façon l'habilitation à diriger des recherches est une étape permettant d'atteindre cette reconnaissance puisqu'elle marque une réflexion sur soi et ses travaux de recherche.

Le mémoire que vous allez lire, parcourir ou feuilleter est découpé en quatre parties. La première n'est autre que mon curriculum vitae. Les trois autres portent sur mes travaux de recherche présentés par thématiques.

La première thématique est celle que j'ai rencontrée après mon doctorat au sein du Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax. Cette expérience riche en évènements et en rencontres m'a fait toucher du doigt le monde industriel de la plasturgie. A Oyonnax, la vallée s'est transformée avec le temps; elle est passée successivement d'une économie d'agriculture à une économie artisanale pour ensuite se tourner à la fin du XIXième siècle vers la transformation des plastiques lors de l'apparition du celluloïd. C'est donc au sein d'un environnement marqué par le dynamisme que j'ai abordé la plasturgie. Parmi les différents sujets que j'ai eu l'occasion de traiter, j'ai volontairement restreint la présentation à l'injection des thermoplastiques en phase de remplissage d'un moule.

J'ai abordé la seconde thématique de l'impact de gouttes lors de ma délégation au "particulate fluids processing centre" de l'Université de Melbourne en Australie. Ce fut encore l'occasion d'échanger et d'apprendre avec une organisation totalement différente de la France. L'objectif de la problématique était de comprendre les mécanismes intervenants lors de l'impact aux premiers instants. Pour cela, une caméra rapide pouvant filmer jusqu'à 64 000 images par seconde a été utilisée pour observer et quantifier l'impact de gouttes d'eau sur une surface solide. Mon travail à tout d'abord consisté à réaliser le banc optique de mesure. Ce dernier étant mis au point, je me suis alors transformé en un nuage d'un type un peu particulier car je ne devais faire tomber qu'une seule goutte de diamètre et de vitesse contrôlée sur une surface solide ou liquide.

Enfin, la dernière thématique est celle que j'ai traitée en thèse mais aussi très récemment avec la thèse de Yann Auffret en co-tutelle avec l'Université de Melbourne. Cette partie traite de la dynamique sous écoulement des fluides visqueux et élastiques constitués par des mélanges de : tensioactifs, solvants et d'eau avec ou sans écrantage des charges. La rhéologie de ces systèmes auto-assemblés est décrite

pour trois phases : une isotrope et deux de cristal liquide. Pour chaque système étudié, le comportement macroscopique a été mis en parallèle avec les échelles micro- et nano-scopiques. C'est ce que l'on appelle maintenant une étude trans-échelles.

Le point commun entre les différents thèmes est de façon indéniable la rhéologie. L'écoulement est le cœur de chacun des problèmes et l'influence de l'écoulement sur les structures aux différentes échelles est dans la mesure du possible traité dans chacune des thématiques. Parfois les fluides utilisés sont Newtoniens mais le plus souvent ils sont visco-élastiques ou visco-plastiques et subissent de profondes transformations lors des écoulements.

Pour finir ce mémoire, une projection des perspectives est donnée. Certaines sont à court terme d'autres à long terme et enfin d'autres sont des intentions sur mes recherches futures.

Mots clefs : rhéologie, injection, défauts d'aspect, impact de gouttes, étalement, ligne de contact, systèmes moléculaires organisés, tensioactif, bandes de cisaillement, visco-élasticité, visco-plasticité.

Chapitre 2

Abstract

This report draws my research activities at the university but also in industry. it constitutes an outline of the various subjects on which I am working since my PhD thesis. But, before approaching the description of the manuscript, I wish to make a small detour on a question which seems to me important.

I remember, when I was in thesis with Jean-François Berret. He often asked me : " but what is the mean problem ? ". This question is the everyday life of the researcher. It allows him to investigate a problem who came from a concordance of professional and personal events. When the subject is known, the researcher approaches it firstly by his past experiences, his knowledge and his imagination. Then, his ideas are modified, transformed and developed during his work. By the litterature digging, the researcher find some explanation, justification for his own think. When he is persuaded of the correctness of his modelisation, he define the validity domain of his interpretation. At this stage, he can pass his knowledge and so create a gratefulness which is indispensable for his well-being. In a way the "habilitation à diriger des recherches" (capability to drive researches) is a stage allowing to reach a recognition because it marks a reflexion on his research works.

The report you will read, or go through or simple quickly look at is cutting in four parts. The first one is my curriculum vitae. The three others deals with my works research showed by themes.

The first theme is the one that I met after my PhD thesis at the "pole européen de plasturgie" at Oyonnax in France. This experience rich in event and in meeting was fully immersion into the world of industry of plastics processing. During the past, the valley of Oyonnax was transformed passing successively to an agriculturale economy to home-made craft, especially comb, before to fall down into the processing plastic at the end of the XIXth century when the celluloid came. It is thus within an dynamic environment that I approached the plastics processing industry. Among the various subjects that I had the opportunity to handle. I voluntarily restricted the presentation to the thermoplastic injection and more precisely during the filling phase of a mould.

I was deal to the second theme of the drop impact during my delegation at the particulate fluids processing center of the university of Melbourne in Australia. It still was the opportunity to exchange and to learn with a totally different organization. The objective of the problem was to understand mechanisms driving the first instants of drop impacts. For that purpose, a fast camera video camera was used and allow us to capture drops impacting solid and liquid surfaces with a frequency between 1 000 to 64 000 images per second. This experience allow me to see what human cannot see with their own eyes.

Finally, the last theme is the one that I dealt in thesis and also very recently with the thesis of Yann Auffret in "a cotutelle" agreement between The university of Melbourne and the University Joseph Fourier of Grenoble. This part deals with the dynamics under flow of the viscous fluids and the elastics behaviors of a mixtures made of : surfactants, solvents and water. Those systems are very interesting because they can form different phases at thermodynamic equilibrium. In this document I focus my attention onto three phase one isotropic and two liquid crystals. For every studied system, the macroscopic behavior, under flow, was completed by characterisations at micro- and nano-scopic scale. The aim of those studies is to link those different scales to ensure a better undstanding of the mechanical behavior under flow.

The common point between the various subjects is in the rheology. The flow is the heart of each of the problems and the influence of the flow on the structures in the various scales is handled as when it is possible in each of the themes. Sometimes the used fluids are Newtoniens but mostly they are visco-elastic or visco-plastics. Often they undergo profound transformations during the flows. Finally, if someone ask me : "why are you studied those fluids?". I can reply : "because they are doing some funny think and by this mean let me hope that humanity is not lost."

Key words : Rheology, injection molding, flow marks, drop impact, spreading, contact line, surfactant, shear banding, visco-elasticity, visco-plasticity.

Curriculum Vitæ

Etat civil

ROUX Denis
Nationalité : française

Fonction actuelle

Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier
Laboratoire de Rhéologie (UMR5520)
Unité de Formation et de Recherche de Mécanique
BP53 Domaine Universitaire
F-38041 Grenoble Cedex 9 France
téléphone : (33) 4 76 82 51 67
Courriel : denis.roux@ujf-grenoble.fr

Cursus

- 2010** Formation interne e niveau I : "Nouveaux utilisateurs du parc instrumental de la plate-forme de microscopie" du Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV)
- 1995** Doctorat à l'Université de Montpellier II dans la Spécialité : Milieux Denses et Matériaux. Sujet de thèse : rhéologie et structure sous écoulement de phases isotrope et nématique de micelles allongées et flexibles.
- 1994** Ecole de Physique de la Matière Condensée : session de matière molle - Beg Rohu (Quiberon).
- 1992/1995** Formation au métier d'enseignant - Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur de l'Académie de Montpellier.
- 1991** Diplôme d'Etudes Approfondies de Physique Théorique : modèles théoriques de la physique. Sujet de stage : étude préliminaire d'un dispositif de mesure de la pression d'un connecteur de carte à puce (société Gemplus).
- 1990** Maîtrise de Physique à l'Université de Montpellier II.
- 1989** Licence de Physique à l'Université de Montpellier II.
- 1988** Diplôme d'Etudes Universitaires Générales, mention sciences : section A (Physique/Chimie) à l'Université de Montpellier II.
- 1985** Baccalauréat de Technicien en Electronique au Lycée Technique Dhuoda à Nîmes.

Expériences professionnelles

- 1999/..** Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier de Grenoble.
 - 2002/2003** Délégation au sein du "Particulate Fluids Processing Centre, Chemical and Biomolecular Engineering Departement", Université de Melbourne, Australie.
 - 1998/1999** Responsable du Service Mesure Physique - Métrologie au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax.
 - 1997/1999** Formateur au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax .
-

1996/1998 Ingénieur en Rhéologie au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax.

1997 Vacataire à l'Institut Universitaire de Technologie d'Annecy.

1995/1996 Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de Perpignan.

1992/1995 Moniteur à l'Université de Montpellier II.

Activités pédagogiques

Cours :

- Résistance des matériaux (IUP GSI1).
- Mécanique du solide (IUP GMP1).
- Mécanique des milieux continus (Licence L3).
- Propagation de la lumière dans les milieux anisotropes (1ère année d'Ecole d'Ingénieur - Ecole Supérieur de Plasturgie Oyonnax).
- Les cristaux liquides sous écoulement (1ère année d'Ecole d'Ingénieur - Ecole Supérieur de Plasturgie Oyonnax).
- Initiation à la rhéologie (Formation professionnelle au Pôle Européen de Plasturgie Oyonnax).
- Initiation à l'instrumentation industrielle (Formation professionnelle au Pôle Européen de Plasturgie Oyonnax).
- Influence des conditions de mise en forme sur le produit (DESS IPRO3).
- Méthodologie instrumentale (DESS IPRO3).
- Mise en Forme : Procédés Matériaux Modélisation (M2MPM2).
- Mécanique des milieux continus (Licence L3 Valence - Drôme)

Travaux-dirigés :

- Mécanique analytique (L3 Mécanique)
- Résistance des matériaux (IUP GSI1).
- Mécanique du solide (IUP GMP1, DEUG MIAS).
- Mécanique des milieux continus (IUP GSI2, IUP GMP2, Licence L3).
- Propagation de la lumière dans les milieux anisotropes (1ère année d'Ecole d'Ingénieur - Ecole Supérieur de Plasturgie Oyonnax).
- Electricité (Deug : Perpignan).
- Mécanique du point (ISTG, Deug : Perpignan).
- Optique (DEUG : Montpellier).
- Relativité restreinte (Deug : Montpellier).
- Mécanique quantique (Deug : Montpellier).

Travaux-pratiques :

- Résistance des matériaux (IUP GSI1, M1 Mécanique).
- Mécanique du solide (IUP GMP1, DEUG MIAS).
- Mécanique des milieux continus (IUP GMP2, Licence L3).
- Initiation à la programmation sous le logiciel veetest (Formation professionnelle : Pôle Européen de Plasturgie Oyonnax).
- Mécanique vibratoire (GMP1 : Annecy).
- Mathématiques appliquées : analyse numérique - Turbo Pascal (Perpignan et Montpellier).
- Simulation numérique sous Moldflow (DESS IPRO3, Licence L3).

Tutorat-de-stages :

- DESS Mécanique Simulation Modélisation.
- Projets de fin d'étude d'ingénieur de l'Ecole Supérieure de Plasturgie d'Oyonnax.

Encadrement de thèses

- co-directeur de la thèse en co-tutelle Franco-Australienne de Yann AUFFRET (2005-2008), "Rhéologie et structure des phases concentrées du système ternaire AOT/Iso-Octane/Eau".

- co-directeur de la thèse en co-tutelle Franco-Camerounaise de Clément SAIDOU (2005-...), "Caractérisation et valorisation des gommages hydrocolloïdes de quelques légumes d'utilisation ménagère courante au Cameroun".

Encadrement de stages

- Yann AUFFRET (2005) Master 2 Recherche rhéologie, "Caractérisation par rhéométrie et par diffusion de la lumière du mélange ternaire AOT/Iso-octane/eau (Master 2 Rhéologie)".
- Nicolas EDELBRUK (2006) Master 2 Professionnalisant Mécanique Simulation Modélisation, "Etude numérique de l'étalement d'une goutte Newtonienne et d'un fluide à seuil de contrainte".
- Selin OZGUVEN et Jérôme BOISSIER (2006), Projet de Master 2 professionnalisant IPRO3, "Projet goutte d'eau".
- Romain BOUVAREL (2006) Master 1 Mécanique, "Caractérisation rhéologique du système micellaire inverse : AOT/ISO-OCTANE/EAU avec addition de Glucose".
- Fabrice SCHOEGLES (2005), Master 1 Mécanique, "Dépot de gouttes sur substrats hétérogènes"

Responsabilités administratives et collectives

Rapporteur : Journal of rheology, Langmuir, Physics of Fluids, Journal of Colloid and Interface Science.

2007/.... Correspondant d'Unité d'Enseignement et de Recherche de Mécanique à Valence.

2007/.... Gestion de l'unité d'enseignement : "Mécanique des milieux déformables", Licence 2 à Valence.

2006/.... Gestion de l'unité d'enseignement de découverte : "De l'expérience à la modélisation", Licence 1 à Grenoble.

2004/.... Gestion de l'unité d'enseignement : "Mécanique des milieux continus", Licence 3 à Valence.

2004/.... Gestion de l'unité d'enseignement : "Rhéologie des matériaux complexes et du vivant", Master 1 à Grenoble.

2007 Membre du jury de thèse de Damien Vadillo : "Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur différents types de substrats".

2006 Rapporteur du mémoire de Diplôme de Recherche Technologique (DRT) de Romain Guigon : "Dimensionnement et réalisation d'une structure piézoélectrique vibrante pour la récupération de l'énergie mécanique des gouttes de pluie".

2004/2005 Responsable du service des enseignants de l'unité de formation et de recherche de mécanique de Grenoble.

2002/2003 Animation du "Technical Meeting" du "Particle Fluids Processing Centre" à l'Université de Melbourne (Australie).

2002-2003 "Volunter - Display to prospective students - Discovery day 2002, Département of Chemical Engineering, The University of Melbourne", Australie.

2001/2002 Mise en place et Gestion de l'unité d'enseignement de rhéologie des matériaux complexes et du vivant à Grenoble.

1998/1999 Responsable du service de Mesure Physique-Métrologie au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax.

1997/1998 Membre du jury de sélection des étudiants au concours d'entrée à l'Ecole Supérieure de Plasturgie à Oyonnax.

1994 Co-organisateur du Congrès Physique en Herbe à Montpellier.

1992/1995 Membre du Conseil de Département de la Matière Condensée de l'Université de Montpellier II.

1991 Co-fondateur de l'association Quanta des Etudiants de Physique de l'Université de Montpellier II.

Communications

1. J-Y. Charneau, M. Tixier, B. Monasse, D. Roux, "Défauts d'aspect des pièces moulées par injection : Influence des interactions polymère fondu/moule sur l'initialisation et la propagation des défauts", 39ème Journée du Cercle d'Etudes des Métaux, Colloque Moules et Outils 2000, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Mai (2000).
2. <http://pof.aip.org/pof/gallery> : 2003 GALLERY Winning entries from the 20th Annual Gallery of Fluid Motion exhibit, held at the 55th Annual Meeting of the American Physical Society, Division of Fluid Dynamics (Dallas, Texas, November 2002).
3. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on a glass surface" (Séminaire : Particulate Fluids Processing Centre, Melbourne 2003).
4. D.C.D. Roux, J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on a glass surface" (11th International Conference on Surface and Colloid Science, Iguassu, Brazil, 2003).
5. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on solid surfaces" (Séminaire : Laboratoire de Dynamique des Phases Condensées, Montpellier 2004).
6. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on a glass surface" (Séminaire : Laboratoire de Spectrométrie de Grenoble 2004).
7. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on solid surfaces" (Séminaire : LTHE de Grenoble 2004).
8. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on a glass surface" (Séminaire : Laboratoire de Rhéologie 2005).
9. D.C.D. Roux, V ; Tirtaatmadja, N. Tirtaatmadja, J. Cooper-White, "Drop impact on solid and liquid surfaces", Second International Conference on Non Linear Phenomena : Modelling and Analysis, Errachidia, Morocco, April (2005).
10. D. Roux, V. Tirtaatmadja, N. Tirtaadmadja, J. Cooper-White, D. Vadillo, "Drop impacts on solid and liquid surfaces", AERC, 3rd Annual European Rheology Conference, Hersonisos, Crete (2006).
11. Yann Auffret, Denis C. Roux, David D. Dunstan, "Shear induced gelation within ordered phase of rod-like micelles formed by AOT, iso-octane and water (5.B.15)", ECIS, 21st Conference of European Colloid and Interface Society, Geneva, Switzerland (2007).
12. Yann Auffret, Denis C. Roux, N. El Kissi, F. Caton, David D. Dunstan, I. Pignot-Paintrand, Y. Nishiyama, C. Rochas, "Ecoulement et non écoulement d'une phase lamellaire chargée et multi-connectée", 43ème colloque du Groupe Français de Rhéologie : "Rhéologie et thermodynamique", Palaiseau (2008).
13. Y. Auffret, D.C.D. Roux, N. EL Kissi, F. Caton, D.E. Dunstan I. Pignot-Paintrand, Y. Nishiyama, C. Rochas, "(Dé)structuration sous écoulement d'un cristal liquide lamellaire.", 44ème colloque du groupement Français de rhéologie : "Rhéologie à toutes les échelles", Strasbourg (2009).

Publications nationales

1. J.Y. Charneau, M. Tixier, D. Roux, V. Durand, J.P. Gazonnet, B. Monasse, J.M. Haudin, M. Vincent, L. Stockman, L. Mathieu, "Défauts d'aspect des pièces moulées par injection : Exemple de l'influence de la surface du moule sur les défauts de vague", Matériaux et Techniques, Numéro Hors Série Moules et Outils, Décembre (2000).
2. J.Y. Charneau, D. Roux, V. Durand, J.P. Gazonnet, B. Monasse, J.M. Haudin, M. Vincent, L. Stockman & L. Mathieu, "Défauts de vague en surface de PP injecté : influence des paramètres du procédé et formation dans l'effet fontaine", Plastiques & Elastomères, Janvier - Février (2001).
3. Y. AUFFRET, D.C.D. ROUX*, N. EL KISSI, F. CATON, D.E. DUNSTAN, I. PIGNOT-PAINTRAND, Y. NISHIYAMA, C. ROCHAS, "Ecoulement et non écoulement d'une phase lamellaire chargée", à paraître, Rhéologie (2009).

Publications internationales

1. J. Appell, G. Porte, J-F. Berret, D.C. Roux, "Some experimental evidences in favour of elongated surfactant micelles, "Progress in colloid and polymer science - Trends in colloid and interface science VIII (1993) - Eds : R.O. Hewill, A. Renzi (Steinkopf Verlag).
2. J-F. Berret, D.C. Roux, G. Porte and P. Lindner, "Shear Induced Isotropic-to-Nematic Phase Transition in Equilibrium Polymers" *Europhys. Lett.* 25,521 (1994).
3. J-F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, "Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear" *J. Phys. II*, 4 (8) : 1261-1279 France 4 (August 1994).
4. D.C. Roux, J-F. Berret, G. Porte, E. Disdier and P. Lindner "Shear induced orientations and textures in nematic living polymers" *Macromolecule* 28,1681-1687 (1995).
5. J-F Berret , D.C. Roux, "Rheology of nematic wormlike micelles" *J. Rheol.* 4,39 : 725-741 (1995).
6. J-F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, "Tumbling behavior of nematic micelles under shear flow", *Europhys. Lett.*, 32, 137-142 (1995).
7. Berret JF, Roux DC, Lindner P, "Structure and rheology of concentrated wormlike micelles at the shear-induced isotropic-to-nematic transition", *Eur Phys J B*, 5 (1) : 67-77 (1998).
8. Mathieu L, Stockmann L, Haudin J-M., Monasse B, Vincent M, Barthez J-M., Charneau JY, Durand V, Gazonnet JP, Roux DC "Flow marks in injection molding of PP - Influence of processing conditions and formation in fountain flow", *International Polymer Processing* 16 (4) : 404-411 (2001).
9. D.C. Roux, J.J. Cooper-White, G.H. McKinley and V. Tirtaatmadja, "Drop impact of Newtonian and elastic fluids", *Physics of Fluids*, 15 :9, S12, (2003).
10. D. C. D. Roux and J. J. Cooper-White, "Dynamics of water spreading on a glass surface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2) : 424-436 (2004).
11. L. W. Schwartz, D. Roux, J.J. Cooper-White, "On the shapes of droplets that are sliding on a vertical wall", *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 209 (15) : 236-244 (2005).
12. Elsa Lasseguette, Denis Roux, Yoshiharu Nishiyama, "Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp", *Cellulose*, 15 (3) : 425-433 (2007).
13. Y. Auffret, D.C. Roux, N. El Kissi, D.E. Dunstan, I. Pignot-Paintrand, "Stress and strain controlled rheometry on a concentrated lyotropic lamellar phase of AOT/Water/Iso-octane", *Rheologica Acta*, 48 : 423-432 (2009).
14. Auffret Y., Roux D.C.D., El Kissi N., Caton F., Pignot-Paintrand I., Dunstan D.E., "Aging and Yielding in Dense AOT/Iso-octane/Water Emulsions", *Eur. Phys. J. E.*, 29, 51-60 (2009).
15. D.C. Vadillo, A. Soucemarianadin, C. Delattre, D. C. D. Roux, "Dynamic contact angle effects onto the maximum drop impact spreading on solid surfaces", *Physics of Fluids*, 21, 122002-1 (2009)

Chapitre 3

L'injection un procédé industriel de transformation des polymères

Au Pôle Européen de Plasturgie à Oyonnax (<http://www.poleplasturgie.net/>), j'ai eu la chance de toucher du doigt la recherche applicative. Au sein de cette association, j'ai successivement occupé les postes d'ingénieur de recherche et de responsable du service de Mesures Physiques / Métrologie. J'assurais dans ce cadre, la gestion financière et technique de projets de recherche et développement industriels dans le domaine de la transformation des plastiques. Parmi les sujets de recherche pluri-partenaires auxquels j'ai pu participer en tant qu'animateur ou acteur, trois ont atteint les objectifs fixés dans le contrat industriel :

- Défauts d'aspect de pièces plastiques injectées,
- Maîtrise statique du procédé d'injection plastique,
- Mesure de la viscosité d'un polymère thermoplastique lors de son injection.

Dans la suite de ce chapitre, après une brève introduction à l'injection, chacun des sujets est abordé avec un développement plus particulier sur "les défauts d'aspect de pièces plastiques injectées".

3.1 introduction à l'injection des thermoplastiques

Avant d'aborder succinctement les travaux effectués lors de ces contrats, j'aborderai le processus d'injection des thermoplastiques. Le procédé d'injection permet d'obtenir des pièces plastiques à une cadence et un prix relativement bas. Cette technologie permet d'injecter des pièces allant des poubelles d'immeubles aux mécanismes des montres. Pour cela, on utilise une presse à injecter schématiquement représentée sur la figure 4.1. Son rôle est de :

- transformer par l'intermédiaire de la chaleur et de la friction une matière solide en matière liquide,
- injecter la masse fondue dans un moule et la laisser se solidifier,
- ouvrir le moule pour en extraire la pièce.

Mesure de la viscosité d'un polymère thermoplastique lors de son injection. Le projet "Mesure de la viscosité d'un polymère thermoplastique lors de son injection" était un projet ayant pour but de mesurer la viscosité in-situ lors de l'injection et d'introduire dans les logiciels de simulation numérique les données mesurées afin d'en évaluer l'impact ainsi que l'adéquation avec les pièces obtenues. Pour cela, une buse rhéométrique placée en bout de fourreau a été conçue par le Pôle Européen de Plasturgie. Ce projet a permis tout d'abord de cerner les limites des logiciels de simulation et ensuite d'estimer la dépendance en pression de la viscosité. La comparaison des résultats des logiciels de simulation avec cette nouvelle loi n'a pas montrée d'amélioration significative, par rapport à une loi n'incluant pas la dépendance en pression. Les valeurs des coefficients de dépendance en pression trouvées sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} bar^{-1} . La littérature, quant elle, annonce des coefficients de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ bar}^{-1}$.

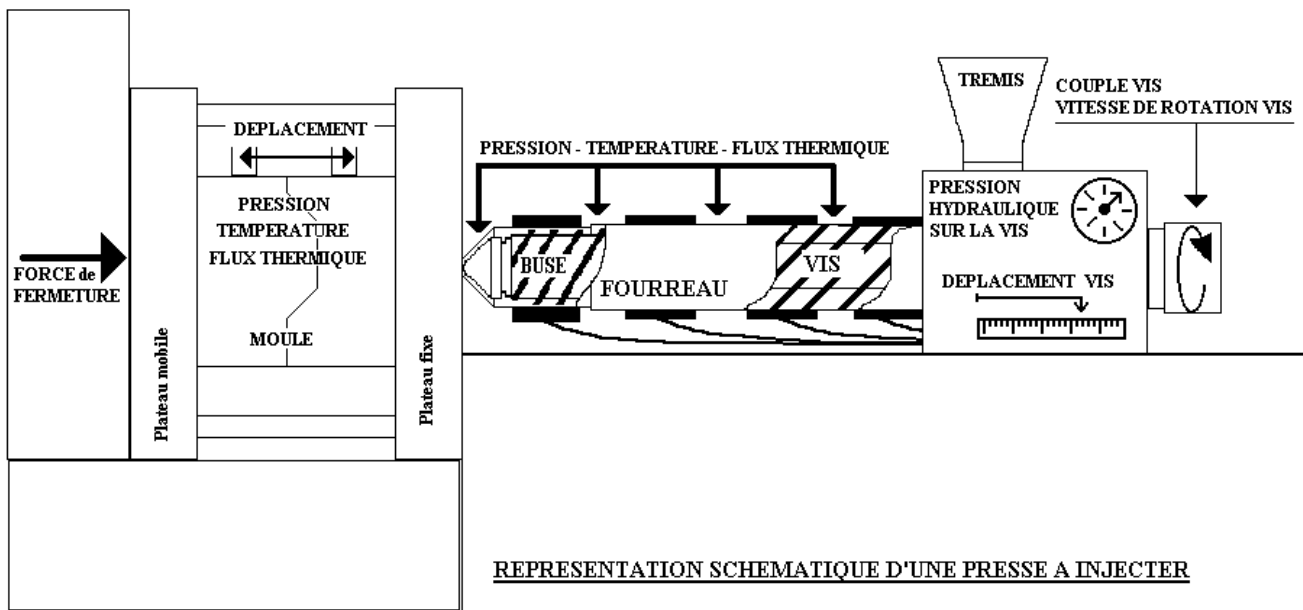


FIG. 3.1 – Représentation schématique d'une presse à injecter.

