



HAL
open science

Rhéologie des fluides complexes. Transitions de texture et de phases induites par le cisaillement : phases lamellaires et éponges de surfactant

Aurélien Lèon

► **To cite this version:**

Aurélien Lèon. Rhéologie des fluides complexes. Transitions de texture et de phases induites par le cisaillement : phases lamellaires et éponges de surfactant. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT: . tel-00000919

HAL Id: tel-00000919

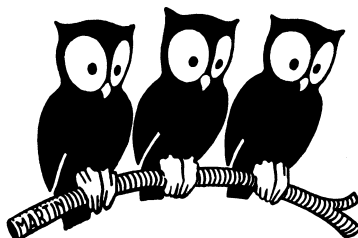
<https://theses.hal.science/tel-00000919>

Submitted on 8 Jan 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE
Laboratoire de Physique Statistique



THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : **PHYSIQUE DES LIQUIDES**

présentée par

Aurélien LEON

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Rhéologie des Fluides Complexes
Transitions de Texture et de Phases Induites par le Cisaillement :
Phases Lamellaires et Eponges de Surfactant

Soutenue le 25 juin 2001 devant le jury composé de :

Mme Annie COLIN	Rapporteur
M Christian LIGOURE	Rapporteur
Mme Anne-Marie CAZABAT	Examineur
M Jacques MEUNIER	Examineur
M Maurice KLEMAN	Examineur

PLAN

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS : COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE DES PHASES DE TENSIOACTIFERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-1 GÉNÉRALITÉS SUR LES MOLÉCULES ET PHASES DE TENSIOACTIF.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI

I-1-1 INTRODUCTION : LES MOLÉCULES TENSIOACTIVESERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-1-2 PROPRIÉTÉS D'HYDROPHOBICITÉ ET HYDROPHILICITÉERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-1-3 DÉFINITIONS ET MORPHOLOGIES DES AGRÉGATS DE TENSIOACTIFSERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-1-3-1 Phases de micelles sphériques.....*Erreur! Signet non défini.*

I-1-3-2 Phases de micelles cylindriques*Erreur! Signet non défini.*

I-1-3-3 Les phases de tensioactifs formant des bicouches*Erreur! Signet non défini.*

I-2 LA BICOUCHE DE TENSIOACTIF : MEMBRANE LIBRE.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-2-1 LA MEMBRANE ISOLÉE : COURBURE ET MODULES ÉLASTIQUESERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-2-2 MINIMISATION DE L'ÉNERGIE LIBRE DE LA MEMBRANE : PRÉVISION DE SA FORME.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-2-3 MODÈLE DE MEMBRANES EN INTERACTIONERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-2-3-1 Interaction de van der Waals.....*Erreur! Signet non défini.*

I-2-3-2 Interaction d'hydratation (volume exclu).....*Erreur! Signet non défini.*

I-2-3-3 Interaction électrostatique*Erreur! Signet non défini.*

I-2-3-4 Répulsion entropique.....*Erreur! Signet non défini.*

I-3 LE SYSTÈME AOT/H₂O/NaClERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-3-1 DIAGRAMME DES PHASES DE L' AOT/H₂O/NaCl.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-3-2 ASPECT MICROSCOPIQUE DES PHASES OIGNONS ET LAMELLAIRES.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

I-3-3 PRÉPARATION DES SOLUTIONSERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

CHAPITRE II: PRINCIPES ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUXERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-1 INTRODUCTION.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-2 LA RHÉOLOGIE, GÉNÉRALITÉS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-2-1 INTRODUCTION.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-2-2 MOUVEMENTS LAMINAIRES DE CISAILLEMENTS : DÉFINITIONSERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-2-2-1 La contrainte de cisaillement.....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-2-2 Taux de déformation et vitesse de cisaillement.....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-2-3 Viscosité.....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3 PRINCIPE DES MESURES EN RHÉOLOGIE.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-2-3-1 Les Rhéogrammes.....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3-2 Le rhéomètre : principes des mesures*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3-3 Système de mesure de type « Couette Cylindrique »*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3-4 Rhéomètre de type « Cône/Plan ».....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3-5 Cellule d'observation de type « Cône/Plan ».....*Erreur! Signet non défini.*

II-2-3-6 Notions de rhéologie des fluides newtoniens et non-newtoniens*Erreur! Signet non défini.*

II-3 LA RHÉO-OPTIQUE.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-3-1 INTRODUCTION.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-3-2 POLARISATION ET BIRÉFRINGENCE : GÉNÉRALITÉS ET CAS PARTICULIERS DES PHASES L_α ET L₃

ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-3-3 ASPECT OPTIQUE D'UN OIGNON ENTRE P/A CROISÉSERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

II-3-4 ASPECT OPTIQUE D'UNE PHASE LAMELLAIRE ENTRE P/A CROISÉSERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

CHAPITRE III	COMPORTEMENT HORS D'ÉQUILIBRE DES PHASES DE TENSIOACTIF	
	EFFET DU CISAILLEMENT SUR LES PHASES.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III-1	INTRODUCTION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III-2	ORIENTATION ET TRANSITIONS D'ORIENTATIONS.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III-2-1	ORIENTATION 'C'	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III-2-3	ORIENTATION 'A'	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III-4	CONCLUSION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
	PRÉAMBULE AUX CHAPITRES IV ET V.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
	INTRODUCTION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
	RHÉOGRAMMES $\eta(\dot{\gamma})$ DES DIFFÉRENTES PHASES.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
I	LES PHASES OIGNON $[L_{\alpha}]_0$	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
II	LES PHASES LAMELLAIRES L_{α}	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
III	LES PHASES ÉPONGES L_3	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
	CONCLUSION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
CHAPITRE IV	CISAILLEMENT DE LA PHASE LAMELLAIRE	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-1	INTRODUCTION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-2	VISCOSITE EN FONCTION DU TEMPS A $\dot{\gamma}$ CONSTANT	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-2-1	INTRODUCTION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-2-2	EFFETS DE LA SALINITÉ ET DU TAUX DE CISAILLEMENT	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-3	VISCOSITE A T_G EN FONCTION DE $\dot{\gamma}$ ET DE [NaCl]	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-4	EXPERIENCES DE VISUALISATION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-4-1	VISUALISATION AU NIVEAU MACROSCOPIQUE.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-4-2	VISUALISATION AU NIVEAU MICROSCOPIQUE	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-5	ETUDE STATISTIQUE DES TEMPS DE GELIFICATION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-5-1	STATISTIQUE DE RÉPARTITION DU TEMPS DE GEL	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-5-2	VARIATION DE T_G EN FONCTION DE [NaCl] À $\dot{\gamma}$ FIXÉ	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-5-3	VARIATION DE T_G EN FONCTION DE $\dot{\gamma}$, POUR [NaCl] FIXÉ.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-6	DISCUSSION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-7	CONCLUSION.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-8	ANNEXES	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-8-1	COMPARAISON DES EXPÉRIENCE À σ OU $\dot{\gamma}$ IMPOSÉ	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-8-2	PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES CONCERNANT L'ÉTUDE DES PHASES LAMELLAIRES	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

IV-8-3	CALCUL DE LA PROBABILITÉ DE N ÉVÈNEMENTS.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
IV-8-1-1	<i>N évènements indépendants</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
IV-8-1-2	<i>N évènements successifs</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
CHAPITRE V ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.		
CISAILLEMENT DE LA PHASE ÉPONGE : ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.		
TRANSITION $L_3/[L_\alpha]_0$ ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.		
V-1	INTRODUCTION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2	EXPÉRIENCES	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2-1	VISCOSITÉ EN FONCTION DU TEMPS À UN $\dot{\gamma}$ FIXÉ	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2-2	VISUALISATION DE LA PHASE SOUS CISAILLEMENT.....	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2-2-2	<i>Aspect macroscopique : cellule de Couette</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-2-2-3	<i>Aspect microscopique : texture à t_g dans la géométrie Couette</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-2-2-4	<i>Aspect microscopique : cellule de cisaillement cone-plan</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-2-3	VISCOSITÉ AVANT ET À T_G : CARACTÉRISTIQUES DE LA PHASE INDUITE	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2-4	STATISTIQUE DES DIFFÉRENTS TEMPS CARACTÉRISANT LA TRANSITION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-2-4-1	<i>Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de la salinité à un $\dot{\gamma}$ fixé</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-2-4-2	<i>Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de $\dot{\gamma}$ à une salinité fixée</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-2-4-3	<i>Variation de t_p et (t_g-t_p) moyens en fonction de $\dot{\gamma}$ et de NaCl</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-3	DISCUSSION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-3-1	DISCUSSION DES RÉSULTATS	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-3-1	TRANSITIONS ISOTROPE/LAMELLAIRE : THÉORIE	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-3-2	TRANSITIONS EPONGE/LAMELLAIRES : EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
V-3-2-1	<i>Système CPCl/Hexanol/Eau/NaCl</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-3-2-2	<i>Système $C_{12}E_3$/Eau</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-3-2-3	<i>Etudes antérieures de la viscosité de phases L_3</i>	<i>Erreur! Signet non défini.</i>
V-4	CONCLUSION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
CHAPITRE VI RELAXATION DE LA PHASE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT VERS SA TEXTURE DE PHASE EPONGE L_3 PRESENTE A L'EQUILIBRE ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.		
VI-1	INTRODUCTION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2	DESCRIPTION DES ETAPES DE LA RELAXATION DE LA PHASE INDUITE	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2-1	PREMIÈRES OBSERVATIONS	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2-2	INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA CANULE. DESCRIPTION DU PROCESSUS DE RELAXATION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2-3	EVOLUTION DES OIGNONS AUX TEMPS COURTS	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2-4	EVOLUTION DES OIGNONS AUX TEMPS LONGS	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-2-5	HYDRODYNAMIQUE DE COALESCENCE DES BULLES ISSUES DE LA RELAXATION.	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
VI-3	CONCLUSION	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

CONCLUSIONERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

RÉFÉRENCES.....ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.

Introduction Générale.

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....9



Au cours des dernières années, un nouvel intérêt est apparu concernant les études des transitions induites par cisaillement de phases de fluides complexes. Ces études furent motivées tant par leur aspect fondamental que par leurs applications potentielles, notamment en vue d'améliorations de procédés industriels.

Au cours de cette introduction, je présenterai d'abord certains aspects importants de ces études au travers d'applications industrielles, puis rappellerai brièvement quelques notions de bases ainsi que la problématique du travail rapporté dans ce mémoire, avant d'en donner le plan.

De nombreux *fluides complexes* – solutions contenant des molécules dispersées et/ou agrégées – sont employés dans certains procédés de production industrielle : extraction du pétrole, moulage des plastiques ou encore élaboration de produits cosmétiques. La compréhension des propriétés d'écoulement de ces fluides est une des voies qui permettraient l'amélioration de ces procédés.

Par exemple, il existe des pays où il est interdit d'utiliser de l'alcool dans les parfums. Certaines phases – les *phases éponges*, voir plus loin – offrent la possibilité, avec très peu d'adjuvant, d'obtenir des solutions sans alcool ayant des propriétés macroscopiques –viscosité et turbidité– similaires aux solutions contenant de l'alcool [Roux 2000].

Ainsi, l'amélioration des taux de récupération du pétrole, au stade de production, fut motivée au début des années 1970 par l'augmentation de 15 à 55\$, du prix de baril de Brent. Dans certains champs pétrolifères, à l'avenir, ce seront uniquement la mise en œuvre de procédés d'extraction novateurs qui permettront d'augmenter les rendements de production des puits et donc, par la même, d'en diminuer leurs coûts. Des ingénieurs et des chercheurs ont ainsi envisagé l'emploi de phases contenant des *molécules de tensioactifs*, en les faisant pénétrer au cœur même des forages. Avec ces molécules dispersées dans l'eau habituellement injectée pour pousser les huiles de pétrole hors des inclusions de roche poreuses le contenant, il serait possible de récupérer un mélange, résultat d'un véritable *lavage* de la roche poreuse de la quasi-totalité du pétrole qu'elle contient [Roux 2000]. Ce procédé améliorerait grandement le taux d'extraction. Cependant, les cours du pétrole étant revenus à des niveaux plus raisonnables, à l'exception de l'année 2000, ce type d'application industrielle n'a jamais été réellement mis en œuvre.

Comme le montre notre expérience quotidienne, lorsque nous utilisons certains fluides complexes (substances qui 'coulent' lorsqu'on leur applique une légère déformation) tels les peintures, mayonnaises, crèmes glacées, dentifrices, mousses, etc... [Kurti et This-Benckhart 1994]), on s'attend à observer divers comportements selon l'influence de certains paramètres, comme la concentration des éléments entrant dans la composition du fluide, la température ou encore la vitesse de la déformation appliquée.

L'organisation des éléments constitutifs de ces fluides à une échelle intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique peut aussi changer drastiquement selon l'intensité et la durée, comme on le verra par la suite, du *taux de cisaillement* (cf. deuxième chapitre) appliqué à l'échantillon : il existe, par exemple, des mousses à raser qui, à la sortie du récipient en contenant, se présentent sous forme de gel. C'est ensuite le mouvement de cisaillement, résultat du frottement de la main sur la peau pour étaler ce gel, qui provoque la formation d'une mousse contenant de nombreuses bulles d'air de taille comprises entre 1 et 100 μ m. La caractérisation et la compréhension des propriétés sous écoulement des fluides complexes peut ainsi donner lieu à l'élaboration de nouveaux produits.

Les études d'écoulement de phases de fluides complexes, notamment des mélanges tensioactifs/eau, se situent au confluent de plusieurs problématiques de la physique, notamment les transitions de phases et/ou de textures induites par un cisaillement et la rhéologie. Il semble qu'un couplage entre l'organisation des éléments composant la phase et la viscosité de cette dernière puisse en fait s'établir dans l'écoulement, qui provient des caractéristiques intrinsèques à certains types de comportement de la viscosité des échantillons, en fonction de la contrainte ou du taux de cisaillement appliqué [Schmitt *et al.* 1995, Bonn *et al.* 1998].

En vue d'exposer les motivations et le plan du travail rapporté dans ce mémoire, il est nécessaire ici de rappeler quelques éléments de bases sur les molécules tensioactives, les agrégats qu'elles forment en solution ainsi que les caractéristiques des mélanges tensioactifs/eau, car c'est le comportement de ces solutions sous cisaillement que nous allons étudier par la suite.

Chimiquement, les molécules tensioactives possèdent deux parties d'affinités chimiques opposées : un groupement d'atomes à caractère hydrophile (qui aime l'eau), accroché à une ou plusieurs chaîne(s) aliphatique(s), à caractère hydrophobe (qui n'aime pas l'eau). Grâce à ces affinités chimiques, ces molécules acquièrent la capacité de s'auto-assembler, de façon spontanée, en agrégats de différentes *morphologies*, lorsqu'elles sont mises en solution aqueuse –les queues hydrophobes des molécules essaient de se rassembler pour minimiser leur contact, défavorable, avec l'eau. Lors d'une augmentation de concentration, ou encore lors d'un changement de température, différentes formes, orientations et/ou types d'organisations des agrégats moléculaires sont en effet observés. Ainsi, les diagrammes de phases à l'équilibre, selon les systèmes et selon les conditions, comportent tout ou partie des phases suivantes: d'abord à basse concentration ou température, formation de *micelles sphériques* (petites sphères ne comportant que quelques molécules) ; en augmentant ces paramètres, formation de longs *cylindres de micelles*, puis formation de

bicouches [Balmbra *et al.* 1969, Arvidson *et al.* 1985, Cler *et al.* 1990, Laughlin 1994, Roux *et al.* 1995].

Intéressons nous plus particulièrement aux phases aqueuses contenant des bicouches, encore appelées membranes : c'est une assemblée de molécules tensioactives symétriquement situées de part et d'autre d'un plan. A l'intérieur de la bicouche se regroupent les queues aliphatiques des molécules, alors que les deux surfaces sont composées des têtes des molécules, en contact direct avec l'eau. Ces bicouches sont assimilables à des surfaces fluctuantes qui peuvent adopter différentes topologies, à l'équilibre, et forment ainsi les *phases lamellaires* et les *phases éponges* [Ekwall 1975, Laughlin 1994].

Une phase lamellaire contient de nombreuses membranes empilées parallèlement et séparées par la phase aqueuse. Comme les molécules qui composent les membranes peuvent diffuser latéralement dans la membrane de la même façon que dans un liquide, et que l'empilement de ces membranes est quasi-parallèle dans la direction orthogonale à leur surface, on dit que les phases lamellaires possèdent un ordre de symétrie de type cristal-liquide smectique thermotrope [deGennes 1974]. Les membranes de cette phase se connectent localement selon certains *défauts* d'empilement, dont le type et le nombre peuvent varier.

L'observation attentive en microscopie polarisante de certaines phases lamellaires a révélé l'existence de nouveaux objets : les sphérulites, ou *oignons* [Gomati *et al.* 1987]. Un oignon consiste en un empilement concentrique de plusieurs bicouches : c'est un objet sphérique microscopique fermé.

Une phase éponge contient une membrane connectée aléatoirement à elle-même par des *trous* ou *passages*, de telle sorte que la courbure locale de la membrane soit semblable à une selle de cheval. C'est une structure *bicontinue*, ce qui signifie que l'intersection de la phase aqueuse d'une part, et la phase organique –constituée des queues des molécules tensioactives– d'autre part, est continue. La phase éponge est un liquide peu visqueux, dont la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement [Snabre et Porte 1990].

Bien qu'elles soient constituées des mêmes éléments –la bicouche de tensioactif–, les propriétés physiques des phases lamellaires et éponges diffèrent radicalement, ceci en partie parce que les bicouches ont des *topologies* distinctes. En effet, on peut décrire les états d'une bicouche grâce à son *énergie élastique* traduisant la capacité que possède la membrane à se courber localement telle une sphère ou telle une selle de cheval. En minimisant cette énergie élastique, on peut prédire quels types d'empilement des membranes seront favorisés. Différentes théories et expériences ont permis d'interpréter les diagrammes des phases, selon les systèmes et dans certaines conditions, en observant que la salinité pouvait modifier

directement les modules de courbure [van der Linden et Buytenhek 1997, Lekerkerker1990]. Aussi, ces deux phases restent stables à différentes dilutions : c'est alors la distance entre membranes qui change, et donc l'intensité des interactions entre membranes. L'expérimentateur, en modifiant un paramètre expérimental macroscopique (composition, température ou salinité), a donc la possibilité d'influencer directement les propriétés microscopiques des membranes et d'en mesurer les effets sur l'aspect et les propriétés macroscopique des phases.

La structure et les propriétés physiques des différentes phases de tensioactifs sont aujourd'hui assez bien connues, tout au moins en ce qui concerne la situation d'équilibre [Gelbart *et al.* 1994]. Comme les membranes sont flexibles, fluctuant autour d'une position d'équilibre, la question est de savoir ce qui advient de l'organisation mésoscopique des membranes des phases lamellaires et éponges lorsqu'elles sont forcées de s'écouler ? Ce questionnement focalise ainsi particulièrement l'attention de théoriciens [Huse et Leibler 1988, Cates et Milner 1989 ; Bruinsma et Rabin 1992] et d'expérimentateurs [Diat et Roux1993a, Diat *et al.* 1993b ; Yamamoto et Tanaka 1995 & 1996 ; Mahjoub 1996 , Mahjoub *et al.* 1996 & 1998 ; Meyer *et al.* 1999 ; Escalante et Hoffmann 2000a & b]. L'expérimentateur peut changer de façon continue, dans certaines limites, la courbure des membranes ainsi que la distance entre membranes. Il est alors possible d'influer sur l'intensité des interactions inter membranaires par l'intermédiaire d'un paramètre de contrôle et d'en mesurer les effets sur le comportement rhéologique de chaque phase.

Récemment des *changements de texture induites par le cisaillement* et non à l'équilibre, des phases lamellaires sans oignons vers des phases lamellaires contenant des oignons ont été mises en évidence [Diat thèse 1992, Diat et Roux 1993a &1995b, Diat *et al.* 1993b & 1995a]. Aussi, des *transitions de phases* (attention cependant, une transition de phase ne peut être rigoureusement défini qu'à l'équilibre) *induites par le cisaillement* transformant les phases éponges en phases lamellaires, après avoir été prédites théoriquement [Cates et Milner 1989] ont été observées dans plusieurs systèmes [Yamamoto et Tanaka 1996 ; Mahjoub *et al.* 1996 & 1998].

Il suit que pour certains systèmes, le cisaillement influence fortement la structure des membranes composant les phases lamellaires et éponges. Cependant, aujourd'hui encore, la cause et la nature de ces transitions de phases et de textures est sujette à discussion. Les comportements rapportés restent incompris d'une façon générale. Bien séparer les effets temporels, liés à l'établissement de régimes permanents dans l'écoulement par exemple, des effets liés uniquement à l'intensité du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon semble être une des clefs qui permettrait d'avancer dans la compréhension des phénomènes observés.

Au cours de cette thèse, en vue de tenter de répondre à cette question relative à la séparation des effets temporels de ceux intrinsèques au cisaillement, j'ai effectué une étude sous cisaillement de phases lamellaires et éponges d'un système quasi-binaire tensioactif/saumure : AOT/H₂O/NaCl. Ce système est bien connu depuis de nombreuses années [Fontell 1973, Gosh et Miller 1987, Skouri *et al.* 1991] : à l'équilibre, il se forme des phases lamellaires et éponges sur une large gamme de dilution, à température ambiante (20°C) [Gosh et Miller 1987]. On sait aussi que ces phases sont très sensibles au cisaillement [Diat thèse 1992]. Nous étudierons en fonction du temps, le couplage entre les textures microscopiques et la viscosité des phases soumises à un écoulement.

L'organisation de cette thèse est la suivante :

Dans le premier chapitre (partie statique), je décrirai en détail les propriétés physiques des systèmes de phases de tensioactifs à l'équilibre. Plus particulièrement, à partir du diagramme de phase du système étudié, je passerai en revue les différentes phases de tensioactifs ainsi que les structures observables en microscopie polarisante. La stabilité des différentes phases où se forment des bicouches spontanément sera examinée (phases lamellaires de deux textures et phases éponges).

Dans un deuxième chapitre, je présenterai les différents protocoles et montages expérimentaux utilisés ainsi que quelques éléments de rhéologie –modes de fonctionnement du rhéomètre utilisé. Les techniques d'observation des phases en microscopie polarisante sous cisaillement et au repos, seront aussi présentées.

Dans le troisième chapitre (partie dynamique), le comportement hors d'équilibre des phases de fluides complexes sera abordé.

Avant d'aller plus avant dans l'étude, je présente dans un préambule aux quatrième et cinquièmes chapitres, les premières mesures rhéologiques simples. Nous établirons les différents *rhéogrammes*, c'est-à-dire la viscosité en fonction du taux de cisaillement, des phases pour différentes salinités.

Dans le quatrième chapitre, j'étudierai le couplage écoulement/structure dans le cas des phases lamellaires lorsqu'on leur applique un taux de cisaillement constant dans le temps. Les expériences montrent que le cisaillement induit une transition de texture depuis la phase lamellaire peu biréfringente et relativement peu visqueuse, vers une *phase gel* (substance

viscoélastique) turbide et brillante entre polariseurs croisés. Cette phase gel induite a une viscosité environ 100 fois plus élevée que la phase lamellaire dont elle est issue. Son observation en microscopie polarisante montre la présence de nombreux oignons. Je démontrerai que cette phase gel est semblable du point de vue de la texture et de la rhéologie, aux phases lamellaires contenant des oignons, se formant à l'équilibre dans d'autres conditions physico-chimiques (à plus basse salinité).

Cette transition de texture a lieu après un certain temps, qui dépend fortement (exponentiellement) de la salinité et inversement du taux de cisaillement. L'observation, sous écoulement, de l'évolution de la texture de la phase, révèle que cette transition a lieu après l'apparition d'oignons dans toute la solution, suivie de leur prolifération, jusqu'à ce que leur densité devienne très élevée. De part et d'autre de l'échantillon contenu dans la cellule, la phase devient compacte en oignons, la viscosité augmentant rapidement et très fortement. Un modèle statistique simple de succession d'un grand nombre d'évènements permet de décrire d'une façon correcte la variation du temps de gélification (moment d'atteinte d'un maximum de viscosité, après que la transition ai eu lieu complètement) selon les différents paramètres expérimentaux. On pourra alors évaluer la taille critique des germes de phase induite et les comparer à la taille des oignons.

Dans le cinquième chapitre, j'étudierai le couplage écoulement/structure dans le cas des phases éponges, lorsqu'on les soumet elles aussi à un taux de cisaillement constant dans le temps. Le cisaillement induit une transition de phase, depuis la phase éponge fluide et isotrope optiquement, vers une phase gel turbide et brillante entre polariseurs croisés, présentant un comportement viscoélastique. Comme dans le cas de la transition de texture induite par le cisaillement de la phase lamellaire, la phase gel induite, ici aussi, est une phase lamellaire contenant des oignons. La principale différence, par rapport au cas du quatrième chapitre, est que la transition a lieu après un certain temps qui fluctue de façon importante si l'on renouvelle l'expérience un grand nombre de fois, dans des conditions strictement identiques. L'étude statistique de la probabilité de transition montre que le temps de transition suit une loi caractéristique d'un phénomène aléatoire. Ce résultat, corrélé aux observations microscopiques et macroscopiques, indique que la transition a lieu après l'apparition d'un noyau de la nouvelle phase. Ce noyau croît ensuite pour s'étendre dans le reste de solution cisailée, créant la forte augmentation de la viscosité observée. C'est la nucléation de ce premier noyau de phase lamellaire induite qui est l'étape limitante de tout le processus de transition.

Un modèle statistique de nucléation d'un germe à 2D contenant plusieurs membranes planes d'une extension spatiale déterminée par l'énergie d'activation permet de rendre compte de la forte variation du temps moyen correspondant au début de l'augmentation de la viscosité, en fonction du taux de cisaillement.

Dans un dernier chapitre, je m'intéresserai au processus relaxation de la phase gel induite vers sa texture éponge à l'équilibre, lorsque les échantillons sont laissés au repos. Après des temps de relaxation de plusieurs heures, des *bulles* se forment : elles sont composées d'une coquille sphérique de phase lamellaire immergée dans une matrice de phase éponge isotrope. Une évaluation de la tension interfaciale entre la phase lamellaire et la phase éponge est alors obtenue à partir de l'analyse de l'hydrodynamique de relaxation de deux bulles coalesçant. Les deux phases possédant la même composition –seule la topologie des membranes est différente– on pourra comparer la valeur de la tension interfaciale trouvée à celle fournie par une autre technique expérimentale lors de mesures effectuées sur des phases lamellaires et éponges de différentes salinités, issues des régions de coexistence du diagramme des phases.

Chapitre I

Généralités : Comportement à l'équilibre des phases de tensioactif

CHAPITRE I	GÉNÉRALITÉS : COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE DES PHASES DE TENSIOACTIF	19
I-1	GÉNÉRALITÉS SUR LES MOLÉCULES ET PHASES DE TENSIOACTIFS	21
I-1-1	INTRODUCTION : LES MOLÉCULES TENSIOACTIVES	21
I-1-2	PROPRIÉTÉS D'HYDROPHOBICITÉ ET HYDROPHILICITÉ	22
I-1-3	DÉFINITIONS ET MORPHOLOGIES DES AGRÉGATS DE TENSIOACTIFS.....	22
I-1-3-1	<i>Phases de micelles sphériques</i>	23
I-1-3-2	<i>Phases de micelles cylindriques</i>	24
I-1-3-3	<i>Les phases de tensioactifs formant des bicouches</i>	24
I-2	LA BICOUCHE DE TENSIOACTIF : MEMBRANE LIBRE.....	25
I-2-1	LA MEMBRANE ISOLÉE : COURBURE ET MODULES ÉLASTIQUES	25
I-2-2	MINIMISATION DE L'ÉNERGIE LIBRE DE LA MEMBRANE : PRÉVISION DE SA FORME	28
I-2-3	MODÈLE DE MEMBRANES EN INTERACTION	29
I-2-3-1	<i>Interaction de van der Waals</i>	29
I-2-3-2	<i>Interaction d'hydratation (volume exclu)</i>	30
I-2-3-3	<i>Interaction électrostatique</i>	30
I-2-3-4	<i>Répulsion entropique</i>	31
I-3	LE SYSTÈME AOT/H₂O/NaCl	31
I-3-1	DIAGRAMME DES PHASES DE L' AOT/H ₂ O/NaCl.....	31
I-4-2	ASPECT MICROSCOPIQUE DES PHASES OIGNONS ET LAMELLAIRES.....	34
I-4-3	PRÉPARATION DES SOLUTIONS	36



Je vais rappeler au cours de ce chapitre les propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives et des phases qu'elles forment en solution à l'équilibre. Un modèle de membrane libre et de membranes en interaction sera donné. Les caractéristiques physiques des phases de tensioactifs à l'équilibre seront présentées d'une façon générale et plus particulièrement dans le cas du système étudié : l'AOT dans l'eau salée. Selon leur concentration, la température, la salinité ou encore la concentration en co-tensioactif, les phases de bicouches peuvent adopter différentes topologies : micelles, phases de membranes, phases cubiques... Nous présenterons les propriétés structurales et optiques des phases de membranes (lamellaires et éponges).