Maîtrise du procédé d'injection par analyse statistique (MSP ou SPC) . La maîtrise d'un procédé de fabrication d'un produit est devenu primordial dans nos sociétés dites civilisées. Le problème en plasturgie est assez simple, sachant que l'on veut fabriquer une pièce avec certaines cotes : comment, sans faire de mesures sur la pièce finale, connaître ses dimensions et ainsi pouvoir la considérer comme bonne ou défectueuse ? Pour aller plus loin : si une dérive dans la fabrication est constatée, par des mesures in-situ, sans pour autant mesurer la pièce, quels sont les paramètres qu'il faut changer pour revenir dans les cotes voulues pour la pièce ?

A des questions simples, il faut s'attendre à des réponses compliquées. En effet, en plasturgie le nombre de paramètres à prendre en considération est important. Sans rentrer dans les détails, il faut comprendre qu'il y a des paramètres liés à la préparation du fondu, sans compter que ce dernier possède des caractéristiques physico-chimiques dépendant de sa fabrication. De plus, lors du remplissage du moule d'autres paramètres viennent s'ajouter aux premiers. Par exemple, la contre-pression sur la vis d'injection, la température de régulation du moule, le mode de remplissage, ... Tout cela complique le problème car certains paramètres sont couplés.

Pour donner une idée du procédé d'injection, il faut savoir que la matière fondu s'injecte avec des contraintes de l'ordre de 10^6 Pa et des gradients de vitesse apparents de l'ordre de 10^4 à 10^6 s^{-1} . Le procédé montre sa complexité par le fait qu'une transition liquide-solide se couple avec des gradients thermiques fluctuants. En effet le procédé d'injection est un procédé cyclique transitoire. Il n'existe pas d'état stationnaire au sens physique du terme. On parlera plutôt de régime établi cyclique.

Ainsi, comme le demandait le cahier des charges du projet, les pièces injectées devaient pouvoir être identifiées comme bonnes ou mauvaises avant la fin du procédé de fabrication. Le problème est d'autant plus complexe qu'il est dépendant d'un nombre certain "si ce n'est d'un certain nombre" de paramètres. Les paramètres pouvant être imposés, comme les paramètres de contrôles ou bien mesurés, comme les paramètres résultats du procédé de fabrication. Il ne faut pas oublier que les paramètres de contrôle sont eux aussi mesurables. Cette remarque anodine prend tout son sens lorsque l'on souhaite imposer une valeur à un paramètre et que cette valeur ne peut être atteinte du fait des capacités limitées de la machine utilisée. Pour corser les choses, les paramètres peuvent s'influencer entre eux : c'est la dépendance entre paramètres. Afin de débiter l'étude, il était indispensable de vérifier la capacité à fabriquer le produit tel que le client le souhaitait. Ensuite, en faisant varier les paramètres de contrôles, autour du point de fonctionnement, les paramètres non influents ont été éliminés et les paramètres dépendants les uns des autres ont été identifiés. Des campagnes complémentaires ont permis de mettre en relation les mesures sur de la pièce et les paramètres de contrôles. L'ajout des

incertitudes, sur les valeurs imposées des paramètres de contrôles et sur les mesures sur la pièce, a permis de définir une boule de fonctionnement des paramètres de contrôles. Il devenait alors possible en suivant les paramètres du procédé, imposés et mesurés, de vérifier qu'ils étaient bien dans la boule de fonctionnement, et donc ainsi de définir si oui ou non la pièce fabriquée était dans les critères de définitions du cahier des charges. C'est pourtant simple non ? A titre d'exemple, il a été possible de définir des critères de surveillance permettant la fabrication de pièces ayant des dimensions maintenues 2/100ème de millimètre et à 5/100ème de gramme au niveau de la masse. La validation industrielle des lois de comportement s'est effectuée par une campagne d'injection dans laquelle le régleur devait appliquer la procédure de correction définie par le projet de recherche. Ce sujet plus proche des mathématiques appliquées que de l'ingénierie reste encore difficilement applicable en industrie car il demande un apprentissage des lois de comportement entre les paramètres. De plus, lorsqu'un moule passe d'une presse à une autre, l'apprentissage doit être répété. Pour le moment l'intervention des régleurs sur presses à injecter est indispensable en plasturgie.

3.2 Les défauts de vagues des pièces injectées en polypropylène

Les défauts sur les pièces injectées sont nombreux. On peut citer : les bavures, les retassures ou dépressions, le givrage, les brûlures, les lignes de soudure, les points noirs, les flaques de retrait, les vagues ou microsillons, la décomposition, le délaminage, les bulles,... Pour chaque défaut, le régleur, par expérience, modifie certains paramètres de réglage de la presse à injecter. Par exemple, si la pièce présente des marques d'éjecteurs, le régleur aura le choix de modifier : la température de la matière, la température du moule, de vérifier le bon fonctionnement du circuit de refroidissement, de changer la pression de commutation entre la phase dynamique d'injection et la phase statique de maintien de pression, de modifier le temps de maintien en pression, de changer la vitesse de déplacement des éjecteurs ou bien de vérifier l'affleurement des éjecteurs dans le moule. Les choix sont nombreux et parfois changeant en fonction de la matière utilisée.

L'objectif du groupe de travail appelé "P2004" était de comprendre comment se forment les défauts de vagues sur les pièces injectées en polypropylène puis de proposer des solutions pour les éliminer. Ce travail effectué en collaboration avec le Centre de Mise en Forme des Matériaux à Sophia Antipolis et en particulier avec Bernard Monasse, Michel Vincent et Jean-Marc Haudin, nous a permis de mieux comprendre le mécanisme de formation des défauts de vague et de proposer aux industriels des solutions pratiques pour les éliminer.

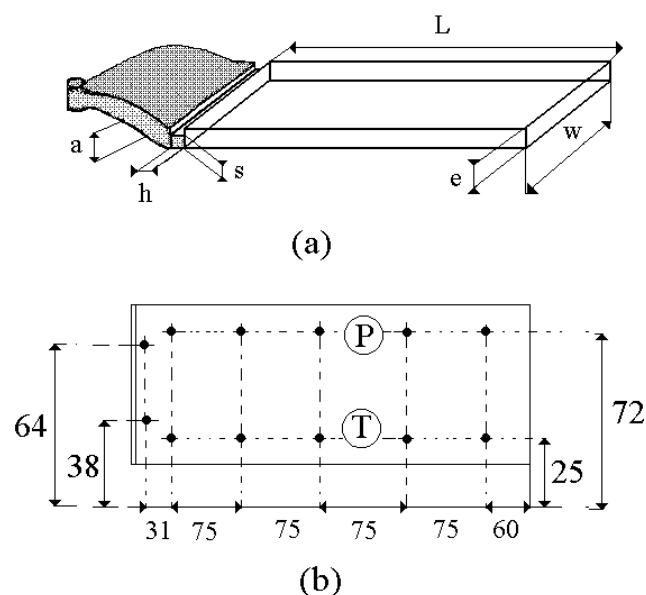


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la plaque d'étude des défauts d'aspects.

Sur la figure 4.2 est représentée la pièce plate rectangulaire utilisée pour l'étude. Sur la figure 4.2(a) la partie grisée est un volume d'alimentation de la plaque permettant d'obtenir une avancée rectiligne du front de matière dès son entrée dans le moule rectangulaire. Sur la figure 4.2(b) les points noirs déterminent l'emplacement des capteurs de pression et de température dans le moule.

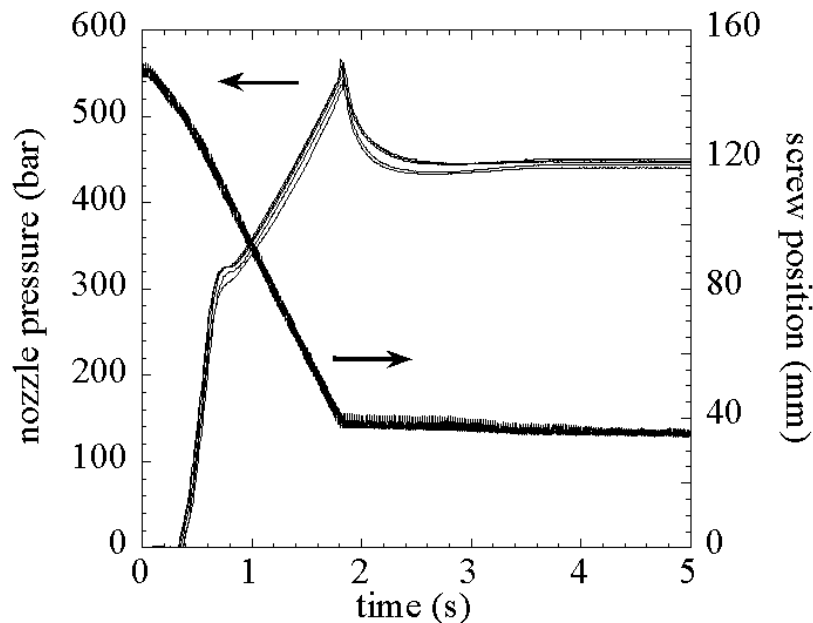


FIG. 3.3 – Evolutions temporelles de la pression de la matière au nez de la buse d'injection et de la position de la vis.

Comme le montre la figure 4.3, initialement la pression matière est nulle et la vis est reculée de 140mm . Lorsque la vis avance et pousse la matière dans le moule, jouant le rôle de piston, la pression au nez de la buse augmente jusqu'à atteindre un pic de pression correspondant à la fin du remplissage du moule. La décroissance qui s'en suit est la phase de maintien pendant laquelle la matière se refroidit sous pression pour limiter le retrait et les déformations sur la pièce finale. Un œil attentionné constatera que les courbes de pression et de position de la vis ont été répétées plusieurs fois. Il y a sur la figure 4.3 non pas un essai mais cinq essais superposés.

Comme le montre les essais de la figure 4.3 le procédé d'injection a été stabilisé avant toute mesure sur les plaques. Pour caractériser les défauts un système de mesure par réflectivité a été mis au point. La figure 4.4 montre un profil de réflectivité sur une ligne parallèle à la longueur de la plaque. L'assemblage des profils de réflectivité, sur toute la largeur de la plaque, a permis de reconstituer les défauts de vague tels qu'ils sont perçus par l'œil. Les défauts de vagues sont vus comme une succession des zones mates et brillantes. Un changement d'orientation des plaques par rapport à la lumière incidente inverse souvent les zones mates en zones brillantes et réciproquement.

Afin de mieux comprendre la répartition spatiale des défauts, la figure 4.5 les représente sur une coupe longitudinale. Des observations par microscopie interférentielle et à contraste de phase, des analyses infrarouge et de microscopie électronique à balayage ont permis le classement des défauts en trois catégories : les vagues, les réponses et les zones intermédiaires. Les vagues sont des défauts montrant une forte orientation morphologique et moléculaire. Les réponses présentent une très faible orientation morphologique et moléculaire. Et enfin, les zones intermédiaires se trouvent entre les vagues et les réponses aussi bien physiquement, morphologiquement qu'en moléculaire.

La répartition des défauts se fait tout d'abord dans une zone transitoire dite aperiodique sur la figure 4.5 pour ensuite devenir régulière dans la zone dite périodique. Enfin, comme le montre la figure 4.4, en bout de plaque l'arrêt brutal du front de matière est visible en réflectométrie par la faible intensité mesurée.

La figure 4.6 montre les formes des fronts de matière obtenus par des remplissages incomplets des plaques. L'identification de la position des profils des plaques incomplètes et de la position des défauts

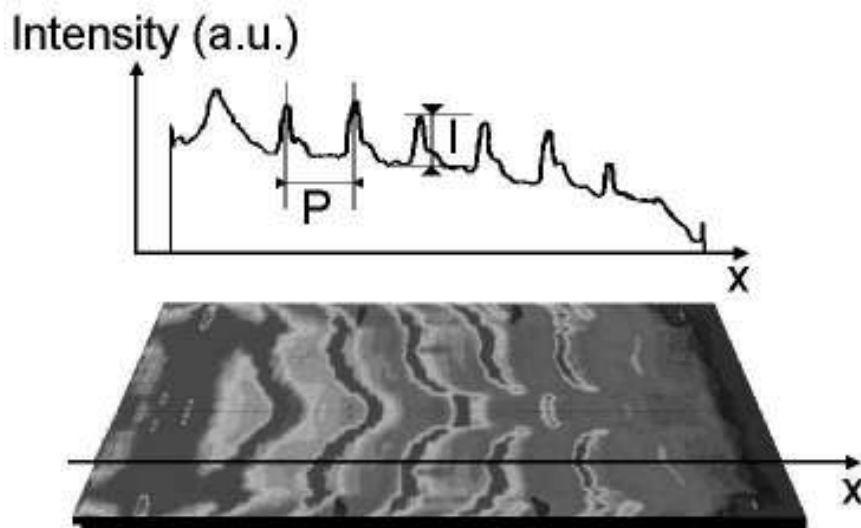


FIG. 3.4 – Défauts de vagues et profil de réflectivité sur une pièce rectangulaire injectée. La nappe d'injection, non montrée ici, est à gauche. La ligne sur la plaque montre la ligne de mesure de réflectivité représentée au dessus en unité arbitraire. Les lettres "P" et "I" indiquent respectivement la période et l'intensité caractérisant les mesures de réflectivité.

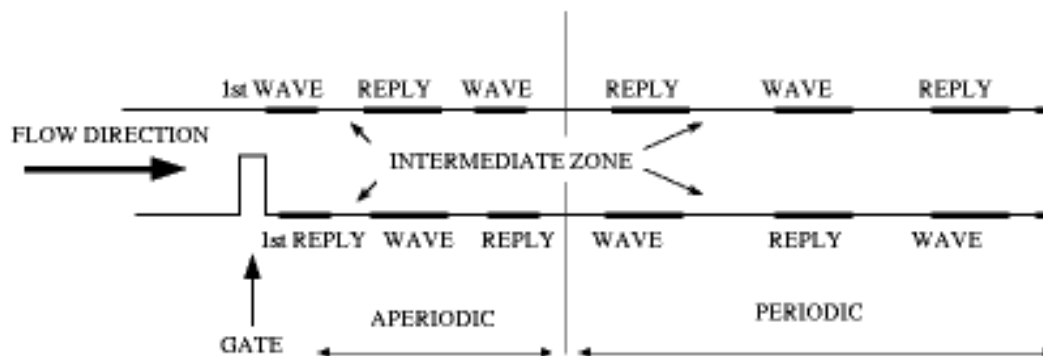


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la répartition des défauts de surface sur une coupe longitudinale.

mesurés par réflectométrie a permis d'attribuer les zones intermédiaires à un profil droit (cf. figure 4.6(a)) et les vagues et répliques à un profil asymétrique (cf. figure 4.6(b)). Ce résultat est en accord avec les interprétations de Sato and Yokoi [2000], Yokoi et al. [1991] et Hamada and Tsunasawa [1996]. Bien que le processus exact de formation des défauts soit encore difficilement compris, on suppose qu'un processus d'accrochage-glissement est à l'origine des défauts. Ce processus couplé à l'instabilité du point de stagnation de l'effet fontaine (Mavridis et al. [1988], Agassant et al. [1996]) entraîne une instabilité du front de matière.

Récemment, les résultats de simulations numériques (Grillet et al. [2002]) sont venus confirmer la nature instable de l'effet fontaine au niveau du front de matière (cf. Fig. 4.7). Ce résultat résulte du fait que les auteurs ont considérés dans son ensemble la cavité du moule sans aucune hypothèse de symétrie qui bloque la possibilité d'étudier les effets d'oscillations de l'écoulement.

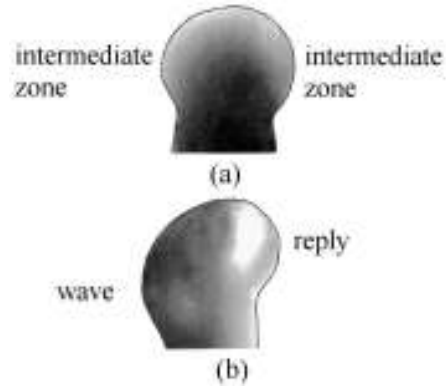


FIG. 3.6 – Profils typiques du front de matière obtenus par des remplissages d'incomplets de plaques.

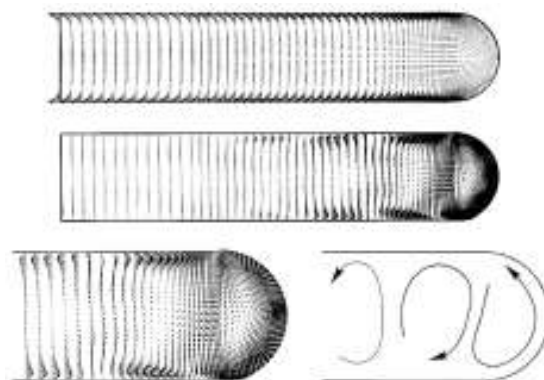


FIG. 3.7 – Profils des vecteurs vitesses au niveau du front de matière obtenu par Grillet et al. [2002].

Chapitre 4

Dynamique des Gouttes

S'il est intéressant d'acquérir une connaissance empirique ou fondamentale sur la dynamique des gouttes, la nature de l'homme fait qu'il souhaite souvent connaître les applications possibles à ce qui l'entoure. Il va de soi que ces applications sont d'ordre à améliorer la vie des humanoïdes pensants. En ce qui concerne les gouttes de pluie, la possibilité de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique est séduisante. En effet, cela permettrait, par exemple, d'alimenter une mini station météorologique par l'intermédiaire d'une batterie au lithium rechargée par mauvais temps. Une étude intéressante a été menée en ce sens au Commissariat à l'Énergie Atomique à Grenoble (Guigon et al. [2008]). L'impression à jet d'encre, le refroidissement de pièces chaudes par pulvérisation, la combustion des carburants dans les moteurs à explosion, les procédés de fabrication de matériaux micro-structurés pour l'électronique, la dispersion des cristaux de sel dans l'air suite à l'impact des gouttes de pluie sur la mer, l'érosion des sols,...., sont des exemples dans lesquels les dynamiques des gouttes jouent un rôle important. D'autres exemples des domaines d'application de la connaissance sur les gouttes sont inventoriés dans l'article de revue de Yarin [2006].

4.1 Formation et énergie d'une goutte

De nombreux problèmes impliquent un liquide qui s'étale sur une surface solide ou qui pénètre une surface liquide. Il suffit de regarder autour de nous pour rencontrer ces phénomènes dans la nature. C'est l'eau, qui montre le plus les comportements auxquels ce chapitre est consacré. Appuyons-nous sur le cycle de l'eau comme fil conducteur de ce chapitre. Tout d'abord, les nuages emportent au grès des vents l'eau contenu dans l'atmosphère. Avant de tomber sous l'effet de la gravité, les gouttes se forment par un processus de condensation de vapeur (Frohn and Roth [2000]).

gouttes	type de pluie			
	brouillard	bruine	ondée	averse
diamètre (mm)	$6 \cdot 10^{-3} - 0.06$	$0.06 - 0.6$	1 – 3	4 – 6
volume (μl)	$0.113 \cdot 10^{-6} - 0.113 \cdot 10^{-3}$	$0.113 \cdot 10^{-3} - 0.113$	0.524 – 14.1	33.5 – 113
vitesse (cm/s)	0.10 – 20	20 – 100	150 – 400	500 – 800

TAB. 4.1 – Données de diamètre, de vitesse de chute, de volume des gouttes d'eau en fonction du type de pluie.

Bien que ce phénomène soit très intéressant, nous laissons le soin au lecteur de se retourner vers la thermodynamique des systèmes multiphasiques, s'il le souhaite, car nous n'aborderons pas cette partie dans ce manuscrit (rem. : on devrait dire info-scriptus). De même, nous n'aborderons pas l'impact des gouttes sur les surfaces liquides. Maintenant que nos gouttes sont formées, intéressons-nous à leurs tailles. En effet, le brouillard, la bruine, les ondées et les averses ne sont pas composées de gouttes de même taille, bien qu'il soit difficile de parler d'une unique taille de goutte. Dans la table 5.1 sont regroupées, de façon estimative par la fédération française de montagne et d'escalade¹, les tailles

¹(<http://www.ffme.fr/technique/meteorologie/meteore/pluie.htm>)

moyennes des gouttes issues des phénomènes climatiques. Comme on peut le voir outre la taille, la vitesse de déplacement des gouttes est donnée. Cette dernière permet dans l'hypothèse de gouttes de forme sphériques ou quasi sphériques, d'estimer l'énergie cinétique pré-impact :

$$E_c = \frac{1}{2} \rho \frac{4}{3} \pi R_o^3 V_o^2 \quad (4.1)$$

ρ étant la masse volumique de l'eau, R_o , le rayon qu'aurait la goutte si elle était sphérique et V_o la vitesse d'impact de la goutte.

Il reste néanmoins difficile de faire une étude sur l'impact des gouttes au grès des caprices de la météorologie. Aussi, en laboratoire des gouttes sont créées par des moyens très variés. Il est relativement facile de fabriquer des gouttes ayant un diamètre de l'ordre de quelques millimètres par éjection lente de liquide au bout d'un tube, c'est ce que l'on appelle communément le goutte à goutte. Avec cette technique relativement simple, les gouttes de type ondée et averse sont assez facilement reproduites. Par contre, la fabrication de gouttes micrométriques par des techniques de vaporisation est plus complexe. Elle permet d'obtenir des gouttes dont le diamètre varie de 10 à 100 μ -mètres pour des vitesses linéaires allant de 4 à 18 m/s (cf. Table 5.2, Vadillo [2007]) ce qui donne des gouttes allant de la bruine à l'ondée avec des vitesses de déplacement de cinq à dix fois plus faibles. Ce fait est assez pénalisant pour les chercheurs voulant reproduire le phénomène météorologique de la pluie impactant un sol à des vitesses similaires à la réalité. Par contre, cela ne gêne nullement les applications industrielles telles que l'impression à jet d'encre.

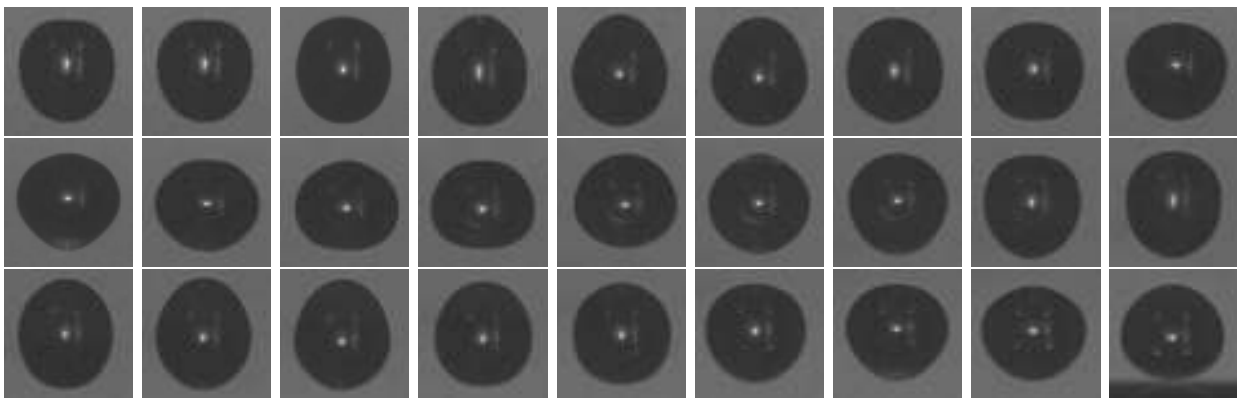


FIG. 4.1 – Photographies d'une goutte d'eau de diamètre moyen de 2.4mm oscillante lors de sa chute libre. L'intervalle de temps entre chaque photographie est de 1ms

caractéristiques des gouttes					
diamètre (μm)	80 – 50	114 – 83	128 – 78	272 – 400	540 – 424
vitesse (m/s)	17	9.2	17.6	5.8	4.3

TAB. 4.2 – Diamètre et vitesse typiques des gouttes générées par brisure d'un jet.

Mais, revenons à nos gouttes tombant ou se déplaçant, rapidement ou lentement, dans le milieu qui les entourent. Ces gouttes issues d'un processus de condensation ou de brisure d'un jet par le phénomène d'instabilité de Plateau-Rayleigh (de Gennes et al. [2002]), sont de formes différentes : sphériques ou elliptique. Elles peuvent osciller au cours de leur mouvement comme le montre la suite de photographies rassemblées dans la figure 5.1. Les oscillations sont créées lors du détachement de la goutte de l'aiguille par laquelle elle s'est formée. La figure 5.2 montre l'ensemble du dispositif aiguille, en haut de la photographie, et surface solide ou la goutte va s'impactée, en bas. Enfin, à moins de une milliseconde de l'impact la goutte est artificiellement suspendue par le jeu de la photographie. En la regardant de plus près, on constate qu'elle est loin d'être sphérique, comme le suppose l'ensemble des modèles actuels utilisés pour la prédiction de l'étalement (Davidson [2000], Reznik and Yarin [2002], Pasandideh-Fard et al. [1996]). Dans le cas de gouttes d'eau d'un diamètre de 2,4 mm, les oscillations



FIG. 4.2 – Vue d’ensemble du dispositif de génération d’une goutte par l’intermédiaire d’une aiguille creuse (en haut) et du plan d’impact (en bas) de la goutte. La goutte se trouve prise en photographie moins de 1 ms avant l’impact.

amorties par dissipation visqueuse disparaissent après une distance de chute de 15 mm (Roux and Cooper-White [2004]). Toutefois, il reste intéressant de regarder le régime oscillant des gouttes qui par l’intermédiaire de l’équation ci-dessous :

$$\omega = \sqrt{\frac{8\sigma}{R^3\rho}} \quad (4.2)$$

permet de déterminer l’une des deux grandeurs ρ ou σ qui sont respectivement la masse volumique et la tension de surface du liquide constituant la goutte (Frohn and Roth [2000], Roux and Cooper-White [2004]). La validité de cette formule restreint son application aux petites oscillations soit :

$$\text{Max}(|R(t) - R_o|) \ll R_o \quad (4.3)$$

où $R(t)$ est la distance entre le centre de gravité de la goutte et sa surface extérieure, sachant que la goutte est de forme convexe, et R_o est le rayon qu’aurait la goutte si elle était sphérique. Dans le cas présenté sur la figure 5.1 en prenant : $\gamma = 72.75\text{mN/m}$, $\rho = 998\text{kg/m}^3$, avec une mesure de la pulsation de $\omega = 0.523\text{Hz}$, on trouve : $R_o = 1.28\text{mm}$ à comparer avec une mesure par photographie de $R_o = 1.198\text{mm}$. Ce qui est tout à fait acceptable lorsque l’on fait apparaître les incertitudes de mesure.

Lorsque l’on fabrique des gouttes au goutte à goutte, il est important de maîtriser la vitesse de chute juste avant l’impact. Sur la figure 5.3 on peut voir que cette vitesse est parfaitement maîtrisable et suit une loi simple (Range and Feuillebois [1998]) :

$$V_o = \sqrt{\frac{g}{\alpha}(1 - \exp(-2\alpha H))} \text{ avec } \alpha = \frac{3c_f\rho_{air}}{8\rho_{eau}R_o} \quad (4.4)$$

où H est la hauteur de chute, g la gravité terrestre et α une grandeur ayant la dimension d’une accélération. α dépend de : la masse volumique de l’air ρ_{air} , de la masse volumique de l’eau ρ_{eau} , du rayon équivalent à une goutte sphérique R_o et du coefficient de friction c_f . Il est à noter que la valeur obtenue pour ce coefficient par ajustement des points expérimentaux est de l’ordre de $c_f \simeq 0.79$ dans la littérature sur l’impact des gouttes (Range and Feuillebois [1998], Crooks and Boger [2000], Roux and Cooper-White [2004]) alors que pour une sphère parfaite, en mécanique de milieux continus, il est estimé aux alentours $c_f \simeq 0.4$ pour des nombres de Reynolds allant de 10^3 à 10^5 . Une telle différence est à première vue étonnante, toutefois, si avant l’impact la goutte n’est pas sphérique, il est naturel d’avoir un coefficient de friction plus grand. De plus, l’interaction visqueuse entre l’air et l’eau constituant la goutte est aussi un paramètre propre à augmenter le coefficient de friction. Il est même possible que ce dernier soit prépondérant.

Les impacts d’une goutte Maintenant que nous savons former des gouttes et maîtriser leurs vitesses de chute, nous abordons dans ce paragraphe les impacts à proprement dit. Bien que cela soit

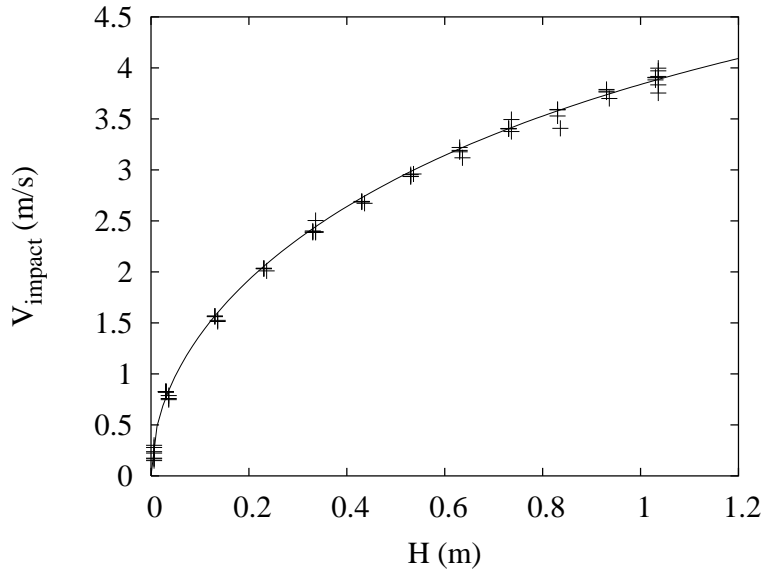


FIG. 4.3 – Vitesse des gouttes d'eau de 2.4 mm de diamètre en fonction de la hauteur de chute.

un peu dichotomique, deux types d'impacts sont abordés dans ce paragraphe : les impacts sur les surfaces solides et les impacts sur les surfaces liquides. Nous ne discuterons pas des impacts sur les surfaces intermédiaires que l'on pourrait qualifier de "molles".



FIG. 4.4 – Evolution temporelle d'une goutte d'eau impactant une surface solide.

4.2 Impact sur les surfaces solides

Considérons tout d'abord l'impact d'une goutte sur une surface solide plane homogène chimiquement. La figure 5.4 rassemble plusieurs photographies de l'impact d'une goutte sur une surface solide hydrophile. Après avoir touché le plan solide, la goutte s'étale passant d'une forme sphérique à une forme de sphère tronquée ou de crêpe. Juste après l'impact, si l'énergie cinétique est suffisante, l'étalement est dit cinétique et la mouillabilité de la surface impactée n'influence pas l'évolution temporelle du rayon d'expansion de la goutte (cf. figure 5.5). Ce résultat est particulièrement bien étudié dans l'article de Rioboo et al. [2002] d'où la figure 5.6 est extraite.

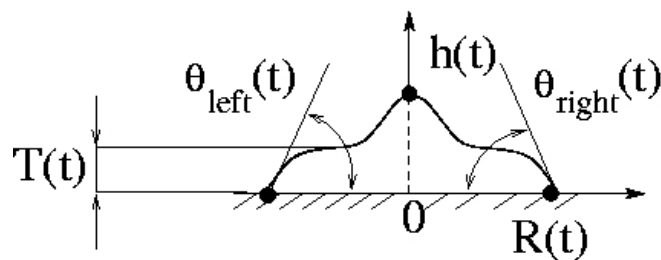


FIG. 4.5 – Représentation schématique d'une goutte en cours d'étalement sur une surface solide et paramètres géométriques caractéristiques.

Bien que ce résultat semble universel dans la communauté des "impacteurs" de gouttes, un autre type de comportement est observé lorsque les vitesses d'impacts sont faibles. La figure 5.7 en est un

bon exemple. Les données concernant l'impact de la figure 5.7 sont rassemblées dans la table 5.3. Les vitesses d'impacts de la figure 5.6 sont 10 fois plus importantes que celle de la figure 5.7, pour des gouttes de diamètre sensiblement équivalent, ce qui est considérable en terme de hauteur de chute si l'on se réfère à la figure 5.3. Sur la figure 5.7, l'évolution temporelle du rayon d'expansion de la goutte impactant la surface la plus hydrophobe suit une loi de puissance avec un exposant inférieur à $1/2$, alors que cet exposant est assez bien suivi pour les données expérimentales de la figure 5.6. Par contre, l'exposant $1/2$ est retrouvé dans le cas de la surface impactée la plus hydrophile. Cette entorse à une loi universelle est aussi visible sur la figure de 5.8 dans le cas d'une surface hydrophile mais pour des vitesses d'impacts extrêmement faibles. Pour ces cas particuliers, il semble que le régime inertiel soit inexistant et que le régime d'étalement soit directement atteint. Dans ce régime, la vitesse de la ligne de contact, la viscosité et la tension de surface jouent un rôle non négligeable dans le processus d'expansion de la goutte sur la surface solide.

référence sur la courbe	(d)	(e)	(f)
V_o (m/s)	0.31	0.35	0.46
$2R_o$ (mm)	2.29	2.28	2.04
Re_0	715	798	974
We_o	3.1	3.8	6.2
$Ca_o \times 10^{-3}$	4.3	4.8	6.4
$\theta_{equilibrium}$ (degree)	5	55	90

TAB. 4.3 – Caractéristiques de l'impact des gouttes d'eau de la figure 5.7.

Il est vrai que comme le montre la figure 5.9 l'impact des gouttes à faibles vitesses paraît extraordinaire. Sur cet exemple la goutte va tout d'abord toucher le solide, puis, sur un temps extrêmement court prendre la forme d'un champignon de Paris, les nuages atomiques c'est beaucoup moins beau d'un point de vue éthique! L'étalement va se poursuivre, guidé par le couple inertie et interaction solide/liquide et ce jusqu'au diamètre maximum d'expansion. Nous en avons parlé lors de la formation des gouttes que les oscillations des gouttes ayant de faibles vitesses sont susceptibles de changer le comportement de l'étalement. Il serait intéressant d'intégrer en simulation ce paramètre afin de quantifier son effet sur le rayon d'expansion.

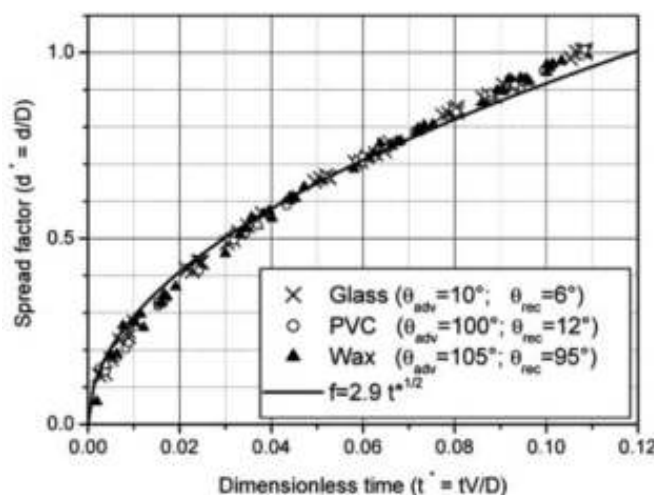


FIG. 4.6 – "Spread factor" ou en français diamètre d'expansion adimensionalisé de gouttes d'eau impact trois surfaces de mouillabilité très différente Rioboo et al. [2002].

Comme nous venons de le voir, la séquence régime inertiel, régime d'étalement n'est pas toujours complète. Cette remise en cause pose aussi la question du passage d'un régime à un autre. Rioboo et al. [2002] explique que ce dernier se fait par l'apparition d'un film périphérique. Cette affirmation semble être justifiée pour les impacts à vitesses importantes mais n'existe pas dans les impacts à faibles

vitesse comme le montre la figure 5.9. Il en est de même pour les fluides à viscosité plus élevée qu'une dizaine de fois l'eau et ce à condition que la vitesse d'impact soit suffisamment faible (Pasandideh-Fard et al. [1996], Vadillo [2007], Renardy et al. [2003]).

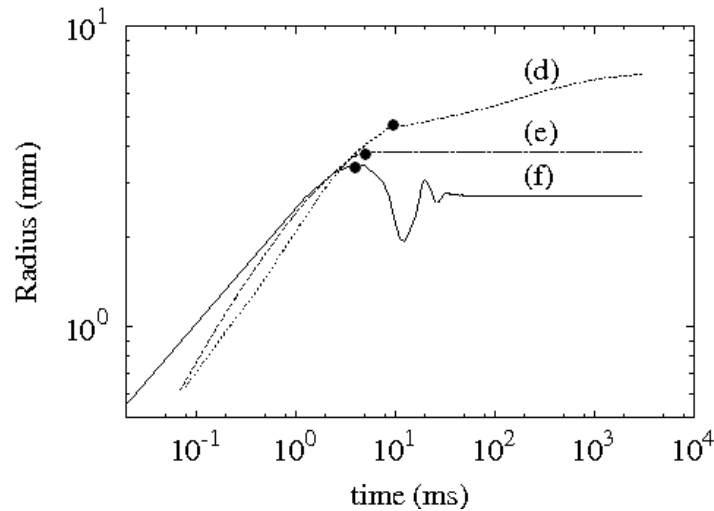


FIG. 4.7 – "Spread factor" ou en français diamètre d'expansion adimensionalisé de gouttes d'eau impactant trois surfaces de mouillabilité très différente.

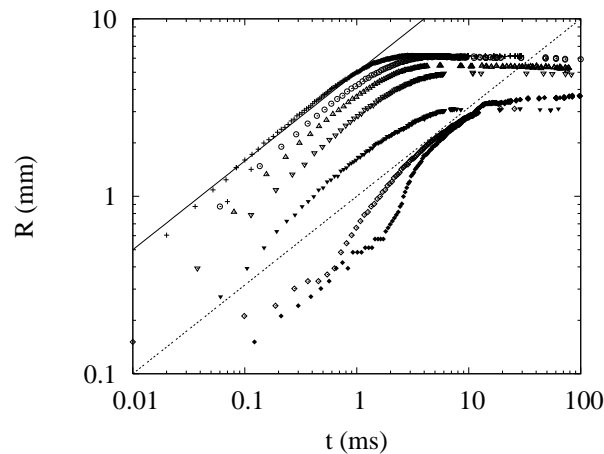


FIG. 4.8 – Rayons d'expansion des gouttes d'eau de 2.4 mm de diamètre en fonction du temps. Les lignes en pointillées correspondent à des rayons d'expansion en loi de puissance 1/2 prévu par la théorie.

Pour revenir à la goutte s'étalant sur la figure 5.9, il semble que le mouillage de la surface n'ait pas lieu dans les premières $10^{ième}$ de milliseconde. La goutte s'écrase sous son poids et montre une déformation locale à proximité de la surface solide mais conserve toute sa rondeur ou plutôt concavité de type boule convexe. Le mouillage de la surface s'effectue ensuite. Il est marqué par le mouvement extrêmement rapide de la ligne de contact (Roux and Cooper-White [2004]). Schématiquement la figure 5.5 montre que l'angle de contact apparent que nous appellerons ici angle dynamique peut se mesurer en prenant la tangente du profil de la goutte au point de contact. Sur la figure 5.10 représentant l'angle dynamique et le rayon d'expansion en fonction du temps, l'angle dynamique montre un changement abrupt correspondant à ce que nous avons défini précédemment comme le mouillage de la surface.

Ce processus doit correspondre à une réorganisation collective des molécules d'eau se trouvant à la ligne triple. Il est possible que cela soit lié à la fin du processus de drainage de l'air se trouvant sous la goutte. Ce qui voudrait dire que bien que macroscopiquement la goutte semble toucher la surface solide,

mais que microscopiquement, une fine couche d'air vient écranter l'interaction solide/liquide. Après drainage l'interaction se met en place extrêmement rapidement créant un pied cylindrique donnant à la goutte cette forme de champignon de Paris (Le champignon nucléaire n'étant pas ma tasse de thé).

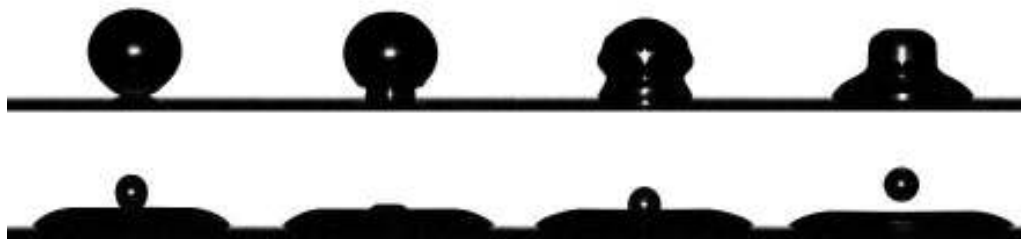


FIG. 4.9 – Séquence d'étalement d'une goutte d'eau de 2.4mm de diamètre sur une surface de verre. Les photographies correspondent à des temps de : 0.089, 1.157, 3.314, 4.272, 8.455, 10.146, 11.392, 13.528 ms après l'impact. La vitesse de la goutte à l'impact a été mesurée à 0.22m/s.

Comme nous venons de le voir, sur une grande partie du temps d'expansion, la goutte a une interaction avec le support solide. Cette interaction solide/liquide/air est marquée à la ligne de contact par un angle dynamique fonction de la vitesse de la ligne de contact (Roux and Cooper-White [2004], de Gennes [1985], Bayer and Megaridis [2006], Sikalo et al. [2005]).

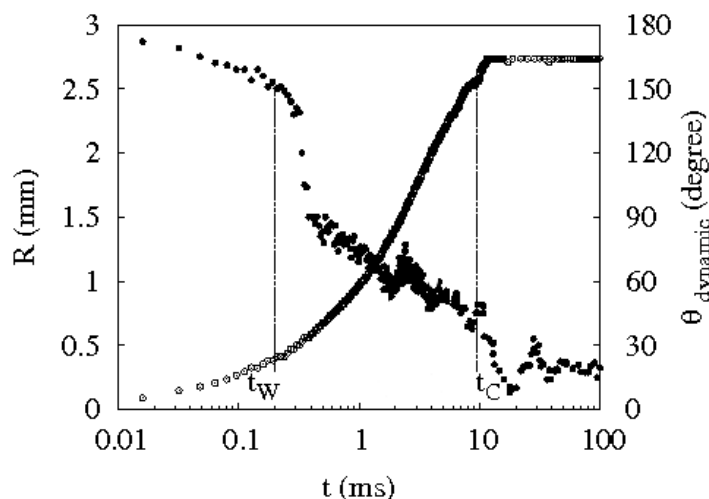


FIG. 4.10 – Evolution temporelle de l'angle de contact apparent et du rayon d'expansion d'une goutte d'eau de 2.4 mm de diamètre initial ayant impactée à une vitesse $V_o = 0.22m/s$ une surface d'angle de contact à l'équilibre $\theta_{eq.} = 20^\circ$.

Sur la figure 5.11, provenant du travail de thèse de Vadillo [2007], on retrouve des évolutions de l'angle de contact similaires à ceux obtenus par Sikalo et al. [2005]. Ces expériences effectuées à différentes vitesses d'impact montrent une courbe en forme de chaise dont le point initial part approximativement de 180° . Le plateau qui suit est identique quelle que soit la vitesse d'impact considérée. A la fin de l'expansion de la goutte sur son support solide, l'angle de contact dynamique chute pour aller rejoindre une valeur statique proche de celle que l'on peut mesurer par déposition. L'effet de la vitesse sur l'angle de contact dynamique est visible au niveau de la flèche pointant sur "(a)" ou un creux qui apparaît et qui s'amplifie lorsque la vitesse d'impact augmente. Ce phénomène est clairement un effet de l'inertie sur l'écoulement au niveau de la ligne triple.

Dans la même gamme de vitesses d'impacts et de taille de gouttes, Vadillo [2007] montre qu'une relation quasi linéaire existe entre l'angle de contact dynamique et l'angle statique mesuré classiquement sur une goutte déposée sur les surfaces solides.

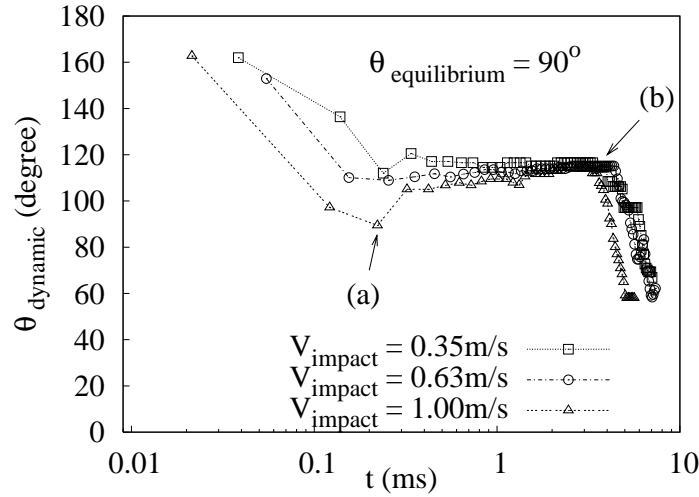


FIG. 4.11 – Evolution temporelle de l’angle de contact apparent d’une goutte d’eau pour différentes vitesses d’impacts (Vadillo [2007]).

4.3 Rayon d’expansion maximum d’une goutte sur une surface solide

La dynamique d’expansion d’une goutte est un phénomène passionnant et complexe. Toutefois, industriellement, comme par exemple pour les applications émergentes de Diode électroluminescente organique (Chen et al. [2006], Park et al. [2005]) ou de synthèse in situ d’acide DeoxyriboNucleïde (Dufva [2005], Beier and Hoheisel [2002]), le diamètre d’expansion maximum est un paramètre fondamental.

Ce diamètre est atteint par la goutte en fin d’expansion. Il est marqué par un point noir sur chacune des courbes de la figure 5.7. Dans la suite de ce document, le diamètre maximum d’expansion sera noté D_{max} ou en paramètre adimensionnel $\beta_{max} = D_{max}/D_o$, avec D_o le diamètre de la goutte avant impact.

Prédire la valeur de ce diamètre est donc fondamental pour les applications industrielles comme par exemple l’impression à jet d’encre. Récemment, Ukiwe and Kwok [2005] ont testé plusieurs modèles analytiques. Il montre que le modèle énergétique de Pasandideh-Fard et al. [1996] est en bon accord avec les résultats expérimentaux si une attention toute particulière est donnée à l’angle de contact au niveau de la ligne triple. Par contre, le choix de l’angle statique, quasi-statique,..., à introduire dans l’expression analytique n’est pas encore bien défini.

Le modèle de Pasandideh-Fard et al. [1996] est rapidement repris ici afin d’en comprendre les limites. Avant l’impact, la goutte est considérée de forme sphérique et possède une énergie cinétique E_{co} (cf. éq. 5.1). Son énergie de surface est donnée par :

$$E_{so} = 4\pi(R_o)^2\sigma \quad (4.5)$$

avec σ la tension superficielle de la goutte. Lorsque la goutte arrive à son rayon d’expansion maximum, son énergie cinétique est nulle. Par contre, l’énergie de surface a changée. Elle est composée par l’énergie de surface d’une calotte de sphère tronquée de hauteur h et de rayon R_{max} :

$$E_{s2} = 4\pi h R_{max} \sigma. \quad (4.6)$$

et par la partie plane définie par la surface de contact entre la goutte et le solide. Cette dernière est égale au travail de la ligne de contact lorsque la goutte s’étale, soit :

$$E_{s1} = \pi(R_{max})^2\sigma(1 - \cos(\theta)) \quad (4.7)$$

avec θ un angle de contact.

Enfin, lors de son expansion l'écoulement visqueux dissipe une partie de l'énergie initiale. On peut l'écrire sous la forme du produit de trois termes :

$$E_{visqueux} = \phi \Omega t_d \quad (4.8)$$

ou ϕ est l'énergie moyenne dissipée par unité de volume et de temps, Ω le volume moyen de dissipation et t_d le temps sur lequel la dissipation se fait. C'est-à-dire le temps qu'il faut à la goutte pour atteindre son rayon d'expansion maximum.

Le principe de conservation énergétique permet de trouver l'équation suivante :

$$(We + 12)(\beta_{max}) = 8 + (\beta_{max})^3 [3(1 - \cos(\theta))] + 4 \frac{We}{\sqrt{Re}}. \quad (4.9)$$

L'équation 5.9 contient le nombre de Reynolds et le nombre de Weber caractérisant respectivement les rapports : énergie cinétique sur énergie visqueuse et énergie Cinétique sur énergie Superficielle. Ces nombres sont définis de façon historique avec les paramètres de la goutte avant impact (cf. 5.10) : ρ la masse volumique de la goutte, D_o son diamètre initial, V_{impact} la vitesse d'impact, σ la tension superficielle du fluide et η sa viscosité.

$$Re = \frac{\rho D_o V_{impact}}{\eta} \text{ et } We = \frac{\rho D_o (V_{impact})^2}{\sigma} \quad (4.10)$$

Comme le montre la figure 5.12 ou β_{max} est représenté en fonction de We et Re, β_{max} est une fonction croissante des nombres de Weber et de Reynolds. A faibles nombres de Reynolds et de Weber, β_{max} est négatif, ce qui est inacceptable physiquement. Toutefois, si $\theta \simeq 90^\circ$, β_{max} devient fonction croissante et positive de Re et We.

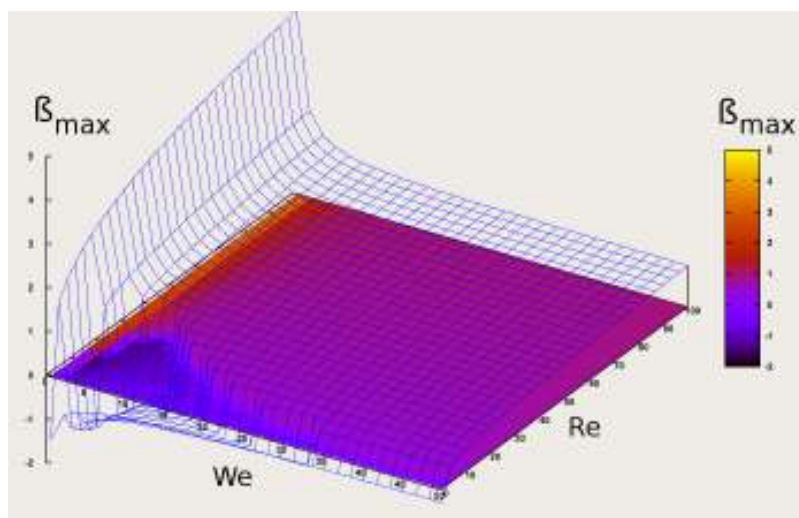


FIG. 4.12 – Courbe tridimensionnelle de l'évolution du rayon d'expansion maximum divisé par le rayon initial avant impact en fonction des nombres de Weber et de Reynolds pour $\theta = 0$.

La confrontation des résultats expérimentaux et prédits se fait par résolution de l'équation 5.9 sans paramètre ajusté. Si les nombres de we et Re sont facilement déterminés lors de l'impact des gouttes, il reste une incertitude sur la valeur de θ à introduire. Sur la figure 5.13, les résultats expérimentaux sont en assez bons accord avec les prédictions quelles que soient les angles de contacts considérés : (θ_{eq}) à l'équilibre ou de Young, (θ_a) à l'avancé ou ($\theta_{dynamique}$) dynamique. Toutefois, les prédictions des valeurs expérimentales inférieures à 3.5 sont mauvaises à l'exception de celles obtenues à l'aide de l'angle de contact dynamique. Les points expérimentaux concernés ont été obtenus pour des nombres de Reynolds et Weber tels que : $Re \leq 4000$ et $We \leq 50$. Cela correspond à des impacts à faibles vitesses pour des fluides ayant une viscosité proche de celle de l'eau. Là il faut retenir que les systèmes d'injection à jet d'encre fonctionnent avec des liquides très peu visqueux.