I-1 Généralités sur les molécules et phases de tensioactifs

I-1-1 Introduction : les molécules tensioactives

Les molécules tensioactives (encore appelées molécules amphiphiles) possèdent deux parties d'affinités opposées. La *tête* de la molécule est composée d'un groupement d'atomes à caractère hydrophile. La *queue* de la molécule est composée en général d'une ou plusieurs chaîne(s) aliphatique(s), à caractère hydrophobe (voir le schéma sous le *Tableau I-1*). Le *Tableau I-1* donne un bref aperçu de quelques unes des molécules couramment citées dans la littérature [Ekwall1975, Mittal *et al.* 1984].

Nom	Nom développé	Formule
SDS	Sodium dodecyl sulfate	$C_{12}H_{25}-O-SO_3^- Na^+$
CTAB	Cetyltriméthylammonium bromide	$C_{16}H_{33}-N^+-(CH_3)_3 Br^-$
$C_{12}E_8$	Polyoxyéthylène alkyl ethers	$C_iH_{2i+1}-(O-CH_2-CH_2)_i-OH$
AOT	Sodium bis(2-éthylhexyl) sulfosuccinate	$(C_8H_{17}-O-CO-CH_2)_2-SO_3^- Na^+$
CPCI	Chlorure de Cetyl pyridinium	$C_{16}H_{33}-N^+-(CH_2)_5 Cl^-$
DDAB	Didodecyldiméthylammonium bromide	$(C_{12}H_{25})_2-N^+-(CH_3)_2 Br^-$
C_{14} DMAO	Tétradecyldiméthylamineoxyde	$C_{14}H_{29}-N=O-(CH_3)_2$

Tête polaire



Chaîne aliphatique

Tableau I-1: Molécules de tensioactif usuellement utilisées et schéma d'une molécule tensioactive ne comportant qu'une seule chaîne aliphatique.

Ces molécules se classent en trois grandes catégories, selon la caractéristique chimique de la tête: les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques), non-ioniques et zwitterioniques.

- Les molécules de la première catégorie peuvent libérer en solution, au niveau de leur tête polaire, un contre ion (cation ou anion). Ces molécules se dissocient donc partiellement et acquièrent une charge en solution ; les interactions moléculaires comporteront

donc un terme de nature électrostatique. Les molécules étudiées de cette catégorie sont, par exemple, le CPCl qui libère en solution des ions Cl^- , ou encore l'AOT qui libère en solution des ions Na^+ (cf. *Tableau I-1*).

- Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, comme le C_{12}E_5 , les molécules ne se dissocient pas en solution.
- Les tensioactifs zwitterioniques sont des molécules *globalement* neutres parce qu'elles possèdent à la fois un groupement basique sur la partie hydrophobe et un groupement acide sur leur partie hydrophile, comme par exemple le C_{14}DMAO (cf. *Tableau I-1*).

I-1-2 Propriétés d'hydrophobicité et hydrophilicité

L'eau et l'huile ne sont pas miscibles : les molécules d'eau sont polaires tandis que les molécules d'huile sont apolaires. Même après forte agitation d'un mélange eau/huile et obtention d'une émulsion (petites gouttelettes d'une phase dans l'autre), si le mélange est laissé au repos un court instant, une démixion se produit : les gouttes de même phase fusionnent entre elles progressivement. Les deux phases, eau et huile, coexistent à l'échelle macroscopique à l'équilibre : la densité de l'huile étant généralement inférieure à celle de l'eau, l'huile surnage.

Que se passe-t-il lorsque l'on ajoute des molécules tensioactives à ces mélanges? Les deux parties des molécules amphiphiles ayant des désirs antagonistes, les queues hydrophobes vont éviter tout contact avec l'eau en se regroupant soit entre elles, soit autour de molécules d'huile, tandis que les têtes au contraire, du fait de leur hydrophobicité, vont tenter de maximiser leur contact avec l'eau. Les molécules tensioactives vont donc spontanément se positionner à l'interface eau/huile des gouttelettes, de telle sorte que les queues soient en contact avec l'huile et les têtes en contact avec l'eau. Dans le cas des émulsions contenant des tensioactifs, les gouttelettes peuvent être alors recouvertes d'une monocouche constituée de têtes polaires, qui se repoussent puisqu'elles ont la même charge. Ceci accroît le temps moyen d'attente d'une fusion de deux des gouttelettes et, par conséquent, la stabilité de l'émulsion s'en trouve augmentée.

Par la suite, comme je n'étudierai que des solutions aqueuses, je ne m'intéresserai plus aux mélanges eau/huile, qui ont été mentionnés uniquement pour introduire les notions d'hydrophobie et d'hydrophilie et le rôle des tensioactifs pour ce type de phases.

I-1-3 Définitions et morphologies des agrégats de tensioactifs

En solution aqueuse, selon la concentration et la température, les molécules de tensioactifs peuvent s'associer entre elles, et forment des agrégats qui permettent de réduire la surface de contact des queues hydrophobes avec l'eau. Les microstructures des agrégats peuvent être décrites selon différentes approches :

-considérant l'empilement des molécules dans le volume de la solution, un modèle élaboré par Israelachvili [Israelachvili1992] permet simplement de passer en revue les différentes *formes* des agrégats observés, selon l'importance du volume effectif occupé par les têtes polaires par rapport au volume occupé par les queues aliphatiques, comme indiqué sur la *Figure I-2*.

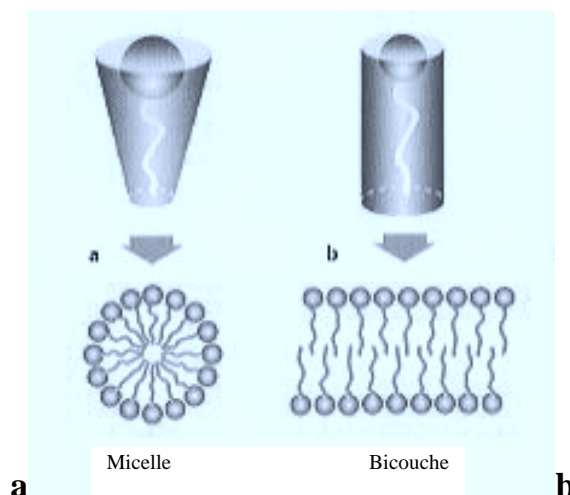


Figure I-2 : Schéma de la coupe d'une micelle sphérique, ou cylindrique en -a), et de la coupe d'une bicouche en -b). Au dessus, une molécule tensioactive, composant des agrégats, est représentée dans le cadre du modèle d'Israelachvili.

- sous certaines conditions, des membranes, ou bicouches de tensioactifs (cf. *Figure I-2b*), se forment : d'un point de vue topologique, elles sont assimilables en première approximation à des surfaces. La minimisation de *l'énergie de courbure* de ces surfaces [Helfrich1973, Gelbart *et al.* 1994] permet de prédire les formes et les fluctuations de ces membranes.

Expérimentalement, les diagrammes de phases à l'équilibre comportent souvent plusieurs types de morphologies d'agrégats. En augmentant la concentration en surfactants, on observe souvent des solutions contenant successivement des micelles sphériques puis des micelles cylindriques et enfin des bicouches [Friedel1922, Laughlin1994]. Dans certaines conditions, ces agrégats peuvent former des phases ordonnées nématiques, hexagonales, smectiques ou cubiques [Balmbra *et al.* 1969, Clerc *et al.* 1990, Seddon *et al.* 1990, Roux *et al.* 1995]. On a donc identifié trois types principaux d'architecture d'agrégats, classés selon leur forme :

I-1-3-1 Phases de micelles sphériques.

Les *micelles sphériques* (représentation d'une micelle sur la *Figure I-2a*) se forment généralement à très basse concentration en tensioactif, au-delà d'une certaine concentration micellaire critique (CMC) : les molécules s'associent en agrégats sphériques, leur surface est composée des têtes polaires et leur cœur des queues aliphatiques. On peut considérer les

micelles sphériques en première approximation comme des petites sphères en interactions et dispersées dans le solvant [McBain1913 ; Debye1949].

I-1-3-2 Phases de micelles cylindriques

Pour certains systèmes, des phases de *micelles géantes* se forment à des concentrations un peu plus élevées –par exemple le CPCI dans H₂O + NaCl + Hexanol [Roux *et al.* 1995] ou le CTAB dans H₂O + KBr [Candau *et al.* 1987]. Une micelle géante est un long cylindre constitué de molécules tensioactives ayant leurs queues en contact au centre du cylindre et dont la surface est tapissée des têtes polaires. Le rayon de la micelle est égal à la longueur d'une molécule de surfactant, elle est terminée à ses deux extrémités par des demi-micelles sphériques.

On peut considérer les micelles géantes comme des *lignes* (le « rayon » de ces lignes étant égal à la longueur d'une molécule tensioactive), qui peuvent changer de forme (allongées ou formant des pelotes) car elles ont des degrés de liberté internes. Il existe certaines analogies entre les propriétés de ces solutions et celles des solutions de polymères [Porte1994].

Les éléments de ces deux phases micellaires, sphériques et cylindriques, peuvent s'organiser de manière plus ou moins ordonnée, en fonction de la valeur de paramètres expérimentaux macroscopiques, comme la concentration en co-tensioactif, en un sel ou la température [Israelachvili1992, Gelbart *et al.* 1994, Larson1999 p577]. Ainsi, les micelles géantes peuvent être totalement désordonnées (pas de direction d'orientation privilégiée des micelles dans la solution : phases isotropes L₁), partiellement ordonnées dans une des directions de l'espace (phases nématiques N_c) ou encore partiellement ordonnées dans deux des directions de l'espace (phases hexagonales H) (l'étude de D.C. Roux et coauteurs a montré l'existence d'une telle succession de phases dans le système CPCI/H₂O/NaCl/Hexanol [Roux *et al.* 1995]).

I-I-3-3 Les phases de tensioactifs formant des bicouches

Les phases contenant des *bicouches de tensioactifs* se forment en général à plus forte concentration que dans le cas des phases micellaires. On peut s'imaginer la bicouche comme étant un 'film', composé de molécules de tensioactif disposées perpendiculairement aux deux côtés de la surface de ce film [Helfrich 1973, 1978] (cf. *Figure 1-2b*). La bicouche est, en général, un objet fluide bi-dimensionnel : les molécules sont libres de diffuser dans le plan de symétrie de la membrane mais beaucoup moins dans la direction perpendiculaire à ce plan. Les bicouches s'organisent de diverses façons dans la solution, et forment des *phases éponges* ou *lamellaires* de différentes *topologies* :

1. Les *phases lamellaires* sont constituées de bicouches régulièrement espacées par l'eau. Elles présentent l'intéressante propriété de pouvoir être diluées ou gonflées de façon continue, dans certaines limites : en augmentant la quantité d'eau, la période d'empilement des

bicouches augmente. Les membranes forment des empilements anisotropes (comme les feuilles d'un livre) analogues à ceux rencontrés dans certains cristaux-liquides [de Gennes 1979].

2. Les *phases éponges* sont constituées d'une bicouche interconnectée à elle-même par de nombreux trous ou passages -dont la courbure locale est similaire à celle d'une selle de cheval (la courbure gaussienne est négative). Elles forment une structure isotrope, dont on peut faire changer une distance caractéristique (correspondant à la distance moyenne entre trous), dans certaines limites, par dilution, comme dans le cas de la phase lamellaire [Porte 1992].

Les images de la *Figure I-3* montrent ces deux phases, visualisées en microscopie électronique, après une trempe en température, ce qui permet de figer le système (cryofracture).

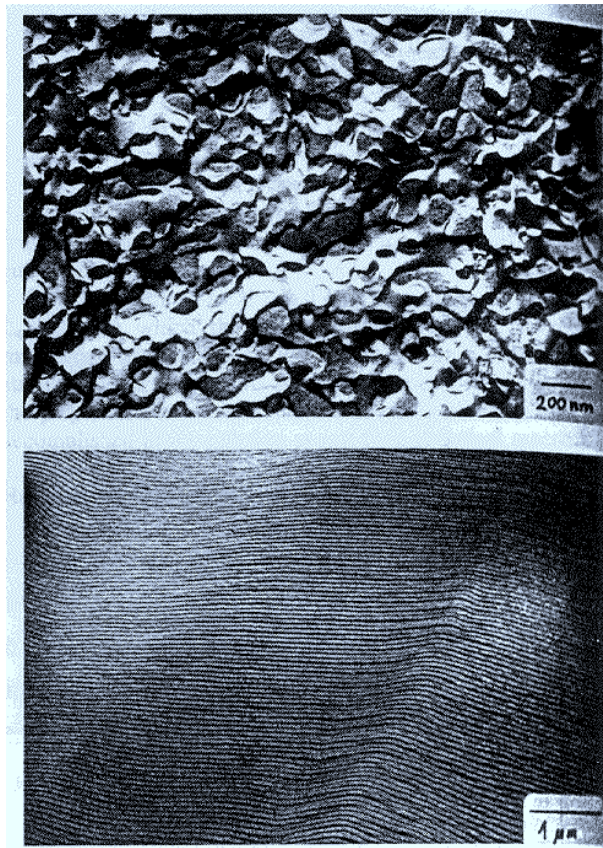


Figure I-3: Observation en microscopie électronique après une trempe en température de la structures microscopique d'une *phase éponge* (*en haut*), et d'une *phase lamellaire* (*en bas*) (d'après M. Bergmeir H. Hoffmann, C. Thunig *J. Phys. Chem. B*, 101, 5767 (1997)). Noter la différence d'échelle entre les 2 images.

I-2 La bicouche de tensioactif : membrane libre

I-2-1 La membrane isolée : courbure et modules élastiques

Le modèle de Helfrich permet d'écrire l'énergie élastique d'une membrane, afin d'en déduire ses propriétés physiques, ceci en effectuant quelques hypothèses simples : la bicouche

est considérée comme incompressible et sa surface est conservée (structure à l'équilibre et composée d'un nombre fixé de molécules). La tension de surface ne joue donc pas de rôle [Helfrich1973, 1978].

Contrairement à la monocouche, constituée d'une seule nappe de tensioactifs, la membrane ne possède aucune courbure spontanée¹ à cause des propriétés de symétrie qui la caractérise, les molécules y étant disposées symétriquement de part et d'autre d'un plan.

Une surface peut être décrite par deux courbures principales : soient R_1 et R_2 les deux rayons de courbure locaux : $1/R_1+1/R_2$ est appelé courbure moyenne locale, $1/R_1R_2$ est appelé courbure gaussienne (cf. *Figure I-4*) :

- Si les deux rayons de courbure sont de même signe, la forme de la bicouche sera assimilable à la forme de la surface d'une sphère
- Si les deux rayons de courbure sont de signe opposé, la forme de la bicouche sera assimilable à la forme de la surface d'une *selle de cheval*.

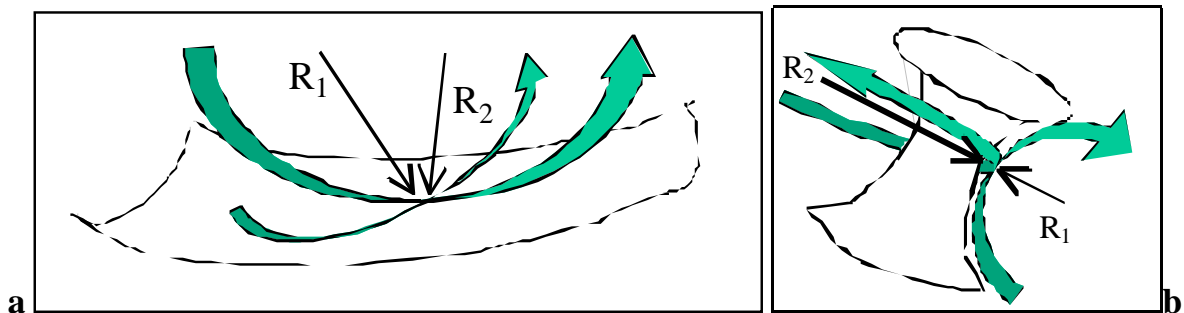


Figure I-4 : Une membrane (seulement une des deux monocouches est représentée) avec ses deux rayons de courbures R_1 et R_2 -a) de même signe -b) de signes opposés. Les courbures normale ($C_n=1/R_1+1/R_2$) et gaussienne ($C_g=1/R_1R_2$) sont alors, respectivement :
-a) $C_n>0, C_g>0$; -b) $C_n>0, C_g<0$.

L'expression générale de l'énergie de courbure E s'écrit comme suit, intégrée sur la surface totale S (supposée constante) [Helfrich1973] :

$$E = \int dS \left[\frac{1}{2} \kappa \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} \right]$$

κ et $\bar{\kappa}$ sont les *modules élastiques* de courbure moyenne et gaussienne respectivement.

¹ La courbure spontanée est la courbure adoptée localement lorsque la bicouche n'est pas sous l'influence de contraintes ou de forces extérieures.

Le module élastique de rigidité de courbure moyenne κ est toujours positif, tandis que le module élastique de rigidité de courbure gaussienne $\bar{\kappa}$ peut être soit positif, soit négatif. Les changements topologiques de courbure des bicouches sont alors déterminés par les valeurs de ces deux modules élastiques.

Le théorème de Gauss-Bonnet énonce que si l'on intègre la courbure gaussienne sur une structure donnée, sa valeur ne dépend que de la topologie de la surface composant cette structure [Spivak1979]. La topologie d'une surface est caractérisée par le nombre de passages n_p qui connectent cette membrane à elle-même. Ainsi, un tore ne possède qu'un seul passage et une sphère n'en possède pas (cf. *Figure I-5*). Si la surface considérée est composée de n_b morceaux disjoints, il faut prendre en compte ce nombre. L'intégrale sur la surface de la courbure gaussienne est :

$$\int \frac{dS}{R_1 R_2} = 4\pi(n_b - n_p)$$

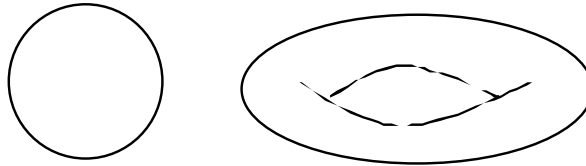


Figure I-5 : Une Sphère et un Tore sont deux surfaces de différentes topologies.

La courbure gaussienne totale $1/R_1 R_2$ est donc seulement fonction de la topologie de la membrane. Ainsi, pour une surface de nombre de passages donnés, et donc de topologie donnée, l'énergie liée au terme de module de courbure gaussienne est constante. Pour une *topologie fixée*, c'est donc le terme κ qui contrôle les déformations de la bicouche. L'agitation thermique fait fluctuer la membrane plane, deux cas limites se présentent selon la valeur du module élastique de courbure moyen par rapport à l'énergie $k_B T$:

- Si le module de rigidité κ est grand devant $k_B T$, la membrane est *rigide* et peu sensible aux fluctuations thermiques. Sa topologie et sa courbure ne dépendent que des contraintes géométriques (taille et forme du récipient contenant la solution).
- Si, au contraire, le module de rigidité κ est du même ordre que $k_B T$, la membrane est *flexible*. Elle subit alors fortement l'influence des fluctuations thermiques.

Pour la membrane isolée, les deux points précédents permettent de définir une longueur de persistance ξ au-delà de laquelle les membranes sont flexibles et peuvent être courbées, et en dessous de laquelle elles sont rigides et planes. Cette longueur de persistance avait été introduite par analogie avec les polymères par de Gennes et Taupin [deGennes1982]. Dans le cas des membranes, ξ s'écrit en fonction du module de courbure moyenne κ (avec 'a' une longueur moléculaire et α un coefficient numérique d'ordre 1) [Sornette *et al.* 1994] :

$$\xi = a \cdot \exp\left(\frac{\alpha\kappa}{k_B T}\right)$$

I-2-2 Minimisation de l'énergie libre de la membrane : prévision de sa forme

Que prédit la théorie quant aux formes que peuvent adopter les membranes en solution ? Dans le cadre du modèle de Helfrich, la forme des agrégats peut être prédit en minimisant l'énergie de courbure par rapport à la courbure du film. En intégrant l'énergie E (définie au §I-2-1) sur une sphère (dont l'élément de surface S s'écrit en fonction du rayon R : $dS=4\pi R^2 dR$), on obtient l'expression suivante : $E=4\pi(2\kappa+\bar{\kappa})$, correspondant à l'énergie élastique d'une vésicule (membrane refermée sur elle-même, de même topologie qu'une sphère).

L'énergie de Helfrich d'une membrane plane est nulle, car ses deux rayons de courbure sont infinis. La différence d'énergie élastique entre des vésicules et une membrane plane s'écrit donc $\Delta E=4\pi(2\kappa+\bar{\kappa})$. Par conséquent :

- Si $\bar{\kappa} < -2\kappa < 0$, ΔE est négative : à l'équilibre, les membranes auront alors tendance à se refermer sur elles-mêmes pour former des vésicules ; plusieurs bicouches pouvant même s'empiler de façon concentrique (formation de sphérulites ou 'oignons') [Gomati *et al.* 1987, Kléman 1989]. Les deux rayons de courbure de la membrane sont localement positifs et petits, de l'ordre de plusieurs fois la distance inter-membranaire. En pratique, demeure la question de savoir si les oignons sont des structures qui se forment spontanément à l'équilibre, ou bien pendant la préparation des échantillons, au moment de la dissolution des molécules de surfactant. Nous reviendrons sur cette question en §I-3-2. La *Figure I-6*, montre de tels objets, observés en cryofracture.



Figure I-6 : Observation en microscopie électronique après une trempe en température (cryofracture) d'une phase oignons (d'après M. Bergmeir H. Hoffmann, C. Thunig *J. Phys. Chem. B*, 101, 5767 (1997)).

- Si $-2\kappa < \bar{\kappa}$, ΔE est positive : les membranes sont planes sur de larges échelles. Les deux rayons de courbures de la membrane sont localement positifs et bien plus grands que ceux des oignons : les membranes prennent des formes planes comme dans le cas de la phase lamellaire. L'image du bas de la *Figure I-3* montre une phase lamellaire sans défaut et orientée, observée en cryofracture.

La membrane peut prendre une autre forme où la courbure gaussienne devient négative, c'est-à-dire que les deux rayons de courbures de la membrane sont de signes opposés.

La différence d'énergie élastique entre des membranes planes et des membranes connectées par un défaut de courbure gaussienne négative s'écrit (si l'on considère que les deux rayons de courbure sont du même ordre mais de signes opposés, et en utilisant le théorème de Gauss-Bonnet)

$$\Delta E' = -4\pi n_p \bar{\kappa}$$

Des valeurs négatives de $\bar{\kappa}$ favoriseront donc des membranes planes tandis que des valeurs positives de $\bar{\kappa}$ favoriseront des membranes formant de nombreux passages. La membrane, dans ce dernier cas, adopte localement une courbure ressemblant à une selle de cheval ou col [Porte *et al.* 1989, 1991a et b ; Porte 1992]. L'image du haut de la *Figure I-3a* montre une phase éponge possédant ce type de topologie, observée en cryofracture.

I-2-3 Modèle de membranes en interaction

Dans la pratique, une solution aqueuse de volume macroscopique (quelques cm³) contenant entre 1 et 10% de tensioactifs, comprend un très grand nombre (supérieur à 10⁵-10⁶) de membranes. Par conséquent, les membranes ne se trouvent qu'exceptionnellement isolées les unes des autres, d'où la nécessité d'examiner plus en détail le cas des *membranes en interactions*.

Pour comprendre l'existence des différentes phases de tensioactifs qui se forment spontanément à l'équilibre, il faut distinguer les différents types d'interactions (attractives ou répulsives) entre deux membranes voisines. Ces interactions sont à l'origine de la stabilité ou de l'instabilité des phases.

I-2-3-1 Interaction de van der Waals

L'interaction de van der Waals est due à la combinaison des interactions entre dipôles moléculaires permanents, entre dipôles moléculaires induits et entre dipôles permanents et induits. Intégrée sur une membrane plane d'épaisseur δ , l'expression du potentiel d'interaction par unité de surface s'écrit [Israelachvili 1992] :

$$V_{vdw}(r) = \frac{W}{12\pi} \left[\frac{1}{r^2} + \frac{1}{(r+2\delta)^2} - \frac{2}{(\delta+r)^2} \right]$$

ou r désigne la distance entre les membranes et W la constante de Hamaker, généralement de l'ordre de $k_B T$. Cette interaction entre deux membranes est toujours attractive.

I-2-3-2 Interaction d'hydratation (volume exclu)

L'interaction d'hydratation est une interaction répulsive à très courte distance, dont l'origine n'est pas encore comprise. Selon certains auteurs, cette interaction serait due à une organisation microscopique locale des molécules du solvant (l'eau) situées au proche voisinage de la surface de la membrane [Ostrowsky *et* Sornette 1985]. Son potentiel d'interaction est donné empiriquement par une exponentielle décroissante, de longueur caractéristique moléculaire (2 à 3 Å) représentant la portée de cette interaction [Israelachvili 1992].

I-2-3-3 Interaction électrostatique

Dans le cas des tensioactifs ioniques [Ekwall 1975], la membrane possède une charge de surface, car il y a dissociation partielle de la tête polaire –le tensioactif est chargé et un contre ion est libéré en solution. Une interaction répulsive électrostatique résulte de la charge de surface. Si un sel (NaCl par exemple) est ajouté à la solution, des ions s'additionnent dans le solvant aux contre ions libérés par les molécules de surfactant, ce qui a pour conséquence de modifier la portée de cette interaction, donnée par la *longueur de Debye*. La *Longueur de Debye* l_D est définie comme la distance caractéristique, mesurée depuis la surface d'une membrane sur laquelle la concentration ionique est perturbée, en s'écartant de sa valeur moyenne du volume. Dans le volume de solution proche de la membrane (d'épaisseur égale à la longueur de Debye) des ions ayant une charge opposée à celle de la surface s'accumulent, et les ions de même charge que la surface sont repoussés. A température ambiante (20°C) dans un électrolyte contenant du NaCl, on peut écrire la longueur de Debye ainsi : $l_D = 0,304 / \sqrt{[\text{NaCl}]}$ (l_D en nm et $[\text{NaCl}]$ en mol.l⁻¹ la concentration en sel de la solution). L'épaisseur de la double couche est en conséquence directement sensible à la concentration en électrolyte monovalent.

Approximativement, le potentiel d'interaction électrostatique entre deux membranes décroît exponentiellement avec la distance r , dans le cas où du sel est ajouté, avec pour longueur caractéristique la longueur de Debye [Parsegian *et al.* 1979, Israelachvili 1992]. Le potentiel d'interaction électrostatique, en présence de sel, s'écrit donc :

$$V(r) = A_E \exp(-r/l_D)$$

A_E est une énergie de surface, qui est proportionnelle à $[\text{Sel}]^{-1} \cdot c^{-2}$, avec $[\text{Sel}]$ la concentration en ions dans le solvant et c est l'aire par charge.

I-2-3-4 Répulsion entropique

Les trois interactions précédentes ne suffisent pas à expliquer pourquoi les tensioactifs non-ioniques forment spontanément des phases lamellaires (voir par exemple [Strey *et al.* 1990]). Une interaction répulsive intermembranaire à longue portée, dont les effets se font ressentir au moins entre deux membranes voisines, et d'origine entropique [Helfrich1978] doit être prise en compte. On peut comprendre l'origine de cette interaction en examinant la situation suivante : considérons une paroi impénétrable et plane. Si une membrane s'en rapproche, ses modes de fluctuations de plus grande longueur d'onde sont supprimés ; donc, en restant à une certaine distance de la paroi, la membrane gagne de l'entropie. De même, le confinement de deux bicouches adjacentes supprime des modes de fluctuations. L'amplitude des fluctuations spatiales de la membrane ne peut pas excéder la distance inter-membranaire, ce qui induit une répulsion entropique. Le potentiel d'interaction entropique membrane-membrane, par unité de surface, est donnée par [Helfrich1978] :

$$V(r) = a_0 \frac{(k_B \cdot T)^2}{\kappa \cdot r^2}$$

ou $a_0 = 3\pi^2/128$, et r est la distance entre membranes.

Il est intéressant de souligner que seul le module de courbure moyenne intervient dans cette équation. Ceci est une conséquence directe du théorème Gauss-Bonnet.

I-3 Le système AOT/H₂O/NaCl

I-3-1 Diagramme des phases de l'AOT/H₂O/NaCl

La molécule d'AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) est constituée de deux chaînes aliphatiques et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfosuccinate. Elle se dissocie partiellement en solution : le groupement SO_3^- reste attaché à la chaîne, tandis que l'ion Na^+ est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 444,56g/mol. La *Figure I-7* représente sa structure.

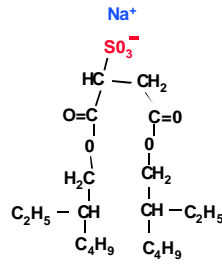


Figure I-7 : La structure chimique de la molécule d'AOT.

Le système AOT en solution dans l'eau salée a été étudié depuis les années 1970 [Fontell 1973 ; Gosh et Miller 1987 ; Skouri *et al.* 1991a et b]. Pour l'AOT dans l'eau pure, le domaine d'existence de la phase lamellaire est compris entre 15 à 72% d'AOT (en masse), la température étant comprise entre $T=20^\circ\text{C}$ et 100°C [Fontell 1973]. Le diagramme des phases à $T=30^\circ\text{C}$ et 20°C est présenté sur la *Figure I-8* page suivante.