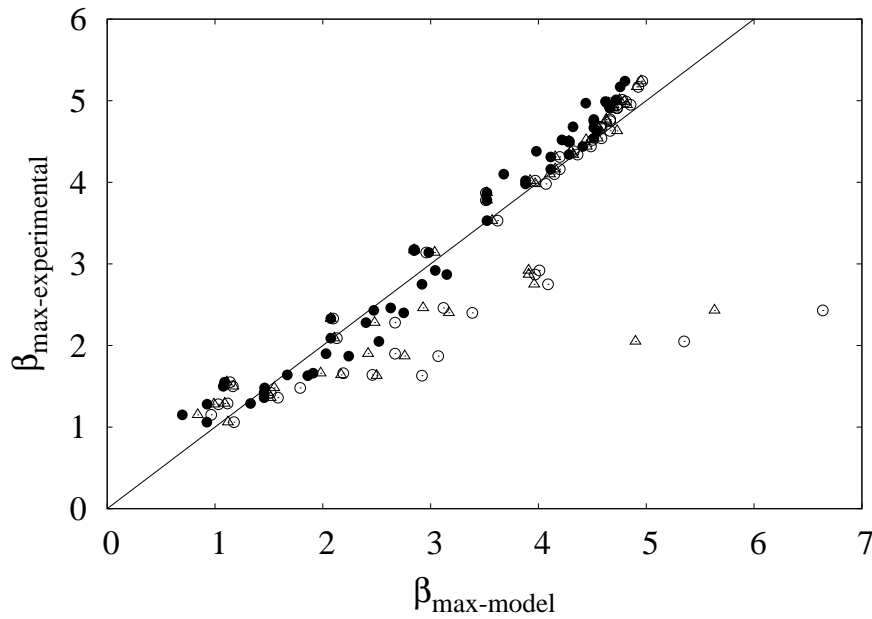


FIG. 4.13 – Courbe de comparaison du β_{max} expérimental et du β_{max} obtenu sans ajustement à partir de la formule 5.9 pour différentes valeurs de l'angle de contact : (Δ) : θ_a angle avançant, (\circ) : θ_{eq} angle d'équilibre de Young, (\bullet) : $\theta_{dynamique}$ angle dynamique défini par la valeur du plateau de l'angle dynamique (cf. figure (5.11)).

La prédiction du rayon d'expansion des gouttes est meilleure si l'angle de contact introduit dans la formule 5.9 est la valeur moyenne de l'angle de contact sur toute la durée de l'étalement. Ce qui est facilement déterminable, après une mesure de l'angle de contact, sur les courbes de la figure 5.11.

Pour finir sur la prédiction de l'étalement maximum, dans l'expression du diamètre maximum d'expansion, l'équation 5.9 a été obtenue en considérant que le temps d'étalement était donné par : $t_d = (8 \times D_o) / (3 \times V_{impact})$. Cette hypothèse basée sur des arguments géométriques, est mise en défaut pour les impacts à "faibles" Re et We .

En effet, comme le montre la figure 5.14, le temps d'étalement des gouttes sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes n'évolue pas de la même façon en fonction de la vitesse d'impact. Clairement, le temps d'étalement est plus court pour la surface hydrophobe. Cet effet s'explique par une affinité plus importante entre la goutte et la surface hydrophile et donc une tendance à freiner le mouvement d'étalement. Enfin, à partir d'une certaine vitesse d'impact, différente en fonction de la nature de la surface, le temps d'étalement de la goutte atteint une valeur limite. Au delà, de cette vitesse, la nature du solide ne joue plus aucun rôle sur la valeur du diamètre maximum d'expansion.

Conclusion Nous avons vu dans cette section sur les dynamiques d'étalements des gouttes que deux types d'étalement sont à mettre en avant. L'étalement guidé par une inertie importante, pour lequel la géométrie permet d'obtenir un modèle analytique simple de prédiction du rayon d'expansion maximum. Pour ce type d'impact, la mesure de l'angle de contact statique est suffisante pour obtenir une bonne prédiction du β_{max} . Ce qui est un avantage certain pour l'application industrielle. Par contre, dans le cas des impacts à très faibles vitesses, le comportement à l'étalement est fortement conduit par l'interaction solide/liquide/air. Les dynamiques d'étalement sont plus complexes et la prédiction du diamètre maximum d'expansion nécessite la mesure d'un angle de contact dynamique qui ne peut être obtenu qu'à posteriori.

4.4 Qu'arrive-t'il après l'expansion maximale de la goutte ?

Jusqu'à présent nous avons considéré que la goutte s'étalement suite à l'impact. En fait dans certaines conditions expérimentales où l'inertie est énorme, la goutte qui impacte la surface solide va développer

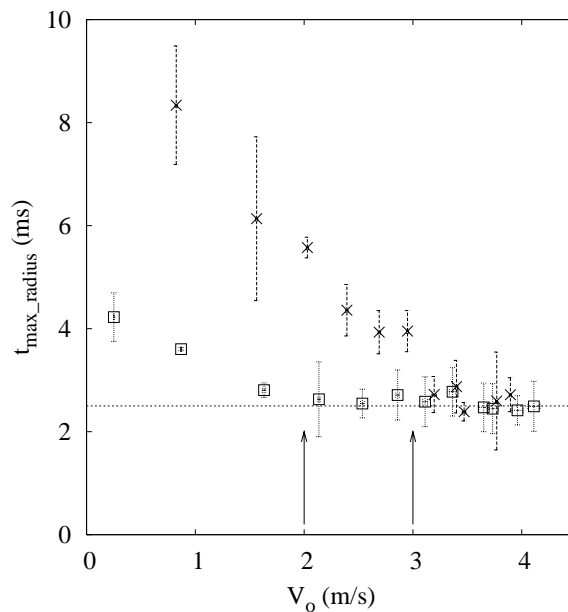


FIG. 4.14 – Evolution du temps de dissipation en fonction de la vitesse d'impact $V_{\text{impact}} = U$ pour une goutte de 2.4mm de diamètre. Les croix (\times) correspondent à l'évolution de t_d sur une surface hydrophile $\theta_{eq} = 5^\circ$, alors que les carrés (\square) correspondent aux valeurs de t_d pour une surface hydrophobe ($\theta_{eq} = 100^\circ$).

des éclaboussures initiales ou des éclaboussures en couronne. Pour illustrer ces dires, la figure 5.15 issue de la thèse de Rioboo [2001] montre les différents comportements d'une goutte impactant une surface plane solide. Si la goutte n'éclabousse pas, elle peut, suivant la nature de la surface impactée, après avoir atteint son diamètre d'expansion maximum, ne plus bouger, se rétracter en montrant des instabilités de cassure ou se rétracter avec rebond partiel ou total.

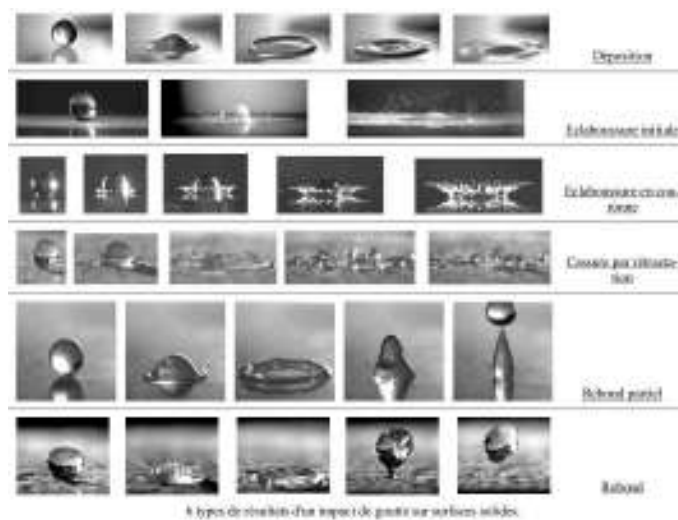


FIG. 4.15 – Quelques photographies difficiles de voir à l'œil nu !.

Chapitre 5

Les systèmes moléculaires organisés

5.1 Introduction aux Systèmes Moléculaires Organisés

Les molécules tensioactives sont des composés qui lorsqu'ils sont dissouts ou dispersés dans un liquide se placent préférentiellement à une interface. Même à concentration très faible, elles changent l'énergie de surface. Elles sont utilisées depuis l'antiquité souvent sous forme liquide et leur pouvoir détergent permet de laver, mais aussi, le croyait-on de guérir les maladies de la peau. Avec les Sumériens, 3 500 ans avant J.C., le savon devient pâteux. Il devient plus facile à transporter et à utiliser. Il faudra attendre le VIIème siècle et l'utilisation de la soude puis de la chaux pour que les savons solides apparaissent ¹. Ainsi, pour des raisons de transport et de stockage la préoccupation durant plusieurs siècles était de pouvoir rendre solide un produit liquide. Paradoxalement, la société actuelle, dite moderne, pour des raisons économiques préfère utiliser un savon liquide contenu dans des récipients solides...

Les molécules tensioactives sont amphiphiles. Elles sont constituées par la juxtaposition d'un groupe hydrophile et d'un groupe hydrophobe. Généralement, la partie hydrophile est appelée tête polaire et la partie hydrophobe est appelée queue aliphatique (Lattes and Rico [1992], Schwartz and Perry [1955], CNRS [1994]). Mises en solution, l'antagonisme des molécules tensio-actives est à l'origine de la formation d'agrégats sujets à se transformer en fonction des conditions environnantes. Sur la figure 6.1 sont représentés les principaux agrégats obtenus par le mélange tensio-actif/eau/lipide (Filankembo et al. [2003]).

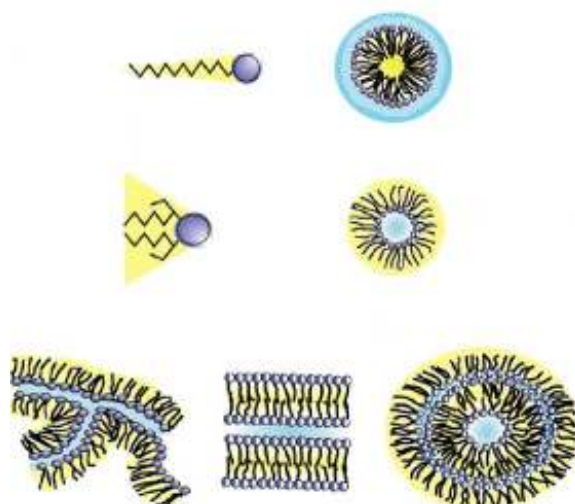


FIG. 5.1 – Représentation des principaux agrégats formés par les solutions tensio-actif/eau/lipide (Filankembo et al. [2003]).

Sur cette figure, les têtes polaires hydrophiles sont en contact avec l'eau colorée, en bleu pour ceux qui ont la couleur. Les chaînes aliphatiques hydrophiles sont en contact avec les solvants organiques,

¹<http://archives.arte.tv/special/dinge/ftext/2a.htm>

colorés en jaune pour ceux qui ont la couleur et en un gris peu différent du gris de l'eau pour les autres. Les molécules amphiphiles séparent les deux milieux, elles stabilisent ainsi l'émulsion appelée émulsion d'eau dans de l'huile ou d'huile dans de l'eau en fonction des proportions relatives de ces constituants. La variété des agrégats formés est dépendante des interactions entre les trois composés du mélange.

L'auto-association des molécules induite par des interactions autres que les liaisons covalentes (Israelachvili [1992]) est riche en variété d'agrégats. Ces systèmes moléculaires organisés sont une conséquence des forces faibles : de Van der Waals, hydrophobique, de liaison hydrogène et électrostatique. Suivant les conditions de pH, de température et de concentration, l'association des tensioactifs est modifiée en taille et en forme. Même s'il paraît évident que le gain d'énergie est le moteur de l'auto-association, il est important de comprendre comment on peut expliquer par une modélisation simple ce phénomène.

Considérons un ensemble de molécules amphiphiles immergées dans un solvant. Suivant les conditions physico-chimiques, elles peuvent s'auto-associer réversiblement comme le montre la figure 6.2. Afin de simplifier l'étude, on considère que les agrégats formés ne peuvent pas interagir entre eux, c'est l'hypothèse du régime dilué.

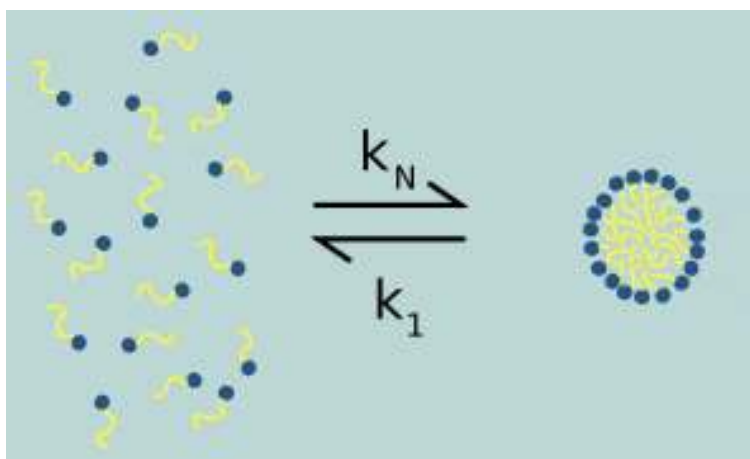


FIG. 5.2 – Représentation de l'équilibre physico-chimique d'un système moléculaire : molécules isolées ou agrégées.

L'énergie libre standard d'une molécule tensioactive agrégée dans un agrégat contenant N molécules est notée : μ_N^o . Elle dépend des interactions de la molécule avec ses N -voisins et des molécules de solvant voisines. Un découpage approché de l'énergie libre standard consiste à considérer qu'elle est la somme de termes : de volume μ_N^{volume} , de surface $\mu_N^{surface}$ auquel on ajoute parfois un terme de courbure de surface et un autre de contrainte d'empilement $\mu_N^{empilement}$.

- Le terme de volume quantifie le gain d'énergie à extraire une chaîne aliphatique du milieu aqueux pour la mettre dans un environnement lipophile. C'est le terme de contribution lié à l'interaction hydrophobe. Il est souvent considéré en première approximation comme étant constant : $\mu_N^{volume} = g(T, n_c)$, dépendant de la température et du nombre de carbones de la chaîne aliphatique.
- Le terme de surface quantifie l'amplitude des forces hydrophile et hydrophobe. Il se traduit par une tension inter-faciale : $\gamma \simeq 50 \text{ mN/m}$, à l'interface huile/eau. A la tension de surface, il faut ajouter les forces répulsives électrostatiques entre les têtes des molécules, d'hydratation, d'interactions stériques, etc. Ainsi, deux interactions sont en compétitions, la première tend à vouloir augmenter l'aire de la surface inter-faciale (i.e. interactions hydrophile,...) alors que la seconde essaye de la diminuer (i.e. interaction hydrophobe). Le fait que les molécules de tensioactif possèdent une tête polaire hydrophile réduit la tension inter-faciale qui est alors estimée aux alentours de : $\gamma \simeq 20 \text{ mN/m}$. Pour ce qui est des forces répulsives électrostatiques, en première approximation, elles sont considérées comme inversement proportionnelles au carré de la surface occupée par les têtes polaires (i.e. $\sim 1/a^2$). Ce qui en terme d'énergie libre inter-faciale

s'exprime par un terme proportionnel à l'inverse de la dimension de la surface ($\simeq 1/a$). Ainsi, l'énergie libre inter-faciale par molécules est approximée par : $\mu_N^o = \gamma a + K/a$. La minimisation de l'énergie inter-faciale fait apparaître une surface optimale par molécule agrégée $a_o = \sqrt{K/\gamma}$ qui énonce scalairement les interactions spatialement réparties (cf. figure 6.3).

- Le terme de courbure de la surface quantifie la différence d'énergie par rapport à une surface en équilibre. Ce terme est souvent rencontré dans le cas des surfaces planes lorsqu'elles s'organisent pour former des vésicules. Il provient de la restriction imposée aux chaînes aliphatiques qui ne peuvent s'étendre au delà d'une certaine distance l_c . La quantification de l'augmentation d'énergie pour des rayons d'agrégats inférieurs à un rayon critique R_c dépend de la surface d'occupation des têtes polaires et de la longueur de la chaîne aliphatique. Lorsque $R > R_c$, la quantification de l'énergie de courbure ne peut être exprimée par les caractéristiques de surface et de longueur des molécules amphiphiles. Elles s'organisent alors avec des configurations géométriques différentes des valeurs optimales. Pour combler ce manque, il convient d'introduire un terme de courbure élastique qui rendra compte des interactions des têtes polaires et des chaînes aliphatiques vis à vis de la courbure d'une surface supposée plane au départ (Israelachvili [1992], Zilman et al. [2004], Chandra and Safran [1991]).
- Enfin, un terme d'empilement est parfois pris en compte. Il manifeste l'encombrement stérique des chaînes aliphatiques au cœur de l'agrégat micellaire. En effet, il est souvent considéré que les chaînes sont fluides et incompressibles. Le cœur de l'agrégat ne peut pas être vide, aussi, sa dimension est de l'ordre de grandeur de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

D'après ce que nous venons de voir, l'expression de l'énergie libre standard d'un agrégat constitué de N-molécules est donnée par :

$$\mu_N^o = g + 2\gamma a_o + \frac{\gamma}{a}(a - a_o)^2$$

Dans cette équation, K a été substitué par $a_o^2 \gamma$ en supposant une surface plane. L'expression de μ_N^o est la somme d'une énergie attractive inter-faciale ou hydrophobe γa et d'une énergie répulsive des têtes K/a . La minimisation de l'énergie globale est obtenue pour une surface optimale $a_o = \sqrt{K/\gamma}$.

Enfin, il est important de retenir que les agrégats de tensioactifs en solution sont issus de l'équilibre thermodynamique de l'association de N tensioactifs générant chacun un agrégat. Si l'on note X_1 la concentration en molécules isolées et X_N la concentration en molécules agrégées dans un agrégat de N molécules, le taux d'association est alors donné par $k_N X_1^N$ et le taux de dissociation par $k_1(X_N/N)$, avec une constante de dissociation :

$$K = k_N/k_1$$

Si l'équilibre est atteint, les potentiels chimiques d'une molécule agrégée et d'une molécule isolée doivent être égaux, ce qui s'exprime par :

$$\mu = \mu_1^o + kT \log(X_1) = \mu_N^o + kT \frac{1}{N} \log(X_N/N)$$

Expression qui permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$X_N = N (X_1 \exp[(\mu_1^o - \mu_N^o)/kT])^N$$

Si μ_N^o est indépendant de N, il n'y a pas de gain d'énergie par la formation de micelles. La concentration de la solution est égale à la fraction de monomères indépendants : $C = X_1$. Si par contre, μ_N^o est minimum pour un certain nombre M de molécules agrégées, dès que le nombre de molécules en solution atteindra la valeur $N = M$, il est favorable de former un agrégat, dans la mesure où l'ensemble des molécules sont à proximité les unes des autres... Cette condition est remplie pour une concentration micellaire critique (CMC) donnée par (rem. : avec ici $M = 1$) :

$$(X_1)_{critique} \simeq \exp[-(\mu_1^o - \mu_N^o)/kT]$$

Au delà de la concentration micellaire critique, l'ajout de tensioactif dans la solution entraîne un accroissement du nombre d'agrégats (X_N), laissant une concentration en tensioactif (X_1) sensiblement constante dans la solution. La concentration totale de la solution étant donnée par :

$$C = \sum_{i=1}^N X_i$$

On peut encore se poser la question : mais qu'advient-il lorsque μ_N^o décroît quand N croît ? D'après ce que nous avons vu précédemment, la taille des agrégats formés doit augmenter au fur et à mesure que l'on ajoute des molécules dans la solution. Et l'on devrait avoir un phénomène de précipitation ou séparation de phases lorsque les agrégats deviennent trop gros. Toutefois, cette interprétation reste juste dans la limite de la non interaction des agrégats entre eux !

Comme nous venons le voir, l'assemblage des molécules de tensioactif est assez bien décrit par une théorie thermodynamique qui dans notre cas se trouve dans l'ensemble grand canonique. Dans ce dernier, intervient le potentiel chimique qui n'est autre que l'énergie libre par particule aussi appelé fugacité par les chimistes. Bien que cette vision soit très intéressante, elle reste tout de même assez difficile à appréhender lorsque l'on souhaite caractériser un matériau à des échelles multiples : nano-scopique, micro-scopique et macro-scopique. C'est donc de façon assez naturelle que les considérations géométriques introduites précédemment sont utilisées pour découper les agrégats formés, laissant apparaître un volume d'occupation spatiale par molécule (cf. Fig. 6.3) traduisant les interactions souvent subtiles à définir quantitativement (Israelachvili [1992]).

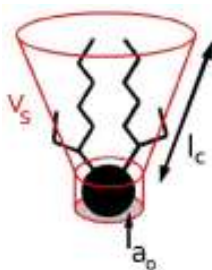


FIG. 5.3 – Représentation schématique de la surface et du volume occupés par une molécule d'AOT agrégée en micelle inverse sphérique.

Comme le montre de façon plus précise la figure 6.3, le découpage géométrique permet de définir : une longueur l_c , de la chaîne carbonée, une surface d'occupation de la tête hydrophile a_o , définie précédemment, et un volume d'encombrement des chaînes aliphatiques V_s , lorsqu'elles sont agrégées. A partir de ces grandeurs, on peut construire un facteur adimensionnel qui détermine la forme de l'agrégat : $p = \frac{V_s}{a_o l_c}$ (Israelachvili [1992]). Ce rapport compare le volume occupé (V_s), ici pour une molécule d'AOT agrégée, au volume du cylindre construit par : (I) la surface d'occupation d'une tête hydrophile agrégée, (a_o) et (II) la longueur de la chaîne aliphatique hydrophobe (l_c). Ainsi, suivant la valeur du facteur géométrique p , la forme des agrégats des molécules tensioactives sera sphérique, cylindrique, vésiculaire ou plane (cf. Fig. 6.4).

En fonction de la température et de la concentration en constituants, les systèmes moléculaires organisés présentent différents états que l'on peut porter sur un diagramme des phases. Pour un système ternaire comme le mélange AOT²/Iso-octane/eau, le diagramme des phases est souvent représenté par un triangle équilatéral dont les côtés portent les concentrations de chacun des constituants (cf. Fig. 6.5).

Pour déterminer la concentration des constituants en un point du diagramme des phases, il faut projeter le point situé dans le diagramme ternaire sur chacun des axes des constituants comme l'illustre la figure 6.5. En fonction de la concentration des constituants, le point matérialisant l'échantillon préparé se trouve dans diverses phases comme la phase dite L2 de micelles inverses que l'on nomme parfois émulsion d'eau dans l'huile. C'est certainement la plus connue du système AOT/Iso-octane/Eau

²L'AOT de formule chimique : $C_{20}H_{37}NaO_7S$ s'appelle aussi le sodium 1,2-bis(2-ethylhexoxycarbonyl)ethanesulfonate

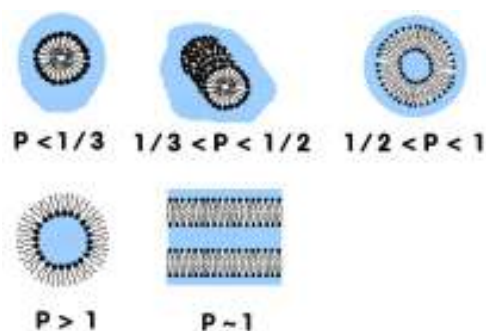


FIG. 5.4 – Représentation schématique des principaux agrégats formés dans les systèmes ternaires en fonction du facteur adimensionnel $p = \frac{V_s}{a_o l_s}$.

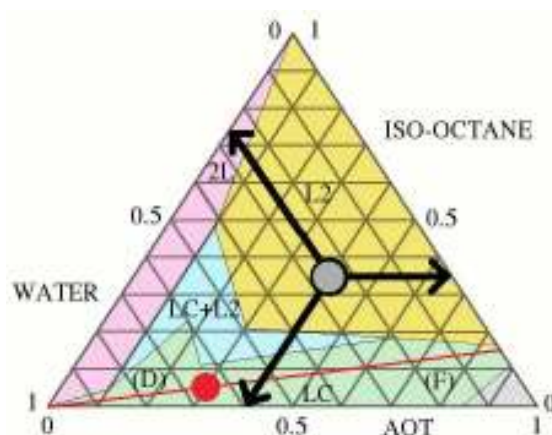


FIG. 5.5 – Diagramme des phases du système AOT/Iso-octane/Eau à 25°C. Les lettres utilisées sur le diagramme des phases indiquent respectivement les phases : (F) hexagonale, (LC) cristal liquide, (D) lamellaire, (L2) micellaire inverse et (2L) émulsion.

(Andre [2001], Israelachvili [1992]). Dans cette phase les agrégats sont des sphères d'eau emprisonnées par les molécules d'AOT au sein de l'iso-octane. C'est une phase isotrope, c'est-à-dire ayant les mêmes propriétés physico-chimique et ce quelque soit la direction et la zone de l'échantillon observée. Aux concentrations faibles en eau et en iso-octane, les agrégats ne sont plus libres et interagissent entre eux provoquant des ordres de positions ou d'orientations, c'est le cas des phases : (F) hexagonale et (LC) de cristal liquide.

La représentation des systèmes ternaires sous forme d'un diagramme des phases triangulaire n'est pas toujours adoptée. Il arrive parfois que les systèmes ternaires soient représentés sur deux axes orthogonaux à la manière des fonctions d'une variable. C'est le cas par exemple du diagramme des phases du système CPCl/Hexanol/Eau à 0.2M de NaCl représenté sur la figure 6.6. Sur cette figure, la concentration en tensioactif est portée sur l'axe des abscisses alors que la concentration en Hexanol est portée sur l'axe des ordonnées. L'obtention de la concentration en Eau à 0,2M de NaCl se fait par déduction grâce à l'égalité : $C_{CPCl} + C_{Hexanol} + C_{Eau, 0,2M NaCl} = 100$, ou C_i est la concentration massique du produit i . Sur cette figure, la ligne en pointillée représente une ligne de dilution en eau. En la parcourant de gauche à droite, la quantité d'eau présente dans la solution diminue. Les agrégats tout d'abord isolés (i.e. régime dilué), se rapprochent de plus en plus, passant successivement par les régimes semi-dilué et concentré ou une corrélation de position existe. La distance entre agrégats est déduite à l'aide des figures diffusion de rayonnements par la formule : $d = 2\pi/q^*$ ou q^* est la position de l'anneau de diffusion dans l'espace de Fourier. Lorsque la concentration d'eau diminue encore s'ajoute à l'ordre de position un ordre d'orientation créant ainsi des phases anisotropes comme les phases nématique (N) et hexagonale (H). L'existence de ces phases est intimement liée à la nature anisotrope de l'agrégat primaire qui ici est cylindrique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les formes et la taille des agrégats formés par les tensioactifs

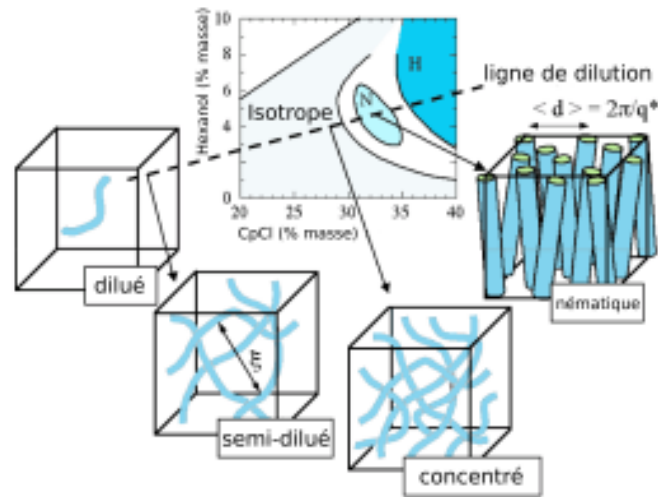


FIG. 5.6 – Illustration des différentes phases rencontrées sur une ligne de dilution en eau du diagramme de phase du CPCl-Hexanol-Eau à 0.2M de NaCl (Berret [2005]).

sont fortement dépendants du gain d'énergie obtenu par le regroupement des molécules. Dans le cas des micelles allongées et flexibles, la longueur des micelles est déterminée par l'énergie des bouts. Sur la figure 6.7, les bouts sont de couleur différente des cylindres formant les micelles. En tenant compte de l'énergie des bouts, Israelachvili (Israelachvili [1992]) a montré que la concentration en micelles cylindriques constituées de n molécules est donnée par :

$$c(n) = \frac{C}{\langle n \rangle^2} \exp\left(-\frac{n}{\langle n \rangle}\right)$$

ou $\langle n \rangle$ est le nombre moyen de molécules par agrégats, et ou C est la concentration totale en molécules. Le nombre moyen de molécules par agrégat étant donné par :

$$\langle n \rangle = \sqrt{C \exp(E/k_B T)}$$

ou $k_B \simeq 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzman, T la température considérée et E l'énergie des bouts de l'ordre de $E \sim 20K_B T$. Cette distribution prédit une longueur moyenne des agrégats fortement élargie en taille avec un facteur de poly-dispersité de 2. Expérimentalement, il faut compter 200 molécules pour une longueur de 100 Å (Berret [2005]).



FIG. 5.7 – Illustration du phénomène de coupure-recombinaison réversible des micelles allongées et flexibles.

Pour finir la description des agrégats micellaires cylindriques, il faut rappeler que ces derniers sont une conséquence d'un équilibre thermodynamique réversible. Ils ont donc la capacité de se couper et de se recombinaison. Ce processus a été modélisé par Cates [1987] sur la base d'une réaction cinétique schématisée sur la figure 6.7. En supposant que les micelles se coupent et se recombinaison avec une probabilité identique, en tout point sur leur longueur, et que le taux de coupure recombinaison est proportionnel à la concentration des micelles, Cates introduit un temps de coupure-recombinaison

$\tau_{coupure}$ qui va jouer un rôle important dans les processus de relaxation des micelles. Ce temps de coupure recombinaison se combine au temps de relaxation dominant, qui ici sera considéré comme le temps de reptation $\tau_{reptation}$. Si le temps de reptation est le plus court, le mécanisme de relaxation est dominé par la reptation. Inversement, si le temps de coupure recombinaison est le plus court, le mécanisme de relaxation est dominé par la coupure recombinaison. Dans le premier cas, on retrouve le comportement des polymères, par contre dans le second cas, un nouveau comportement apparaît. Il est d'autant plus intéressant, qu'il permet aux solutions d'être caractérisées par une dynamique de relaxation mono-exponentielle : $G(t) = G_o \exp(-t/\tau)$, où le temps caractéristique est donné par : $\tau = \sqrt{\tau_{coupure} \tau_{reptation}}$ et où G_o caractérise le module élastique du matériau extrapolé lorsque $t \rightarrow 0$.

5.2 Rhéologie de phases isotropes

Rhéologie visco-élastique dans les régimes dilués et semi-dilués

Les propriétés viscoélastiques des fluides peuvent être décrites de façon simpliste par la combinaison d'éléments élastiques et visqueux. Pour les matériaux répondant à cette description, le caractère visqueux ou élastique est dépendant du temps d'observation. Pour des conditions expérimentales lentes, le matériau paraîtra plus visqueux qu'élastique. Par contre, pour des temps d'expériences rapides, le matériau paraîtra plus élastique que visqueux. Dans le régime linéaire, le modèle viscoélastique le plus simple associant un caractère visqueux et élastique est le modèle de Maxwell (cf. Figure 6.8). Il est constitué de l'association en série d'un ressort de raideur ou module élastique G_o et d'un amortisseur de viscosité η_o .

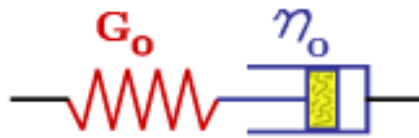


FIG. 5.8 – Représentation schématique d'un fluide de Maxwell.

Les propriétés dynamiques d'un matériau répondant au modèle de Maxwell sont des solutions de l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G_o} + \frac{\sigma}{\eta_o}$$

où σ est la contrainte appliquée (respectivement résultante) aux bornes du montage et γ la déformation résultante (respectivement appliquée). Ce modèle montre un temps de relaxation unique : $\tau = \eta_o/G_o$, intervenant dans les modules viscoélastiques de la façon suivante :

$$G(t) = G_o e^{-t/\tau} \quad \text{et} \quad G^*(\omega) = G_o \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad \left\{ \begin{array}{l} G' = G_o \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \\ G'' = G_o \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{array} \right.$$

où ω est la pulsation appliquée au matériau et i l'unité imaginaire de l'ensemble des nombres complexes \mathbb{C} . G' et G'' sont les modules élastique et visqueux (de perte) du fluide excité à la pulsation ω .

Dans le cas du système de micelles allongées et flexibles constituées par le mélange de CPCI/Sodium Salicylate/ H_2O à $0.5M$ de $NaCl$, pour les régimes de concentration semi-dilué, le modèle de Maxwell s'ajuste bien aux résultats des mesures rhéométriques. En effet, sur la figure 6.9 les ajustements de G' et G'' sont représentés par les lignes en pointillés. Ils permettent de déterminer les modules élastiques et visqueux du modèle : $G_o \simeq 71Pa$ et $\eta_o \simeq 23Pa.s$. Toutefois, ce modèle n'est pas le seul s'appliquant à ce système. Comme l'ont montré Fischer and Rehage [1997], les propriétés viscoélastiques des solutions de micelles allongées et flexibles sont bien décrites dans le régime linéaire par le modèle de Maxwell mais aussi par les équations constitutives de Giesekus. Ces équations permettent l'ajustement des

grandeurs d'écoulement transitoire et stationnaire pourvu que les solutions étudiées soient dans un régime semi-dilué.

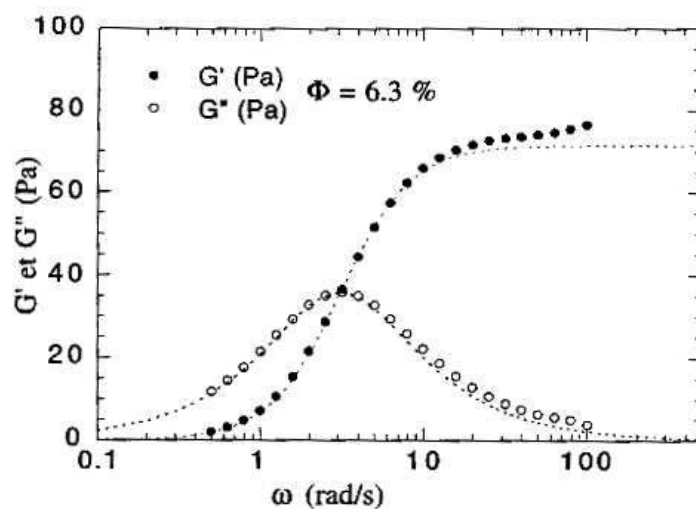


FIG. 5.9 – Module élastique et visqueux en fonction de la pulsation pour une solution de CPCI-NaSal à 0.5M de NaCl. Les lignes en pointillées représentent les meilleurs ajustement des données expérimentales avec le modèle de Maxwell (Roux et al. [1995]).

Comme nous allons le décrire dans le paragraphe suivant, à concentration plus importante, le comportement des solutions de micelles allongées et flexibles devient non-linéaire mettant en échec les modèles de Maxwell et de Giesekus.

Rhéologie non linéaire en écoulement permanent du régime concentré

En régime concentré, les solutions de micelles allongées et flexibles montrent des comportements en écoulement non Newtonien. La règle de proportionnalité entre l'excitation appliquée et la réponse mesurée n'est plus alors respectée sur l'ensemble de la gamme de mesure. En effet, au delà d'un gradient de vitesse appliqué $\dot{\gamma}_{I/N}$, la contrainte de cisaillement apparente atteint une valeur plateau témoignant du comportement rhéofluidifiant du fluide (cf. Figure 6.10).

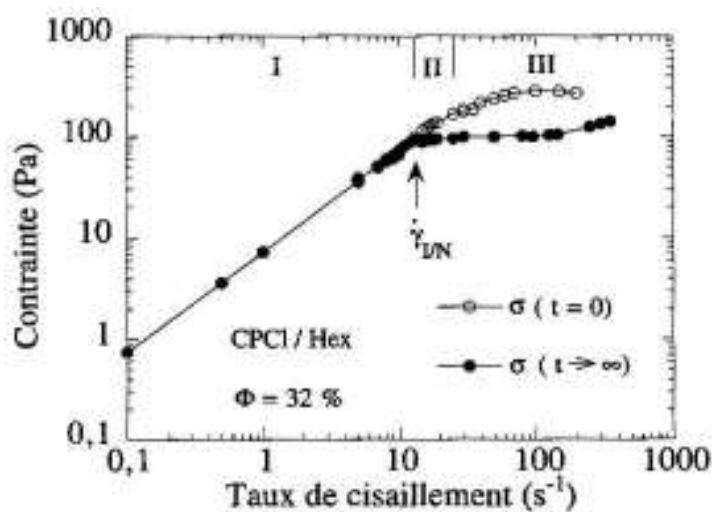


FIG. 5.10 – Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour une solution isotrope au repos de CPCI-Hexanol-0.2M NaCl (Roux et al. [1995]).

Sur la figure 6.10 sont portés en plus des valeurs stationnaires, les valeurs de la contrainte en fonction du gradient de vitesse au tout début de cisaillement de la solution. Ces valeurs sont obtenus

en relevant les valeurs initiales de l'évolution temporelle de la contrainte lorsque la solution est soumise à un gradient de vitesse constant (cf. Figure 6.11). Sur la figure 6.11, pour chaque gradient de vitesse appliqué, ces points sont facilement identifiables, ce qui n'est pas toujours le cas par exemple pour les solutions micellaires très élastiques (Lerouge et al. [2000]). La décroissance de la contrainte en fonction du temps est le signe évident du comportement thixotrope de la solution. Dans notre cas, elle n'est pas infinie. Elle atteint une valeur stationnaire qui reportée sur le graphique de la contrainte en fonction du gradient de vitesse permet de le dénommer "rhéogramme" (cf. points noirs de la figure 6.10). Il est important de rappeler que le rhéogramme d'un produit existe uniquement si les valeurs mesurées sont stationnaires temporellement. Dans le cas contraire, la représentation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse ne peut pas être qualifiée de rhéogramme !

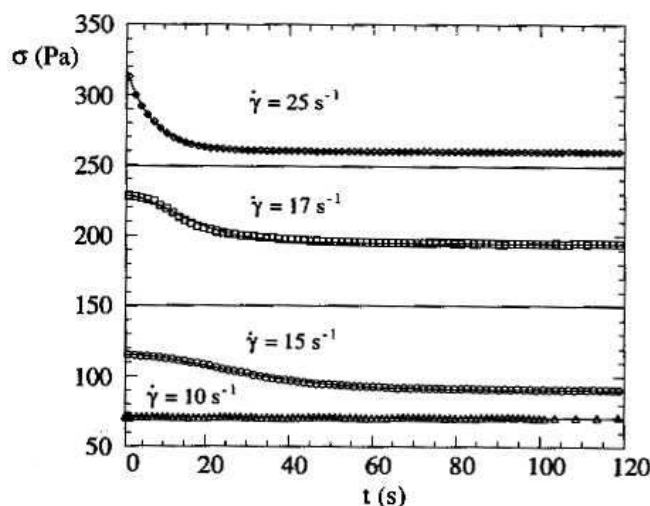


FIG. 5.11 – Evolution temporelle de la contrainte pour différents gradients de vitesse imposés sur une solution isotrope concentrée au repos de CPCl-Hexanol-Eau à 0.2M NaCl (Roux et al. [1995]).

Les temps caractéristiques du régime transitoire, allant parfois pour les gradients de vitesse les plus forts jusqu'à $t=100s$, sont largement supérieurs aux temps de relaxation du matériau lorsqu'il se trouve en régime semi-dilué : $\tau \simeq 2ms$. Aussi, les mécanismes de relaxation de coupure-recombinaison et de désenchevêtrement ne permettent pas d'expliquer cette cinétique extrêmement lente. De tels temps se rencontrent plutôt dans le cas des cinétiques de diffusion, de coalescence,..., et ce à des échelles beaucoup plus grandes que la taille nanométrique. C'est en effet bien dans cette direction que nous amène les observations de biréfringence. La figure 6.12 montre trois photographies de l'évolution de l'état de biréfringence d'un échantillon cisailé, ayant atteint l'état stationnaire, respectivement au début, au milieu et à la fin du plateau de contrainte en fonction du taux de cisaillement. Les bandes sombres et brillantes correspondent à des zones de fort et de faible cisaillement (J.P. Decruppe and Cressely [1997]). De plus, comme l'ont montré ces mêmes auteurs, les cinétiques temporelles des réponses mécaniques et d'évolutions des bandes de cisaillement observées en biréfringence coïncident parfaitement. En biréfringence, la largeur de la bande claire augmente avec le gradient de vitesse imposé et finit par emplir complètement la zone cisailée à fort gradient de vitesse imposé, c'est-à-dire lorsque le gradient de vitesse est tel que la contrainte sort du régime de plateau et ré-augmente (cf. Figure 6.10). La phase ainsi obtenue lors du cisaillement présente les mêmes caractéristiques biréfringentes qu'une phase nématique cisailée. Des stries noires sont réparties dans la direction de l'écoulement. Elles ont la propriété d'apparaître ou de disparaître lors du cisaillement (Berret [2005]).

Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles permettent d'obtenir des renseignements sur les longueurs de corrélation de 1 nm à 100 nm . Lorsque ces mesures sont effectuées sur un détecteur bidimensionnel, l'analyse des figures de diffusion permet de remonter au degré d'orientation des micelles. L'association d'un rhéomètre de type Couette et des techniques de diffusion donne le moyen d'observer les évolutions des structures au repos ou sous écoulement.

Sur la figure 6.13 l'intensité diffusée par une solution concentrée de micelles allongées et flexibles de CPCl/Hexanol/ H_2O à 0.2M de NaCl montre l'évolution en régime stationnaire du spectre de dif-



FIG. 5.12 – Observation en biréfringence d’une solution de $CTAB - D_2O$ isotrope au repos. Les photographies de gauche à droite correspondent aux gradients de vitesses imposés de début, de milieu et de fin de plateau de la courbe de contrainte en fonction du gradient de vitesses du $CTAB - D_2O$ (la courbe n’est pas montrée ici mais est similaire à la courbe de la figure 6.10 (Cappelaere et al. [1997])).

fusion de la solution initialement isotrope pour différents gradients de vitesse imposés. Les spectres de diffusion (a), (b) et (c) sont ceux de la solution isotrope concentrée respectivement à des gradients de vitesse imposés de : 0, 64 et $123 s^{-1}$. Le spectre (d) est celui d’une solution nématique cisailée à $100 s^{-1}$.

La solution isotrope initialement au repos est un spectre de forme annulaire. Le spectre final, de la même solution à fort gradient de vitesse (cf. Figure 6.13(c)) comporte uniquement deux pics de Bragg symétriques par rapport à la direction d’écoulement, signature d’une phase anisotrope ayant des corrélations de translation et de rotation. Ces deux faits sont propices à une interprétation simpliste de superposition d’un anneau et de deux pics de Bragg dont les intensités sont dépendantes du gradient de vitesse imposé : $I_{diffusee}(\dot{\gamma}) = I_{isotrope}(\dot{\gamma}) + I_{anisotrope}(\dot{\gamma})$. A partir de cette hypothèse, il est possible de déterminer les proportions des deux phases Berret et al. [1994] en fonction du gradient de vitesse ou de la contrainte. Comme montré plus tard d’autres études (Berret [2005], Fischer and Callaghan [2001]), les proportions des phases isotropes et nématiques en fonction du gradient de vitesse ont montré un bon accord pour les mesures extraites des techniques de diffusion et de relaxation magnétique nucléaire (RMN).

Ainsi, les mesures de biréfringence, de neutrons et de RMN convergent vers une explication commune de type bandes de cisaillement comportant une phase isotrope et une phase nématique : transition isotrope-nématique induite par cisaillement. Cette technique permet de suggérer l’existence de fluctuations de vitesses au sein de l’entrefer de cisaillement. Toutefois, il faut temporiser cette assertion car la technique de RMN nécessite un temps important d’acquisition pour obtenir une image. En effet, il faut compter une heure d’acquisition pour une résolution spatiale de $50 \mu m$. Ainsi, même si la suggestion de fluctuation est plausible, elle nécessite une confirmation par d’autres techniques expérimentales. Pour finir, Fischer et Callaghan suggèrent au vu de leurs résultats de RMN que la bande de cisaillement la plus cisailée est la phase isotrope et non la phase nématique. Il est possible que ce résultat soit dû à des instabilités de la phase nématique induite sous cisaillement (Maneville [2004]). Comme nous venons de le voir rapidement, la transition isotrope-nématique de phases de micelles allongées et flexibles est encore active surtout dans la phase de développement de la transition comme le montre par exemple Lee et al. [2005] ou leurs observations mettent en avant un développement des bandes de cisaillement dans la direction du gradient de vitesse mais aussi dans la direction la direction de l’écoulement.

5.3 Rhéologie d’une phase nématique

Nous abordons dans cette section la rhéologie de la phase nématique du système CPCl-Hexanol- H_2O à 0.2M de NaCl dont le diagramme des phases est représenté sur la figure 6.1. Nous avons déjà fait un saut dans la rhéologie des cristaux liquides lorsque nous avons présenté la rhéométrie de la phase isotrope du système CPCl-Hexanol- H_2O à 0.2M de NaCl en régime concentré. En effet, lorsque le cisaillement est suffisant, la phase isotrope au repos se transforme en une phase avec un ordre de position et un ordre orientationnel. Ce saut, Friedel en 1922 l’avait déjà fait mais en statique. Dans son traité intitulé "Etats mésomorphes de la matière" Friedel introduit les bases des fluides cristallins ou cristaux liquides (Pieranski [1994]). Après lui, Pierre-Gilles de Gennes ouvre une brèche vers la voie

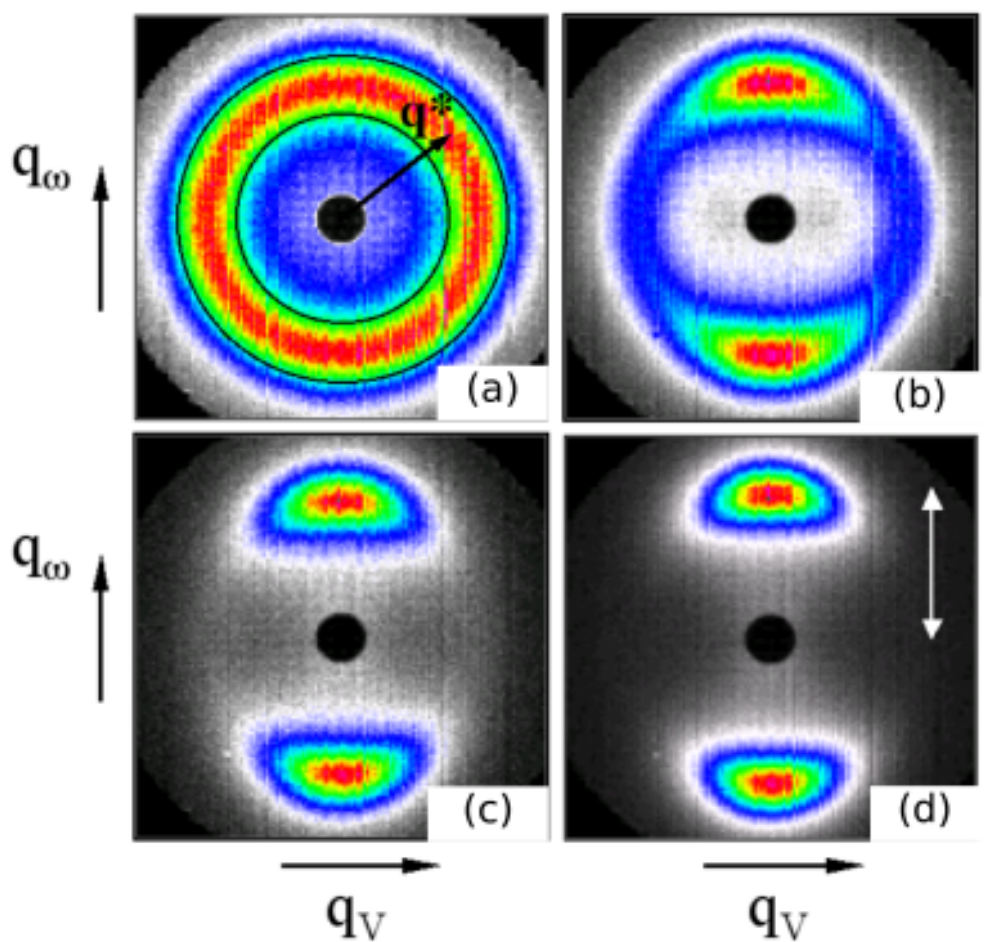


FIG. 5.13 – Intensités de neutrons diffusés par une solution micellaire cisailée à (a) : 0, (b) : 64 et (c) : 213 s^{-1} . Le faisceau de neutrons incident est parallèle à direction du gradient de vitesses. La direction de l'écoulement est horizontale comme l'indique le vecteur q_v . Le maximum d'intensité diffusé se fait pour un vecteur d'onde $q^* = 0.0996 \text{ \AA}^{-1}$. La photographie (d) est l'intensité diffusée par la phase nématique cisailée à 100 s^{-1} (Berret [2005]).

des cristaux liquides en empruntant l'analogie avec les supraconducteurs. C'est-à un bien modeste niveau que je suis heureux de présenter ici quelques résultats expérimentaux sur des cristaux liquides lyotropes.

La rhéométrie de la phase nématique du CPCl-Hexanol est assez intéressante car dès le début, elle montre une difficulté. En effet, pour un même gradient de vitesse apparent (cf. Figure 6.14), deux mesures de la contrainte du même échantillon ne suivent pas le même comportement. Par contre, elles montrent un régime transitoire suivi d'un régime stationnaire. De plus, répétées à différents gradients de vitesses, le régime stationnaire est toujours atteint. Il est alors tentant de tracer un graphique du temps qu'il faut pour atteindre le régime stationnaire : t_{stat} , en fonction du gradient de vitesse imposé : $\dot{\gamma}$ (cf. figure 6.15). Ce dernier met évidence la dépendance en $1/\dot{\gamma} \propto t_{stat}$ qui permet d'affirmer que le comportement de la phase nématique sous cisaillement est contrôlé par la déformation.

La diffusion de neutrons aux petits angles (Roux et al. [1995]) montre que les agrégats s'alignent d'autant plus dans la direction de l'écoulement que le gradient de vitesse imposé est grand. Les observations rhéo-optiques (cf. figure 6.16) montrent des textures s'alignant dans la direction de l'écoulement dont la taille diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. Tout comme pour les cristaux liquides polymères, les textures sont interprétées comme étant dues à des défauts topologiques liés aux variations spatiales de l'orientation des directeurs nématique (Larson and Mead [1992, 1993], Gleeson et al. [1992]). En régime stationnaire, la relation entre la taille des textures et le cisaillement s'explique par une compétition entre l'énergie visqueuse et l'énergie élastique des domaines (Marrucci [1985]) :

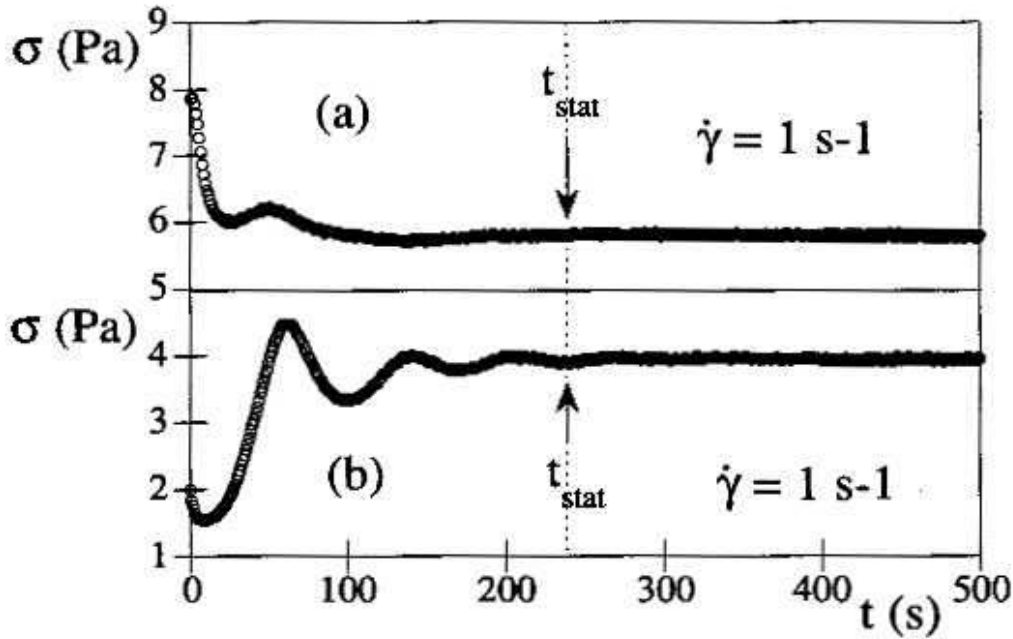


FIG. 5.14 – Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement de la phase nématique de CPCl-Hexanol-H₂O 0.2M NaCl pour deux essais au même gradient de vitesse mais à des instants différents (Roux et al. [1995]).

$$\eta\dot{\gamma} \sim \frac{K}{a^2} \longrightarrow a \sim \sqrt{\left(\frac{K}{\eta\dot{\gamma}}\right)} \quad (5.1)$$

avec, "K" une combinaison appropriée des constantes élastiques de Franck et "a" la taille caractéristique des domaines. Si l'on prend : $K \simeq 10^{-11} N$ et si $\sigma \simeq 5 Pa$, ce qui correspond à la valeur de la contrainte stationnaire mesurée pour un gradient de vitesse appliqué de $\dot{\gamma} \simeq 1 s^{-1}$, la taille des textures calculées à partir de la formule précédente est de l'ordre de : $a \simeq 5 - 10 \mu m$, ce qui est approximativement la taille des textures visibles sur la figure 6.16. Lorsque le gradient de vitesse est augmenté, la taille des textures diminue jusqu'à disparaître à l'échelle d'observation optique. Ce comportement est similaire à celui rencontré dans la famille des cristaux liquides polymères (Larson and Mead [1992]) qui tout comme le système étudié montre à l'arrêt du cisaillement un mono-domaine orienté identifié entre polariseurs croisés. Le mono-domaine formé disparaît, au bout de deux heures, lorsque l'échantillon est laissé au repos ou lorsqu'un cisaillement inférieur à $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$ est appliqué.