Il existe principalement deux phases qui se forment à l'équilibre selon la concentration en surfactant ou en sel, et qui se trouvent en coexistence ou à l'état pur. On retrouve une phase éponge (notée L_3) et une phase lamellaire. Cette dernière possède en fait deux textures différentes : l'une contient des oignons, notée $L_1 + L_\alpha$ nommée « la phase oignon » (notée dorénavant $[L_\alpha]_0$ dans ce mémoire) et l'autre contenant des stries huileuses, nommée « la phase lamellaire », notée L_α . L'article de Gosh et Miller mentionne la présence, dans la « phase oignon », d'une « dispersion de particules liquide-cristallines, nommées sphérulites, avec une solution isotrope L_1 (phase de micelles) ». Les observations que j'ai effectuées à 7% [AOT] montrent en fait que c'est une phase lamellaire contenant de nombreux défauts de type FCD II ('les oignons' ou sphérulites) qui se forme, pour des salinités comprises entre 0.1 et 0.9% [NaCl].

On remarque que ces phases éponges et lamellaires sont présentes jusqu'à des dilutions importantes (environ 5% en masse), pour certains domaines de salinité. En deçà d'une telle dilution, plusieurs de ces phases peuvent coexister entre elles.

J'ai effectué les études décrites dans ce manuscrit en fixant la concentration en AOT à 7% en poids. La distance inter-lamellaire $r(L_\alpha)$ est alors égal à environ 300Å (d'après la relation du §I-3-1 avec $\delta=21\text{Å}$ [Fontell 1973]). Une distance caractéristique dans le cas de la phase éponge existe, correspondant à la distance moyenne entre membranes au niveau des nombreux passages composant la membrane : $r(L_3)/r(L_\alpha)\approx 1,5$ [Porte 1991b]. Nous en déduisons donc $r(L_3)\approx 450\text{Å}$.

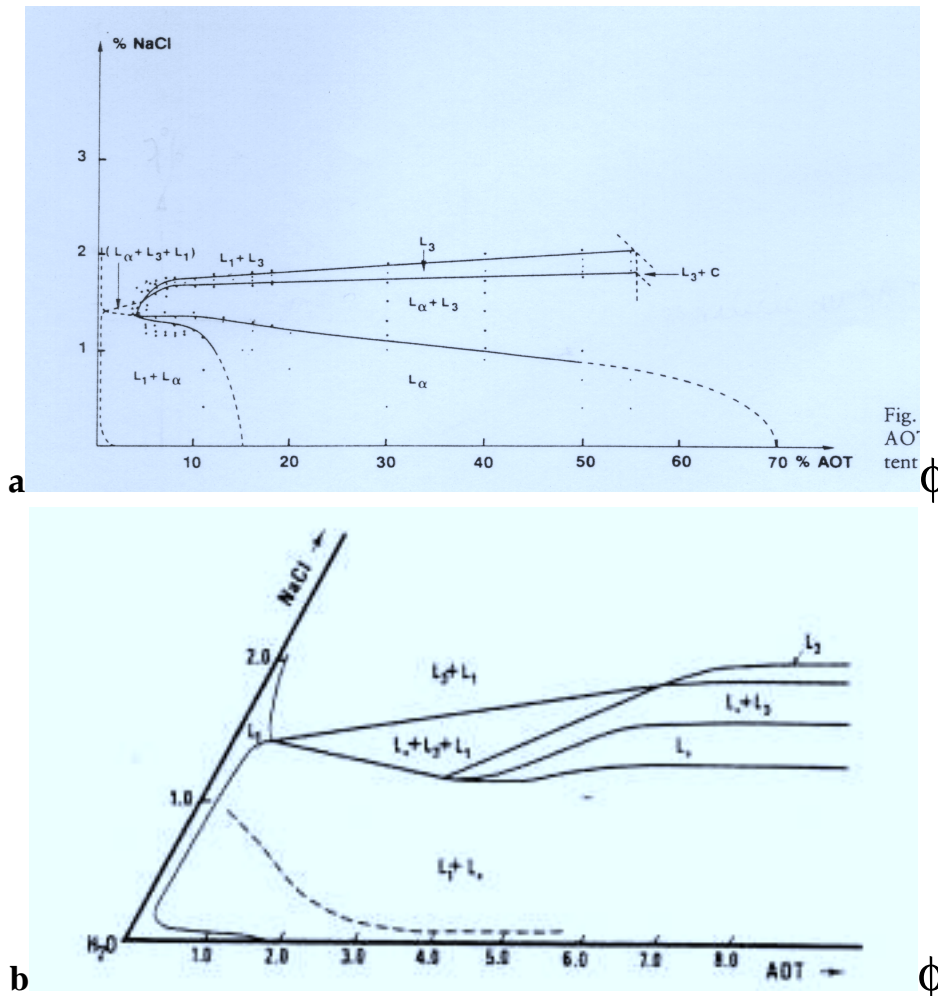


Figure I-8: -a) Le diagramme des phases (dilution ϕ en fonction de [NaCl] en pourcentage de masse) du système AOT/H₂O/NaCl à 20°C montrant la grande extension des différentes phases. [Porte *et al.* 1991a et b].
 -b) Détails du diagramme des phases pour des faibles salinités à 30°C. [Gosh *et Miller* 1987].

Décrivons les phases observées à 7% d'AOT pour diverses salinités (voir la *Figure I-9* pour le diagramme des phases à cette concentration).

- Entre 0 et 1,5% de [NaCl], les phases lamellaires constituent l'état d'équilibre. A basse salinité (0-0,9%NaCl) la phase lamellaire comporte des défauts sphérulitiques, des oignons (cette phase sera notée $[L_{\alpha}]_o$, l'indice o ajouté pour signaler la présence d'oignons dans la phase) et à plus haute salinité (1-1,5%NaCl) des défauts de type stries huileuses sont observés, (cette phase sera notée L_{α}). Par abus de langage, j'emploierai dans ce mémoire les termes de *phase oignon* et de *phase lamellaire*, selon le type de défauts observés dans la phase, bien qu'il s'agisse simplement de deux textures différentes de la même phase.

- Entre 1,5 et 1,8%, il y a coexistence entre la phase lamellaire et la phase éponge, cette dernière surnageant la première.

- A plus haute salinité, entre 1,8% et 2,0%, une phase éponge pure se forme.
- Au delà de 2,00%, la phase éponge coexiste avec une phase transparente optiquement, qui surnage. Le diagramme de Gosh et Miller mentionne à ce sujet la présence d'une phase micellaire.

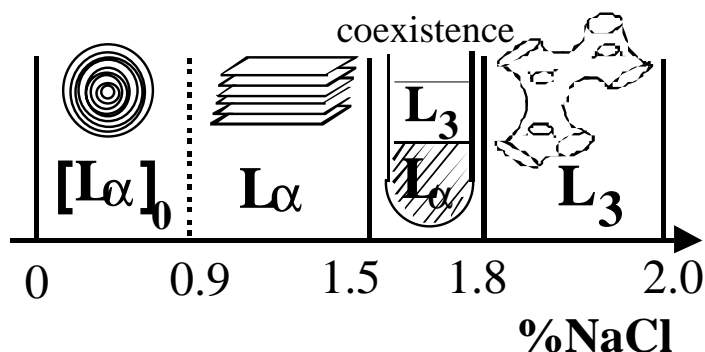


Figure I-9 : Diagramme de phases du système étudié dans ce mémoire : 7% AOT à salinité variable ($T=20^{\circ}\text{C}$). La forme des empilements des membranes est symbolisée.

Une augmentation de la salinité correspond à un abaissement de la longueur de Debye, c'est-à-dire à un écrantage des interactions électrostatiques. Il a été montré théoriquement et expérimentalement que le module de courbure gaussien $\bar{\kappa}$ était relié à la salinité. Autour de 0,8% de concentration en sel, il existe des indications qui montreraient que $2\kappa + \bar{\kappa}$ changerait de signe [vanderLinden et Buytenhek 1997, Lekkerkerker 1990], passant de négatif à positif, ce qui est compatible avec le changement de texture observé dans nos solutions. Le système étudié par les auteurs précédents contenant 15% d'AOT, nous supposons que le raisonnement reste le même pour 7% d'AOT à fortiori.

La séquence de phases $[L_{\alpha}]_0/L_{\alpha}/L_3$ observée est aussi compatible avec les prévisions fournies par la description de l'énergie élastique des membranes du modèle d'Helfrich, si l'on admet que la salinité influence $\bar{\kappa}$. Ces points seront de nouveau abordés, plus en détail, dans les discussions des quatrième et cinquième chapitre.

I-4-2 Aspect microscopique des phases oignons et lamellaires

La *Figure I-10* présente des photographies des textures microscopiques des phases oignons et lamellaires en fonction de la salinité². A basse salinité, on observe de nombreux oignons de tailles et d'aspects différents, tandis qu'à plus forte salinité on n'observe plus d'oignons. A partir de 0,8%NaCl, le nombre d'oignons décroît, en même temps qu'apparaissent des régions brillantes (taches blanches sur les images 0,8% et 0,9%). Cette différence de

² cf. la partie rhéo-optique du deuxième chapitre pour la technique expérimentale ainsi que pour plus de détails concernant l'aspect des défauts microscopiques que comportent les phases

brillance spécifique est due à une orientation sur une assez large échelle (plusieurs microns à quelques dizaines de microns) de l'axe optique des lamelles non perpendiculairement aux parois de la canule. Les membranes ne s'orientent plus de façon totalement homéotrope. Au delà de 1%, les oignons disparaissent totalement, et seule les stries huileuses sont observables : ce sont des réseaux d'arrangements périodiques dans l'espace de défauts coniques de deuxième espèce FCD II [Boltenhagen *et al.* 1992] : la luminosité varie périodiquement, de nulle à brillante (image 1,1% et 1,3%).

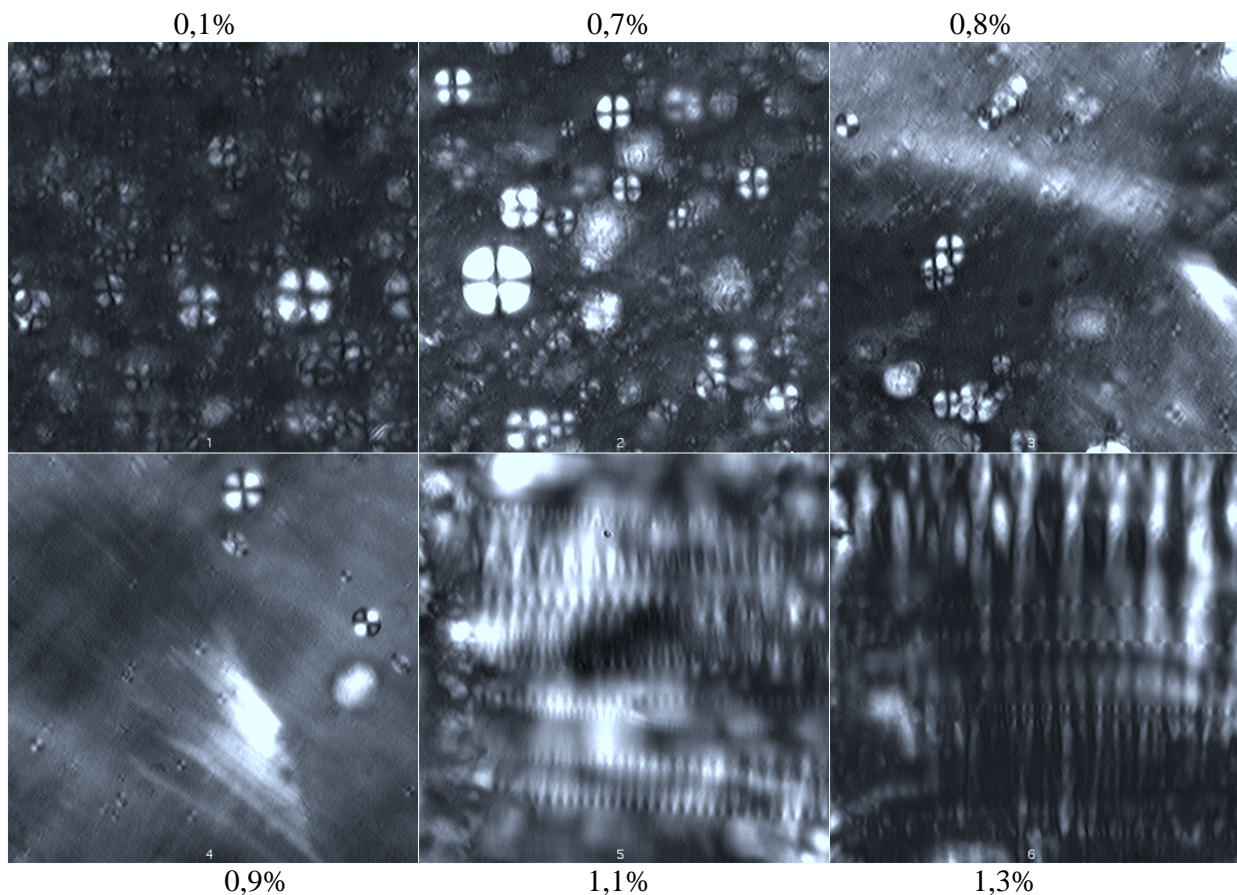


Figure I-10 : Phases oignon et lamellaire de 7% AOT et différentes salinités (de gauche à droite, haut en bas), après 24 heures de repos (images : $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$).

On constate donc que l'augmentation de la salinité de la solution conduit à un changement continu de la texture des phases, ce qui ne permet pas de définir de frontière nette. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, on passe d'une phase lamellaire contenant des oignons à une phase lamellaire contenant des stries huileuses. Ce changement de texture entre les phases lamellaire et oignons se situe aux alentours de 1% NaCl. Ces observations sont compatibles avec celles effectués selon la même technique ainsi que par cryofracture, à une plus forte concentration en AOT (15%) : la salinité de changement de texture trouvée se situe autour de 0,8%NaCl pour cette concentration [vanderLinden et Buytenhek 1997].

I-4-3 Préparation des solutions

Les lots d'AOT sont achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire (la pureté est de 99%). L'AOT se présente sous forme de gros morceaux, qui se dissolvent très lentement en solution, sous agitation magnétique et à température ambiante. La préparation a lieu selon le protocole suivant: d'abord on pèse la quantité adéquate d'AOT (préalablement découpé en petit morceaux <1g), puis on ajoute de l'eau H₂O pure puis du sel NaCl (Sigma-Aldrich, pureté de 99%). Les pourcentages d'AOT et de sel sont calculés par rapport à la masse d'eau. Le mélange, turbide et très inhomogène, est ensuite mis sous très forte agitation (agitateur magnétique) pendant 48 heures jusqu'à complète dissolution des morceaux d'AOT. L'agitation chauffe la phase, mais la pièce d'expérimentation est thermostatée à 20°C. Les solutions sont ensuite laissées au repos entre 3 semaines et 1 mois : elles présentent alors un aspect homogène. Les expériences sont ensuite effectuées dans un laps de temps court car la molécule d'AOT se dissocie (par hydrolyse) dans l'eau, fournissant elle-même un cotensioactif (ce cotensioactif modifie les propriétés physiques des membranes) [Fontell 1973].

Il est très important ici de remarquer que le lot d'AOT et de sel utilisé influence les positions des frontières entre les différentes régions des phases [Al-Kahawaji1999] : si des lots différents sont utilisés, la même succession de phases est toutefois observée, seul le positionnement des « frontières » en salinité varie légèrement (écart de $\pm 0,1\%$ [NaCl]). Toutes les études décrites dans ce mémoire ont donc été effectuées avec le même lot.

La présence et la persistance de bulles d'air dans certaines solutions de basse salinité (inférieures à 0,2%NaCl) laisse penser que ces phases sont des fluides à seuil (i.e. en dessous d'une certaine contrainte appliquée, l'échantillon ne s'écoule pas et au delà d'une certaine contrainte, il s'écoule sans difficulté³). Un rapide examen des phases éponges qui sont isotropes et transparentes en lumière blanche, permet de constater l'apparition de régions turbides (diffusant la lumière blanche) après une légère agitation.

³ Une bulle sera 'piégée' dans le fluide à seuil si la poussée d'Archimède (de force égale à $\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g$, avec R le rayon de la bulle, ρ la densité et g l'accélération de la pesanteur) est au moins compensée par la contrainte appliquée par le fluide sur la surface de la bulle, c'est à dire une force égale à $2\pi\sigma R^2$





Chapitre II

Principes et montages expérimentaux

CHAPITRE II: PRINCIPES ET MONTAGES EXPÉRIMENTAUX.....	39
II-1 INTRODUCTION.....	41
II-2 LA RHÉOLOGIE, GÉNÉRALITÉS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	41
II-2-1 INTRODUCTION.....	41
II-2-2 MOUVEMENTS LAMINAIRES DE CISAILLEMENTS : DÉFINITIONS	42
II-2-2-1 <i>La contrainte de cisaillement.....</i>	42
II-2-2-2 <i>Taux de déformation et vitesse de cisaillement.....</i>	42
II-2-2-3 <i>Viscosité.....</i>	43
II-2-3 PRINCIPE DES MESURES EN RHÉOLOGIE.....	43
II-2-3-1 <i>Les Rhéogrammes.....</i>	43
II-2-3-2 <i>Le rhéomètre : principes des mesures.....</i>	44
II-2-3-3 <i>Système de mesure de type « Couette Cylindrique »</i>	44
II-2-3-4 <i>Rhéomètre de type « Cône/Plan ».....</i>	46
II-2-3-5 <i>Cellule d'observation de type « Cône/Plan ».....</i>	47
II-2-3-6 <i>Notions de rhéologie des fluides newtoniens et non-newtoniens</i>	48
II-3 LA RHÉO-OPTIQUE.....	49
II-3-1 INTRODUCTION.....	49
II-3-2 POLARISATION ET BIRÉFRINGENCE : GÉNÉRALITÉS ET CAS PARTICULIERS DES PHASES L_{α} ET L_3	50
II-3-3 ASPECT OPTIQUE D'UN OIGNON ENTRE P/A CROISÉS.....	52
II-3-4 ASPECT OPTIQUE D'UNE PHASE LAMELLAIRE ENTRE P/A CROISÉS	54

II-1 Introduction

Ce chapitre expose les méthodes expérimentales employées pour étudier les propriétés sous écoulement (ici la viscosité) ainsi que l'aspect microscopique (la texture et la biréfringence sous écoulement) des phases lamellaires et éponges d'AOT dans l'eau salée. L'observation des phases sous cisaillement, corrélée aux mesures de viscosité, est indispensable afin de relier le comportement rhéologique à l'organisation microscopique des éléments (les bicouches) composants la phase. Comme nous le verrons, les effets du cisaillement sur la structure d'une phase lamellaire ou d'une phase éponge peuvent être importants : les membranes adoptent différentes configurations dans le champ de vitesse, il est donc nécessaire de contrôler ce dernier avec précision.

La première partie de ce chapitre présente les principes de base de rhéologie ainsi que les différentes cellules de cisaillement utilisées. Le fonctionnement de l'appareil de mesure (le rhéomètre *Stress Tech* de la société Reologica) est présenté.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les principes de rhéo- optique et de microscopie polarisante sous cisaillement seront décrits. Ces techniques permettront d'observer la biréfringence de l'échantillon sous écoulement, d'identifier les défauts présents dans les phases, ainsi que l'orientations des membranes, le cas échéant. La cellule expérimentale cône-plan transparente utilisée pour ce faire sera présentée.

II-2 La rhéologie, généralités et méthodes expérimentales

II-2-1 Introduction

De nombreux savants, philosophes et scientifiques se sont intéressés aux propriétés sous écoulement des liquides simples, en régime turbulent ou en régime laminaire, comme par exemple Lucrèce¹ (*De Natura Rerum*), da Vinci ou encore Newton. Jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle, la structure des éléments composant les liquides était cependant inconnue. L'état liquide d'une part et l'état solide d'autre part, étaient à ce moment-là, deux 'mondes' strictement dissociés. Un solide était élastique et donc ne coulait pas ; un liquide était visqueux et il coulait plus ou moins facilement. La physique s'est enrichie au cours du dernier siècle, suite à la découverte de nouveaux liquides ayant des propriétés étranges, les substances visco-élastiques (cf. [Friedel1922] *phases mésomorphes et cristaux liquides*), d'un nouveau domaine : la matière molle. De nouveaux matériaux tels que les pâtes, boues, suspensions, émulsions, colloïdes, et solutions de polymères, solutions de tensioactifs ou cristaux liquides,

¹ *De Natura Rerum*, livre II : 392 (le vin et l'huile à travers un filtre), 471-472 (la fluidité de l'eau de mer), ; livre VI : 492-527 (la formation de la pluie)

ont été fabriqués et/ou caractérisés avec précision. Leur utilité est telle qu'aujourd'hui, il nous serait difficile de nous en passer quotidiennement ; ce sont par exemple les plastiques, les afficheurs LCD ou encore les revêtements de surface (peintures, enduits). Certains de ces nouveaux matériaux ont des propriétés tantôt *liquides*, tantôt *solides* selon la fréquence de la déformation à laquelle on les soumet : ces matériaux possèdent donc des propriétés physiques intermédiaires entre celles du solide élastique parfait et celles d'un fluide Newtonien visqueux. Ce sont des matériaux *visco-élastiques* !

Une nouvelle science, la *rhéologie* ($\rho\epsilon\omicron\varsigma$: l'écoulement, $\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$: la connaissance) était née. Apparue à la fin du XIX^{ème} siècle [Maxwell 1867], la rhéologie s'est alors très rapidement développée palliant l'impuissance de la théorie de l'élasticité (dans le cas des solides-élastiques) et de la mécanique des fluides (dans le cas des liquides newtoniens) à décrire les propriétés de ces nouveaux matériaux mous. Quelques principes élémentaires de rhéologie sont présentés ci-après.

II-2-2 Mouvements laminaires de cisaillements : définitions

II-2-2-1 La contrainte de cisaillement

Le mouvement laminaire est un des régimes utilisé en rhéologie pour caractériser les rapports entre la contrainte appliquée et le taux de déformation du matériau cisailé. Afin d'obtenir un mouvement laminaire, supposons que l'échantillon à étudier est enfermé entre deux plans solides parallèles. Comme on souhaite étudier les propriétés volumiques d'un fluide, les deux plans doivent être distants d'une longueur bien plus grande que la taille des unités élémentaires constitutives du fluide (molécules ou agrégats de molécules). Quand un des plans est mis en mouvement de translation uniforme dans une direction parallèle à lui-même, le liquide emprisonné est contraint de se déformer. Au cours d'un tel mouvement, le liquide peut être considéré comme un empilement de couches infiniment minces ou feuillets, qui glissent les uns sur les autres avec frottement sous l'action de la *force de cisaillement* appliquée. L'écoulement du matériau s'effectue par glissement relatif des feuillets les uns par rapport aux autres, sans transport de matière perpendiculairement au plan de ces feuillets.

La *contrainte de cisaillement* σ est la force par unité de surface du plan en mouvement ou fixe. Son unité est le Pascal ($1\text{Pa}=1\text{N/m}^2$)

II-2-2-2 Taux de déformation et vitesse de cisaillement

Dans le cas précédent de mouvement laminaire de cisaillement, supposons que l'un des plans soit animé d'une vitesse V alors que l'autre plan reste immobile. La vitesse du

fluide varie en fonction de la distance entre les deux plans (on appelle cette distance « entrefer » ou « gap ») : la vitesse du liquide est nulle au niveau du plan fixe et vaut V au niveau du plan mobile. Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t=0$ à l'abscisse y , à une distance x du plan fixe. A un instant t ultérieur, ce volume aura parcouru la distance $u(x,t)$ dans la direction y . A une distance $x+dx$, cette distance vaudra $u(x+dx,t)$.

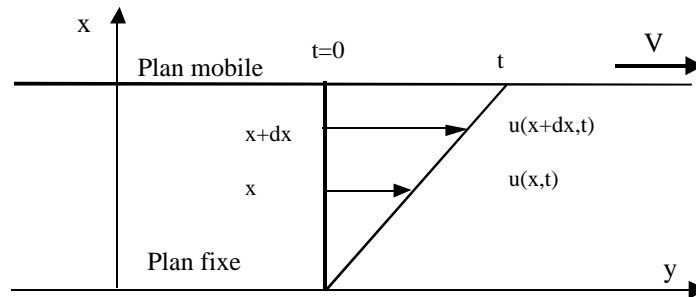


Figure II-1: Coupe dans un plan perpendiculaire aux plans fixe et mobile, montrant un mouvement laminaire.

On définit le taux de déformation comme une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ par la relation $\dot{\gamma} = dv_y/dx$ avec $v_y = du(x)/dt$. L'unité de $\dot{\gamma}$ est l'inverse d'un temps (s^{-1}). La vitesse du plan mobile est considérée comme constante, le profil des vitesses est alors simple, c'est une droite (la *Figure II-1* présente schématiquement la coupe du plan (V , ∇V)). Le gradient des vitesses étant par conséquent constant dans tout l'entrefer, il est égal au rapport de la vitesse d'avancement du plan mobile (V) sur l'entrefer (e) : $V = \dot{\gamma} * e$. La *déformation de cisaillement* (γ) subie par l'échantillon est égale à l'intégrale temporelle du taux de cisaillement, entre deux instants.

II-2-2-3 Viscosité

La viscosité, notée η , est définie comme le rapport de la contrainte σ (définie en II-2-2-1) sur le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, elle s'exprime en milli-Pascal-seconde (mPa.s) et $1\text{mPa.s} = 1\text{cP}$ (centipoise). : $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$.

II-2-3 Principe des mesures en rhéologie

II-2-3-1 Les Rhéogrammes

Examinons comment caractériser les propriétés d'écoulement d'un matériau. Un des buts de la rhéologie réside en l'établissement de ce type de courbes, les *rhéogrammes* : en appliquant différentes contraintes, ou différents taux de cisaillement à un échantillon, durant

un certain temps jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit trouvé, on déterminera sa viscosité. Les rhéogrammes les plus fréquemment utilisés sont²: σ en fonction de $\dot{\gamma}$ et η en fonction de $\dot{\gamma}$. Aussi, l'étude de η en fonction du temps t , pour σ ou $\dot{\gamma}$ imposées de façon constante, permet de savoir si un état stationnaire est atteint dans le cas où la viscosité n'évolue pas pendant la durée de l'expérience, ou du moins après un certain temps, correspondant alors à l'établissement d'un régime stationnaire.

II-2-3-2 Le rhéomètre : principes des mesures

Expérimentalement, le mouvement d'un plan par rapport à un autre de grande extension n'est pas pratique et ne permet pas d'effectuer des mesures sur de longues durées et sur de larges plages en $\dot{\gamma}$ ou σ imposé. En fait, en première approximation, c'est le mouvement rotatoire d'une pièce de révolution par rapport à une pièce laissée fixe qui permet d'imposer un écoulement laminaire à un échantillon situé entre les deux pièces. Les rhéomètres sont constitués d'un moteur solidaire d'une pièce de révolution coaxiale à une autre pièce, laissée fixe. C'est un physicien français, M Couette, qui le premier a décrit et utilisé ce type de géométrie à la fin de sa thèse en 1890.

Le rhéomètre *Stress-Tech* utilisé ne peut physiquement imposer qu'une force de traction ou un couple et pas une vitesse. L'appareil peut cependant fonctionner en mode $\dot{\gamma}$ imposé : des cartes électroniques, cadencées à haute fréquence, permettent d'effectuer des mesures très précises de la vitesse de rotation et de la force appliquée, en une petite fraction de seconde. Il suffit, par l'intermédiaire d'un logiciel contrôlant la carte électronique, d'ajuster, à chaque instant, l'énergie fournie au moteur pour que la vitesse de rotation de la pièce mobile reste constante, et ce même si la viscosité de l'échantillon évolue en général. Nous utiliserons deux géométries différentes, la cellule dite de « Couette cylindrique » et la cellule cône-plan.

II-2-3-3 Système de mesure de type « Couette Cylindrique »

C'est l'un des types de cellules de mesures le plus fréquemment utilisée et c'est également celui qui a été utilisé au cours de cette étude pour mesurer la viscosité. L'échantillon étudié est emprisonné entre deux cylindres coaxiaux, l'un plein, de rayon R_1 , qui tourne à la vitesse angulaire ω –le rotor– et l'autre creux, de rayon R_2 –le stator–, et immobile (cf. *Figure II-2*). Tous deux sont de hauteur h . Le fluide est animé d'un mouvement laminaire de cisaillement dans l'entrefer.

² Il est évident que l'équation constitutive d'un matériau peut dépendre des conditions extérieures de pression et de température. Dans le cadre de l'étude rapportée dans ce mémoire, la pression est celle de l'atmosphère et la température fixée à 20°C.

Si, en première approximation, on considère que l'entrefer entre les deux cylindres est très petit et que le rayon des cylindres est grand par rapport à l'entrefer ($R_1/R_2 \geq 0,97$), on peut admettre que le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant. On peut alors obtenir l'approximation suivante [Couarraze1990, Makosko1994, Coussot1999] :

$$\dot{\gamma} \approx R_1 \omega / (R_2 - R_1)$$

Si le couple appliqué au cylindre mobile est C , alors la contrainte s'écrit :

$$\sigma = \frac{C}{2\pi R_1^2 h}$$

on peut alors déduire la viscosité comme :

$$\eta \approx \frac{C(R_2 - R_1)}{2\pi R_1^3 h \omega}$$

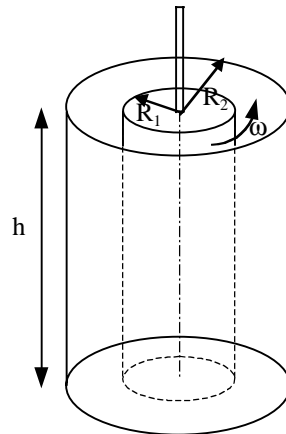


Figure II-2. Cellule de Couette cylindrique.

Pour nos expériences, on sectionne la partie basse du rotor de façon conique, d'un angle $\theta = \arctan[(R_2 - R_1)/R_2]$ (comme dans le cas de la géométrie cône-plan, cf. §II-2-3-4 ci-après) pour que le cisaillement appliqué soit identique dans quasiment tout le volume de solution étudiée. En effet, au fond de la cellule il existe un interstice qui permet la rotation sans frottement solide du rotor relativement au stator. Cet espace ne doit pas être arbitraire : un échange de matière pourrait alors avoir lieu entre le volume de solution cisailé dans l'entrefer et le volume de solution de ce réservoir cisailée à un taux de cisaillement différent et variable avec la distance à l'axe de rotation³. L'emploi d'un cylindre tronqué (conique) de façon adéquate, permet l'établissement d'un cisaillement homogène et quasiment égal partout dans la cellule : sans cette précaution, la mesure pourrait être perturbée.

³ Dans le cas d'une cellule composée de deux disques coaxiaux, dont l'un tourne à une certaine vitesse angulaire et l'autre est immobile, le gradient de vitesse dépend linéairement de la distance à l'axe de rotation.

Deux géométries 'Couette' ont été utilisées avec le rhéomètre *Stress-Tech* (société Reologica) :

- La première géométrie possède un petit gap de 0,125 mm, $R_1=13,000$ mm $R_2=13,125$ mm $h=38$ mm, le volume cisailé est d'environ 0,8 ml. On peut dans cette géométrie, compte tenu des limites de vitesses maximales de rotation de l'appareil imposée par son constructeur, atteindre au plus un cisaillement de 5000 s^{-1} .
- La deuxième géométrie a été usinée à l'atelier du laboratoire (par Mr José Quintas da Silva). Elle possède un entrefer plus grand, de 1 mm, et $R_1=12,5$ mm, $R_2=13,5$ mm et $h=62$ mm. L'angle de la partie conique en bas du rotor est de 4° (la pointe de ce cône est tronquée afin d'éviter un frottement solide entre le rotor et le stator) et le volume de solution étudié est de 5,8 ml. Le cisaillement maximal que l'on puisse atteindre dans ce cas est de 780 s^{-1} . Un stator transparent en Altuglass a aussi été usiné, pour permettre dans cette géométrie, l'observation du fluide sous écoulement, simultanément aux mesures de viscosité.

II-2-3-4 Rhéomètre de type « Cône/Plan »

La *Figure II-3* schématise une cellule de cisaillement cône-plan : elle est constituée d'un disque plan supérieur, le rotor dans notre cas, et d'un cône inférieur de même rayon R , le stator. Cône et disque sont coaxiaux. Le cône est tronqué, ce qui permet de stabiliser le mouvement du plan par rapport au cône par la mise en place de disques fin coaxiaux en plastique, d'épaisseur 0,25 mm et de rayon 1 cm. L'angle du cône est noté ϕ . Le disque plan supérieur tourne autour de l'axe de révolution vertical avec une vitesse angulaire ω . La vitesse d'un point du disque situé à une distance r de l'axe vaut $r\omega$. Le gradient de vitesse s'écrit alors, avec $h(r)=r.\tan(\phi)$, l'interstice entre le cône et le plan à la distance r de l'axe de révolution :

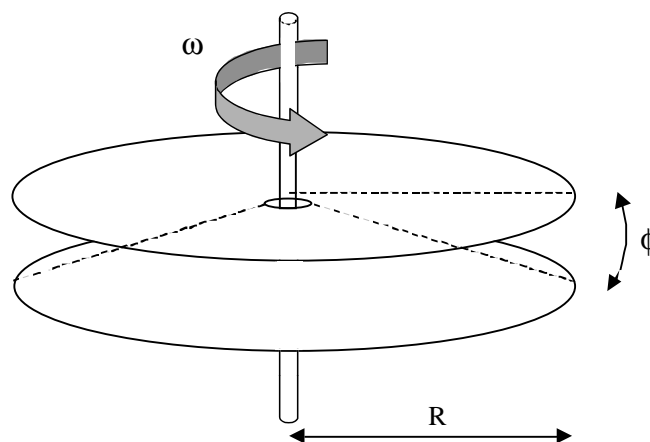


Figure II-3 : La géométrie Cône-Plan.

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega.r}{r.\tan(\phi)} = \frac{\omega}{\tan(\phi)}$$

Cette relation n'est valable que si l'angle ϕ mesure quelques degrés. On constate que dans cette géométrie, le cisaillement ne dépend pas de la distance considérée par rapport à l'axe de rotation. On peut en déduire la relation entre le couple total C appliqué sur l'axe et cette contrainte σ et en déduire la viscosité [Coussot1999] :

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R^3} \quad \text{d'où :} \quad \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{3C \tan(\phi)}{2\pi R^3 \omega}$$

Pour nous, l'intérêt principal de cette géométrie, par rapport à la précédente, tient au fait qu'elle peut être montée sur une platine de microscope, en vue d'effectuer des observations de la structure microscopique du fluide soumis à l'écoulement.

Cette cellule a été spécialement usinée à l'atelier du laboratoire : elle est indépendante du rhéomètre et donc destinée à l'observation du fluide sous cisaillement sans mesure de viscosité possible. Le disque de cette cellule est constitué d'une plaque de verre de 6 cm de rayon et le cône est en Altuglass, avec un angle $\phi = 4^\circ$. Le disque est entraîné par un moteur pas-à-pas qui impose une vitesse de rotation bien déterminée. Ce petit montage ne peut fonctionner qu'à taux de cisaillement imposé constant dans le temps. Une fenêtre circulaire de 2 cm de rayon est percée dans le support en aluminium qui maintient le cône solidaire du bloc moteur, permettant une observation à différentes distances de l'axe de rotation.

II-2-3-5 Cellule d'observation de type « Cône/Plan »

Nous avons utilisé différents montages expérimentaux afin d'observer les phases sous cisaillement :

Avec la cellule cône-plan de rayon 6cm, indépendante du rhéomètre : cette cellule a été utilisée pour l'étude des phases L_3 ou L_α sous cisaillement :

- Montée sur la platine d'un microscope LEICA, en configuration P/A croisés, on peut observer la structure microscopique des phases sous cisaillement.
- Montée sur un banc optique vertical, avec deux polariseurs en configuration P/A croisés et une caméra au dessus de la cellule, on peut visualiser si la phase est biréfringente et si des structures anisotropes se développent dans l'écoulement au niveau macroscopique, et corréler ces observations à celles effectuées en microscopie (cf. *Figure II-4*).

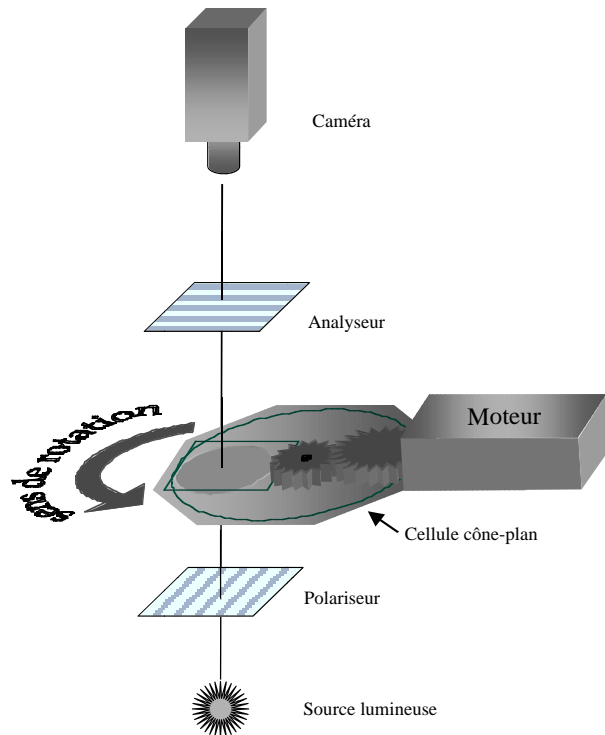


Figure II-4 : Schéma du montage de la cellule cône plan sur un banc optique vertical, en configuration P/A croisés, permettant de filmer la fenêtre d'observation circulaire taillé dans le support en inox de la cellule (là où passe le rayon lumineux vertical).

Avec la Cellule Couette transparente du rhéomètre, on peut visualiser macroscopiquement, en lumière blanche, le développement de régions anisotropes et turbides dans des milieux isotropes optiquement, comme dans le cas de la phase L_3 . Ce montage n'a pas été utilisé dans le cas de la phase L_α , car le contraste s'est avéré être trop faible entre la phase induite par l'écoulement et la phase lamellaire avec cette méthode d'observation.

II-2-3-6 Notions de rhéologie des fluides newtoniens et non-newtoniens

Les liquides les plus simples que nous connaissons ont une viscosité indépendante du cisaillement : ce sont en général des fluides newtoniens (il existe aussi des fluides non-newtoniens qui ont une viscosité constante). Ainsi, l'eau possède une viscosité constante quel que soit le cisaillement ($\eta=1\text{mPas}$).

Pour ce qui est des crèmes, du dentifrice ou encore des mousses à raser⁴, leurs réactions à l'écoulement dépendent de la vitesse (ou de la contrainte) à laquelle ils sont sollicités : ce sont des fluides non-newtoniens. Il n'existe pas pour ces fluides de relation linéaire entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée. Un couplage entre

⁴ Ce sont des fluides à seuil, voir la note 3 du premier chapitre.

l'écoulement et l'organisation des éléments constitutifs de ces fluides semble être la cause de comportements rhéologiques spécifiques. Ces liquides sont dits « rhéo- fluidifiants », si la viscosité diminue avec le taux de cisaillement, et « rhéo-épaississants », si la viscosité augmente avec le taux de cisaillement. Ils sont « thixotropes », si leur viscosité diminue avec le temps de cisaillement, ou « anti- thixotropes », si leur viscosité augmente avec le temps de cisaillement.

Ces liquides possèdent des propriétés visco-élastiques : lorsqu'ils sont sollicités, ils exhibent une réponse « élastique », c'est à dire qu'au lieu d'observer uniquement une dissipation visqueuse de l'énergie, on observe une dissipation élastique : l'échantillon relaxe partiellement vers sa position d'équilibre d'avant la déformation, en faisant tourner le rotor dans le sens inverse.

II-3 La rhéo-optique

II-3-1 Introduction

La rhéo-optique est une combinaison de deux techniques expérimentales qui permettent de déterminer les propriétés optiques i.e. l'orientation des axes optiques principaux, de systèmes liquides en écoulement. Cette technique consiste en général en un montage expérimental incluant une cellule de cisaillement transparente et un appareillage de visualisation de la lumière diffusée.

Les mesures optiques sont des compléments utiles aux mesures de viscosité, si l'on veut comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cisaillement des phases de fluides complexes, en particulier les phases lyotropes de tensioactifs. Les mesures de l'évolution des propriétés optiques intrinsèques d'un échantillon (ici la biréfringence), peuvent être corrélées aux mesures rhéologiques. Une information sur l'organisation des éléments composant les phases sera ainsi disponible, avec possibilité de suivi dynamique.

Par exemple, cela permettra de relier la viscosité d'une phase lamellaire avec l'éventuelle orientation observée des membranes dans l'écoulement. Dans le cas où des défauts se développeraient (comme des stries huileuses ou des oignons, *cf.* premier chapitre), il sera possible de les identifier et de les suivre dynamiquement. On peut aussi mettre en évidence à l'aide de cette technique, des transitions de phase (isotrope/anisotrope).

II-3-2 Polarisation et biréfringence : généralités et cas particuliers des phases L_α et L_3

Dans le cas de nombreux fluides complexes, ils contiennent des molécules orientables ou des structures à l'échelle mesoscopique pouvant tourner dans l'écoulement (comme les membranes de tensioactif par exemple). Les éléments de ces solutions (les molécules ou microstructures telles que la bicouche) ont des polarisabilités anisotropes qui proviennent d'une asymétrie dans la répartition des charges. L'indice de réfraction de l'échantillon, qui dépend de l'orientation de ces éléments, ne sera donc pas identique dans différentes régions dans la solution. Au passage d'une onde lumineuse, les différentes régions de l'échantillon déphaseront ou atténueront plus ou moins cette onde : l'échantillon paraîtra plus ou moins lumineux. Examinons en détail la définition de la biréfringence.

Certains matériaux sont anisotropes optiquement, c'est à dire que leurs propriétés optiques ne sont pas les mêmes dans différentes directions de l'espace. Ceci est dû au fait que la répartition des électrons dans la matière n'est pas homogène –la lumière se propage dans un milieu transparent en excitant les électrons du milieu, qui sont en quelque sorte, et dans une certaine approximation, des ressorts oscillants relaxant vers leur position moyenne d'équilibre après qu'ils aient été perturbés au passage de l'onde. La vitesse de propagation de l'onde dans une direction du milieu, et donc son indice de réfraction, est déterminée par la différence entre la fréquence du champ électrique E et la fréquence caractéristique des électrons : une anisotropie de répartition des électrons se manifestera donc en une anisotropie des indices de réfraction [Hecht1987]. On dira qu'un milieu est biréfringent⁵ si les indices de réfraction n ne sont pas les mêmes dans différentes directions de l'espace.

D'une façon plus rigoureuse, examinons le cas où le champ électrique entrant dans un élément de matière est polarisé. Supposons que la lumière se propageant le long d'un axe z de l'espace, soit représentée mathématiquement par un champ électrique E_{xy} (le plan (x,y) est orthogonal à l'axe z) avec n_y, n_x les indices de réfraction pour les directions y et x :

$$E_{0x}=E_{00x}.\cos[\omega(t-n_xz/c)] \qquad E_{0y}=E_{00y}.\cos[\omega(t-n_yz/c)+\delta]$$

Si la différence de phase δ entre les deux champs est nulle ou égale à π la lumière est alors polarisée linéairement : la vibration selon x est en phase avec celle selon y .

Si l'interaction entre la lumière polarisée et la matière suivant l'axe x est différente de celle suivant l'axe y (répartition anisotrope de la matière), après la traversée de l'échantillon,

⁵ Le mot *refrangent* était utilisé, par le passé, pour désigner ce que l'on nomme aujourd'hui *réfraction*. Il vient du terme latin *refractus* et *frangere*, qui signifie casser.

la polarisation de l'onde aura 'tournée' d'un certain angle. Il existe une différence de marche optique traduisant ce déphasage (avec d l'épaisseur de l'échantillon homogène traversé).

$$\delta = \omega d / c \cdot (n_y - n_x)$$

La biréfringence est la différence d'indice de réfraction $\Delta n = n_y - n_x$.

Expérimentalement, on envoie de la lumière polarisée au travers de l'échantillon étudié, et à l'aide d'un second polariseur (l'analyseur) placé en sortie d'échantillon, on mesure l'intensité lumineuse transmise à l'aide d'une caméra vidéo. L'axe de polarisation de l'analyseur est tel qu'il soit à 90° de celui du polariseur (configuration dénommée 'P/A croisés').

Plusieurs cas peuvent alors se présenter, selon l'organisation microscopique des éléments constitutifs de la phase observée :

- Si la matière dans l'échantillon se répartit de façon *isotrope*, la lumière transmise n'est pas déphasée, et ce quel que soit l'orientation de l'échantillon entre les deux P/A croisés. C'est le cas de la phase L_3 à l'équilibre, elle est isotrope optiquement. L'échantillon apparaît comme étant noir entre P/A croisés, la biréfringence est nulle dans ce cas là.

- Si la matière dans l'échantillon se répartit de façon *anisotrope*, des informations sur le type et le nombre des défauts (les oignons ou les stries huileuses pour les phases lamellaires, cf. premier chapitre) peuvent être obtenus : ils apparaîtront avec une brillance non homogène.

- Dans le cas d'une *phase lamellaire* au repos dans un capillaire plat, si les membranes s'orientent de façon *homéotrope*, c'est-à-dire lorsqu'elles sont disposées parallèlement aux deux grands cotés de la cellule (les molécules s'ancrent alors orthogonalement à la surface de verre, de telle sorte que leurs queues soient en contact avec le verre), en observant l'échantillon entre P/A croisés *normalement* aux deux grands cotés de la cellule, il paraîtra noir. En effet, la normale aux membranes est perpendiculaire au plan défini par les deux directions de polarisation, la répartition de matière est donc isotrope dans le plan de polarisation. Par contre, selon l'inclinaison de la cellule, l'intensité lumineuse transmise moyenne ne sera pas nulle puisque l'axe optique du système ne sera plus strictement orthogonal au plan défini par les P/A croisés. Si les membranes de la phase forment des défauts stries huileuses, la lumière sera déphasée localement lors de son passage au travers des défauts : dans le champ de prise de vue, on observe des inhomogénéités caractéristiques, comme celles présentées au premier chapitre, *Figure I-10*.

- Dans le cas d'une *phase lamellaire* contenant des *oignons*, il est possible d'évaluer le nombre et la taille des oignons, et, selon l'aspect observé de ces oignons, d'obtenir des informations sur une éventuelle orientation des membranes de la phase environnante aux oignons : cette situation est examinée dans le paragraphe suivant.

II-3-3 Aspect optique d'un oignon entre P/A croisés

Les phases $[L_{\alpha}]_0$ sont des phases lamellaires avec des défauts de type FCD II [Boltenhagen *et al.* 1992]. Ces défauts, les oignons, consistent en un empilement concentrique d'une certaine quantité de membranes : ils sont de taille finie, comprise entre 1 et 100 μ m en général. Étant donné que les oignons sont, en première approximation, constitués de membranes sphériques, empilées de façon concentrique (voir les images en microscopie électronique de la *Figure I-6* du premier chapitre), les molécules d'eau et de surfactant se répartissent de façon isotrope selon les directions ortho-radiales, sur une sphère concentrique à l'oignon, et de façon anisotrope et périodique dans les directions radiales de l'oignon. L'indice de réfraction dans la direction radiale de l'oignon varie donc, comme l'axe optique. Une onde lumineuse polarisée n'interagira donc pas de la même façon avec l'oignon selon que la normale aux membranes est parallèle ou orthogonale à la direction de polarisation.

Les oignons présenteront deux aspect différents, selon l'anisotropie ou l'isotropie du milieu environnant :

Un premier cas se présente, illustré à l'aide de la *Figure II-5* : la phase environnante de l'oignon est *isotrope* (les membranes environnantes ne sont pas orientées sur une échelle mésoscopique). Le milieu autour de l'oignon n'aura donc pas d'influence sur la biréfringence de l'oignon. Dans les régions I sur le schéma de la *Figure II-5*, l'axe optique des membranes empilées parallèlement pointe quasiment dans la même direction qu'un des axes de polarisation des P/A croisés. Par conséquent, la lumière polarisée selon cette direction ne subira pas de déphasage en traversant les régions I de l'oignon, et, parce que l'axe de polarisation de l'analyseur est à 90° de celui du polariseur, les régions I apparaîtront sombres ou noires, peu ou aucune lumière n'est récupérée à la sortie de l'analyseur.

Dans les régions II sur le schéma de la *Figure II-5*, la normale aux membranes, et donc l'axe optique des membranes de l'oignon, fait un angle non nul avec les axes de polarisation des P/A croisés. L'onde polarisée transmise tourne en passant à travers l'oignon : les régions II seront brillantes ou blanches.

Cette configuration des oignons est illustrée sur la *Figure III-5b*, qui présente une image d'une phase oignon de 0,7% de NaCl du système 7%AOT, à l'équilibre (microscopie

avec des P/A croisés). On nommera cet aspect optique des oignons *croix de Malte* [Muller1999]. On remarque que la biréfringence du milieu entre les oignons est faible, gris-foncé/noir. Lorsque l'on tourne le bloc P/A croisé en maintenant l'échantillon fixe, les bandes noires des oignons (régions I) suivent le mouvement de rotation du bloc P/A, de telle sorte qu'elles restent toujours parallèles aux directions de polarisation, montrant ainsi la symétrie sphérique d'empilement des membranes de l'oignon.

Il faut remarquer que l'on peut observer ce type d'oignon en configuration croix de Malte, non seulement lorsque la matrice lamellaire entourant les oignons est isotrope, mais aussi lorsque l'axe optique de cette matrice est orthogonal au plan défini par les P/A croisés (cas de membranes orientés de façon homéotrope dans la cellule d'observation).

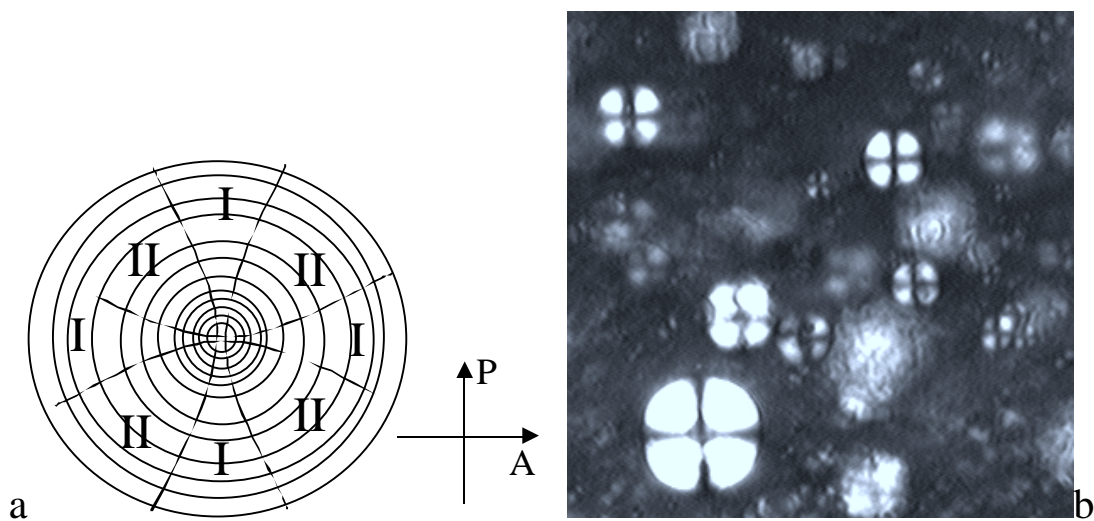


Figure II-5 : Schéma d'un oignon et image d'une phase oignon (à l'équilibre, de salinité 0,7%, échelle : 300x300 μ m) observée en microscopie avec des P/A croisés. Le schéma de gauche montre que les couches de membranes sont concentriques. Pour les régions I, la normale aux membranes est parallèle à un des axes des polariseurs, la lumière transmise et analysée est donc de biréfringence nulle. Pour les régions II, la normale aux membranes fait un angle avec les axes des polariseurs, la lumière transmise et analysée est donc d'une biréfringence non nulle.

Un deuxième cas peut se présenter, illustré *Figure II-6*, lorsque les membranes entourant les oignons *sont localement orientés*. Dans ce cas-là, une augmentation et une atténuation de la lumière transmise est observable dans différents *quartiers* des oignons. Ce phénomène nous informe sur l'orientation locale des membranes entourant les oignons. Comme l'illustre le schéma de la *Figure II-6*, dans les régions I, les membranes de l'oignon et de la phase lamellaire environnante sont parallèles : il y a donc une augmentation de l'intensité de lumière déphasée, transmise et analysée. Par contre, dans les régions II, les membranes de l'oignon et de la phase lamellaire environnante sont approximativement

perpendiculaires, l'axe optique est donc orienté, en moyenne, selon une des directions de polarisation des P/A croisés, ce qui aboutit à une atténuation de l'intensité de lumière transmise : ces quartiers apparaissent sombres ou noirs. On appellera cette configuration 'oignons en quartiers'. L'image de la *Figure II-6b* illustre cette situation pour le cas d'une phase oignon de basse salinité (0,7% NaCl).

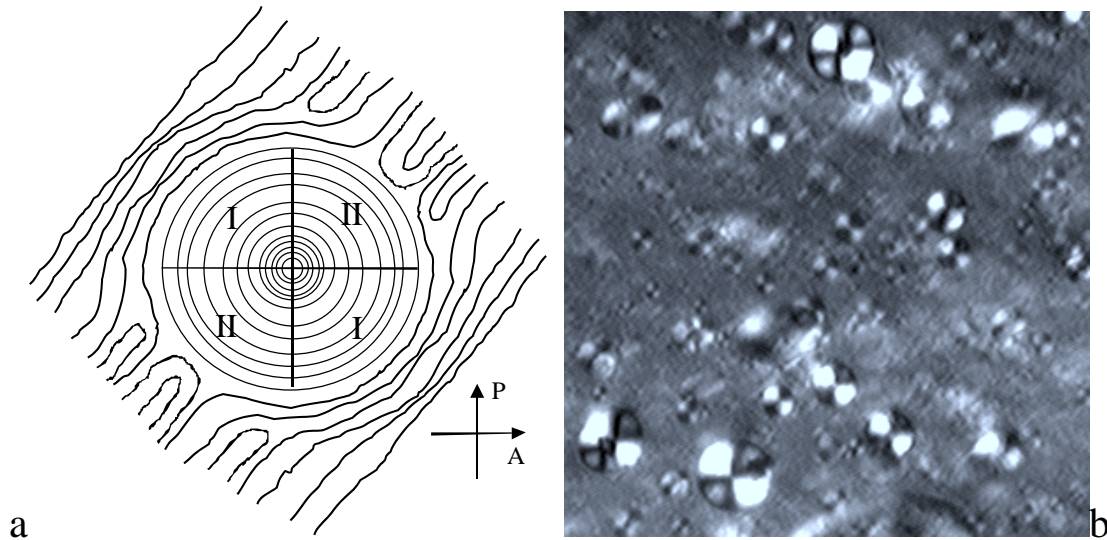


Figure II-6 : Schéma d'un oignon et image d'une phase oignon (à l'équilibre de salinité 0,7%, échelle : 300x300 μ m) observée en microscopie avec des P/A croisés. Le schéma de gauche montre quelle configuration des membranes permet d'expliquer les observations. Les couches de membranes de l'oignon sont concentriques et la phase lamellaire environnante est orientée de façon anisotrope. Pour les régions I, la normale aux membranes de l'oignon et de la phase lamellaire sont localement dans la même direction, la lumière transmise et analysée est donc brillante. Pour les régions II, la normale aux membranes de l'oignon et de la phase lamellaire sont à 90°, la lumière transmise et analysée est donc d'une brillance faible à nulle localement.

Selon l'aspect optique entre P/A croisés des oignons, il est donc possible de déterminer si la matrice lamellaire entourant ces oignons est localement orientée ou non, à l'exception du cas où la normale aux membranes est parallèle à la direction de propagation de la lumière [Müller *et al.* 1999]. Dans ce dernier cas particulier, c'est l'inclinaison de la cellule expérimentale par rapport aux P/A croisés qui permet de déterminer si les membranes sont orientées de façon homéotrope, si l'intensité de lumière transmise entre P/A croisés varie.

II-3-4 Aspect optique d'une phase lamellaire entre P/A croisés

Les *Figures II-7 à 10* présentent l'aspect d'une phase lamellaire de 1,5% NaCl, observée au microscope entre P/A croisés, durant une longue période temporelle (trois

semaines) de mise à l'équilibre, après son injection par capillarité dans la canule. Chaque Figure comporte deux images prises à différents endroits dans la canule.

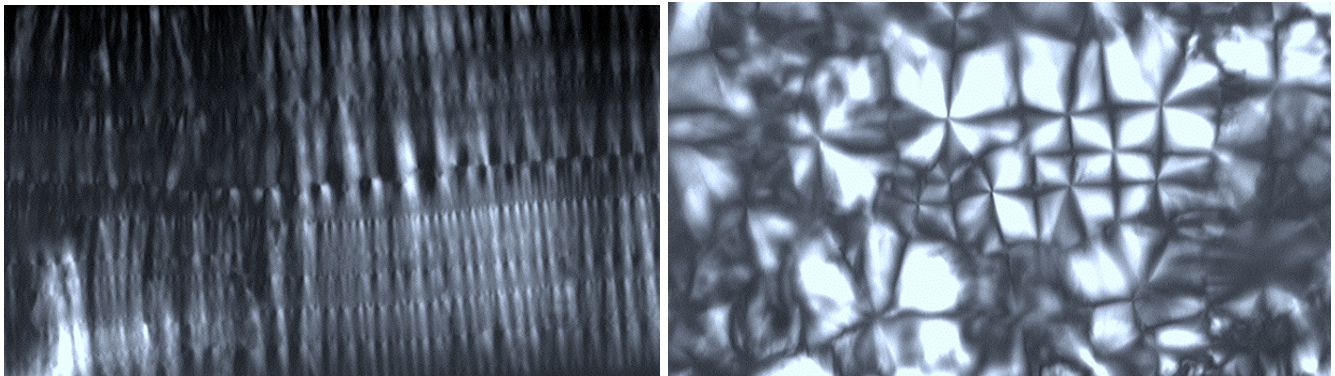


Figure II-7 : Textures de la phase lamellaire 1,5%NaCl, *une heure* de repos après l'injection. Le champ de prise de vue de chaque image correspond à environ 1100*650 μm .