Les spectres de la figure 6.17 montrent que les agrégats micellaires s'orientent dans la direction de l'écoulement, en effet, la largeur des pics de Bragg diminue avec le gradient de vitesse imposé. Ce comportement coïncide avec la rhéofluidification de la phase nématique tout comme dans le cas des cristaux liquides polymères (Larson and Mead [1992]).

Maintenant que nous avons une vue aux échelles nanoscopique et microscopique du comportement de la phase nématique étudiée, il est intéressant de se pencher sur la réponse mécanique macroscopique. Sur la figure 6.18 sont représentés pour trois gradients de vitesse appliqués les réponses des contraintes en fonction de la déformation. Tout comme l'ont montré Moldenaers and Mewis [1986] sur les cristaux liquides polymères, à faible gradient de vitesse, les cristaux liquides nématiques de micelles allongées et flexibles répondent à un comportement en loi d'échelle Larson and Doi [1991] :

$$\frac{\sigma(t, \dot{\gamma}_{\text{precisaillement}})}{\sigma_{\text{etat stationnaire}}} = f(\gamma, \Gamma) \text{ avec } \gamma = \dot{\gamma}t \text{ et } \Gamma = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{\text{precisaillement}}}$$

Les oscillations en fonction de la déformation se superposent pour deux expériences à gradient de vitesse différents à condition de conserver le rapport constant entre le gradient de vitesse imposé et le gradient de pré-cisaillement. Toutefois, lorsque le gradient de vitesse imposé devient trop grand : $\dot{\gamma} \simeq 5 s^{-1}$, la loi d'échelle n'est plus vérifiée ce qui correspond à peu de chose près au gradient de vitesse

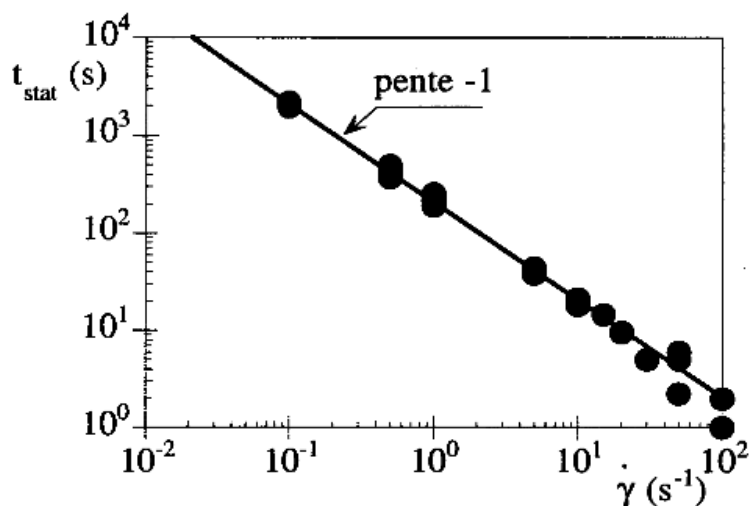


FIG. 5.15 – Dépendance du temps d'établissement de l'état stationnaire en fonction du gradient de vitesse imposé (Roux et al. [1995]).

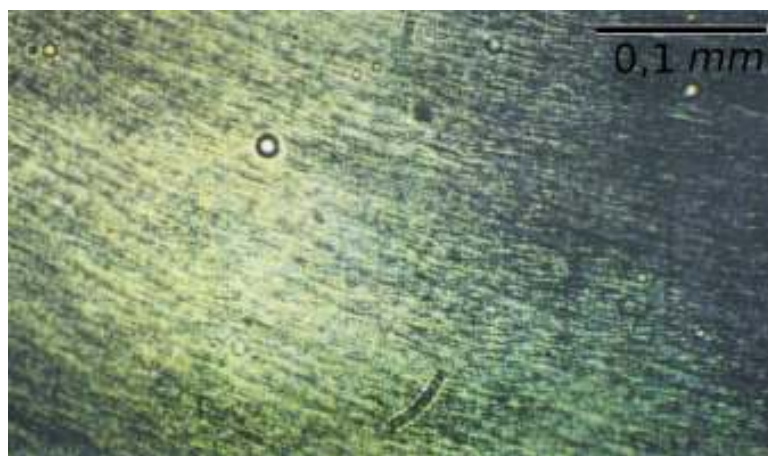


FIG. 5.16 – Photographie entre polariseurs croisés des textures striées alignées dans la direction de l'écoulement pour $\dot{\gamma} < 5\text{s}^{-1}$ (Roux et al. [1995]).

pour lequel la rhéofluidification de la phase nématique est nettement visible. Le régime non linéaire du comportement de la phase est alors clairement atteint.

5.4 Rhéologie d'une phase lamellaire

Introduction

Nous présentons dans cette section les résultats expérimentaux des propriétés rhéologiques d'une phase anisotrope d'un cristal liquide formé par un mélange de tensioactif anionique (AOT), d'un hydrocarbure saturé, l'Iso-octane, et d'eau. L'échantillon étudié est représenté par le point rouge sur la figure 6.5. La rhéologie de ce mélange en contrainte et en déformation imposées montre une complexité d'écoulement étonnante. En effet, l'obtention d'un régime d'écoulement ou de non écoulement permanent dépend de l'histoire éprouvée par le cristal liquide. Suivant le type de rhéomètre utilisé, le régime transitoire précédant l'atteinte du régime stationnaire est différent. Cette différence se retrouve à faible gradient de vitesse dans le rhéogramme caractérisant le matériau sous écoulement. Dans cette section, le problème d'obtention d'un rhéogramme d'un produit fortement non-newtonien est discuté en s'appuyant sur des observations : en microscopie en lumière polarisée, en diffraction de rayons X et en microscopie électronique à transmission.

L'intérêt pour la propriété macroscopique d'écoulement ou de non écoulement d'un fluide est com-

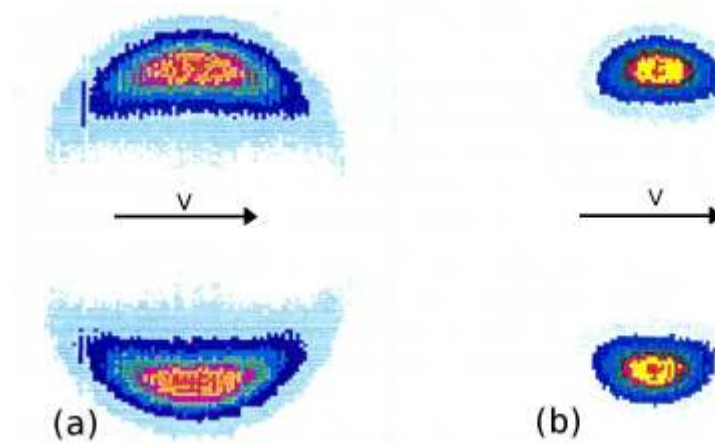


FIG. 5.17 – Spectres de diffusion de rayons-x d'un échantillon nématique, *CPl/Hexanol/H₂O* à $0.2M$ de NaCl de concentration en masse $\Phi_{Cpl} = 34\%$, pour des gradients de vitesse de (a) : $\dot{\gamma} = 0.75 \text{ s}^{-1}$ et (b) : $\dot{\gamma} = 63 \text{ s}^{-1}$. La direction de l'écoulement est horizontale comme l'indique les flèches.

mun aux gels physiques, mousses, milieux granulaires et émulsions qui forment tous un réseau d'éléments en interactions. Bien que leurs structures microscopiques soient différentes, tous ces matériaux montrent des propriétés rhéologiques similaires. Ils se déforment comme des fluides ou comme des solides selon la contrainte de cisaillement appliquée. De manière réductrice, on peut dire que pour des contraintes suffisamment faibles ces matériaux se comportent comme des solides élastiques. Par contre, pour des contraintes suffisamment importantes, ils se comportent comme des liquides. Ces matériaux de la vie quotidienne, répandus dans les industries cosmétique, pharmaceutique, agro-alimentaire, ..., sont appelés "fluides à seuil d'écoulement".

De cette description dichotomique, des modèles simples, construits autour du concept de la contrainte seuil, apparaissent comme les modèles de Bingham ou d'Herschel Buckley. Toutefois, ces modèles empiriques n'expliquent en rien l'existence d'une contrainte seuil, centre de controverses faisant l'objet d'articles de revues récents (Barnes [1997, 1999], Piau [2007], Roberts et al. [2001]). Récemment, il a été montré que la controverse est une conséquence de la définition de ce qu'est un état d'écoulement stationnaire pour des fluides dont le comportement est fortement dépendant des conditions initiales et du temps de mesure Auffret [2008], Auffret et al. [2009b], Caton and Baravian [2008].

Dans la famille des fluides à seuil, on rencontre des fluides constitués par un assemblage de molécules à l'équilibre thermodynamique. Ces fluides dits "systèmes moléculaires organisés" CNRS [1994] montrent une diversité structurale importante déterminée par les concentrations et la nature de leurs constituants. Les structures formées sont le résultat du cloisonnement de l'espace par les molécules amphiphiles de savons, de détergents et de lipides permettant de séparer l'huile de l'eau. Ce cloisonnement apporte un équilibre thermodynamique à long terme à une dispersion d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau intrinsèquement évolutive dans le temps.

Dans la présente section, nous nous intéressons à un mélange ternaire constitué d'un tensioactif : l'Aerosol OT, d'un alcane : l'Iso-octane et d'eau. Pour des échantillons fortement dilués en eau, le mélange ternaire forme une phase lamellaire lyotrope constituée par l'empilement de bi-couches de molécules amphiphiles enfermant l'alcane et empilées périodiquement CNRS [1994], Courbin and Panizza [2004], Koschoreck et al. [2008]. Aux concentrations plus importantes en matière active, nous montrerons que le système ternaire conserve la même forme d'agrégation planaire régulièrement espacée constituant un cristal liquide smectique de type A. Nous montrerons que le cristal liquide étudié montre un comportement rhéologique de fluide à seuil, dans la fenêtre des temps de mesure Auffret et al. [2009b]. Qu'il possède de fortes similitudes avec des fluides plus industriels comme le ketchup, la mayonnaise, ... et qu'il est extrêmement sensible au type de sollicitation imposée : déformation ou contrainte. Nous montrerons que chacun des comportements est intimement lié à une structure méso- et micro-scopique dépendant de l'énergie apportée au fluide. Pour cela nous nous appuyerons sur les techniques d'observations : en biréfringence de champs et microscopique, de rayons X et de microscopie électronique en transmission.

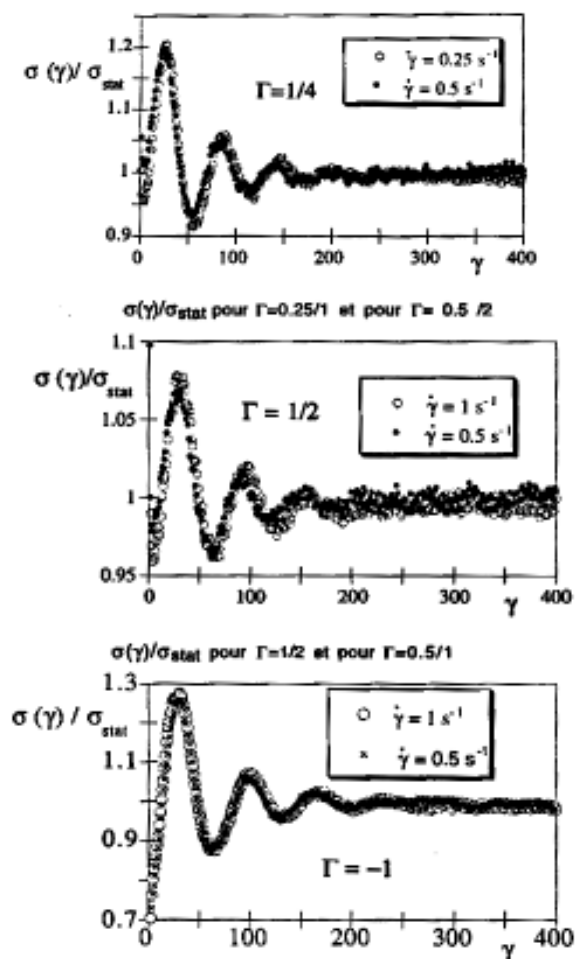


FIG. 5.18 – Evolution en fonction de la déformation de la contrainte normalisée à la valeur stationnaire (Roux et al. [1995]).

Propriétés structurales

La molécule tensioactive

La molécule tensioactive de formule chimique : $C_{20}H_{37}NaO_7S$ et de numéros CAS³ : 78207-03-1 ou 577-11-7 est connue sous le nom d'Aérosol OT ou AOT. Son nom chimique : sodium 1,2-bis(2-ethylhexoxycarbonyl)ethanesulfonate, suivant la nomenclature de l'IUPAC⁴ est souvent remplacé par bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate. L'une de ses principales caractéristiques est de posséder trois carbones asymétriques donnant lieu à huit groupements de configuration spatiale différente et ayant des propriétés optiques et biologiques différentes. C'est une molécule comportant une tête polaire anionique et deux chaînes aliphatiques hydrophobes ayant une forte capacité à solubiliser une grande quantité d'eau avec différentes variétés de solvant organique Wong et al. [1976].

Elle est d'autant plus connue qu'elle forme facilement des micelles inverses où les têtes polaires constituent le corps renfermant l'eau et les chaînes aliphatiques, appelées parfois queues, referment la sphère séparant ainsi la phase aqueuse de la phase lipophile. Cette configuration est représentée schématiquement sur la figure 6.19.

Le diagramme des phases

Comme nous venons de le voir, lorsque les molécules d'AOT sont introduites dans une solution d'eau et d'Iso-octane, elles forment facilement un agrégat micellaire inverse. De cet agrégat, un découpage

³Chemical Abstracts Service

⁴<http://www.iupac.org/>

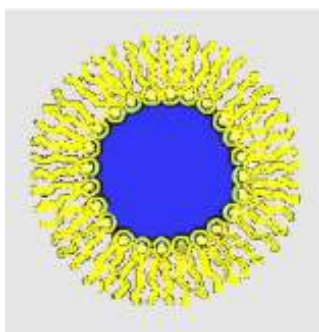


FIG. 5.19 – Représentation schématique d'une micelle inverse sphérique.

géométrique isolant chaque molécule agrégée permet de définir : une longueur, une surface d'occupation de la tête hydrophile et un volume d'encombrement des chaînes aliphatiques (cf. Fig.6.3).

Dans les systèmes lyotropes, le changement de valeur du paramètre géométrique p est induit par le changement de concentration de chacun des constituants ou par un changement de température. La figure 6.5 montre le diagramme des phases du système ternaire AOT/Iso-octane/Eau à $25^{\circ}C$ établi à partir de l'article de Tamamushi and Watanabe [1980] que nous avons complété.

Caractéristiques de l'échantillon étudié

L'échantillon qui retient notre attention dans cette section se trouve sur la ligne de dilution (rouge) située en bas du diagramme de la figure 6.5. Il possède les concentrations en masse suivantes : $C_{AOT} = 28,5\%$, $C_{Iso-octane} = 5\%$ et $C_{H_2O} = 66,5\%$. Cette ligne traverse une région du diagramme des phases riche en structures de type cristal liquide. En la parcourant, on observe tout d'abord un cristal liquide de type hexagonal inverse (H) pour arriver à une phase lamellaire concentrée (D), objet de notre étude. A plus forte dilution, on trouve encore des structures lamellaires dites gonflées pour lesquelles les lamelles s'espacent proportionnellement à la fraction volumique de dilution Auffret [2008].

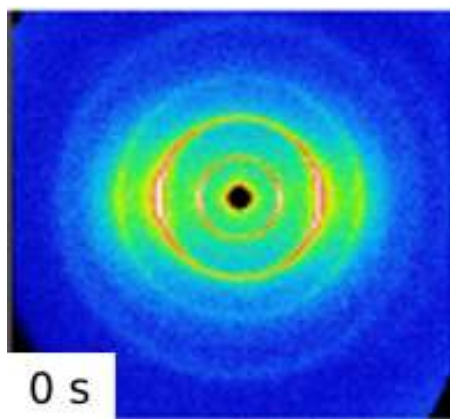


FIG. 5.20 – Spectre de diffraction de rayons-X de l'échantillon au repos après chargement dans la cellule plan-plan. Les anneaux de diffraction sont positionnés à : $q_1 = 0,00927 A^{-1}$, $q_2 = 2 q_1$ et $q_3 = 3 q_1$.

Le spectre de diffraction de rayons-X de la figure 6.20 montre l'échantillon étudié au repos après chargement dans la cellule plan. L'orientation verticale a été induite par la mise en place de l'échantillon nécessitant un petit cisaillement. Les pics des anneaux de diffraction sont positionnés à : $q_1 = 0,00927 A^{-1}$, $q_2 = 2 q_1$ et $q_3 = 3 q_1$. Ils correspondent à une périodicité de structure lamellaire de $d \simeq 6,8 nm$. L'anneau supplémentaire extérieur n'est pas lié à l'échantillon mais provient des fenêtres en capton car aucune soustraction n'a été faite sur le spectre présenté. La séquence de position des pics de corrélation est la signature d'une phase lamellaire. La confirmation de cette interprétation est obtenue en analysant les spectres de diffraction de rayons-X sur la ligne de dilution en eau mais n'est pas montrée ici Auffret [2008]. On peut enfin remarquer que la figure 6.20 possède une symétrie

par rapport à l'axe vertical. Cette orientation horizontale des directeurs des lamelles a été induite lors du remplissage de la cellule. Cette anisotropie globale reflète probablement l'anisotropie nanométrique de la phase lamellaire observée par microscopie électronique (cf. Fig. 6.21).

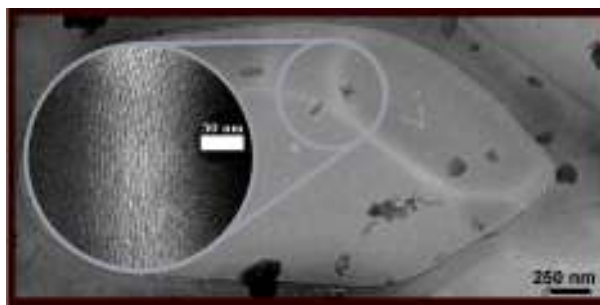


FIG. 5.21 – Photographies obtenues en cryo-microscopie électronique à transmission sur un échantillon d'AOT/Iso-octane/Eau de concentration massique : $C_{AOT} = 28,5\%$, $C_{Iso-octane} = 5\%$ et $C_{H_2O} = 66,5\%$. L'insert circulaire est une vue agrandie des traits blancs observés sur la figure principale.

Sur cette figure obtenue en cryo-microscopie, on observe des traits blancs connectés entre eux à des échelles de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces traits constituent les membranes formées par un empilement de quelques dizaines de lamelles. L'insert de la figure 6.21 est un grossissement d'une partie de membrane. Il montre l'empilement des lamelles sur une épaisseur de l'ordre de 50 nm . Soit approximativement une distance caractéristique entre lamelles de l'ordre de 5 nm , ce qui est tout à fait compatible avec la distance de $6,8\text{ nm}$ déterminée en diffraction de rayons-X.

Résultats et discussions

Rhéométrie : à la recherche de l'état stationnaire.

Notre première préoccupation pour l'étude de ce fluide a été de trouver l'état stationnaire apparent macroscopique nécessaire au tracé du rhéogramme du matériau (i.e. : contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse). L'obtention des points en régime stationnaire se fait en rhéométrie à contrainte imposée ou à déformation imposée. Dans les deux cas, le principe de mesure reste le même, une contrainte est appliquée (resp. un gradient de vitesse) et la réponse temporelle du gradient de vitesse est mesurée (resp. de la contrainte). L'état stationnaire macroscopique apparent est identifiable lorsque la grandeur mesurée n'évolue plus avec le temps. La répétabilité des expériences conforte le résultat des mesures qui sont d'autant plus difficiles à obtenir que les fluides étudiés se transforment sous l'action d'un cisaillement Berret et al. [1998], Courbin and Panizza [2004], Larson [1999], O. Diat and Nallet [1993], Roux et al. [1995].

Les mesures présentées dans la suite de cet article ont été faites sur un rhéomètre *ARG2* pour les mesures à contrainte imposée et un rhéomètre *ARES* pour les mesures à déformation imposée. Les mesures à contrainte imposée ont été faites avec une géométrie de Couette de hauteur de cylindre intérieur $h = 32\text{ mm}$, de rayon intérieur $R_{int} = 16\text{ mm}$ et de rayon extérieur $R_{ext} = 17\text{ mm}$. Les mesures à déformation imposée ont été effectuées avec une géométrie cône-plan d'angle de cône $\theta = 0,02\text{ rad}$, de diamètre de plan $D = 50\text{ mm}$ et de hauteur de tronçature $t = 47\text{ }\mu\text{m}$.

Rhéométrie à contrainte imposée

La figure 6.22 montre l'évolution temporelle du gradient de vitesse de l'échantillon soumis à une contrainte constante de 4 Pa . Sur plus de 1000 s , le matériau suit un régime transitoire complexe suivi d'un régime stationnaire macroscopique du gradient de vitesse. Durant la phase transitoire, l'échantillon aura vu sa viscosité diminuer et augmenter plusieurs fois.

En prenant comme définition de la *thixotropie* le fait que la viscosité d'un fluide diminue au cours du temps lorsque ce dernier est soumis à une contrainte constante ou un gradient de vitesse constant, et en prenant comme définition pour la *rhéopexie* ou *anti-thixotropie* le fait que la viscosité

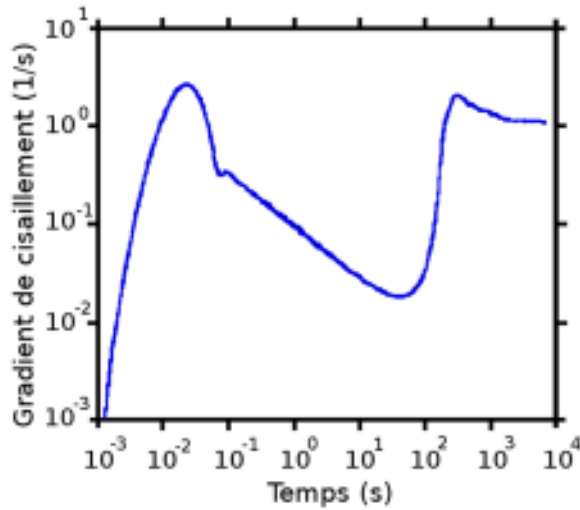


FIG. 5.22 – Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une contrainte constante appliquée de $\sigma = 4 \text{ Pa}$.

d'un matériau augmente au cours du temps lorsque ce dernier est soumis à une contrainte ou un gradient de vitesse constant, on peut alors considérer que le fluide étudié montre une succession de comportement thixotrope et rhéopexe avant que le régime stationnaire macroscopique apparent soit atteint.

Rhéométrie à déformation imposée

La figure 6.23 montre l'évolution temporelle de la contrainte de cisaillement pour un gradient de vitesse appliqué $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$. Dans le cas d'une rhéométrie à déformation imposée, la courbe montre une succession de comportement rhéopexe, thixotrope et rhéopexe avant l'atteinte de l'état stationnaire pour un temps de cisaillement supérieur, là encore, à $t = 1000 \text{ s}$.

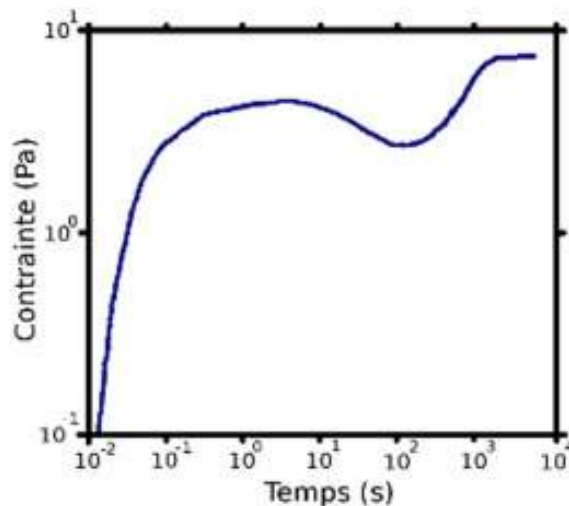


FIG. 5.23 – Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour un gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$.

Rhéogramme

Les essais en contrainte et à déformation imposées ont été réalisés sur une large gamme de contraintes et de gradient de cisaillements. Les valeurs obtenues, lorsque le régime stationnaire est

atteint sont représentées en cisaillement sur le rhéogramme de la figure 6.24.