Sur la *Figure II-7*, image de gauche, on remarque la formation de chaînes de coniques focales de première espèce : les stries huileuses. Les zones sombres correspondent à l'empilement homéotrope des bicouches.

Sur la *Figure II-7*, image de droite, on remarque la formation d'un pavage de coniques focales (réseaux quasi-périodiques carrés ou rectangulaires de défauts coniques focaux), ces pavages sont induits habituellement par dilatation d'autres systèmes [Rosenblatt *et al.* 1977, Clark et Hurd 1982]. Des paraboles coniques focales se forment, pour lesquelles l'ellipse et l'hyperbole sont remplacées par deux paraboles confocales, cf. *Figure I-8*.

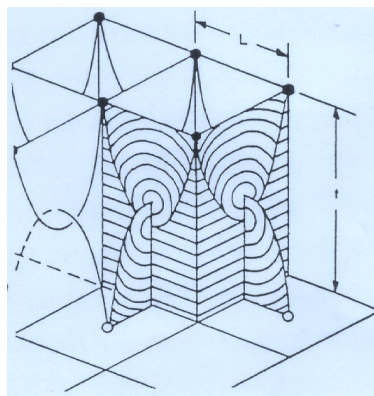


Figure I-8 : Schéma d'une parabole conique focale vue de coté, d'après [Mahjoub1996 Thèse].

Au cours du temps, les stries huileuses disparaissent au profit de pavages de coniques focales, tandis que de nombreuses régions homéotrope apparaissent (*Figures II-9 et 10* page suivante).

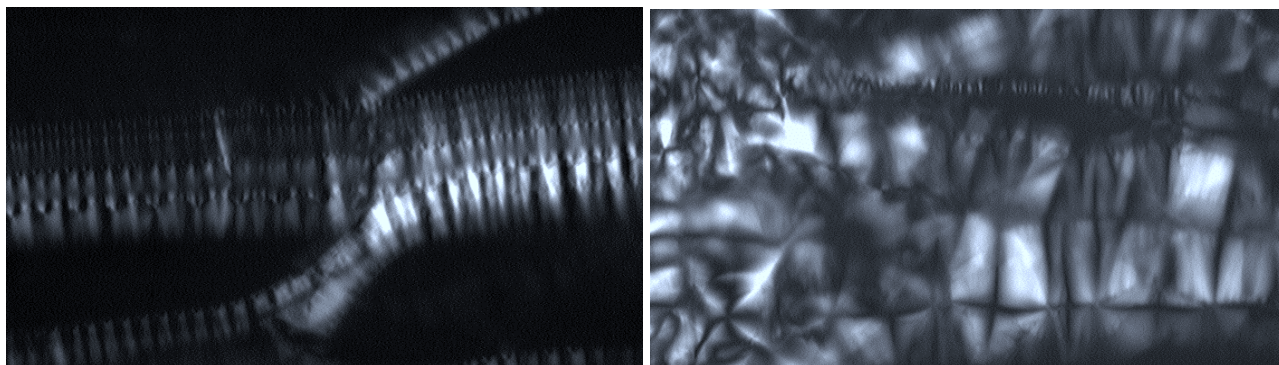


Figure I-9 : Textures de la phase lamellaire 1,5%NaCl, *24 heures de repos* après l'injection (le champ de prise de vue de chaque image correspond à environ 1100*650 μ m).

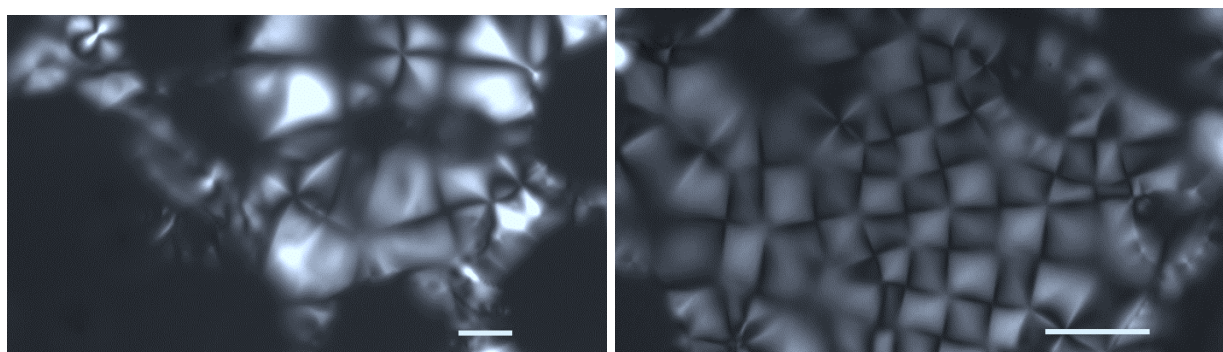


Figure II-10 : Textures de la phase lamellaire 1,5%NaCl, *une semaine* de repos après l'injection. La barre blanche correspond à 100 μ m.

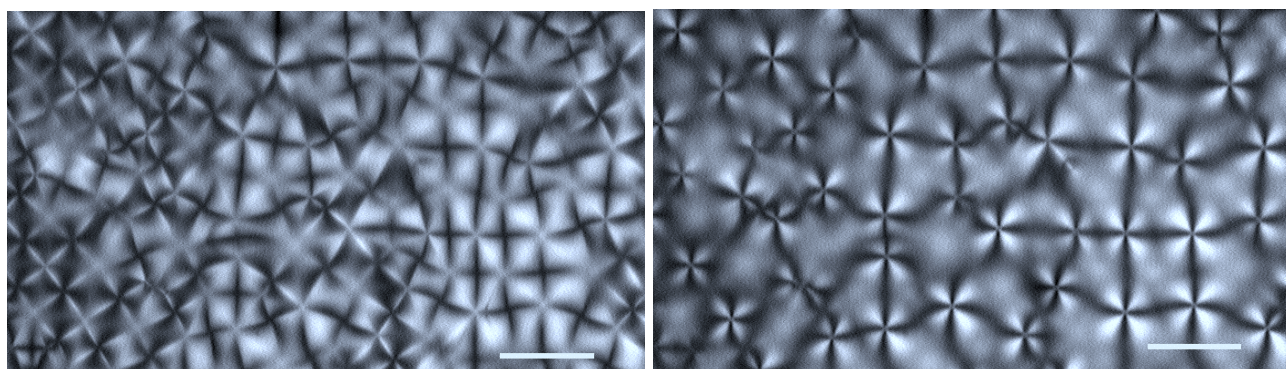


Figure II-11 : Textures de la phase lamellaire 1,5%NaCl, *trois semaines* de repos après l'injection. *régions non encore orientés de façon homéotrope*. La barre blanche correspond à 100 μ m. (e)

Après 3 semaines de repos, il ne subsiste plus que quelques petites régions de pavages coniques (les deux images de la *Figure II-11* ont été prises à 120 μ m de profondeur de visée au microscope, la profondeur de champ étant de 60 μ m, sans bouger de façon latérale la platine du microscope). Tout le reste de phase lamellaire s'est orienté de façon homéotrope (orientation des membranes parallèlement aux parois de verre de la canule) dans la canule

(image non montrée car un champ noir uniforme est observé). Au delà de trois semaines, la phase est devenue entièrement homéotrope.

Chapitre III

Comportement Hors d'équilibre des Phases de Tensioactif : Effet du Cisaillement sur les Phases

CHAPITRE III	COMPORTEMENT HORS D'ÉQUILIBRE DES PHASES DE TENSIOACTIF	
	EFFET DU CISAILLEMENT SUR LES PHASES.....	59
III-1	INTRODUCTION.....	61
III-2	ORIENTATION ET TRANSITIONS D'ORIENTATIONS.....	63
III-2-1	ORIENTATION 'C'	63
III-2-3	ORIENTATION 'A'	64
III-4	CONCLUSION.....	64

III-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à une présentation succincte des effets de l'écoulement sur les propriétés physiques des phases de fluides complexes, tout particulièrement sur les phases de tensioactifs.

Examinons tout d'abord si le cisaillement peut avoir des effets sur l'organisation microscopique des agrégats de molécules de tensioactifs en solution avant de considérer les études expérimentales existantes. Pour ce faire, comparons deux temps caractéristiques : le premier lié à la structure microscopique de la phase et le deuxième lié au cisaillement. Le rapport de ces deux temps définit un nombre sans dimension dont la valeur permet de déterminer si un système est affecté par le cisaillement ou non [Chan *et al.* 1988].

- Temps lié à la *structure* microscopique de la phase

Dans le cas d'une solution diluée contenant des sphères animées d'un mouvement Brownien, le coefficient de diffusion de ces sphères est donné par la relation de Stokes-Einstein [Batchelor 1967] : $D = k_B T / 6\pi\eta R$, avec η la viscosité du solvant, R le rayon des sphères, k_B la constante de Boltzman et T la température. Le temps τ nécessaire à une sphère pour diffuser sur une distance égale à son rayon R est alors : $\tau \approx R^2 / D = 6\pi\eta R^3 / k_B T$. Cette égalité n'étant strictement valable que pour le mouvement brownien de sphères dures en solution, cela permet néanmoins de fixer une relation de proportionnalité, reliant un temps à une longueur caractéristique dans le cas plus général [Larson 1999 §6-2-2] :

$$\tau \propto \frac{\eta \cdot R^3}{k_B T}$$

- Temps lié à l'*écoulement* de la phase

Dans la cellule de cisaillement, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant –cf. §II-2-3-3. $1/\dot{\gamma}$ possède la dimension d'un temps, il sera pris comme temps caractéristique de l'écoulement. Le rapport de ces deux temps définit un nombre sans dimension, qui permet de prévoir si le système sera affecté ou non par l'écoulement [Chan *et al.* 1988]. Ce nombre De se nomme le nombre de Déborah :

$$De = \dot{\gamma} \tau.$$

Pour $De \ll 1$, le temps caractéristique de l'écoulement est beaucoup plus grand que le temps caractéristique microscopique. Par conséquent, les éléments de la phase ont le temps de relaxer avant même de sentir des effets provoqués par le cisaillement : les éléments du système ne seront pas influencés par l'écoulement.

Inversement, pour $De \gg 1$, le temps caractéristique de l'écoulement est beaucoup plus petit que le temps caractéristique microscopique. Il en résulte que la relaxation des éléments de la phase n'est pas assez rapide par rapport au cisaillement : l'écoulement peut donc changer l'organisation des éléments constituant la phase.

Les relations précédentes permettent, bien qu'elles ne soient pas rigoureusement applicables au cas général des fluides complexes, de se fixer une longueur caractéristique, et de la relier ainsi au taux de cisaillement :

$$R^3 \propto \frac{k_B T}{\eta \cdot \dot{\gamma}}$$

Cette taille R fixe en fait la limite de perturbation du système par le cisaillement. Si cette taille est comparable ou plus grande qu'une longueur caractéristique du système –comme, par exemple, la distance moyenne d'exploration des membranes autour de leur position d'équilibre– l'effet du cisaillement sur la structure peut devenir non négligeable.

- Pour les *liquides simples*, comme l'eau par exemple, les temps de relaxation de diffusion des molécules sont extrêmement rapides –de l'ordre de 10^{-12} s– on ne peut donc pas s'approcher de temps aussi petits car les taux de cisaillements accessibles en laboratoire sont limités ($\dot{\gamma} \leq 10^{+4} \text{s}^{-1}$). L'écoulement n'influence pas la structure du liquide [Bruinsma et Safinya 1991].
- Pour les *liquides complexes*, comme par exemple, les solutions de polymères, surfactants et suspensions colloïdales, les éléments constituant les phases (macromolécules, membranes ou micelles) ont des tailles beaucoup plus importantes que les tailles des éléments des liquides simples. Les temps caractéristiques associés à la relaxation de ces éléments mésoscopiques sont beaucoup plus élevés que dans le cas des liquides simples. Par exemple, si le rayon de gyration d'un polymère est de l'ordre de 100 à 500 Å, pour des solutions diluées, le temps de relaxation associé à cette taille sera compris entre 10^{-5} et 10^{-2} s (d'après la relation de la page précédente) : le nombre de Deborah peut alors devenir bien plus grand que l'unité.

III-2 Orientation et transitions d'orientations

Nous allons étudier, au cours de ce mémoire, l'effet du cisaillement sur des phases lamellaires. Il est important de présenter les trois orientations principales possibles, a, b ou c des couches dans un écoulement (il existe, en fait, une infinité d'orientation possibles des couches dans un écoulement, stables ou instables, mais toutes sont la combinaison des trois orientations a, b ou c). J'effectue cette présentation dans l'ordre c puis a, car les orientations c ont été observées avant les orientations a. L'orientation b n'a jamais été observée pour les systèmes de tensioactifs.

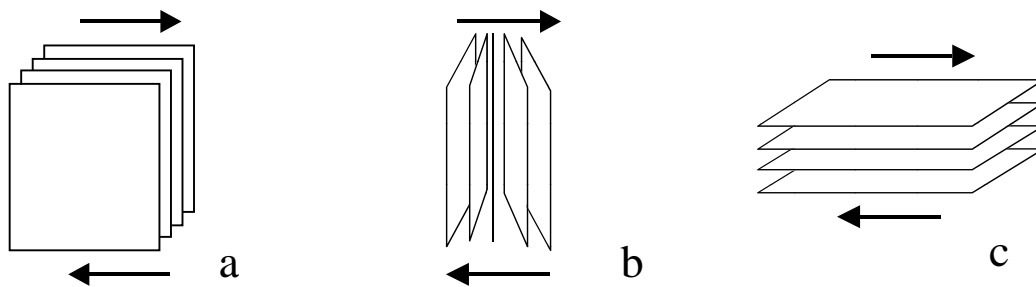


Figure III-2 : Les différentes configurations que peuvent adopter des membranes sous cisaillement. Les flèches indiquent le sens du cisaillement.

III-2-1 Orientation 'c'

Considérons un écoulement unidirectionnel permanent d'une phase smectique telle que les couches soient parallèles aux deux plan de cisaillement (*Figure III-2c*). Les molécules proches des surfaces sont alors disposées de façon homéotrope par rapport aux parois. Si les couches sont bien parallèles, elles peuvent glisser idéalement les unes par rapport aux autres, de façon laminaire. La viscosité de la phase dans cette configuration, étudiée par Horn et Kléman, est faible et newtonienne (indépendante du cisaillement) [Horn et Kléman 1978]. Des défauts locaux de périodicité dans l'empilement smectique existent : ils sont causés par la présence de particules de poussières ou d'autres imperfections. Chaque défaut se déplace à cause de l'écoulement, et d'autres nucléent dans un processus en cascade. Les auteurs de cette étude pensent que les défauts peuvent ainsi proliférer facilement dans la phase car le module de compression des couches est grand et le module de courbure est petit, ce qui inciterait les couches smectiques à s'enrouler plutôt qu'à être comprimées.

III-2-3 Orientation 'a'

Plusieurs études ont montrées l'existence de domaines smectiques orientés en configuration 'a' à fort taux de cisaillement, après passage par les systèmes à bas cisaillement par la configuration 'c'. C'est le cas pour le système $C_{16}E_6$ /Eau [Penfold *et al.* 1997], $C_{12}E_6$ /Eau [Lukaschek *et al.* 1996] et de phases lamellaires comportant différents défauts [Berghausen *et al.* 1998]. Cette configuration d'orientation 'a' à été aussi observée dans le cas des copolymères blocs [Wiesner 1997].

Dans le cas du système SDS/Decanol/Eau, selon la présence de défauts dans les lamelles –qui varie avec la concentration en Decanol– différentes orientations et organisations sont observées selon l'intensité du cisaillement. Pour les phases lamellaires sans défauts, une transition d'orientation 'c'/'a' est observée quand le cisaillement augmente, alors que pour les phases lamellaires avec des défauts, on observe une transition 'c' → oignon → 'a' [Zipfel *et al.* 1999 a & b].

III-4 Conclusion

Pour les systèmes de fluides complexes, la comparaison de temps caractéristique liés au cisaillement et de temps caractéristique liés à la diffusion des éléments de la phase, montrent l'existence de possibles couplages entre l'écoulement et la structure des éléments de la phase. Expérimentalement, il semble que l'écoulement favorise effectivement l'orientation des structures micellaires ou membranaires selon différentes configurations, induisant des transitions de texture et/ou de phases. L'étude de la corrélation entre les structures microscopiques et la viscosité des phases n'a pas encore été menée d'une façon systématique, que ce soit lors de la comparaison des propriétés des phases à l'équilibre avec l'état induit, ou lors de l'analyse dynamique des différentes étapes que comportent ces transitions.

Préambule aux chapitres IV et V

PRÉAMBULE AUX CHAPITRES IV ET V	67
INTRODUCTION	68
RHÉOGRAMMES $\eta(\dot{\gamma})$ DES DIFFÉRENTES PHASES	68
I LES PHASES OIGNON $[L_\alpha]_0$	69
II LES PHASES LAMELLAIRES L_α	69
III LES PHASES ÉPONGES L_3	70
CONCLUSION	70

Introduction

Dans ce préambule, vont être présentés les premiers résultats d'études rhéologiques simples, menées sur les différentes phases du système AOT/H₂O/[NaCl] (Les phases oignons, lamellaires et éponges), pour des salinités comprise entre 0 et 2% et une fraction volumique en AOT de 7% (en masse).

Ce préambule est placé avant les quatrième et cinquième chapitres afin d'avoir une vue globale sur les comportements rhéologiques $\eta(\dot{\gamma})$ des différentes phases et aussi avant d'aborder les deux études concernant l'influence du cisaillement sur l'organisation microscopique des membranes des phases L_α et L_3 .

Les résultats présentés ici ont pour but de montrer l'importance des phénomènes temporels dans la détermination et l'interprétation de la valeur de la viscosité pour un taux de cisaillement donné.

Rhéogrammes $\eta(\dot{\gamma})$ des différentes phases

La *Figure A-1* présente tous les rhéogrammes $\eta(\dot{\gamma})$ des phases du système AOT/H₂O/NaCl en fonction de la salinité. Un point sur chaque courbe est obtenu, pour chaque taux de cisaillement, avec un temps d'intégration égal à 2 secondes.

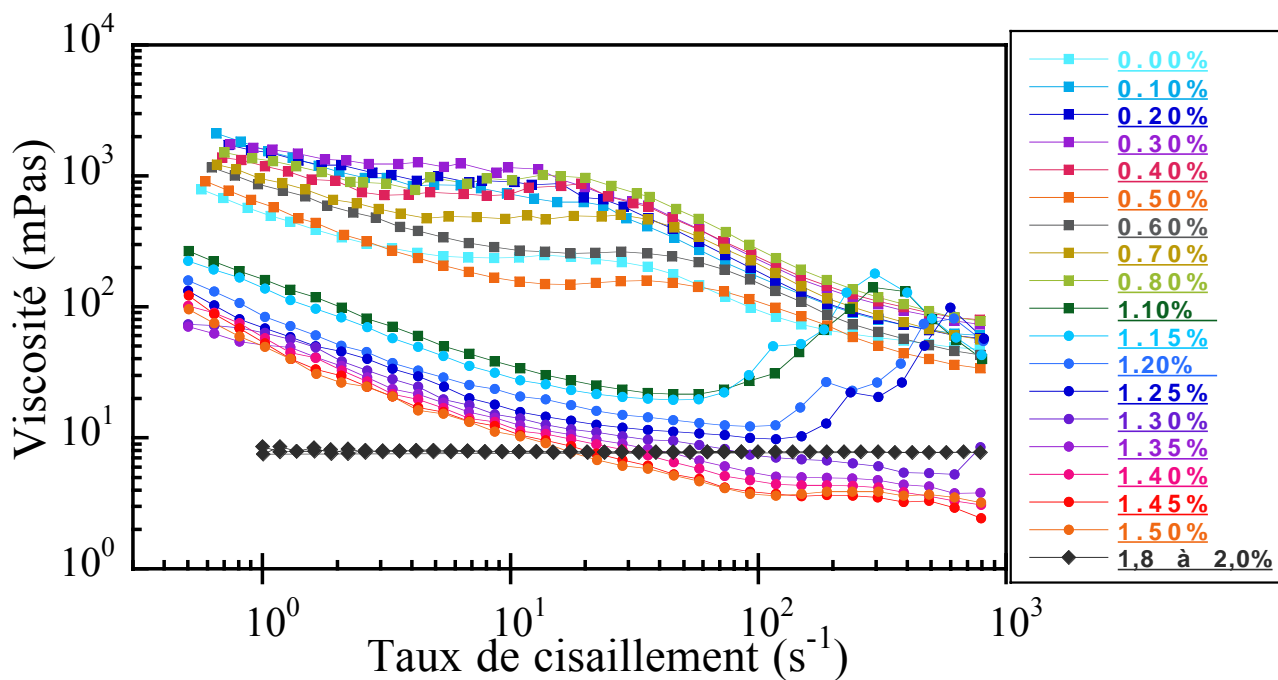


Figure A-1: Rhéogrammes viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différentes phases (7%AOT dans l'eau) en fonction de la salinité.

I Les phases oignon [L_α]₀

Les phases oignon à basse salinité ($0 < [\text{NaCl}] < 0.9\%$) présentent toute le même type de comportement : elles sont *très visqueuses* et *rhéo-fluidifiantes*. Les oignons sont inclus dans une matrice lamellaire, qui ne facilite pas l'écoulement [Keller1997, Warriner1996].

D'autre part, elles présentent toutes un comportement *élastique* prononcé : après rotation manuelle du rotor dans un sens, si on laisse la phase relaxer, le rotor revient partiellement vers sa position d'équilibre spontanément en tournant dans le sens inverse.

La viscosité des phases oignon pour un cisaillement fixé ne présente pas de variation caractéristique en fonction de la salinité, même si il y a un ordre de grandeur entre les valeurs pour différents salinités : les phases oignons exhibent toutes le même comportement rhéologique.

II Les phases lamellaires L_α

Les phases lamellaires de plus forte salinité ($1 < [\text{NaCl}] < 1.5\%$) présentent le même comportement rhéo-fluidifiant que les phases oignon ; cependant, pour un même taux de cisaillement, les valeurs de η sont environ cent fois plus faibles que celles des phases oignon.

Pour un taux de cisaillement fixé, une augmentation de la salinité des phases lamellaires résulte en un abaissement de leur viscosité.

Une remarque très importante se doit d'être faite, concernant les phases L_α : en suivant le même protocole expérimental que celui détaillé précédemment –augmentation puis décroissance par paliers de cisaillement de 2s– deux types de rhéogrammes ont en fait été mesurés selon la salinité, comme l'illustre la *Figure A-2*, page suivante.

- Pour une phase L_α de salinité élevée (par exemple 1,40%NaCl), la viscosité est similaire à un cisaillement donné que l'on augmente ou que l'on diminue le taux de cisaillement. La viscosité est définie de façon univoque : les solutions sont purement rhéofluidifiantes et la courbe $\eta(\dot{\gamma})$ caractérise l'état rhéologique d'équilibre de la phase L_α .

- Pour une phase L_α de basse salinité (par exemple 1,15%NaCl), lors de l'augmentation du taux de cisaillement, la phase exhibe tout d'abord un comportement rhéofluidifiant, puis au-delà d'un certain taux de cisaillement (100s^{-1} environ sur la *Figure A-2*), η augmente. Le rhéogramme obtenu ensuite en diminuant le taux de cisaillement montre un comportement rhéo-fluidifiant, mais les valeurs de la viscosité sont cent fois plus élevées.

- Quand le temps d'intégration entre chaque point est augmenté, en passant de 2s à 5s par exemple, le taux de cisaillement à partir duquel le comportement de la phase devient rhéo- épaisissante diminue (non montré sur la *Figure A-2*). Ce comportement transitoire apparaît alors pour des phases de plus fortes salinités alors qu'au cours des expériences

menées avec un temps d'intégration plus petit, nous avons conclu à une définition univoque de la viscosité.

Ces observations démontrent que deux effets se superposent: des effets dus à la *valeur du taux de cisaillement* et des effets *temporels*. Quelle est alors la 'bonne' viscosité à prendre en compte ?

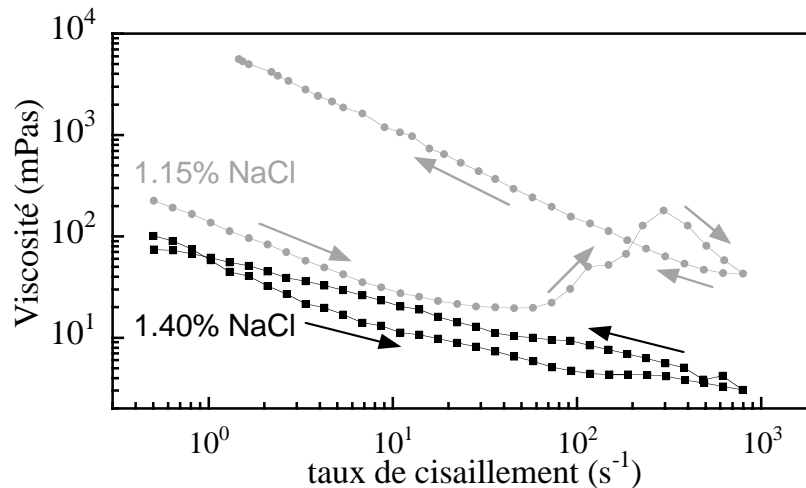


Figure A-2 : Rhéogrammes de deux phases lamellaires de différentes salinités : en noir, phase à 1,40% NaCl et en gris, phase à 1.15% NaCl. Pour chaque point représenté, un taux de cisaillement est imposé pendant 2 secondes ; les mesures s'effectuent continuellement en augmentant puis en diminuant par paliers successifs, entre 5 et 800s⁻¹ puis entre 800 et 5s⁻¹, le taux de cisaillement. Le sens des mesures est pointé à l'aide de flèches.

III Les phases éponges L₃

Les phases éponges de plus forte salinité (1,8 à 2% NaCl) possèdent toutes une viscosité de l'ordre de 10,0±0,5mPas, qui est constante quel que soit le cisaillement. Aucune variation de la viscosité en fonction de la salinité n'a pu être détectée.

Les phases éponges sont des liquides newtoniens [Snabre *et* Porte 1990]. Les valeurs de la viscosité des phases éponges mesurées ici sont similaires de celles trouvées par Snabre et Porte dans le cas d'un autre système, pour une même dilution.

Conclusion

La figure suivante résume les comportements $\eta(\dot{\gamma})$ rapportés pour les différentes phases : une phase 'oignon' à 0,6%NaCl, une phase lamellaire à 1,35%NaCl et une phase éponge à 1,8%NaCl.

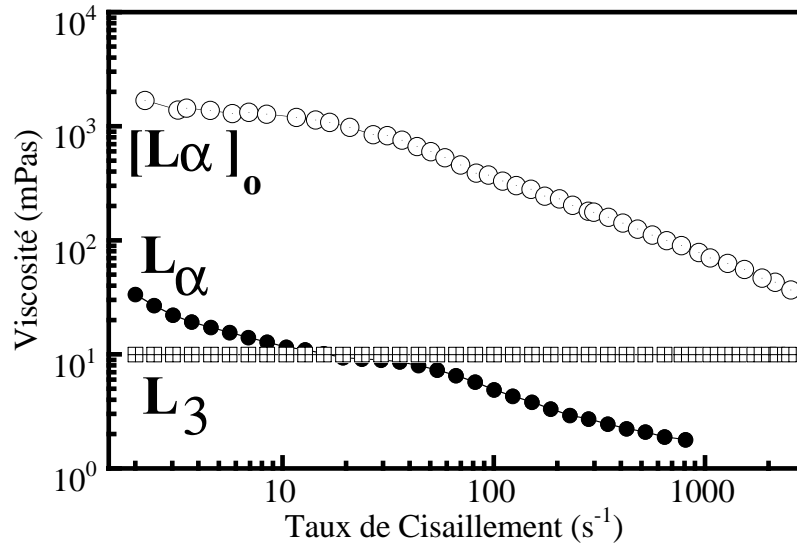


Figure A-3 : Rhéogrammes des différentes phases aux faibles déformations

- La viscosité d'une *phase lamellaire* est faible (ronds pleins noirs, courbe du bas de la figure). La phase L_α est 'rhéofluidifiante', c'est-à-dire que sa viscosité décroît en fonction du cisaillement. $30 < \eta < 2$ mPas pour des cisaillements compris entre 2 et 1000 s^{-1} .
- La viscosité d'une *phase éponge* est faible (carrés au bas de la figure). La phase L_3 se comporte comme un fluide newtonien, comme l'eau ou l'huile par exemple. $\eta = 10$ mPas quel que soit le cisaillement.
- La viscosité d'une *phase oignon* est élevée. La phase $[L_\alpha]_0$ est rhéofluidifiante : $2000 < \eta < 100$ mPas pour des cisaillements compris entre 2 et 1000 s^{-1} .

Ce sont ces premières expériences qui nous ont orienté vers une étude plus approfondie du comportement rhéologique des phases L_α et L_3 , en fonction du *temps de cisaillement*. C'est dans cette direction, initiée par Boltenhagen [Boltenhagen *et al.* 1997] dans le cas de solutions de micelles géantes, que nous allons nous placer : l'étude de l'évolution temporelle de la viscosité corrélée à l'étude de la texture microscopique des phases sous cisaillement va se révéler être la bonne méthode pour approfondir la compréhension des phénomènes de transition de phase et de texture induits par le cisaillement.

Chapitre IV

Cisaillement de la phase lamellaire

CHAPITRE IV	CISAILLEMENT DE LA PHASE LAMELLAIRE	73
IV-1	INTRODUCTION.....	75
IV-2	VISCOSITÉ EN FONCTION DU TEMPS À $\dot{\gamma}$ CONSTANT	76
IV-2-1	INTRODUCTION	76
IV-2-2	EFFETS DE LA SALINITÉ ET DU TAUX DE CISAILLEMENT	78
IV-3	VISCOSITÉ À T_G EN FONCTION DE $\dot{\gamma}$ ET DE [NaCl]	79
IV-4	EXPÉRIENCES DE VISUALISATION.....	81
IV-4-1	VISUALISATION AU NIVEAU MACROSCOPIQUE.....	82
IV-4-2	VISUALISATION AU NIVEAU MICROSCOPIQUE.....	85
IV-5	ETUDE STATISTIQUE DES TEMPS DE GÉLIFICATION.....	91
IV-5-1	STATISTIQUE DE RÉPARTITION DU TEMPS DE GEL.....	91
IV-5-2	VARIATION DE T _G EN FONCTION DE [NaCl] À $\dot{\gamma}$ FIXÉ	93
IV-5-3	VARIATION DE T _G EN FONCTION DE $\dot{\gamma}$, POUR [NaCl] FIXÉ	95
IV-6	DISCUSSION.....	96
IV-7	CONCLUSION.....	102
IV-8	ANNEXES	103
IV-8-1	COMPARAISON DES EXPÉRIENCE À σ OU $\dot{\gamma}$ IMPOSÉ	103
IV-8-2	PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES CONCERNANT L'ÉTUDE DES PHASES LAMELLAIRES	105
IV-8-3	CALCUL DE LA PROBABILITÉ DE N ÉVÈNEMENTS.....	107
IV-8-1-1	<i>N évènements indépendants</i>	<i>107</i>
IV-8-1-2	<i>N évènements successifs.....</i>	<i>110</i>

IV-1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier l'évolution des propriétés rhéologiques et la texture des phases lamellaires L_{α} , lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement permanent. Parallèlement aux mesures de rhéologie, des expériences de visualisation en microscopie en lumière polarisée seront menées, afin de tenter d'établir une correspondance entre les propriétés d'écoulement des phases et l'organisation structurale des bicouches au niveau microscopique.

Avant d'entamer notre étude, faisons l'expérience simple suivante. Prenons une bouteille contenant un peu de phase lamellaire, et secouons-la violemment pendant quelques secondes : la phase lamellaire qui était peu visqueuse, et légèrement turbide, se transforme en une phase très visqueuse et extrêmement diffusante sous lumière blanche (*Figure IV-1*).

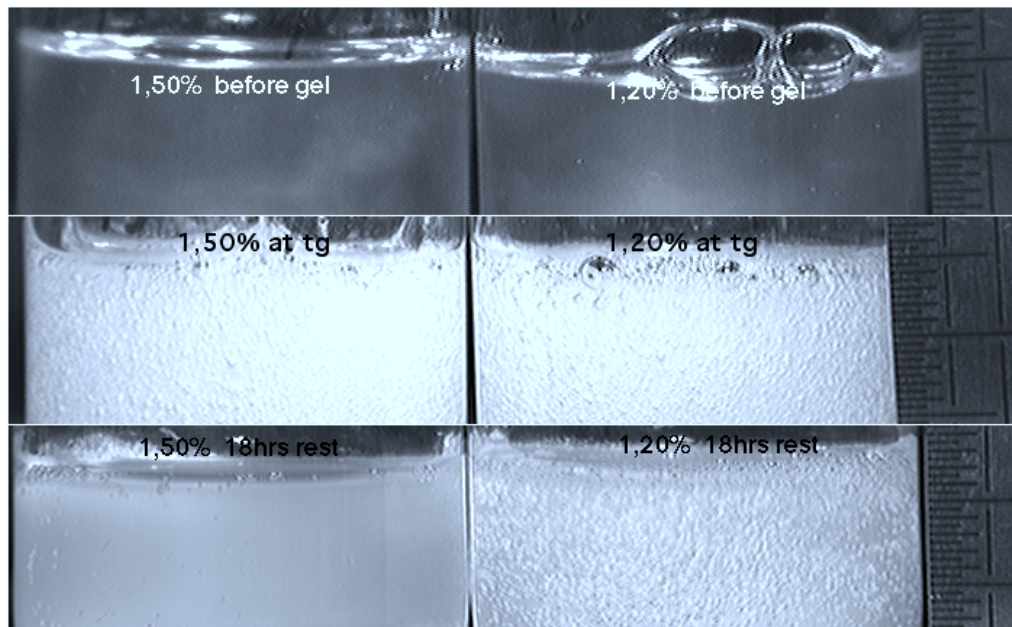


Figure IV-1 : Images de tubes contenant deux phases lamellaires de différente salinité (1,5%NaCl à gauche et 1,2%NaCl à droite):

En haut, échantillons à l'équilibre : légère turbidité (diffusion de la lumière blanche) et les échantillons sont fluides.

Au milieu, après une forte agitation, l'intensité de lumière diffusée par l'échantillon augmente considérablement. Les phases sont devenues très visqueuses (des petites bulles d'air restent piégées longtemps dans le fluide).

En bas, 18 heures de repos après la forte agitation : les phases ont relaxées partiellement. La phase à 1,5%NaCl retrouve un aspect proche de celui observé à l'équilibre, à savoir une faible diffusion de la lumière et un comportement fluide. La phase de plus faible salinité à 1,2%NaCl contient encore de nombreuses bulles. L'éclairage : identique pour chaque image. Echelle : une graduation correspond à 0,5mm.

Cette phase, ayant l'aspect d'un *gel* et composée de nombreuses bulles, relaxe ensuite très lentement vers sa texture d'équilibre. On constate, grâce à cette expérience, que l'agitation d'une phase lamellaire influence sa viscoélasticité. Que se passe-t-il concernant l'évolution temporelle de la viscosité lorsqu'un taux de cisaillement constant est appliqué ?

IV-2 Viscosité en fonction du temps à $\dot{\gamma}$ constant

IV-2-1 Introduction

Sur la *Figure IV-2* est représenté un enregistrement de la viscosité en fonction du temps, $\eta(t)$, d'un échantillon de phase lamellaire (1,5%NaCl), auquel on impose un taux de cisaillement constant, 1000s^{-1} . On constate que la viscosité évolue de façon continue, sur une très longue période, avant de se stabiliser. La valeur de la viscosité de la phase lamellaire étudiée passe ainsi de 3mPas à environ 60mPas, soit une multiplication par un facteur 20 !

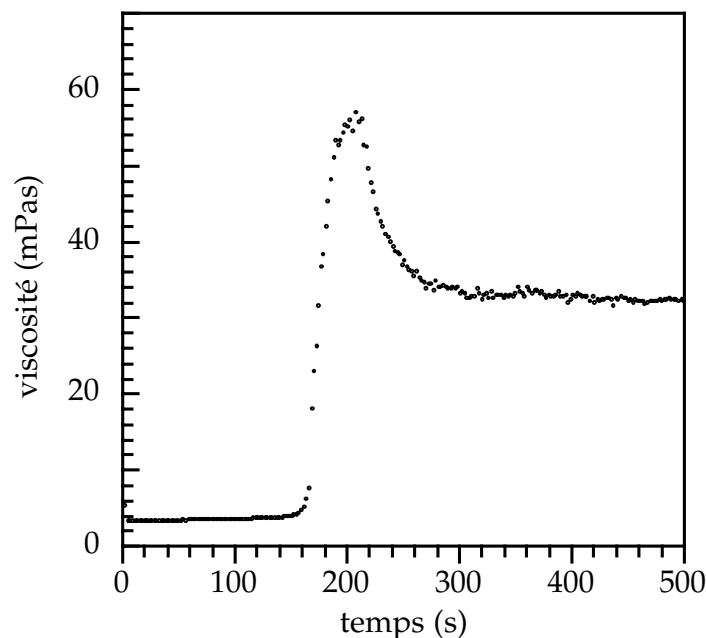


Figure IV-2 : Viscosité d'une phase lamellaire (1,50%NaCl) en fonction du temps pour un taux de cisaillement fixé (1000s^{-1}).

L'examen détaillé la courbe $\eta(t)$ montre que l'évolution de η s'effectue suivant la succession de plusieurs étapes :

La courbe présente un premier plateau dès le début de l'expérience : la viscosité reste constante et égale à η_0 pendant un certain temps, environs 150s. Cette valeur de la viscosité est égal dans l'erreur expérimentale à la valeur mesurée sur les rhéogrammes de la *Figure A-1*. Ensuite, vient une rapide et abrupte augmentation de la viscosité dans le temps : la valeur de η passe de $\eta_0=3\text{mPas}$, à une valeur maximale de $\eta_M=57\text{mPas}$: on localise aisément sur la courbe le maximum de la viscosité à $t=+205\text{s}$ après le début de l'expérience. La valeur de la contrainte décroît ensuite et la viscosité apparente mesurée se stabilise lentement sur un second plateau, plus élevé que le premier.

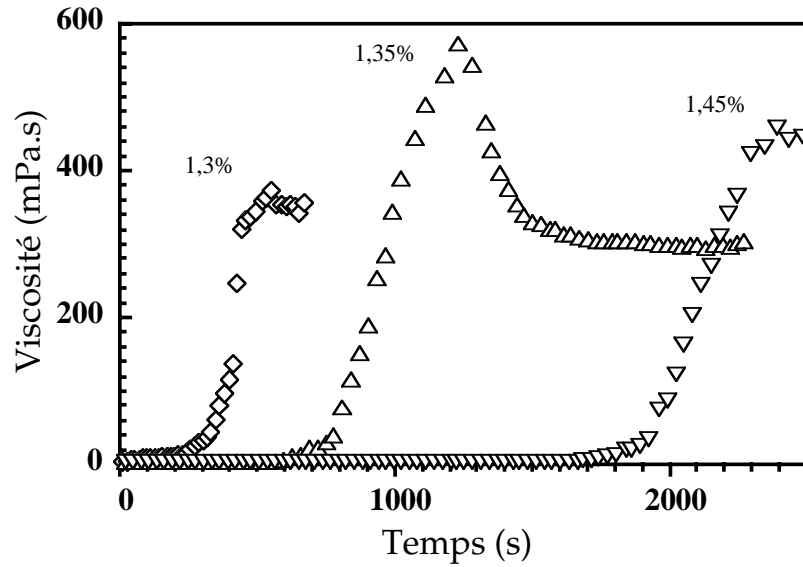
Au moment précis où la viscosité atteint le maximum, à $t=+205\text{s}$, une partie de l'échantillon étudié, situé entre les deux cylindres, est expulsée par le haut de la cellule de Couette. L'aspect du liquide expulsé est très turbide, comme la solution restée dans l'intervalle entre les deux cylindres. Si on applique alors une légère déformation à cet échantillon resté entre les deux cylindres de la cellule de Couette, en tournant manuellement le rotor dans un sens, et qu'on laisse ensuite libre le système, on constate que le rotor revient partiellement vers sa position d'équilibre d'avant la déformation, en tournant spontanément dans le sens inverse. La phase lamellaire, qui était un liquide peu visqueux et rhéo-fluidifiant au début de l'expérience, s'est transformée en une phase qui exhibe un comportement visco-élastique prononcé.

La décroissance apparente de la viscosité après l'atteinte du maximum, est à attribuer au cisaillement d'un volume plus faible de solution puisque une partie est expulsée et l'autre restée dans la cellule d'expérimentation.

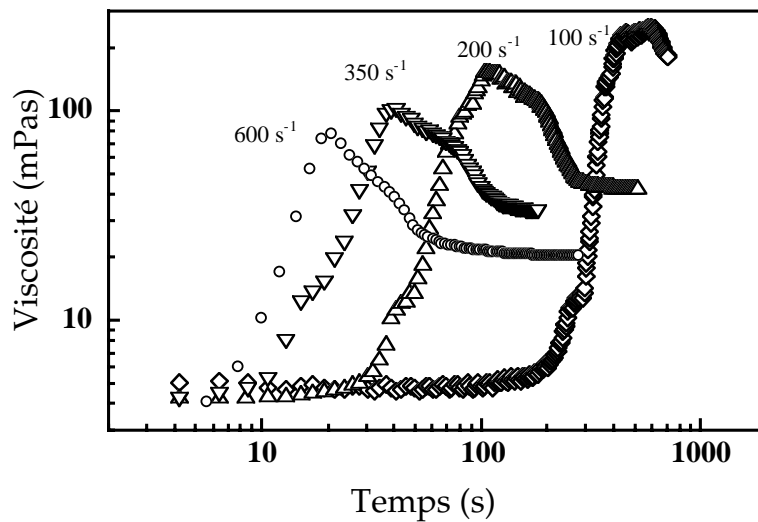
L'instant où la viscosité de la phase lamellaire atteint une valeur maximale, juste au moment de l'expulsion d'une partie de l'échantillon, sera appelé le *temps de gel*, et noté t_g . La phase induite à cet instant sera appelée la *phase gel*.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la description de la transition de la phase lamellaire en phase gel. Les expériences menées sur des phases de diverses salinités –concentration en NaCl comprise entre 1,0 et 1,5%– en appliquant un taux de cisaillement plus ou moins élevé, montrent que le même comportement est observé dans sa globalité. Ce sont les valeurs de la *viscosité du premier plateau*, du *maximum de viscosité* et du *temps de gel* qui varient d'une expérience à l'autre. Aussi, nous avons effectué cette étude de la transition (augmentation abrupte de la viscosité et gélification à t_g) en fonction du taux de cisaillement (*cf. l'annexe IV-8-1* à la fin de ce chapitre pour une comparaison entre expériences à contrainte ou à taux de cisaillement imposé).

IV-2-2 Effets de la salinité et du taux de cisaillement



a



b

Figure IV-3: –a) $\eta(t)$ de phases lamellaires de différentes salinités, cisillées à $\dot{\gamma}=50s^{-1}$ fixé : losanges : 1.3%NaCl, triangles pointe vers le haut : 1.35%NaCl, triangles pointe vers le bas : 1.45%NaCl.
 –b) $\eta(t)$ de phases lamellaires de même salinité –1.35%NaCl– cisillées à différents $\dot{\gamma}$: losanges: $100s^{-1}$, triangles vers le haut: $200s^{-1}$, triangles vers le bas: $350s^{-1}$, cercles : $600s^{-1}$. Les échelles sont logarithmiques.

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats sur le cisaillement des phases lamellaires, lorsque l'on fait varier soit le taux de cisaillement, soit la salinité des phases. Les *Figures IV-3a* et *-3b* montrent $\eta(t)$, lorsqu'on applique un *taux de cisaillement constant au cours du temps* : -a) pour des solutions de différentes salinités et un même taux de cisaillement, -b) pour des cisaillements différents appliqués à des solutions de même salinité.

D'une façon générale, quel que soit le taux de cisaillement ou la salinité, l'augmentation de viscosité est toujours très importante : entre la valeur du plateau (au début de l'expérience) et celle atteinte au maximum, la viscosité augmente de 1 ou 2 ordres de grandeur. L'atteinte du maximum de viscosité a lieu après des temps de cisaillement très variables.

Pour une salinité fixée, lorsque le taux de cisaillement est augmenté, la transition a lieu plus tôt.

A cisaillement fixé, lorsque l'on augmente la salinité, la transition nécessite plus de temps avant de se manifester.

Sur la *Figure IV-3b*, où la viscosité est présentée en fonction du temps, les échelles des axes sont logarithmiques : on remarque alors qu'avant l'étape d'augmentation rapide de la viscosité, peu avant t_g , la viscosité croît légèrement, de façon continue.

IV-3 Viscosité à t_g en fonction de $\dot{\gamma}$ et de [NaCl]

La *Figure IV-4* présente la variation des valeurs de la viscosité mesurées d'une part en début de cisaillement (au plateau, quand la viscosité η_0 est constante), et d'autre part à l'instant t_g ; quand elle est maximale ceci -a) pour différentes salinités, à un taux de cisaillement fixé et -b) pour différents taux de cisaillement, à une même salinité.

Avant la transition, la phase lamellaire possède une viscosité assez faible (de l'ordre de 10mPas) et présente un comportement rhéo-fluidifiant.

Aussi, à un cisaillement donné, une augmentation de salinité des phases lamellaires se traduit par un abaissement de leur viscosité, (d'après la *Figure IV-4a*, pour un taux de cisaillement de 50s⁻¹, la viscosité d'une L_α contenant 1,1% de sel est égale à 22mPas et la viscosité d'une L_α contenant 1,5% de sel est égale à 5mPas).

A la transition, la viscosité des phases lamellaires devenues des phases gel, est très élevée, du même ordre de grandeur que la viscosité des phases $[L_\alpha]_0$, obtenues à l'équilibre à plus faible salinité. De plus, les phases gel sont rhéo-fluidifiantes comme les phases $[L_\alpha]_0$: les propriétés rhéologiques des phases gel induites sont similaires à celles des phases $[L_\alpha]_0$ de plus faibles salinités, comme on le constate sur les *Figures IV-4a* et *-b*. Ceci montre que le choix de la définition du temps de gel t_g est précisément le moment où la phase gel induite possède les mêmes propriétés rhéologiques que les phases oignons $[L_\alpha]_0$ obtenues à plus basse salinité.

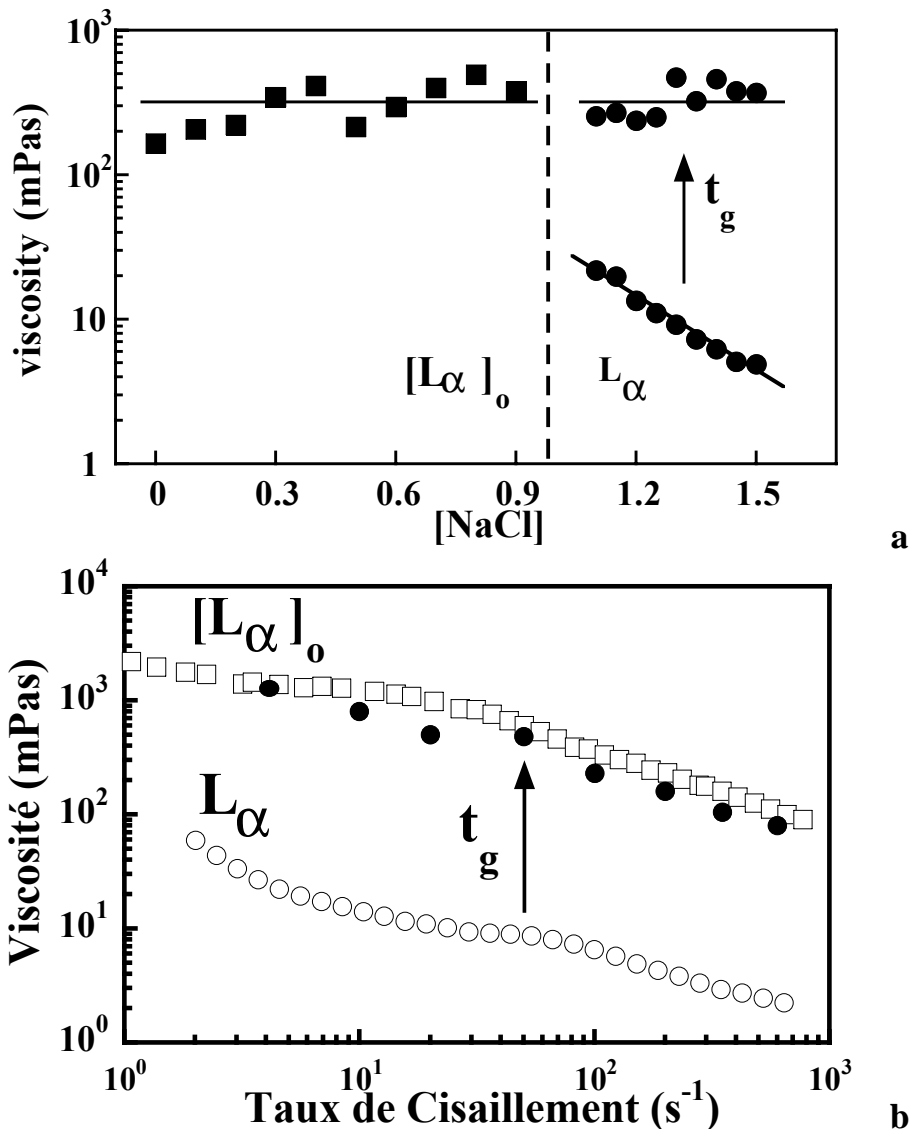


Figure IV-4 -a) Viscosité des phases oignons (carrés) et lamellaires (cercles, avant et après la transition, selon le sens de la flèche) en fonction de la salinité ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$).
 -b) Viscosité d'une phase lamellaire (1.35%NaCl) avant la transition (cercles vides) et après (cercles pleins), sens de la flèche, en fonction du cisaillement. Ces dernières valeurs sont à comparer à une courbe typique de dépendance de la viscosité en fonction du cisaillement d'une phase $[L_\alpha]_0$ (carrés 0.7%NaCl).

En conclusion de cette première partie de l'étude, nous avons mis en évidence une transition induite par le cisaillement d'une phase lamellaire vers une phase gel. Cette dernière possède des propriétés rhéologiques très similaires à celles des phases $[L_\alpha]_0$, formées à l'équilibre dans des conditions physico-chimiques différentes.

IV-4 Expériences de visualisation

Afin d'approfondir notre compréhension du phénomène, visualisons la texture microscopique de la phase en cours d'expérience, afin d'identifier le processus de cette transition et la nature de la phase gel. Les phases lamellaires sont cisillées dans la géométrie cône-plan transparente décrite au deuxième chapitre. Je présente d'abord les résultats obtenus en effectuant des observations au niveau macroscopique et ensuite en utilisant un microscope.

Dans la géométrie cône-plan, il est difficile d'identifier le moment précis correspondant au temps de gel, puisqu'on n'a pas d'information sur la viscosité de la phase. C'est la déstabilisation de l'interface solution/air dans la cellule cône plan qui correspond à l'expulsion partielle de phase gel à t_g dans la géométrie Couette qui permet de comparer les temps de gel. Les expériences ont été refaites au rhéomètre en géométrie cône-plan : les temps de gel mesurés sont semblables aux temps de déstabilisation de l'interface solution/air observés dans le cône- transparent, pour des taux de cisaillement identiques.

L'influence de l'état de surface du cône a été examinée. Le cône, qui est usiné et poli à partir d'un bloc de plexiglass, comporte à priori des micro-rayures concentriques, reliquat de la taille. En remplaçant ce cône par une plaque de verre lisse et transparente (identique à celle du rotor), nous avons vérifié que les textures qui apparaissent sous écoulement, sont similaires à celles obtenues avec le cône-plan en plexiglass. Concernant le choix de la cellule expérimentale, étant donné que dans le cas de la cellule plan-plan, le taux de cisaillement n'est pas constant mais dépend linéairement du rayon du disque, les volumes de solution proches du centre de rotation transitent plus tard que ceux proches de l'interface solution/air (ou le cisaillement est plus élevé), à l'extérieur de la cellule. C'est la cellule cône-plan qui a donc été utilisée.

IV-4-1 Visualisation au niveau macroscopique

Avant de décrire la texture de la phase au niveau microscopique, identifions les étapes de la transition à l'échelle macroscopique.

La cellule cône-plan transparente est montée sur un banc optique vertical, permettant de filmer toute la fenêtre d'observation. Un polariseur et un analyseur (en configuration P/A croisés) sont positionnés avant et après la traversée de la lumière dans l'échantillon.

Une caméra CCD noir et blanc, reliée à un magnétoscope S-VHS et à une carte d'acquisition vidéo d'un Power-mac, permet de filmer, enregistrer et prendre des photos de la scène.

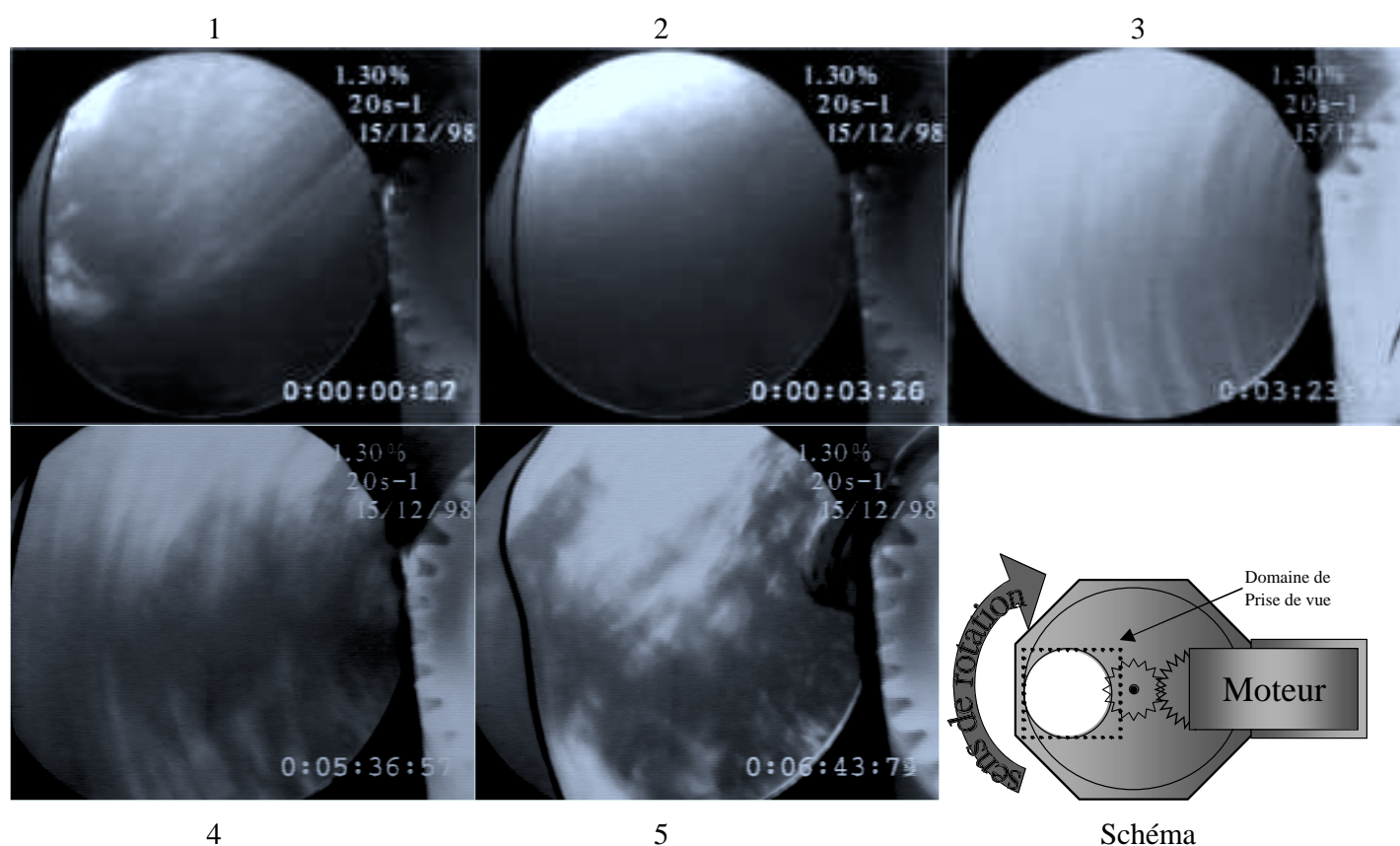


Figure IV-5: Images prises successivement à travers la fenêtre d'observation circulaire (diamètre de 4cm) de la cellule de cisaillement cône-plan en lumière polarisée (polariseurs et analyseurs croisés). Phase lamellaire de 1.30%NaCl cisailée à $20s^{-1}$. Le schéma, en bas à droite, montre le sens de rotation et le domaine de prise de vue (carré en tirets) de la platine octogonale, sur laquelle la cellule cône-plan est montée. Les images sont prises sous cisaillement, après un temps de cisaillement indiqué en bas à droite de chaque image (h:mm:ss,ss). Les images ont été prises lorsque le plan supérieur tournait, pendant l'expérience, sans l'arrêter. On observe donc l'aspect optique instantané des phases lamellaires sous cisaillement.

Les photographies de la *Figure IV-5* montrent l'aspect d'une phase lamellaire *sous écoulement*, pour un $\dot{\gamma}$ imposé. La direction de l'écoulement est du bas vers le haut de chaque image. Les P/A croisés sont orientés dans les directions verticales et horizontales des images.