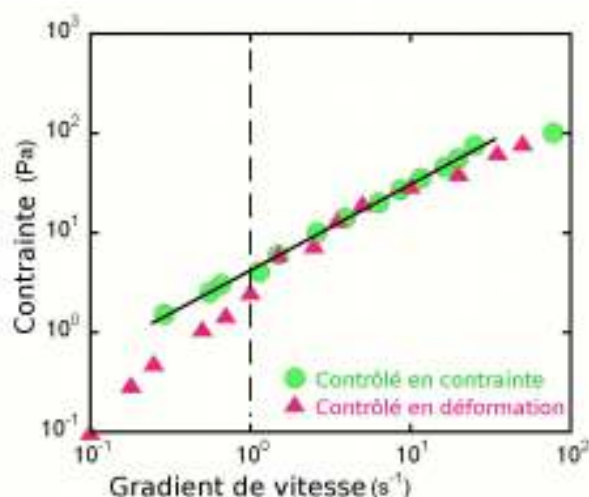


FIG. 5.24 – Rhéogramme des états stationnaires de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse.

Les cercles représentent les mesures à contrainte contrôlée et les triangles les mesures à déformation imposée. Pour les gradients de vitesse supérieurs à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, les mesures à déformation et à contrainte imposées sont en accord. En dessous, les mesures à déformation et à contrainte imposées sont différentes. Dans le paragraphe suivant nous allons tenter d'expliquer cette différence.

Discussion des mesures stationnaires

Pour expliquer cette différence, nous avons analysé les résultats obtenus en régime transitoire en contrainte imposée (cf. Fig 6.25) et en déformation imposée (cf. Fig. 6.26).

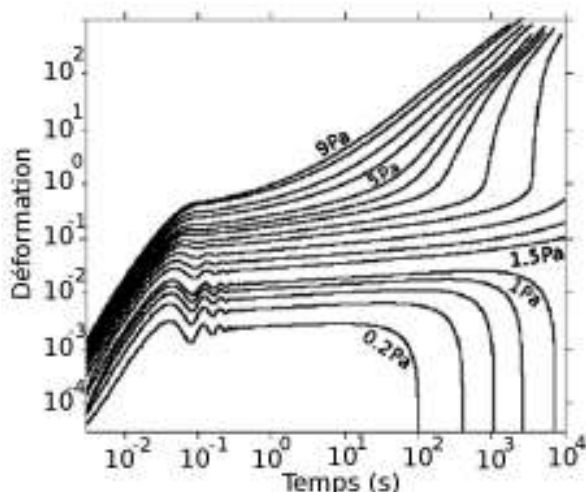


FIG. 5.25 – Evolution temporelle de la déformation pour des contraintes appliquées allant de 0,2 Pa à 9 Pa.

Mais avant d'aborder la discussion, rappelons la différence entre les rhéomètres rotatifs à contrainte imposée et à déformation imposée. Un rhéomètre rotatif à contrainte imposée est un appareil pour lequel un couple est appliqué et un angle de rotation est mesuré en fonction du temps. La contrainte appliquée est calculée à partir du couple appliqué et de la géométrie utilisée. Elle a la dimension d'une densité d'énergie, que l'on peut considérer comme fournie à l'échantillon. Dans le cas d'un rhéomètre à déformation imposée, c'est la vitesse de rotation de l'outil qui est appliquée et c'est le couple qui est mesuré. En fonction de la géométrie, la vitesse de rotation permet d'accéder au gradient de vitesse.

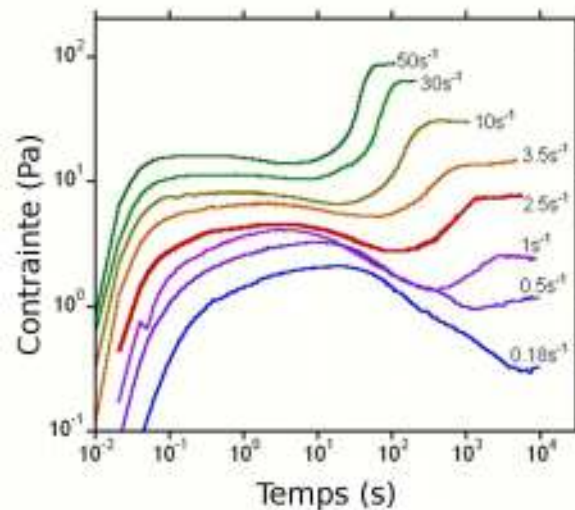


FIG. 5.26 – Courbes temporelles de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour des gradients de vitesse allant de 0.18 s^{-1} à 50 s^{-1} .

Ainsi, un rhéomètre à déformation imposée est dimensionné de façon à appliquer à l'échantillon le gradient de vitesse voulu et ce quelle que soit l'énergie nécessaire à la rotation. En d'autres termes, un rhéomètre à contrainte imposée apporte une quantité d'énergie contrôlée alors qu'un rhéomètre à déformation imposée ajuste l'énergie apportée à l'échantillon de façon à obtenir le gradient de vitesse de consigne. Pour un fluide de type newtonien cela n'a pas d'importance mais dès que le fluide change de structure sous écoulement l'utilisation d'un appareil à contrainte imposée ou à déformation imposée peut conduire à des résultats différents Auffret et al. [2009a,b].

Cette différence permet de proposer une explication de l'écart observé sur la figure 6.24. Intéressons-nous tout d'abord aux mesures effectuées sur un appareil à déformation imposée (cf. Fig. 6.26). Ce type d'appareil n'étant pas limité énergétiquement, il apporte l'énergie nécessaire à l'échantillon pour lui permettre de s'écouler, et ce quel que soit le gradient de vitesse imposé. Toutefois, une indication de l'énergie de mise en écoulement est donnée par la valeur de la contrainte au niveau du premier maximum temporel (cf. Fig. 6.26). Si l'on s'intéresse au gradient de vitesse le plus faible imposé sur la figure 6.26, la valeur de la contrainte au premier maximum est de l'ordre de $1,5 \text{ Pa}$. Retenons cette valeur de la contrainte qui reviendra plus tard dans la discussion.

Quant aux mesures à contrainte imposée représentées sur la figure 6.25, elles montrent une forte analogie avec les courbes de fluage des métaux purs Oswald [2006]. Par exemple, si l'on considère la courbe à $\sigma = 5 \text{ Pa}$, elle est composée des trois régimes : le fluage primaire marqué par une augmentation rapide de la déformation, le fluage secondaire pour lequel la déformation augmente peu et enfin le fluage tertiaire où la déformation ré-augmente fortement, le régime stationnaire est alors atteint. Tout comme pour les métaux, aux faibles contraintes, ici inférieures à $1,5 \text{ Pa}$, le fluage tertiaire disparaît au profit d'un fluage logarithmique. Toutefois, contrairement aux métaux, la déformation chute aux temps longs ($t \geq 10^4 \text{ s}$). Cet effet est lié au rappel élastique du matériau auquel il a été soumis avant la mesure Auffret [2008], Auffret et al. [2009b].

Si l'on fait abstraction de cet effet d'énergie élastique relâchée, on peut dire que pour des contraintes inférieures à $1,5 \text{ Pa}$, le matériau se comporte comme un solide. Par contre pour des contraintes supérieures à $1,5 \text{ Pa}$, il coule et possède des caractéristiques de fluide. La contrainte limite donnant la séparation entre le comportement liquide et solide du matériau est appelée la contrainte seuil d'écoulement. Elle est ici évaluée aux alentours de 1 Pa à $1,5 \text{ Pa}$. C'est aussi l'énergie minimale par unité de volume (i.e. densité d'énergie) nécessaire à l'écoulement de l'échantillon. Aussi, si l'on considère les mesures à déformations imposées, qui par définition provoquent un écoulement, comme le montre la figure 6.26, toutes les mesures dépassent au moins une fois la valeur de la contrainte seuil "d'écoulement".

Rhéologie : visions méso- et micro-scopiques.

La rhéométrie nous renseigne sur les propriétés macroscopiques du fluide étudié. Toutefois, les observations aux échelles méso- et micro-scopiques sont déterminantes pour comprendre les mécanismes à l'origine des réponses macroscopiques. Pour répondre au besoin des visions aux échelles méso- et micro-scopique, nous avons réalisé des observations sous cisaillement de biréfringence en polarisation circulaire et de diffraction de rayons-X complétées par des observations en microscopie électronique à transmission de répliques obtenues en cryofracture sur des échantillons cisailés. Pour l'ensemble de cette étude différents matériaux constituent les surfaces de contact avec l'échantillon. En rhéométrie nous avons utilisé une surface de titane anodisé et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Tandis que pour les expériences en lumière polarisée et de rayons-X, nous avons respectivement utilisé du verre et du polycarbonate.

Biréfringence

La figure 6.27 montre des images de biréfringence de champ en polarisation circulaire d'un échantillon cisailé aux temps les plus représentatifs de l'écoulement.

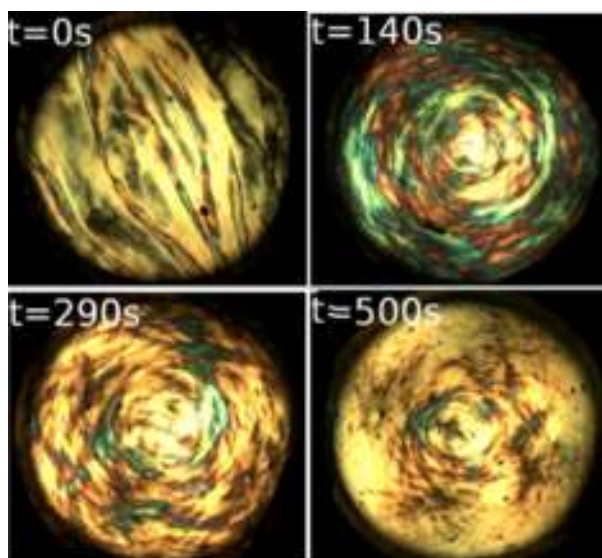


FIG. 5.27 – Photographies à différents temps d'écoulement de l'échantillon AOT/Iso-octane/Eau observé en biréfringence de champs par une lumière polarisée circulairement.

Le champ d'observation est un disque de 30 mm de diamètre défini par les deux plans parallèles d'entrefer $g = 2\text{mm}$. L'axe optique du montage est parallèle au gradient de vitesse qui varie de 0 s^{-1} , au centre du disque, pour atteindre 13 s^{-1} à sa périphérie. L'instant initial, $t = 0\text{ s}$ correspond à la mise en place de l'échantillon entre les deux plans parallèles. Des in-homogénéités de type textures sont clairement visibles sur la photographie à $t = 0\text{ s}$. Lors du cisaillement, les textures s'alignent dans le sens de l'écoulement, comme le montre la figure 6.27 au temps $t = 140\text{ s}$, pour ensuite évoluer petit à petit vers une texture granuleuse, comme le montre la succession des figures 6.27 aux temps $t = 290\text{ s}$ et $t = 500\text{ s}$.

Afin de mieux voir les textures, nous avons remplacé l'objectif de l'appareil photographique par un objectif de microscope. Nous avons positionné le champ d'observation optique en un point du disque où le gradient de vitesse apparent est de $\gamma \simeq 12\text{ s}^{-1}$. Nous retrouvons alors des photographies (cf. Fig. 6.28) plus classiquement rencontrées dans la littérature Courbin and Panizza [2004], Koschoreck et al. [2008] sur lesquelles on observe la transformation de textures en filament vers des textures granuleuses ou pointillées. Cette évolution est interprétée comme la formation sous cisaillement de vésicules multi-lamellaires.

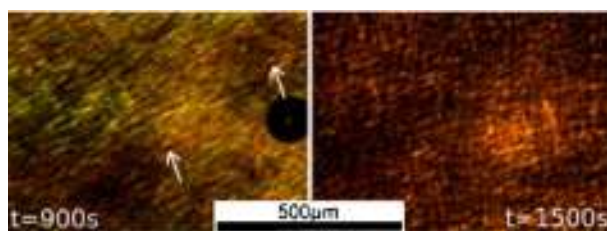


FIG. 5.28 – Agrandissement d’une zone en quasi périphérie de la géométrie plan-plan pour laquelle le gradient de vitesse apparent est égal à $\dot{\gamma} \simeq 12 \text{ s}^{-1}$. La direction d’écoulement se fait du bas à gauche vers le haut à droite pour chaque figure.

Diffraction de rayons X

Regardons maintenant le même système à une échelle microscopique sous écoulement par diffraction de rayons-X (cf. Fig. 6.29).

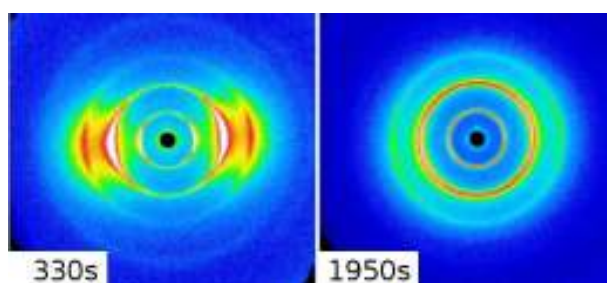


FIG. 5.29 – Evolution de la figure de diffraction de rayons X en fonction du temps sur l’échantillon AOT/Iso-octane/Eau cisailé dans la cellule plan-plan en polycarbonate. Le faisceau de rayons X est orienté dans la direction du gradient de vitesse qui ici est de : $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$. La direction d’écoulement est verticale.

Les clichés présentés ont été obtenus sur la ligne D2AM de l’ESRF à Grenoble. Tout comme pour les observations en biréfringence, l’échantillon est chargé dans une cellule plan-plan, par contre les surfaces des plans sont en polycarbonate, de façon à être transparentes aux rayons-X. La cellule de cisaillement a été placée pour que le faisceau de rayons-X soit orienté dans la direction du gradient de vitesse et traverse les plans et l’échantillon sur une zone où le gradient de vitesse est de $\dot{\gamma} \simeq 3 \text{ s}^{-1}$.

Après chargement de l’échantillon, la figure de diffraction (cf. Fig. 6.20) montre une signature de phase lamellaire ayant une distance de corrélation de $d \simeq 6,8 \text{ nm}$. Lors du cisaillement, comme par exemple au temps $t = 330\text{s}$ de la figure 6.29, le spectre de diffraction se transforme, les pics de Bragg, qui dans notre cas forment des anneaux, s’élargissent en conservant la majorité des lamelles parallèles à l’écoulement.

Sur les clichés présentés, la direction de l’écoulement est verticale et l’élargissement perpendiculaire à cette direction est lié aux fluctuations de position des lamelles ou à un changement du nombre de couches dans les lamelles. Aux temps plus longs, comme on peut le voir sur le cliché de gauche de la figure 6.29, la figure de diffraction devient isotrope tout en conservant la signature d’une phase de lamelles dont les positions des pics de Bragg restent inchangées.

L’isotropie du spectre de diffraction est un argument en faveur d’une répartition uniforme dans l’espace des orientations des lamelles et est en accord avec le fait que des vésicules lamellaires occupent le milieu diffusant. Cette évolution du spectre de diffraction est similaire à celle observée sur un autre cristal liquide lamellaire lors d’une transition de phase induite par refroidissement sur un autre système Zemb et al. [1993]. Toutefois, pour confirmer la forme vésiculaire en diffraction de rayons-X, il faut observer l’échantillon dans une autre direction, par exemple celle de la vitesse de cisaillement.

Observations en Cryo-fracture

Pour confirmer la nature vésiculaire de l'échantillon, nous avons prélevé un échantillon d'une phase granuleuse, puis nous l'avons congelé à l'azote liquide (N_2) à $-196^\circ C$ avant de le fracturer pour ensuite déposer le platine (Pt) de façon directionnelle et couvrir de carbone. Après nettoyage de la réplique aux solvants : eau et Iso-octane, cette dernière a été observée en microscopie électronique à transmission (cf. Fig. 6.30).

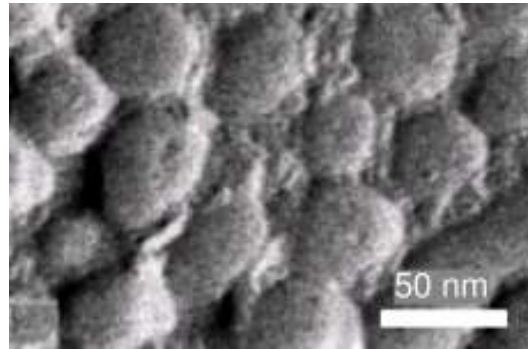


FIG. 5.30 – Photographie de la réplique d'une cryofracture observée en microscopie à transmission d'un échantillon AOT/Iso-octane/Eau cisailé pendant 30 *min* à un gradient de vitesse $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Les opérations d'obtention de la réplique ont été faites au Centre Technologique des microstructures de l'Université de Lyon 1 et les observations ont été faites au CERMAV à Grenoble. L'échantillon observé a préalablement été cisailé pour atteindre le régime stationnaire rhéométrique. L'image montre des structures fortement concentrées d'une taille de l'ordre de 50 *nm* et de forme plus ou moins sphérique. Ce qui est en accord avec une forme vésiculaire. Lorsque l'échantillon est laissé au repos et qu'une nouvelle cryo-fracture est effectuée, on observe que les structures sphériques croissent en taille sur des temps extrêmement longs. Ce qui indique que les structures formées ne sont pas stables thermodynamiquement mais que l'équilibre thermodynamique est proche.

Comparaison des mesures aux différentes échelles

Nous venons de voir que lorsque le fluide étudié est soumis à un écoulement, il se transforme sous cisaillement passant d'une phase lamellaire à une phase de vésicules formées par des lamelles. Dans le présent paragraphe, nous nous proposons de corréler les différentes mesures présentées dans cet article.

Comme nous l'avons vu précédemment pour les mesures à déformation imposée, sur la figure 6.26, l'échantillon étudié montre à peu près une forme identique des courbes de la contrainte en fonction du temps, et ce quel que soit le gradient de cisaillement imposé. Tout d'abord, aux temps courts, la contrainte augmente rapidement pour atteindre un plateau ou un maximum en fonction du gradient de cisaillement. Ensuite, la contrainte quitte le plateau ou le maximum pour évoluer vers une valeur qui se stabilise, c'est l'état stationnaire de la contrainte.

Revenons maintenant à la figure 6.27 montrant trois photographies de l'échantillon cisailé en cellule plan-plan. Le gradient de vitesse dans la cellule varie de 0 s^{-1} à 13 s^{-1} du centre à l'extérieur du disque observé. Au temps $t = 140 \text{ s}$, la comparaison avec les courbes de la figure 6.26 montre que l'échantillon se trouve sur ou en fin de plateau.

Il en est de même pour le spectre de rayons-X au temps $t = 330 \text{ s}$ de la figure 6.29, celui qui montre des fluctuations de position des lamelles au même endroit.

La transformation de la phase de lamelles à la phase de vésicules est visible sur la figure 6.28 où le gradient de cisaillement imposé est de l'ordre de 12 s^{-1} et qui correspond sur la figure 6.26 à deux points temporels : l'un dans la zone de transition de la contrainte entre le plateau et la valeur de l'état stationnaire et l'autre pour une contrainte à l'état stationnaire. Sur les spectres de rayons-X, l'atteinte de l'état stationnaire est déterminée par une figure isotrope à signature lamellaire, comme le montre la figure 6.29 au temps $t = 1950 \text{ s}$.

Ainsi, les différentes échelles d'observation montrent un comportement cohérent étayant l'hypothèse d'une transformation lamelles vers vésicules sous cisaillement.

Analyse énergétique de la transformation

Maintenant que nous savons que nous formons des sphères à partir de plans, regardons les ordres de grandeurs énergétiques permettant le passage de plan à sphère.

Si l'on considère que les sphères se forment sans interactions, alors la taille des sphères est donnée par l'équilibre de la contrainte de cisaillement, σ , et la pression de Laplace : $\Delta P = 2 \Sigma/R$, où Σ est la tension superficielle et R le rayon de courbure de la sphère.

Si l'on se réfère aux données de la littérature Courbin and Panizza [2004], la tension superficielle est estimée à : $\Sigma \simeq 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$.

Comme nous l'avons vu, l'écoulement lorsqu'il se produit c'est-à-dire lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte seuil d'écoulement ($\sigma_{\text{apparent}} > \sigma_{\text{seuil}}$) traduit la transformation lente de l'échantillon constitué de lamelles formant des vésicules. On peut donc considérer que la contrainte seuil est celle qui concourt à la formation de lamelles à sphères et donc, c'est elle qui contrebalance la pression de Laplace.

Si la contrainte seuil d'écoulement est prise égale à ($\sigma \simeq 1,5 \text{ Pa}$), alors le rayon des sphères est de l'ordre de : $R \simeq 13 \mu\text{m}$. Ce qui est en assez bon accord avec les observations optiques mais est largement au dessus des mesures de microscopie électronique en transmission...

Toutefois, cette dernière technique demandant une préparation délicate des échantillons, il est fortement possible que les structures sphériques aient été conservées mais que la taille de ces dernières se soit réduite. Bien que cette dernière remarque reste une interrogation, il n'en demeure pas moins que beaucoup de points sont en accord avec l'hypothèse d'une transformation de lamelles vers vésicules.

conclusion

La phase lamellaire constituée en proportions massiques d'AOT (28,8%), d'Iso-octane (5%) et d'eau (66,5%), présente un comportement sous écoulement où plusieurs cinétiques intervient.

Tout d'abord pendant une première phase assez longue de l'ordre de 1000 s, l'équilibre thermodynamique n'existe pas. C'est une période de régime transitoire marquée par : (I) un comportement macroscopique varié (thixotropie, rhéopexie,...), (II) une profonde modification des textures mésoscopiques qui ont été observées en biréfringence et (III) un fort élargissement des pics de Bragg caractérisant la phase lamellaire.

Le régime transitoire est suivi par un régime permanent que l'on peut considérer comme étant un équilibre thermodynamique local. L'obtention de ce régime établi est caractérisé par : (I) une stabilisation de la contrainte en rhéométrie à déformation imposée ou une évolution temporelle régulière de la déformation (un gradient de vitesse constant) en rhéométrie à contrainte imposée, (II) une stabilisation de la nature des textures observées en biréfringence (textures granuleuses) et (III) une figure de diffraction de rayons X isotrope formée par des anneaux assez fins positionnés à des vecteurs d'ondes respectant la nature lamellaire de la structure initiale.

L'ensemble des observations montre une bonne cohérence dans le déroulement temporel des événements. De plus, une approche quantitative simpliste prenant en compte la compétition entre la contrainte et la pression de Laplace est suffisante pour obtenir le bon ordre de grandeur des sphères ou vésicules multi-lamellaires formées sous cisaillement.

Pour finir, la contrainte seuil macroscopique identifiée en rhéométrie est un paramètre important permettant de prédire le changement structural microscopique de l'échantillon. Nous avons aussi mis en évidence l'importance qu'il faut attribuer au type de rhéomètre utilisé. En effet, même si les régimes stationnaires sont atteints, les rhéogrammes peuvent être différents, traduisant en fait l'évolution de la nature de l'échantillon sous cisaillement.

Conclusions et perspectives

L'écoulement de la matière est le maître mot de ma recherche depuis mon doctorat. Tout à commencé par l'écoulement des micelles allongées et flexibles et plus particulièrement avec le phénomène de bandes de cisaillement apparaissant lors de l'écoulement des phases isotropes. La relation de ces bandes avec les observations, en biréfringence, diffusion de rayons-x et diffusion de neutrons, a apporté une meilleure compréhension du comportement macroscopique des micelles allongées et flexibles en écoulement. Actuellement ce sujet continue d'être le centre de travaux parfois couplés avec l'existence de bandes de vorticité, ...

Toujours en mouvement mais cette fois-ci lors du phénomène transitoire du remplissage d'un moule d'injection, les travaux menés en partenariat avec le CEMEF ont permis de mettre en avant l'instabilité du front de matière. Ce phénomène est à l'origine des défauts de brillance des polypropylènes et autres mati riaux similaires. Bien que cela ne soit pas mentionné dans ce document, nous avons proposé aux industriels de la plasturgie, participants au projet de recherche, un moyen d'éliminer ces défauts.

Dans le domaine des phénomènes transitoires, le travail que j'ai effectué à Melbourne sur les dynamiques des impacts de gouttes m'a plongé dans le spectaculaire. En effet, accéder à des phénomènes touchant quelques dizaines de micro-secondes déstabilise la perception humaine. Ce projet m'a amené à décrire les phénomènes d'impact et d'étalement des gouttes puis à comparer les mesures aux modèles analytiques existants. Par ce travail, les premiers instants de l'impact d'une goutte sur une surface solide ont été finement décrits. Différents régimes d'étalement ont été mis en évidence ainsi que la dépendance des paramètres de vitesse d'impact avec l'angle de contact dynamique.

Depuis quelques années, je me suis consacré à l'écoulement de phases lamellaires. Ces travaux ont mis en avant la nécessité de tenir compte de la nature du rhéomètre utilisé. Un rhéomètre à contrainte imposée permet de contrôler la quantité d'énergie que l'on souhaite apporter à l'échantillon sollicité, ce qui n'est pas du tout le cas pour un rhéomètre à déformation imposée. Cette différence implique des régimes transitoires différents pour un même mati riaux, et ce, même si le régime stationnaire est identique. En outre, ce travail a mis clairement en évidence que la transformation d'une phase lamellaire smectique à une phase lamellaire de vésicules n'est possible que si l'on apporte une densité d'énergie suffisante à l'échantillon. Cette énergie est toujours apportée à l'échantillon en rhéométrie   déformation imposée, ce qui n'est pas le cas en rhéométrie à contrainte imposée.

Les travaux en rhéométrie ont montré des régimes transitoires complexes et inhabituellement longs. Avec les deux types de rhéomètre utilisés, le régime d'écoulement permanent est atteint après une transition r hopectique (i.e. une augmentation de la viscosité apparente à taux de cisaillement constant). Les propriétés structurelles des mati riaux étudiés au moyen de diffusion de rayons-x aux grands angles et de microscopie électronique en transmission sont en accord avec un changement de structure lamellaire de type smectique vers une structure vésiculaire. Cette transition à l'échelle nanoscopique s'accompagne d'une ré-organisation des défauts topologiques observables en biréfringence à une échelle microscopique.