La première image de la *Figure IV-5* montre l'aspect d'une telle solution, juste avant le début de l'expérience, après 30 minutes de repos. On voit nettement sur la gauche de la première image de la *Figure IV-5*, la ligne définissant l'interface solution/air. La phase lamellaire n'est pas orientée et l'on peut visualiser des inhomogénéités dans la lumière transmise.

Dès le début de l'expérience, la luminosité enregistrée dans le champ d'observation décroît. En comparant la première image, présentant l'aspect de la phase au repos, et la deuxième image de la *Figure IV-5*, présentant son aspect sous cisaillement quelques secondes après la mise en rotation du plan supérieur de la cellule, on observe une uniformisation de la texture de l'échantillon dans tout le champ d'observation.

Ensuite, pendant les premières minutes de cisaillement, comme le montre la troisième et quatrième image de la *Figure IV-5*, de nouvelles inhomogénéités dans la lumière transmise par la solution apparaissent. Il est possible d'identifier deux types d'inhomogénéités :

- Des *bandes concentriques* de différente luminosité apparaissent : l'intensité de la lumière transmise varie donc selon la position d'observation le long d'un rayon de la cellule (succession de régions fines et brillantes et de régions larges et sombres). La largeur de ces bandes de différente brillance varie au cours du temps.

En faisant tourner la platine supportant le moteur et la cellule expérimentale autour de l'axe de rotation du cône-plan, sans changer la position de l'analyseur et du polariseur la luminosité de ces bandes concentriques ne change pas.

Au cours du temps, le nombre de ces bandes ainsi que leur largeur augmente progressivement, jusqu'à envahir tout le volume de solution cisailé.

- Un autre type d'inhomogénéité de la lumière transmise apparaît dans la direction radiale de la cellule cette fois-ci, en même temps que les bandes concentriques. Sur la quatrième image, on visualise une 'bande noire' partant du centre de rotation situé à droite de l'image, et allant vers l'extérieur de la cellule. Si on change l'angle entre la direction de l'écoulement verticale et les axes de polarisations, en faisant tourner la cellule de cisaillement, la position de cette bande noire change aussi. Elle reste toujours observable à l'endroit où l'angle entre la direction de l'écoulement et un des axes de polarisation est nul. La *Figure IV-6* permet de schématiser et de résumer les observations effectuées.

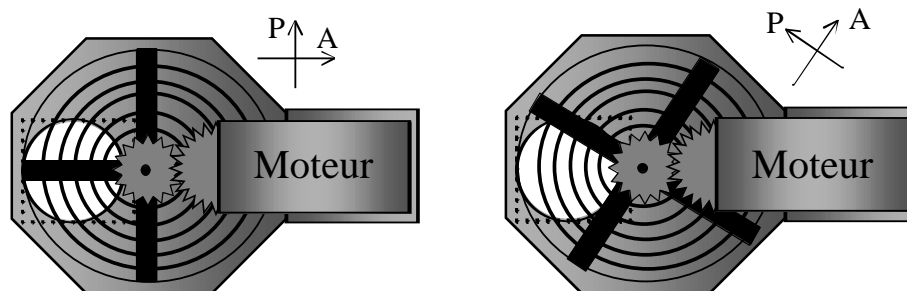


Figure IV-6 : Schéma synthétisant les observations effectuées d'après les images de la Figure IV-5 : bandes concentriques et quatre bandes noires. Les axes de polarisation P et A sont symbolisés en haut des schémas.

Les observations précédentes permettent de conclure dès à présent sur plusieurs points :

- La phase lamellaire est orientée par l'écoulement, dès les premiers instants de cisaillement. Les deux configurations d'orientation et d'empilement possible des membranes de la phase lamellaire dont la signature optique est la présence de ces quatre bandes noires, sont l'orientation 'a' et 'b', mais pas 'c' car dans ce cas, les membranes seraient disposées parallèlement aux parois (*cf.* §III-2).

Pour expliquer la présence de ces bandes, il faut que les membranes soient : soit -1) enroulées comme des cylindres, autour de l'axe de rotation vertical Z, ou soit -2) en *bouquet* parallèlement aux rayons de la cellule. Lorsque un des axes de polarisations des P/A croisés est parallèle à la direction de l'écoulement, on observe une extinction de la lumière transmise par la phase lamellaire. C'est donc que dans cette région la normale aux membranes est orthogonale ou parallèle à une des directions de polarisation. Cette situation est rencontrée à quatre endroits différents dans la cellule, comme schématisé *Figure IV-6*, de la même façon que pour un oignon. Ces bandes noires sont observables quel que soit le cisaillement (entre $2s^{-1}$ et $400s^{-1}$) et la salinité. Elles sont visibles pendant toute la durée de l'expérience. Cependant, à l'arrêt du cisaillement, le contraste entre la bande noire et les autres régions de différente brillance décroît lentement. L'orientation de la phase lamellaire n'est donc pas totalement stable : les membranes relaxent lentement lorsqu'elles ne sont plus mises sous tension par l'écoulement. Ces résultats doivent être confirmés par des mesures dans le temps de diffusion des rayons X sous cisaillement, pendant toute la durée de la transition.

- La phase lamellaire se désoriente au moment de la gélification : les bandes noires se déstabilisent à ce moment.

Cette expérience nous a permis de montrer que la phase lamellaire est orientée par l'écoulement. Au cours du cisaillement, des anisotropies dans la texture apparaissent de façon concentrique. Au moment précis de la gélification, correspondant à la forte augmentation de la viscosité enregistrée au rhéomètre, ces bandes brillantes envahissent tout le volume de l'échantillon.

IV-4-2 Visualisation au niveau microscopique

L'aspect microscopique de la phase lamellaire quelques instants avant t_g est présenté *Figure IV-7a*, page suivante. Il s'agit d'une image prise à faible grossissement à l'arrêt du cisaillement. La direction de l'écoulement avant l'arrêt du cisaillement était parallèle à la direction d'un des axes de polarisation. La phase est très brillante entre P/A croisés : on distingue des oignons empilés d'une façon très dense dans tout l'échantillon. La même texture est observée partout dans l'échantillon.

La phase induite par le cisaillement, à t_g , est une phase contenant des 'oignons'.

Les deux premières images de la figure IV-7b ont été obtenues *sous cisaillement longtemps avant t_g* , à un grossissement élevé, permettant d'observer plus de détails dans la texture. La première image est prise dans une région de la cellule de cisaillement telle que l'angle entre la direction de la vitesse et l'une des directions de polarisation soit non nul.

On observe des oignons de différentes tailles en configuration quartiers. La deuxième image est prise dans une région de la cellule de cisaillement telle que l'angle entre la direction de la vitesse et l'une des directions de polarisation soit nul. Les oignons ont un aspect « croix de malte ». Ces deux types d'aspect des oignons montrent que la matrice lamellaire environnante est orientée par l'écoulement. Lorsque la normale aux membranes de la phase lamellaire entre les oignons n'est pas parallèle à une des directions de polarisation, il y a un renforcement de la brillance dans les quartiers des oignons qui ont leurs membranes localement alignées avec celles de la phase lamellaire. Par contre, quand la normale aux membranes de la phase lamellaire est orthogonale localement à celle des membranes des oignons, une atténuation de l'intensité de lumière transmise se produit. Ces observations confirment celles effectuées au paragraphe précédent, où l'on avait montré, au niveau macroscopique, que la phase lamellaire était orientée sous écoulement. La troisième image de la *Figure IV-7b* présente un agrandissement de la texture mosaïque observable *juste avant la gélification sous cisaillement*. La densité en oignons est devenue élevée, au point que les oignons se touchent les uns les autres.

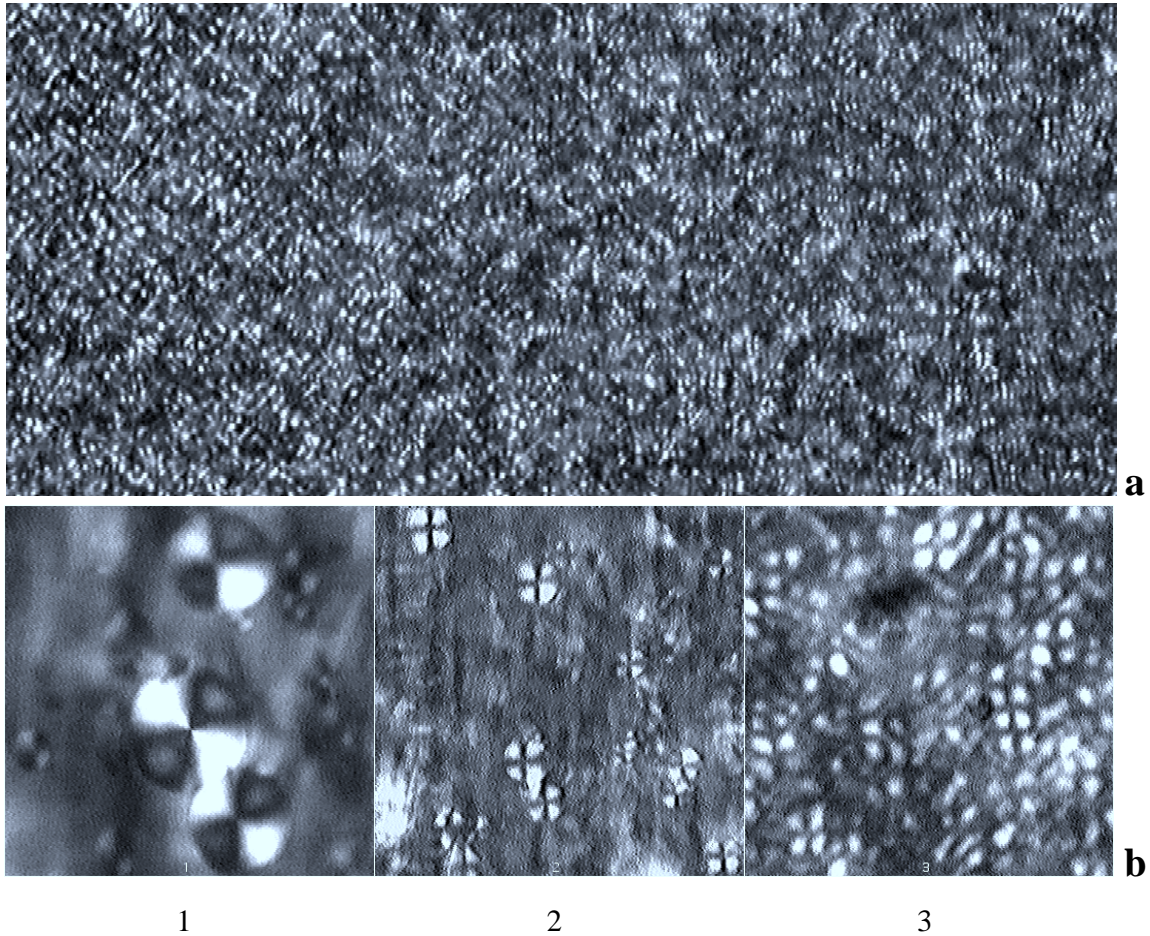


Figure IV-7 : -a) Texture observée aux grandes échelles juste avant t_g (1.30% NaCl, après 2h45m de cisaillement à $4s^{-1}$). L'image a été prise juste après l'arrêt du cisaillement, échelle : $1200\mu m \times 600\mu m$. la direction de la vitesse avant arrêt : de bas en haut. La profondeur de champ du microscope à ce grossissement est de $60\mu m$, les observations ont été faites à différentes profondeurs.

-b) Oignons observés aux petites échelles longtemps avant le temps de gel (1.30% NaCl, cisaillement $4s^{-1}$, images prise *sous cisaillement*, après 2h45m de cisaillement, taille de l'image 1 : $100\mu m \times 100\mu m$, taille des images 2 & 3 : $300\mu m \times 300\mu m$). La dernière image est un agrandissement des régions de bandes biréfringentes, que l'on peut observer sur le montage de la *Figure IV-7c*.

La *Figure IV-7bis* présente une vue plus large, sur une échelle plus macroscopique ($1,2mm$ par $3mm$), permettant de visualiser une des bandes diffusantes concentriques se formant sous cisaillement. Les bandes diffusantes sont en fait composées d'un grand nombre d'oignons, alors que les régions sombres en sont pratiquement dépourvues. Sous cisaillement, ces bandes diffusantes s'écoulent avec des vitesses légèrement différentes les unes par rapport aux autres : la viscosité de l'échantillon étudié ne semble pas homogène.

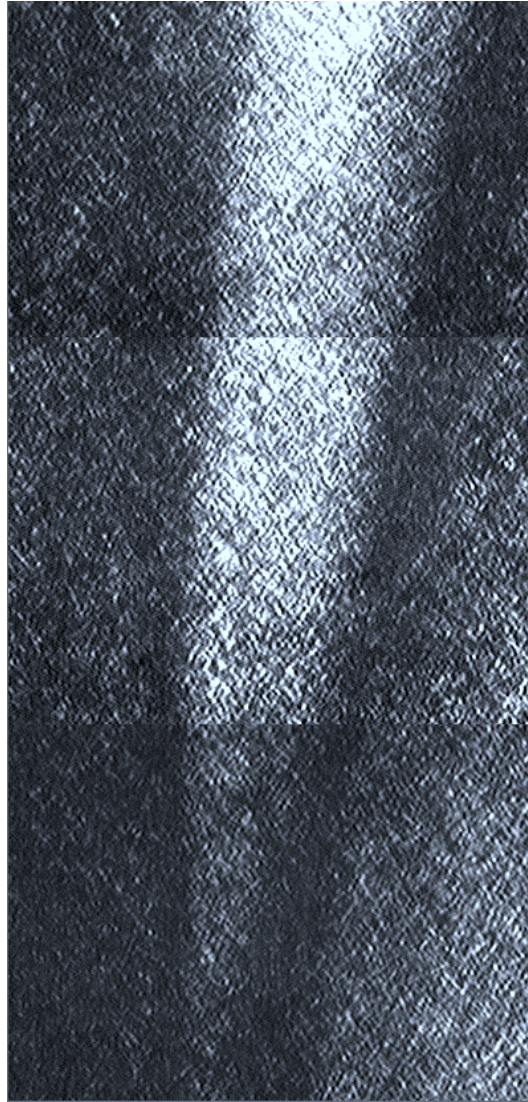


Figure IV-7bis: Montage de 3 champs de prise de vue adjacents permettant de visualiser une des bandes diffusantes : l'image fait 1,2mm de largeur et environ 3mm de hauteur. (1.30% NaCl, cisaillement 40s^{-1} , image prise à l'arrêt du cisaillement, écoulement de bas en haut avant arrêt).

Examinons en détail l'évolution du nombre d'oignons au cours du temps depuis le début de l'expérience jusqu'à la gélification :

Les oignons apparaissent de façon homogène dans tout le volume de l'échantillon. Tout au long de l'expérience, la quantité d'oignons augmente avant d'atteindre un nombre maximal au temps de gel. Les oignons s'alignent dans l'écoulement dès le début du cisaillement: les bandes diffusantes que l'on peut observer macroscopiquement sont constituées de ces alignements denses d'oignons.

Les photographies de la *Figures IV-8* montrent clairement cela : elles présentent une succession d'images prises au microscope, de la phase lamellaire *sous cisaillement* quand :

- a) le vecteur vitesse fait un angle non nul avec une des directions de polarisation

-b) le vecteur vitesse est parallèle à une des directions de polarisation

La prise de vue de chaque image est effectuée sans changer les réglages optiques. A chaque prise d'image, la platine du microscope sur laquelle est solidaire la cellule de cisaillement est translatée manuellement à une vitesse proche de la vitesse de rotation du plan supérieur. Ceci permet d'obtenir des images nettes, en se plaçant plus ou moins dans le référentiel des oignons en mouvement.

La *Figure IV-8c* présente le nombre d'oignons moyen par μm^2 (déduit des champs de prise de vue) en fonction du temps de cisaillement.

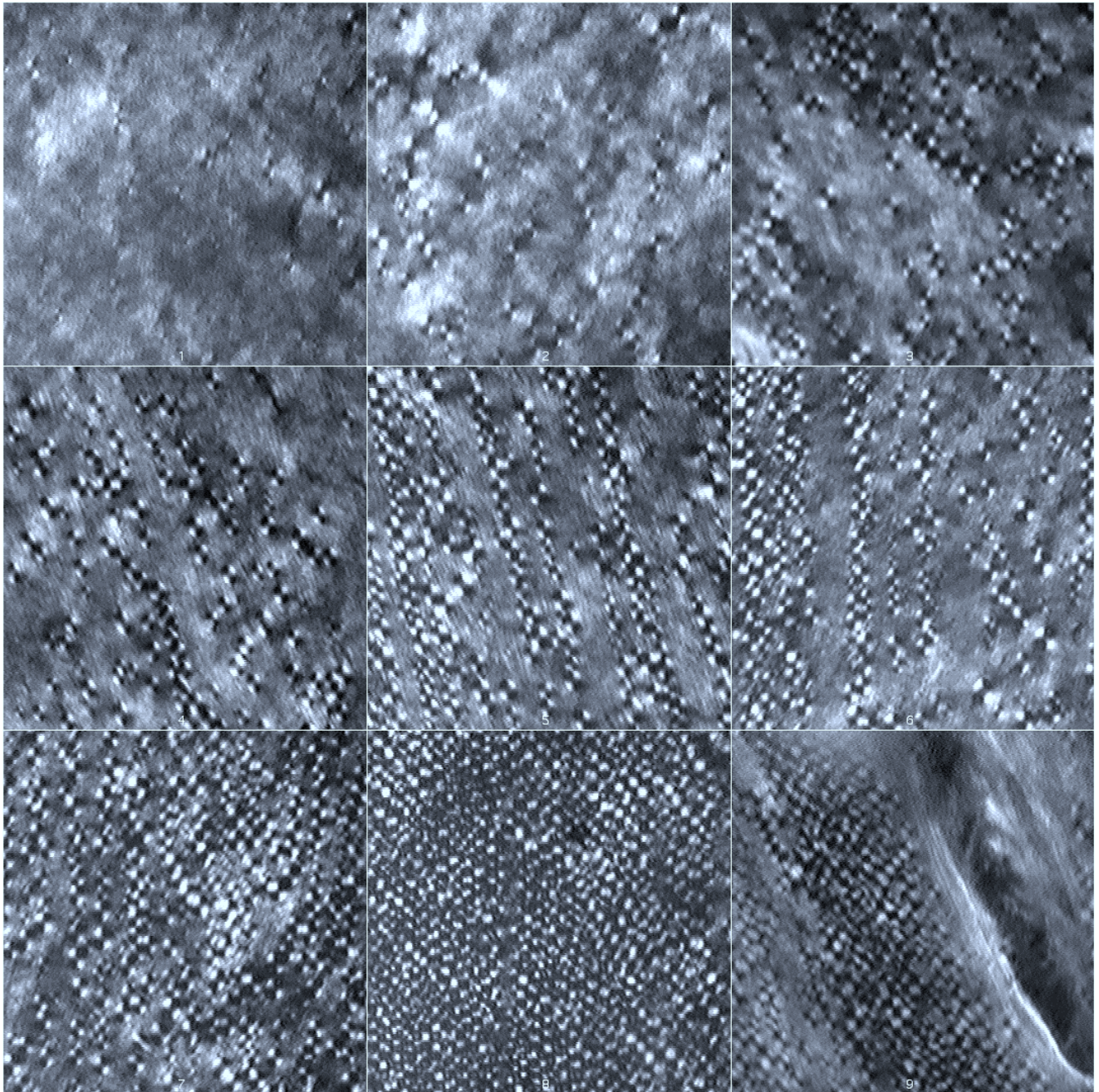


Figure IV-8a :Textures de la phase lamellaire observées en fonction du temps, lors d'une expérience à cisaillement constant dans la géométrie cone plan. (images de $600\mu\text{m}$ par $600\mu\text{m}$, prises *sous cisaillement* à $t=6\text{m}50\text{s}$, $10\text{m}35\text{s}$, $12\text{m}20\text{s}$, $15\text{m}20\text{s}$, $16\text{m}10\text{s}$, $17\text{m}35\text{s}$, $17\text{m}40\text{s}$, $18\text{m}00$, $20\text{m}30$, ($\text{NaCl}=1.30\%$, cisaillement 40s^{-1}) La direction de la vitesse (de bas en haut des images) fait un angle d'environ $10\text{-}20^\circ$ avec un des axes de polarisation.

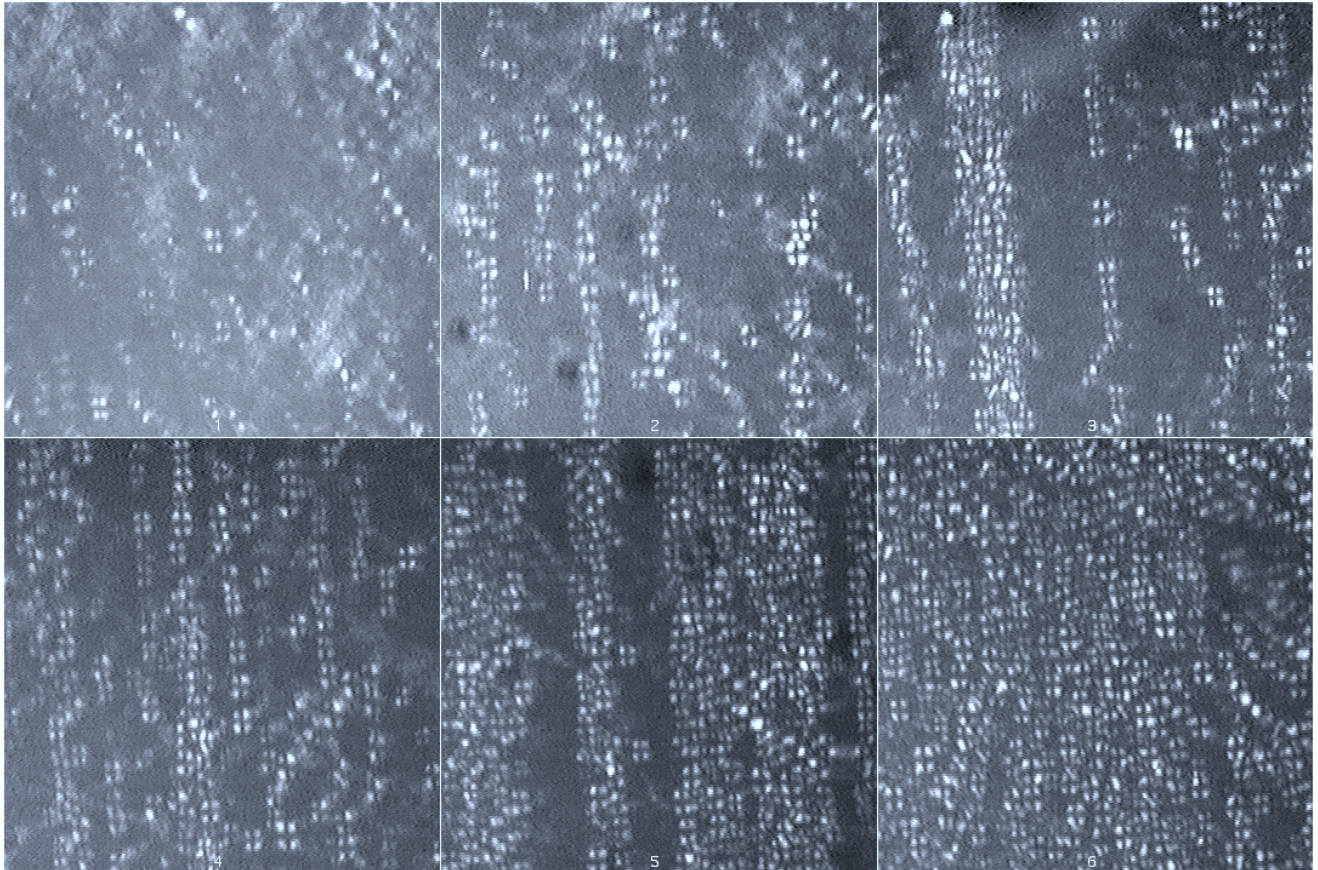


Figure IV-8b : Textures observées lors d’une expérience à cisaillement constant, dans la géométrie cone plan. (images de $600\mu\text{m}$ par $600\mu\text{m}$, prises sous cisaillement à $t=10\text{m}50\text{s}$, $13\text{m}10\text{s}$, $14\text{m}35\text{s}$, $16\text{m}09\text{s}$, $16\text{m}45\text{s}$, $17\text{m}40\text{s}$, $\text{NaCl}=1.30\%$, cisaillement 40s^{-1}). Même expérience que précédemment, cependant la direction de la vitesse est alignée avec la direction de polarisation d’un des polariseurs.

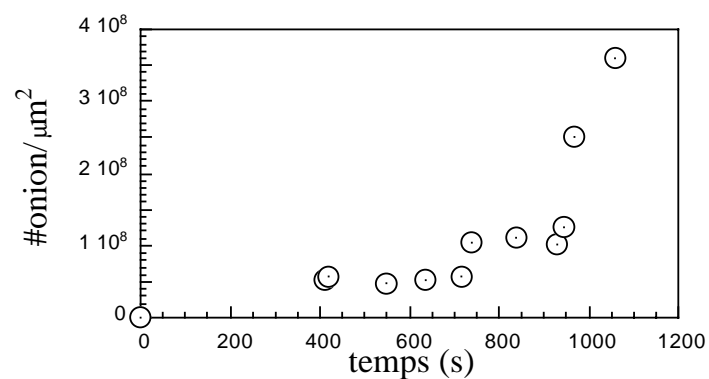


Figure IV-8c : Comptage du nombre d’oignons par champ de prise de vue ($600\mu\text{m}$ par $600\mu\text{m}$) en fonction du temps de cisaillement, d’après les séries d’images des Figures IV-8a et -b.

IV-5 Etude Statistique des temps de gélification

Nous avons mis en évidence une transition de texture induite par le cisaillement d'une phase lamellaire vers une phase lamellaire qui contient une forte densité de défauts de type oignons, viscoélastique et turbide. Cette transition est accompagnée d'une forte augmentation de la viscosité.

Comme nous l'avons vu précédemment sur les *Figures IV-2* et *-3*, le temps t_g de transition, correspondant à l'atteinte du maximum de viscosité, varie avec la salinité et le cisaillement. Nous allons maintenant étudier plus systématiquement la dépendance de ce temps de transition avec les paramètres expérimentaux, pour tenter d'approfondir la connaissance du phénomène de transition rapporté, en établissant la répartition statistique des t_g pour une salinité et un cisaillement fixé. Certaines précautions expérimentales doivent cependant être prises, elles sont détaillées en *Annexe IV-8-2* afin de ne pas alourdir ce paragraphe.

IV-5-1 Statistique de répartition du temps de gel.

Toutes les expériences ont été effectuées avec la même géométrie Couette avec un espace entre cylindres de 1mm. Nous n'avons pas étudié la dépendance de t_g en fonction de cet intervalle, cependant les quelques mesures de t_g effectuées en géométrie avec des intervalles de 1,5mm et 0,125mm montrent peu de différences avec celles effectuées avec une cellule ayant un intervalle de 1mm.

Sur les *Figures IV-9a,b&c*, on remarque en premier lieu que t_g fluctue autour d'une valeur moyenne non nulle. Le temps de gélification n'est pas parfaitement déterminé : c'est donc un phénomène aléatoire. La distribution s'étale autour d'une valeur moyenne. Aucune asymétrie significative de la distribution ne peut être observée. Le temps de gel moyen rapporté à la largeur à mi hauteur des distributions est compris entre 3,4 et 6,8 pour les différentes séries de mesures effectués ici. Ce rapport ne présente pas de variations significatives que ce soit en fonction du cisaillement imposé ou de la salinité des phases.

Si l'apparition de la nouvelle phase résultait de l'occurrence d'un événement suivant une loi de probabilité indépendante du temps, on observerait une répartition des temps de gel de type Loi de Poisson, c'est à dire le nombre d'évènements serait exponentiellement décroissant depuis un maximum situé à $t=0s$. Comme la distribution observée ne présente pas de décroissance exponentielle et puisqu'elle est bien centrée autour d'une valeur moyenne

non nulle, on peut en déduire que la nouvelle phase n'est pas induite à partir de l'apparition d'un seul événement aléatoire.