Enfin, les propriétés visco-élastiques, la détermination du seuil d'écoulement et la caractérisation de vieillissement de la phase vésiculaire induite sous cisaillement sont déterminées par une procédure expérimentale rigoureuse permettant de contrôler l'histoire de l'échantillon. Lorsque l'on tient compte du couplage inertio-élastique entre le fluide et l'appareil de mesure, il devient possible de déterminer le module élastique ainsi que les viscosités d'un modèle de Maxwell-Jeffrey.

De ce travail, il reste encore à faire l'investigation sur la ligne de dilution en eau permettant de gonfler la phase lamellaire. Il serait ainsi intéressant de corréliser les défauts aux comportements en écoulement. Enfin, la transition d'une phase lamellaire smectique à des vésicules lamellaires offre la possibilité d'enfermer des polymères au sein des vésicules et ainsi d'obtenir de nanoréacteurs pour la réticulation en vue d'obtenir des billes de taille contrôlée. Ce projet s'appuie sur des compétences réparties dans trois laboratoires : le "particulate fluid processing centre" de l'Université de Melbourne, le CERMAV à Grenoble et le Laboratoire de Rhéologie.

Une opportunité s'est récemment ouverte par l'intermédiaire d'une collaboration Franco-Camerounaise avec l'arrivée de Clément Saidou en co-tutelle de thèse. Le projet de recherche avec le Cameroun porte sur l'extraction de polysaccharides alimentaires et leurs caractérisations rhéologiques en vue de les sécher. La réalisation de ce projet permettra de conserver les polysaccharides alimentaires sans dégrader les propriétés d'usage de ces polymères. Les premiers résultats obtenus sur les polysaccharides africains sont encourageants. En effet, nous sommes en partenariat avec le Cameroun et le CERMAV en pleine démarche en vue de déposer un brevet concernant ces produits.

Enfin, depuis peu de temps, j'ai aussi intégré le projet COMET sélectionné par l'agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre des programmes BLANC. Ce projet s'inscrit dans le contexte général des métaux et céramiques.

Ces matériaux sont formés d'agrégats de grains cristallins. Le réseau cristallin de chaque grain a une orientation particulière propre à son organisation. L'ensemble des grains forme un poly-cristal caractérisé par une distribution des orientations des grains et donc une texture dépendant des conditions de mise en forme du matériau. La texture est un élément important dans les utilisations industrielles, elle détermine sa malléabilité et sa résistance mécanique. En ce qui concerne les joints de grain, ils sont classifiés dans la catégorie des défauts bidimensionnels. Ces défauts séparent les différents grains. L'autre catégorie de défauts est la dislocation qui apparaît lors de la désorganisation locale d'une rangée d'atomes. Bien que ce défaut soit en fait un défaut cylindrique et donc tri-dimensionnel, le diamètre du cylindre étant très faible devant la longueur, il est tout de même considéré comme un défaut unidimensionnel.

L'ingénierie métallurgique a avec succès mis en avant le lien entre la densité des défauts et la capacité de déformation plastique des matériaux. En particulier, le glissement et la migration des joints de grain semblent jouer un rôle important dans la déformation mais aussi dans la fracture des matériaux. Ils seraient aussi associés aux comportements super-plastiques conférant aux matériaux métalliques des hautes performances mécaniques. Les résultats expérimentaux suggèrent que les caractéristiques mécaniques des matériaux polycristallins soumis aux efforts passent d'un mécanisme contrôlé par les dislocations à un mécanisme contrôlé par les joints de grain et ce lorsque la taille des grains diminue. Cette transition apparaîtrait typique pour une taille de l'ordre de 100 nm pour les métaux et les céramiques. Toutefois, les difficultés d'observations expérimentales et la difficulté d'obtenir des matériaux nano-cristallins de bonne qualité sont des freins à la compréhension des phénomènes. De plus, les résultats expérimentaux sont sujet à des controverses voire parfois à des contradictions. Dans ce contexte, les métallurgistes ont utilisé les rayonnements synchrotron pour permettre une visualisation des poly-cristaux. La technique de reconstitution tridimensionnelle utilisant les radiations des synchrotrons demande plusieurs heures pour une image et la meilleure résolution possible actuelle est de 1 micromètre. Cet écueil technique est un défi pour les années à venir et sera peut-être résolu avec les évolutions des synchrotrons.

C'est dans ce contexte que le projet COMET se propose d'utiliser l'analogie entre les métaux, les céramiques et les colloïdes durs. En effet, certains colloïdes tel que les co-polymères associatifs ont la propriété de former des micelles sphériques qui s'organisent en réseau cubique à faces centrées ou cubique centré. Le paramètre de réseau est alors de l'ordre de 30nm. En additionnant des nanoparticules au cristal colloïdal ségrégué en joints de grains, les impuretés vont alors se loger sur les défauts bidimensionnels et permettre ainsi leur visualisation. En combinant les mesures mécaniques et la visualisation tri-dimensionnelle nous devrions être capable de collecter des données spatio-temporelles

propices à caractériser le poly-cristal sollicité mécaniquement. C'est par un changement d'échelle de l'ordre de 100 entre les métaux (0.3 nm) et les colloïdes (30 nm) que nous espérons lever les mécanismes intervenants dans les métaux et céramiques.

Table des figures

4.1	Représentation schématique d'une presse à injecter.	18
4.2	Représentation schématique de la plaque d'étude des défauts d'aspects.	19
4.3	Evolutions temporelles de la pression de la matière au nez de la buse d'injection et de la position de la vis.	20
4.4	Défauts de vagues et profil de réflectivité sur une pièce rectangulaire injectée. La nappe d'injection, non montrée ici, est à gauche. La ligne sur la plaque montre la ligne de mesure de réflectivité représentée au dessus en unité arbitraire. Les lettres "P" et "I" indiquent respectivement la période et l'intensité caractérisant les mesures de réflectivité.	21
4.5	Représentation schématique de la répartition des défauts de surface sur une coupe longitudinale.	21
4.6	Profils typiques du front de matière obtenus par des remplissages d'incomplets de plaques.	22
4.7	Profils des vecteurs vitesses au niveau du front de matière obtenu par Grillet et al. [2002].	22
5.1	Photographies d'une goutte d'eau de diamètre moyen de 2.4mm oscillante lors de sa chute libre. L'intervalle de temps entre chaque photographie est de 1ms	24
5.2	Vue d'ensemble du dispositif de génération d'une goutte par l'intermédiaire d'une aiguille creuse (en haut) et du plan d'impact (en bas) de la goutte. La goutte se trouve prise en photographie moins de 1 ms avant l'impact.	25
5.3	Vitesse des gouttes d'eau de 2.4 mm de diamètre en fonction de la hauteur de chute.	26
5.4	Evolution temporelle d'une goutte d'eau impactant une surface solide.	26
5.5	Représentation schématique d'une goutte en cours d'étalement sur une surface solide et paramètres géométriques caractéristiques.	26
5.6	"Spread factor" ou en français diamètre d'expansion adimensionalisé de gouttes d'eau impactant trois surfaces de mouillabilité très différente Rioboo et al. [2002].	27
5.7	"Spread factor" ou en français diamètre d'expansion adimensionalisé de gouttes d'eau impactant trois surfaces de mouillabilité très différente.	28
5.8	Rayons d'expansion des gouttes d'eau de 2.4 mm de diamètre en fonction du temps. Les lignes en pointillées correspondent à des rayons d'expansion en loi de puissance 1/2 prévu par la théorie.	28
5.9	Séquence d'étalement d'une goutte d'eau de 2.4mm de diamètre sur une surface de verre. Les photographies correspondent à des temps de : 0.089, 1.157, 3.314, 4.272, 8.455, 10.146, 11.392, 13.528 ms après l'impact. La vitesse de la goutte à l'impact a été mesurée à 0.22m/s.	29
5.10	Evolution temporelle de l'angle de contact apparent et du rayon d'expansion d'une goutte d'eau de 2.4 mm de diamètre initial ayant impactée à une vitesse $V_o = 0.22m/s$ une surface d'angle de contact à l'équilibre $\theta_{eq} = 20^\circ$	29
5.11	Evolution temporelle de l'angle de contact apparent d'une goutte d'eau pour différentes vitesses d'impacts (Vadillo [2007]).	30
5.12	Courbe tridimensionnelle de l'évolution du rayon d'expansion maximum divisé par le rayon initial avant impact en fonction des nombres de Weber et de Reynolds pour $\theta = 0$	31

5.13	Courbe de comparaison du β_{max} expérimental et du β_{max} obtenu sans ajustement à partir de la formule 5.9 pour différentes valeurs de l'angle de contact : (Δ) : θ_a angle avançant, (\circ) : θ_{eq} angle d'équilibre de Young, (\bullet) : $\theta_{dynamique}$ angle dynamique défini par la valeur du plateau de l'angle dynamique (cf. figure (5.11)).	32
5.14	Evolution du temps de dissipation en fonction de la vitesse d'impact $V_{impact} = U$ pour une goutte de 2.4mm de diamètre. Les croix (\times) correspondent à l'évolution de t_d sur une surface hydrophile $\theta_{eq} = 5^\circ$, alors que les carrés (\square) correspondent aux valeurs de t_d pour une surface hydrophobe ($\theta_{eq} = 100^\circ$).	33
5.15	Quelques photographies difficiles de voir à l'œil nu!.	33
6.1	Représentation des principaux agrégats formés par les solutions tensio-actif/eau/lipide (Filankembo et al. [2003]).	35
6.2	Représentation de l'équilibre physico-chimique d'un système moléculaire : molécules isolées ou agrégées.	36
6.3	Représentation schématique de la surface et du volume occupés par une molécule d'AOT agrégée en micelle inverse sphérique.	38
6.4	Représentation schématique des principaux agrégats formés dans les systèmes ternaires en fonction du facteur adimensionnel $p = \frac{V_s}{a_{ols}}$	39
6.5	Diagramme des phases du système AOT/Iso-octane/Eau à 25°C. Les lettres utilisées sur le diagramme des phases indiquent respectivement les phases : (F) hexagonale, (LC) cristal liquide, (D) lamellaire, (L2) micellaire inverse et (2L) émulsion.	39
6.6	Illustration des différentes phases rencontrées sur une ligne de dilution en eau du diagramme de phase du CPCl-Hexanol-Eau à 0.2M de NaCl (Berret [2005]).	40
6.7	Illustration du phénomène de coupure-recombinaison réversible des micelles allongées et flexibles.	40
6.8	Représentation schématique d'un fluide de Maxwell.	41
6.9	Module élastique et visqueux en fonction de la pulsation pour une solution de CPCl-NaSal à 0.5M de NaCl. Les lignes en pointillées représentent les meilleurs ajustement des données expérimentales avec le modèle de Maxwell (Roux et al. [1995]).	42
6.10	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse pour une solution isotrope au repos de CPCl-Hexanol-0.2M NaCl (Roux et al. [1995]).	42
6.11	Evolution temporelle de la contrainte pour différents gradients de vitesse imposés sur une solution isotrope concentrée au repos de CPCl-Hexanol-Eau à 0.2M NaCl (Roux et al. [1995]).	43
6.12	Observation en biréfringence d'une solution de CTAB - D ₂ O isotrope au repos. Les photographies de gauche à droite correspondent aux gradients de vitesses imposés de début, de milieu et de fin de plateau de la courbe de contrainte en fonction du gradient de vitesses du CTAB - D ₂ O (la courbe n'est pas montrée ici mais est similaire à la courbe de la figure 6.10 (Cappelaere et al. [1997]).	44
6.13	Intensités de neutrons diffusés par une solution micellaire cisailée à (a) : 0, (b) : 64 et (c) : 213 s ⁻¹ . Le faisceau de neutrons incident est parallèle à direction du gradient de vitesses. La direction de l'écoulement est horizontale comme l'indique le vecteur q_v . Le maximum d'intensité diffusé se fait pour un vecteur d'onde $q^* = 0.0996A^{-1}$. La photographie (d) est l'intensité diffusée par la phase nématique cisailée à 100s ⁻¹ (Berret [2005]).	45
6.14	Evolution temporelle de la contrainte de cisaillement de la phase nématique de CPCl-Hexanol-H ₂ O 0.2M NaCl pour deux essais au même gradient de vitesse mais à des instants différents (Roux et al. [1995]).	46
6.15	Dépendance du temps d'établissement de l'état stationnaire en fonction du gradient de vitesse imposé (Roux et al. [1995]).	47
6.16	Photographie entre polariseurs croisés des textures striées alignées dans la direction de l'écoulement pour $\dot{\gamma} < 5s^{-1}$ (Roux et al. [1995]).	47

6.17 Spectres de diffusion de rayons-x d'un échantillon nématique, <i>CPl/Hexanol/H₂O</i> à <i>O.2M</i> de NaCl de concentration en masse $\Phi_{Cpl} = 34\%$, pour des gradients de vitesse de (a) : $\dot{\gamma} = 0.75 \text{ s}^{-1}$ et (b) : $\dot{\gamma} = 63 \text{ s}^{-1}$. La direction de l'écoulement est horizontale comme l'indique les flèches.	48
6.18 Evolution en fonction de la déformation de la contrainte normalisée à la valeur stationnaire (Roux et al. [1995]).	49
6.19 Représentation schématique d'une micelle inverse sphérique.	50
6.20 Spectre de diffraction de rayons-X de l'échantillon au repos après chargement dans la cellule plan-plan. Les anneaux de diffraction sont positionnés à : $q_1 = 0,00927 \text{ A}^{-1}$, $q_2 = 2 q_1$ et $q_3 = 3 q_1$	50
6.21 Photographies obtenues en cryo-microscopie électronique à transmission sur un échantillon d'AOT/Iso-octane/Eau de concentration massique : $C_{AOT} = 28,5 \%$, $C_{Iso-octane} = 5 \%$ et $C_{H_2O} = 66,5 \%$. L'insert circulaire est une vue agrandie des traits blancs observés sur la figure principale.	51
6.22 Evolution du gradient de vitesse en fonction du temps pour une contrainte constante appliquée de $\sigma = 4 \text{ Pa}$	52
6.23 Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour un gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$	52
6.24 Rhéogramme des états stationnaires de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse.	53
6.25 Evolution temporelle de la déformation pour des contraintes appliquées allant de $0,2 \text{ Pa}$ à 9 Pa	53
6.26 Courbes temporelles de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour des gradients de vitesse allant de 0.18 s^{-1} à 50 s^{-1}	54
6.27 Photographies à différents temps d'écoulement de l'échantillon AOT/Iso-octane/Eau observé en biréfringence de champs par une lumière polarisée circulairement.	55
6.28 Agrandissement d'une zone en quasi périphérie de la géométrie plan-plan pour laquelle le gradient de vitesse apparent est égal à $\dot{\gamma} \simeq 12 \text{ s}^{-1}$. La direction d'écoulement se fait du bas à gauche vers le haut à droite pour chaque figure.	56
6.29 Evolution de la figure de diffraction de rayons X en fonction du temps sur l'échantillon AOT/Iso-octane/Eau cisailé dans la cellule plan-plan en polycarbonate. Le faisceau de rayons X est orienté dans la direction du gradient de vitesse qui ici est de : $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$. La direction d'écoulement est verticale.	56
6.30 Photographie de la réplique d'une cryofracture observée en microscopie à transmission d'un échantillon AOT/Iso-octane/Eau cisailé pendant 30 min à un gradient de vitesse $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$	57

Bibliographie

- J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent. *La mise en forme des matières plastiques*. Lavoisier & Doc, 1996.
- P. Andre. *D'un Système Colloidal aux Propriétés de Surface*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2001.
- Y. Auffret. *Microscopic and Macroscopic Properties of AOT/Iso-octane/Water Sheared Lyotropic Lamellar Phases*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2008.
- Y. Auffret, D. Roux, N. El-Kissi, D. Dunstan, and I. Pignot-Paintrand. Stress and strain controlled rheometry on a concentrated lyotropic lamellar phase of aot/water/iso-octane. *Rheologica Acta*, 48, 2009a. doi : <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-008-0336-6>. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-008-0336-6>.
- Y. Auffret, D. Roux, N. El Kissi, I. Pignot-Paintrand, and D. Dunstan. aging and yielding in dense aot / iso-octane / water emulsion. *EPJE*, 2009b.
- H. Barnes. Thixotropy - a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70 :1–33, 1997.
- H. Barnes. The yields stress - a review or " -everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81 :133–178, 1999.
- I. S. Bayer and C. M. Megaridis. Contact angle dynamics in droplets impacting on flat surfaces with different wetting characteristics. *J. Fluid Mech.*, 558 :415–449, 2006.
- M. Beier and J. D. Hoheisel. Analysis of dna-microarrays produced by inverse in situ oligonucleotide synthesis. *Journal of Biotechnology*, 94 :15–22, 2002.
- J. F. Berret. *Rheophysics of Wormlike Micelles, Chapter of the book : Molecular Gels*. P. Terech and R. Weiss, 2005.
- J.-F. Berret, D. C. Roux, G. Porte, and P. Lindner. Shear-induced isotropic-to-nematic phase transition in equilibrium polymers. *Europhysics letters*, 25 :521–526, 1994.
- J.-F. Berret, D. Roux, and P. Lindner. Structure and rheology of concentrated wormlike micelles. *European Polymer Journal*, 5 :67–77, 1998.
- E. Cappelaere, J.-F. Berret, J. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a chargedmicellar system : evidence of shear induced phase transition. *Physical Review E*, 56 :1869–1878, 1997.
- M. E. Cates. Reptation of living polymers : dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20 :2289–2296, 1987.
- F. Caton and C. Baravian. Plastic behavior of some yield stress fluids : from creep to long time yield. *Rheologica Acta*, 47 :601–607, 2008.
- P. Chandra and S. A. Safran. Structure factor for microemulsions with finite spontaneous curvature. *Langmuir*, 7 :1849–1854, 1991.

- C.-T. Chen, F.-G. Tseng, and C.-C. Ching-Chang Chieng. Evaporation evolution of volatile liquid droplets in nanoliter wells. *Sensors and Actuators*, 130 :12–19, 2006.
- CNRS, editor. *De la matière au vivant "les systèmes moléculaires organisés"*. CNRS, 1994.
- L. Courbin and P. Panizza. Shear-induced formation of vesicles in membrane phases : Kinetics and sizeselection mechanisms, elasticity versus surface tension. *Physical Review E*, 69(2) :021504(1) – 021504(12), 2004.
- R. Crooks and D. V. Boger. Influence of fluid elasticity on drops impacting on dry surfaces. *Journal of Rheology*, 44 :973–996, 2000.
- M. R. Davidson. Bondary integral prediction of the spreading of an inviscid drop impacting on a solid surface. *Chemical Engineering Science*, 55 :1159–1170, 2000.
- P. G. de Gennes. Wettin : statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57 :827–863, 1985.
- P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- M. Dufva. Fabrication of high quality microarrays. *Biomolecular Engineering*, 22 :173–184, 2005.
- A. Filankembo, S. Giorgio, and M. P. Pileni. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2 :145–150, 2003.
- E. Fischer and P. T. Callaghan. Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles. *Phys. Rev. E*, 64(1) :011501, Jun 2001. doi : 10.1103/PhysRevE.64.011501.
- P. Fischer and H. Rehage. Non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions. *Rheologica Acta*, 36 :13–27, 1997.
- A. Frohn and N. Roth. *Dynamics of droplets*. Springer Verlag Berlin, 2000.
- J. Gleeson, R. Larson, D. Mead, G. Kiss, and P. Cladis. Image analysis of shear-induced textures in liquid-crystalline polymers. *Liquid Crystals*, 11(11) :341–364, 1992.
- A. M. Grillet, A. C. B. Bogaerds, G. W. M. Peters, and F. P. T. Baaijens. Numerical analysis of flow mark surface defects in injection mold flow. *Journal of Rheology*, 46 :651–669, 2002.
- R. Guigon, J.-J. Chaillout, T. Jager, and G. Despesse. Harvesting raindrop energy : experimental study. *Smart Mater. Struct.*, 17 :015039(6pp), 2008.
- H. Hamada and H. Tsunasawa. Correlation between flow mark and internal structure of thin pc/abs blend injection moldings. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 :353–362, 1996.
- J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, 2nd edition, 1992.
- E. C. J.P. Decruppe and R. Cressely. Optical and rheological properties of a semi-diluted equimolar solution of cetyltrimethylammonium bromide and potassium bromide. *J. Phys. II France*, 7 :257–270, 1997.
- S. Koschoreck, S. Fujii, P. Lindner, and W. Richtering. Multilamellar vesicles (“onions”) under shear quench : pathway of discontinuous size growth. *Rheologica Acta*, s00397-008-0327-7, 2008. doi : <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-008-0327-7>. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-008-0327-7>.
- R. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. topics in chemical engineering. Oxford University Press, New York, 1999.
- R. Larson and D. Mead. Development of orientation and texture during shearing of liquid-crystalline polymers. *Liquid crystals*, 12(5) :751–768, 1992.

- R. G. Larson and M. Doi. Mesoscopic domain theory for textured liquid crystalline polymers. *J. Rheol.*, 35 :539–563, 1991.
- R. G. Larson and D. W. Mead. The erickson number and deborah number cascades in sheared polymeric nematics. *Liquid crystals*, 15 :151–169, 1993.
- A. Lattes and I. Rico. La sociologie moléculaire et les produits tensioactifs. *Pour la science*, pages 44–50, 1992.
- J. Lee, G. Fuller, N. Hudson, and X.-F. Yuan. Investigation of shear-banding structure in wormlike micellar solution by point-wise flow-induced birefringence measurements. *Journal of Rheology*, 49 : 537–550, 2005.
- S. Lerouge, J.-P. Decruppe, and J.-F. Berret. Correlations between rheological and optical properties of a micellar solution under shear banding flow. *Langmuir*, 16 :6464–6474, 2000.
- S. Maneville. *Etude locale de fluides complexes hors d'équilibre*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2004.
- G. Marrucci. Rheology of liquid crystalline polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 11 :1545 – 1552, 1985.
- H. Mavridis, A. N. Hrymak, and J. Vlachopoulos. The effect of fountain flow on molecular orientation in injection molding. *Journal of Rheology*, 32 :639–663, 1988.
- P. Moldenaers and J. Mewis. Transient behavior of liquid crystalline solutions of poly(benzylglutamate). *Journal of Rheology*, 30(3) :567–584, 1986.
- D. R. O. Diat and F. Nallet. Effect of shear on a lyotropic lamellar phase. *J. Phys. II France*, 3 : 1427–1452, 1993.
- P. Oswald. *Rhéophysique - Ou comment coule la matière*. Belin, 2006.
- Y. Y. Park, H. Choand, Y. M. Son, J.-Y. Park, L. Pu, S. KeeYoon, Y. S. Hong, and H. K. Lee. Simultaneous uv embossing method for fabricating two parallel organic layers with different hydrophilicity. *Microelectronic Engineering*, 82 :1–11, 2005.
- M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qio, S. Chandra, and J. Mostaghimi. Capillary effects during droplet impact on a solid surface. *Phys. Fluids*, 8 :650–659, 1996.
- J. Piau. Carbopol gels : Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges meso- and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 144 :1, 2007.
- P. Pieranski. Liquides organisés. Cours de DEA de Physique des liquides, 1994.
- K. Range and F. Feuillebois. Influence of surface roughness on liquid drop impact. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203 :16–30, 1998.
- Y. Renardy, S. Popinet, L. Duchemin, M. Renardy, S. Zaleski, C. Josserand, M. Drumwright-Clarke, D. Richard, C. Clanet, and D. Quere. Pyramidal and toroidal water drops after impact on a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 484 :69–83, 2003.
- S. N. Reznik and A. L. Yarin. Spreading of an axisymmetric viscous drop due to gravity and capillarity on a dry horizontal wall. *International Journal of Multiphase Flow*, 28 :1437–1457, 2002.
- R. Rioboo. Impacts de gouttes sur surfaces solides et sèches. Master's thesis, Paris 6, 2001.
- R. Rioboo, M. Marengo, and C. Tropea. Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Experiments in Fluids*, 33 :112–124, 2002.

- G. Roberts, H. Barnes, and P. Carew. Modeling the flow behaviour of very shear thinning liquids. *Chemical Engineering Science*, 56 :5617, 2001.
- D. Roux, J.-F. Berret, G. Porte, E. Peuvrel-Disdier, and P. Lindner. Shear-induced orientations and textures of nematic wormlike. *Macromolecules*, 28 :1681–1687, 1995.
- D. C. D. Roux and J. J. Cooper-White. Dynamics of water spreading on a glass surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 :424–436, 2004.
- M. Sato and H. Yokoi. Process along thickness direction. *Advanced Packaging, IEEE Transactions on*, 23 :729–736, 2000.
- A. M. Schwartz and J. W. Perry. *Chimie et technologie des agents tensio-actifs*. Dunod, 1955.
- S. Sikalo, H.-D. Wilhelm, I. V. Roisman, S. Jakirlic, and C. Tropea. Dynamic contact angle of spreading droplets : experiments and simulations. *Physics of Fluids*, 17 :062103, 2005.
- N. Tamamushi and N. Watanabe. The formation of molecular aggregation structure in ternary system : Aerosol ot / water / iso-octane. *Colloid and Polymer Science*, 258 :174–178, 1980.
- C. Ukiwe and D. Y. Kwok. On the maximum spreading diameter of impacting droplets on well-prepared solid surfaces. *Langmuir*, 21 :666–673, 2005.
- D. Vadillo. *Caractérisation des phénomènes hydrodynamiques lors de l'impact de gouttes sur différents types de substrats*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007.
- M. Wong, J. Thomas, and M. Gratzel. Fluorescence probing of inverted micelles. the state of solubilized waterclusters in alkane/diisooctyl sulfosuccinate solution. *Journal of the American Chemical Society*, 98 :2391–2397, 1976.
- A. Yarin. Drop impact dynamics : Splashing, spreading, receding, bouncing.... *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38 :159–192, 2006.
- M. Yokoi, S. Kamata, and T. Kanematsu. Visual observation of three-dimensional melt flow inside a mold cavity by gate-magnetization. *ANTEC*, pages 358–361, 1991.
- T. Zemb, D. Gazeau, M. Dubois, and T. Gulik-Krzywicki. Critical behaviour of lyotropic liquid crystals. *Europhys. Lett.*, 21 :759–766, 1993.
- A. Zilman, S. A. Safran, T. Sottmann, , and R. Strey. Temperature dependence of the thermodynamics and kinetics of micellar solutions. *Langmuir*, 20(6) :2199–2207, 2004. doi : 10.1021.