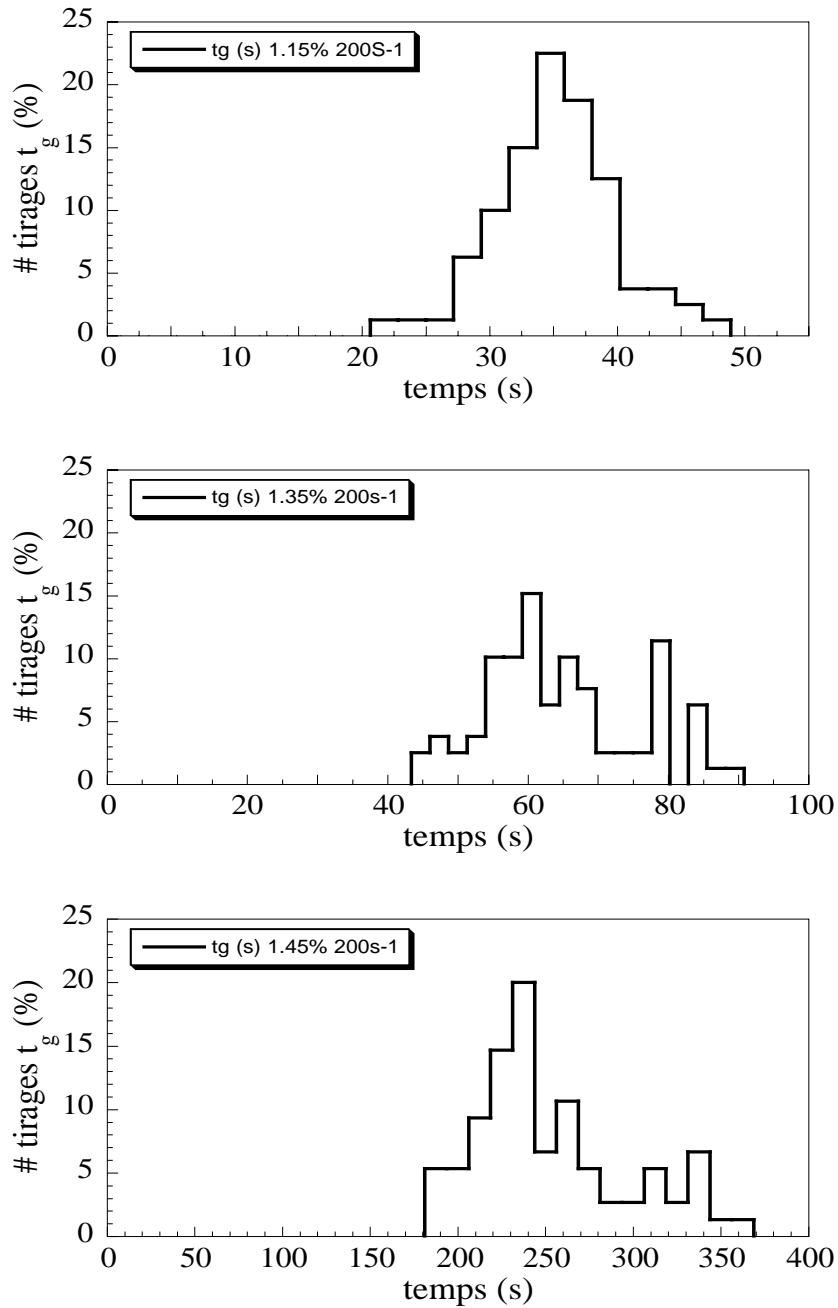


Figure IV-9 : Histogrammes de la répartition de 80 mesures des temps de gel, mesurés sur des phases de différentes salinités –a) 1,15% –b) 1,35% –c) 1,45% ; cisailées à un même taux de cisaillement égal à 200s^{-1} . En abscisse, le temps de gel et en ordonnée le pourcentage de tirage.

IV-5-2 Variation de t_g en fonction de [NaCl] à $\dot{\gamma}$ fixé

Rappelons tout d'abord brièvement le diagramme des phases : entre 0 et 0,9-1% [NaCl] une phase lamellaire contenant des oignons se forme et entre 1 et 1,5-1,6% [NaCl] une phase lamellaire contenant des stries huileuses se forme.

La *Figure IV-10* présente la variation du temps de gel moyen, en fonction de la salinité, entre 1 et 1,4% [NaCl], pour un cisaillement de $50s^{-1}$: $\langle t_g \rangle$ augmente avec la salinité de façon exponentielle, comme le montre la droite tracée sur la figure (l'échelle des temps de gel est logarithmique). Plus on s'éloigne de la région des phases $[L_\alpha]_0$ à basse salinité, plus le temps de cisaillement nécessaire pour induire la transition s'allonge. La variation du temps de gel moyen en fonction de la salinité est extrêmement rapide compte tenu de la faible gamme de salinité accessible expérimentalement (voir le diagramme des phases au premier chapitre) : entre 1,0 et 1,5% NaCl, le temps de gel moyen est multiplié par 1000 !.

En deçà de 1% NaCl, les phases qui se forment à l'équilibre sont des phases $[L_\alpha]_0$: elles sont déjà très visqueuses. Le temps de transition dans le cas de ces phases est nul.

La *Figure IV-11* montre la variation du temps de gel moyen, en fonction de la salinité, pour différents taux de cisaillements. Le fit des données expérimentales par une fonction exponentielle de type $t_g = A \cdot \exp(B \cdot [\text{NaCl}/\%])$, *Figure IV-12*, montre que B décroît sensiblement, de 15 à 7/[NaCl] pour un cisaillement passant de 10 à $400s^{-1}$, et le préfacteur de l'exponentielle A croît de $5 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-3}s$ pour un cisaillement passant de 10 à $400s^{-1}$.

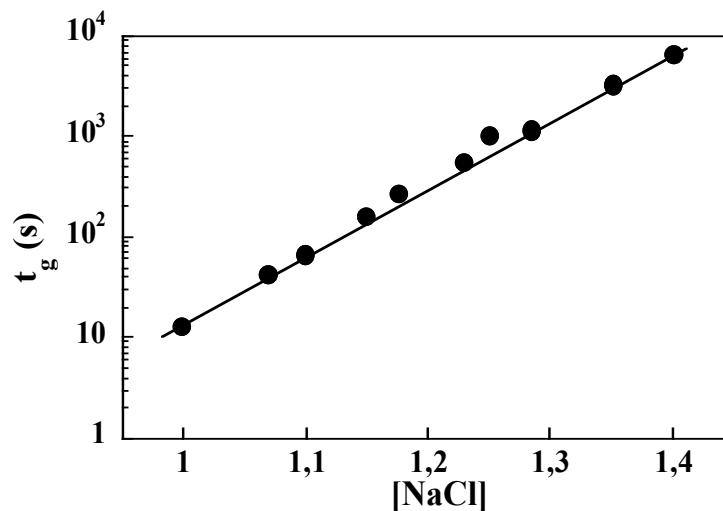


Figure IV-10 : Variation du temps de gel moyen en fonction de la salinité pour un $\dot{\gamma} = 50s^{-1}$ (cellule de Couette utilisée : entrefer de 0,125mm)

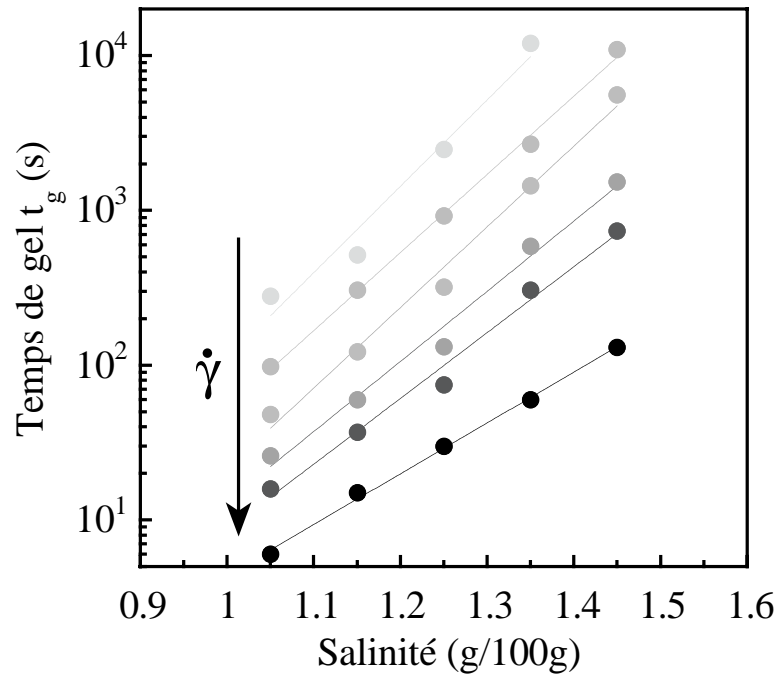


Figure IV-11 : Variation du temps de gel moyen en fonction de la salinité des phases lamellaires à différents taux de cisaillement (cellule de Couette avec entrefer de 1mm, cercles gris pâle aux cercles noirs, dans le sens de la flèche: 10s^{-1} , 20s^{-1} , 40s^{-1} , 100s^{-1} , 200s^{-1} et 400s^{-1}). Les droites ont des courbes correspondant à une loi de type $t_g = A \cdot \exp(+B \cdot [\text{NaCl}])$. A et B donnés sur la figure suivante.

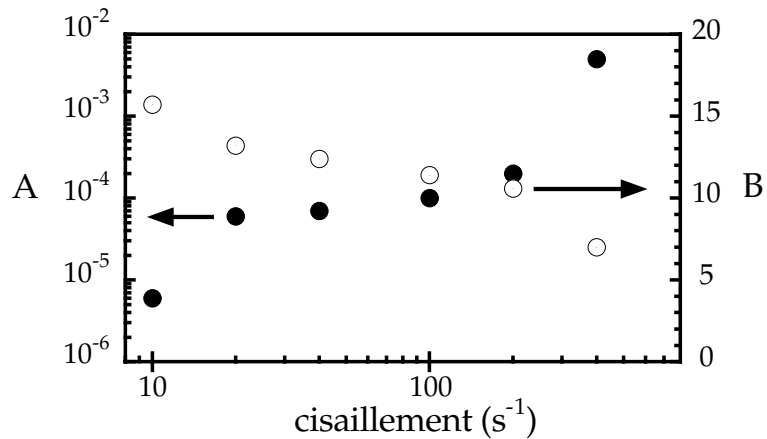


Figure IV-12 : Variation des constantes A et B déduites des fits de la Figure IV-11, en fonction du taux de cisaillement.

IV-5-3 Variation de t_g en fonction de $\dot{\gamma}$, pour [NaCl] fixé

La *Figure IV-13* présente la variation des temps de gel moyens en fonction du cisaillement pour trois salinités différentes, en double échelle logarithmique. Sur plusieurs décades, le temps de gel moyen décroît selon une loi en inverse du cisaillement, comme le montre la droite de pente -1 tracée sur la figure (double échelle logarithmique).

Le produit du taux de cisaillement par le temps de gel est donc constant pour une phase L_α de salinité donnée. La valeur de ce produit augmente fortement avec la salinité, passant de 7000 pour la phase lamellaire à 1.15% NaCl, à 70000 pour la phase à 1.35%. Plus on s'éloigne de la région des phases $[L_\alpha]_0$ à l'équilibre, plus le temps de gel augmente.

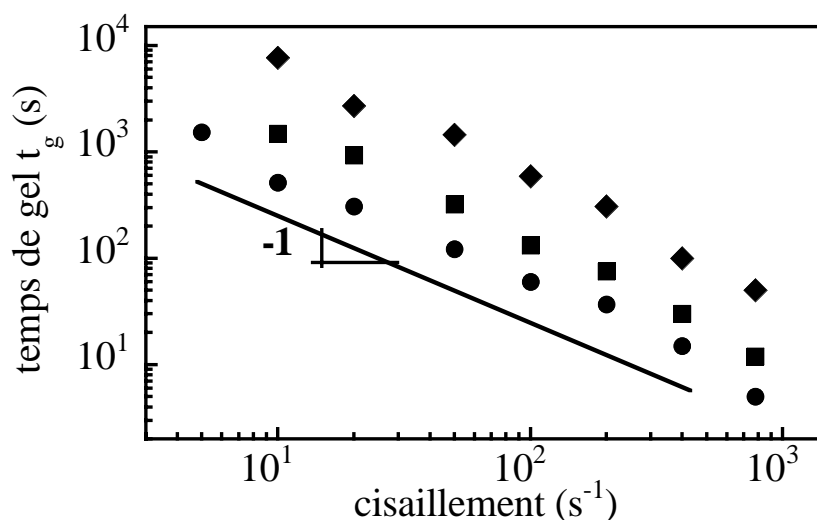


Figure IV-13: Temps de gel t_g en fonction du taux de cisaillement à salinité fixée en échelle logarithmique sur chaque axe (cercles : 1.15%, carrés : 1.25%, losanges : 1.35%). La droite à pour pente -1 en double échelle Log, elle est pour la fonction $t_g = A / \dot{\gamma}$. On trouve $A=7000$, 15000 , 70000 pour 1,15 1,25 et 1,35% [NaCl] respectivement.

IV-6 Discussion

Afin de prendre en compte le délai de formation d'une phase gel induite à partir d'une phase L_α , soulignons que pour une salinité donnée et un taux de cisaillement fixé, seulement de *petites fluctuations* autour d'une valeur moyenne des temps de gel sont observées. La répartition des t_g est bien centrée autour d'une valeur moyenne, et le rapport de la valeur moyenne sur la largeur à mi-hauteur de la répartition statistique est compris entre 3,4 et 6,8 pour les expériences rapportées *Figure IV-9*.

Cette répartition statistique ne correspond pas à celle que l'on pourrait attendre si la formation du gel était due à *un seul* processus activé : en effectuant un grand nombre de mesures successives dans les mêmes conditions, nous avons obtenus des distributions centrées autour des valeurs moyennes différentes de zéro.

Considérons un unique processus d'activation, la probabilité de nucléer un noyau de nouvelle phase est proportionnelle au taux de nucléation qui, selon la thermodynamique des fluctuations [Landau et Lifchitz 1994], s'écrit :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a(R)}{k_B T}\right)}$$

Avec E_a la barrière de potentiel ou énergie d'activation à franchir pour créer un germe d'une taille R , Γ_0 est une fréquence par unité de volume, qui traduit le nombre de tentatives de passage de la barrière de potentiel par le système et par unité de temps, k_B constante de Boltzmann et T la température.

Si la formation du gel suivait une telle loi, la probabilité de nucléation d'un germe $P_1(t)$ et le temps moyen $\langle t_1 \rangle_m$ d'apparition de la nouvelle phase s'écriraient :

$$P_1(t) = \Gamma \cdot e^{-\Gamma \cdot t}$$
$$\langle t_1 \rangle_m = \frac{1}{\Gamma_0} \cdot e^{\left(\frac{+E_a(R)}{k_B T}\right)}$$

Maintenant, si l'on considère un grand nombre N de processus de Poisson soit indépendants les uns des autres, soit se succédant, on obtient comme probabilités, temps moyens et rapport entre la largeur de la répartition et le temps moyen, les expressions suivantes (*cf. annexe IV-8-3* pour le calcul détaillé, L est la largeur à mi-hauteur) :

N Evènements indépendants :

$$P_i(t) = N \cdot \Gamma \cdot (1 - e^{-\Gamma \cdot t})^N \cdot e^{-\Gamma \cdot t}$$

$$\langle t_i \rangle_m = \Gamma^{-1} \cdot \ln(N) = \Gamma_0^{-1} \ln(N) \cdot e^{\left(\frac{+E_a}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{L}{\langle t_m \rangle} \approx \frac{e}{\ln(N)}$$

N Evènements successifs :

$$P_s(t) = \frac{\Gamma}{N!} \cdot (\Gamma \cdot t)^N \cdot e^{-\Gamma \cdot t}$$

$$\langle t_s \rangle_m = N \cdot \Gamma^{-1} = N \cdot \Gamma_0^{-1} \cdot e^{\left(\frac{+E_a}{k_B T}\right)}$$

$$\frac{L}{\langle t_m \rangle} = \frac{N!}{N^{N+1} e^{-N}}$$

Sur la *Figure IV-14* est représenté l'aspect de $P_i(t)$ et $P_s(t)$ normalisées pour différents N : Les courbes ont l'aspect d'une bosse centrée autour d'une valeur maximale différente de zéro, avec une légère asymétrie autour de la valeur maximale.

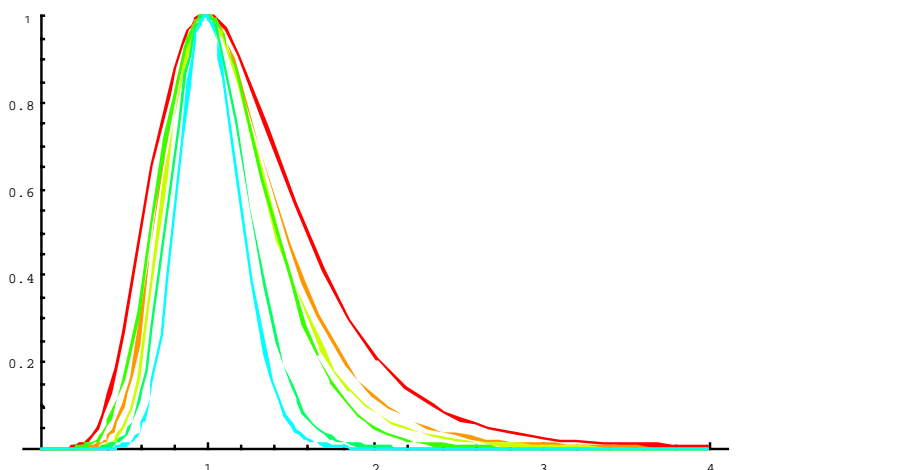


Figure IV-14 : Probabilités P_i et P_s . De l'extérieur vers l'intérieur : Statistique P_i d'évènements indépendants ($N=10, 20$ et 30) et Statistique P_s succession d'évènements ($N=10, 20$ et 30).

D'après les observations expérimentales, il semble que la probabilité à prendre en compte est celle correspondant à N évènements indépendants. En effet, les éléments de la phase induite, les oignons, apparaissent de façon aléatoire et homogène dans l'échantillon.

Pour la distribution de N évènements indépendants, le rapport de la moyenne à la largeur à mi-hauteur de la distribution s'écrit $\ln(N)/e$ (cf. *annexe IV-8-3*). Nous avons mesuré des rapports compris entre 3.4 et 6.8, correspondant à un grand nombre d'évènements :

$$10^4 < N < 10^8$$

En supposant qu'un des évènements corresponde à la formation d'un oignon, nous pouvons comparer le nombre N à celui des oignons observés. Depuis les images microscopiques, on évalue le nombre d'oignons par champ de prise de vue à 1000, pour une profondeur de champ de $60\mu\text{m}$. Le nombre maximal est alors évalué à 10^9 , c'est à dire que $\ln(N)/e \approx 7,7$. Cette valeur est du même ordre de grandeur, mais un peu plus élevée que celles déterminées depuis les distributions statistiques.

Cette description par la succession d'un grand nombre d'évènements permet de pointer vers le mécanisme de cette transition, qui est lié au coût énergétique de transformation depuis des membranes lamellaires planes (orientées par l'écoulement) vers des sphères. Ce coût est proportionnel à l'énergie $2\kappa + \bar{\kappa}$. En s'éloignant de la région des phases $[L_\alpha]_0$ (augmentation de salinité), le temps nécessaire pour transformer la phase lamellaire en phase oignon augmente, comme $2\kappa + \bar{\kappa}$. Pour des phases lamellaire de salinité proche de 1%, la transition est rapide parce que la différence d'énergie entre la configuration « sphère » et « plane » des membranes est faible, puis si l'on augmente la salinité, cette énergie augmente et ainsi t_g .

Aussi, nous avons observé que le temps de transition dépendait exponentiellement de la salinité. Dans les expressions théoriques précédentes, le temps $\langle t_i \rangle_m$ dépend exponentiellement d'une énergie d'activation. Comment connecter la salinité des phases à l'énergie d'activation de la transition?

Des expériences ont montré que pour le système AOT en solution dans l'eau salée, κ dépend peu de la salinité, et est de l'ordre de $k_B T$ [Al-Kahwaji thèse 2000]. Les solutions étudiées ici sont composées de la même quantité de molécules d'AOT, mais comportent des quantités différentes de sel : il est donc raisonnable de supposer que κ ne varie pas.

D'autre part, il a été montré [vanderLinden et Buytenhek 1997, Lekkerkerker 1990], que $\bar{\kappa}$ est sensible à la salinité : l'ajout de NaCl change la répulsion entre les têtes de surfactants à travers un changement de la longueur de Debye.

Deux contributions influencent $\bar{\kappa}$: la première, qui a pour origine les interactions des chaînes aliphatiques des molécules, et la seconde, qui a pour origine les interactions électrostatiques des têtes polaires des molécules. Etant donné que nous avons travaillé a

quantité d'AOT fixé, la première contribution à $\bar{\kappa}$ est constante quelle que soit la salinité et la seconde contribution varie selon la racine carrée de la salinité [Lekkerkerker1990].

Si l'on suppose que l'énergie d'activation E_a est proportionnelle au coût énergétique de formation d'une vésicule $\Delta E=4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})$, le temps de gel devrait varier exponentiellement avec la racine carrée de la salinité. Cette description permet de rendre compte de la dépendance exponentielle du temps de gel moyen en fonction de la salinité (cf. *Figure IV-11* et *-12*), il est cependant difficile de distinguer entre une dépendance linéaire ou en racine carrée de la salinité, étant donné l'étroitesse de la fenêtre de salinité, (entre 1% et 1,5% NaCl). Les arguments donnés ci-dessus donnent de toute façon une explication satisfaisante de la forte dépendance de t_g en fonction de NaCl.

Afin d'obtenir plus d'informations concernant la taille des premiers germes à l'origine des oignons, effectuons une comparaison quantitative. Des valeurs de $2\kappa + \bar{\kappa}$ sont disponibles dans la littérature, elles ont été déduites d'observations de la texture des phases à salinité variable (15% d'AOT), en microscopie polarisante. Même si ces mesures sont celles d'un système plus concentré, elles doivent cependant être du même ordre de grandeur pour notre système de plus faible concentration. Van der Linden et Buytenhek trouvent :

$$(2\kappa + \bar{\kappa})/k_B T \approx -0,2 + 0,3\sqrt{\text{NaCl}}$$

En tenant compte de cette expression, une bonne description des données expérimentales de la *Figure IV-11* est trouvée pour $E_a \approx 10 \cdot \Delta E$. Ceci montre que 10 défauts doivent être formés au cours de processus de nucléation des premiers germes, avant qu'il y ait formation d'un oignon. En prenant une distance interlamellaire de 300 \AA , la taille des germes trouvés par ce calcul est de $0,3 \mu\text{m}$. Les oignons observés dans l'écoulement ont des tailles bien plus larges, typiquement de l'ordre de plusieurs μm à quelques dizaines de μm . Ces germes peuvent constituer en fait le cœur des oignons de plus grande taille observés par la suite.

Au premier chapitre, ou nous avons examiné la situation des phases lamellaires au repos (statique), nous avons vu que la transition de texture entre les phases L_α et $[L_\alpha]_0$ à l'équilibre était gouvernée par le changement de signe de $2\kappa + \bar{\kappa}$, correspondant au coût de formation d'une vésicule à partir d'une phase lamellaire plane : pour des solutions de salinités $< 1\%$, $2\kappa + \bar{\kappa}$ est négatif, la formation d'oignons est favorisée à l'équilibre alors que pour des solutions de salinités $> 1\%$, $2\kappa + \bar{\kappa}$ est positif favorisant la formation de défauts de type stries huileuses.

Expérimentalement, Van der Linden et Buytenhek ont montré, dans le cas de solution d'AOT à 15%, que la disparition des oignons à l'équilibre au-delà d'une certaine salinité, correspondait bien au changement de signe de $2\kappa + \bar{\kappa}$ [vanderLinden et Buytenhek 1997].

Sous cisaillement, Bruinsma et Rabin ont montré théoriquement en 1992, que deux effets opposés peuvent affecter les modes hydrodynamiques de la phase lamellaire [Bruinsma et Rabin1992]. D'un coté, *l'effet Reynolds* a tendance à amplifier les fluctuations, et d'un autre coté, *l'effet Maxwell* réduit leur amplitude (cf. le troisième chapitre). Le résultat principal de leur théorie est la prédiction d'une suppression des fluctuations d'ondulations des membranes sous écoulement. Expérimentalement, il a été montré que les phases lamellaires sont bien orientés par l'écoulement [Roux et Knobler1988] et que leur module élastique augmente avec la vitesse d'écoulement dans des capillaires plats, ce qui prouverai expérimentalement que le cisaillement supprime les fluctuations d'ondulation (voir aussi [Al-Kahwaji2000]).

Les auteurs de nombreuses études et publications [Diat 1992 Thèse et références suivantes, Roux *et al.* 1994, Yamamoto et Tanaka 1995, Meyer *et al.* 1999, Muller *et al.* 1999, Bergenholtz et Wagner 1998, Zipfel *et al.* 1999a et b] ont montré l'existence de *transitions de texture lamellaires/oignons*, mais n'ont pas étudié la *formation au cours du temps* des phases induites ni *l'évolution au cours du temps* de leur viscosité. Ce n'est que plus récemment, et en même temps que la présente étude rapportée dans ce mémoire, qu'Escalante et Hoffman ont suivi au cours du temps l'évolution de la viscosité et de la texture d'une phase lamellaire sous cisaillement [Escalante *et Hoffmann* 2000a et b]. Ils ont montré qu'une phase L_{α} rhéofluidifiante de basse viscosité soumise à un cisaillement pendant des temps très longs, se transforme en une phase oignon rhéofluidifiante de forte viscosité. Les changements de structure durant cette transformation ont été étudiés du point de vue de la rhéologie et de la conductivité, ainsi qu'en diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), sous écoulement. Le processus de transformation peut être décrit de la façon suivante : les lamelles d'abord non orientées au repos, s'alignent dans l'écoulement de telle sorte qu'elles soient parallèles aux parois de la cellule (configuration 'c'); puis *après un certain temps de cisaillement* les membranes tournent pour se positionner perpendiculairement aux parois (configuration 'a'). A partir de ce moment, la transformation lamellaire/oignon commence, la viscosité augmentant très significativement. Le mécanisme de formation des oignons à ce stade n'est malheureusement pas compris. La transformation s'observe pour des taux de cisaillement aussi petits que $1s^{-1}$.

Cette étude présente de nombreux point communs avec celle relatée dans le présent mémoire : les phases lamellaires s'orientent sous écoulement et forment progressivement une phase oignon, en même temps que la viscosité augmente. Dans le cas du système AOT, j'ai observé l'alignement des membranes directement en configuration 'a' (ou 'b') sans qu'elles

ne passent par la configuration 'c', contrairement au système d'Hoffmann. Il existe pour les deux systèmes une durée de cisaillement minimale en deça de laquelle on n'observe pas la transition, et pour peu que l'on attende assez longtemps à un cisaillement donné, on observera la transition : le produit du temps de cisaillement par le temps de transition est constant dans les deux études *sur une certaine plage de taux de cisaillement*. Hoffman n'a cependant pas fait varier les propriétés de l'unique phase lamellaire étudiée, contrairement au cas de la présente étude où la salinité permet d'influencer sur la rigidité des membranes. Notre étude a montré que le temps de transition variait exponentiellement avec la salinité, pour un taux de cisaillement donné. Dans la suite de cette partie, nous allons appliquer la théorie de la nucléation à cette transition, pour rendre compte de la variation de t_g en fonction de NaCl et tenter d'établir une liaison entre variables microscopiques et paramètres macroscopiques.

Le processus de transformation de la phase lamellaire en phase oignon semble être le suivant : des oignons se forment dans l'écoulement à partir d'une phase lamellaire orientée, à un taux limité par le coût en énergie élastique de formation de tels défauts sphériques à partir de membranes planes. Ceci est corroboré par l'observation, bien avant la gélification, de gros oignons. Les oignons d'abord indépendants les uns des autres, s'alignent ensuite dans l'écoulement, et s'interconnectent pour former des bandes dont la taille croît tout au long de l'expérience : une séparation a lieu entre la phase lamellaire non encore transformée de faible viscosité, dont le volume diminue, et celle déjà transformée en phase 'oignon' induite de plus forte viscosité, dont le volume augmente. A partir d'un certain moment, le nombre d'oignons formé est tellement grand que le réseau d'agrégats d'oignons devient compact, connectant de part et d'autre les deux parois de la cellule expérimentale. Le système « gélifie » alors brusquement : sa viscosité augmente énormément en un laps de temps court comparativement à la durée de cisaillement précédente. La phase devient turbide en lumière blanche et montre une réponse élastique à l'application d'une déformation.

IV-7 Conclusion

Nous avons montré l'existence d'une *transition de texture induite par le cisaillement*, depuis des phases lamellaires de basse viscosité vers des phases gel induites, turbides et visqueuses, lorsqu'on leur impose un taux de cisaillement constant.

Des phases $[L_\alpha]_0$ se formant spontanément à l'équilibre dans certaines conditions physico-chimiques –plus basse salinité que les L_α – possèdent en fait le même comportement rhéologique et la même texture que les phases gel induites. Nous avons montré la similitude de ces deux types de phases.

La signature de la transition de texture $L_\alpha \rightarrow [L_\alpha]_0$ est une très forte et brutale croissance de la viscosité, qui a lieu en même temps qu'une augmentation de la turbidité. Cette augmentation de η a lieu après un certain temps d'attente bien défini. Les expériences de visualisation sous cisaillement en microscopie polarisante ont permis d'observer l'évolution temporelle de la texture microscopique de la phase pendant que la transition se produisait : un grand nombre d'oignons sont *nucléés*, aléatoirement et de façon homogène dans une phase lamellaire *orientée*. Les observations montrent aussi qu'à l'instant où la viscosité est maximale, des agrégats d'oignons qui se sont formés se connectent de part en part de la cellule expérimentale : le système ainsi formé *percole*.

En augmentant la salinité des phases lamellaires, le temps moyen de cisaillement, à $\dot{\gamma}$ constant, nécessaire avant l'observation de la transition croît très fortement –ce temps varie exponentiellement avec la salinité. Nous avons relié le temps moyen de transition au coût énergétique de formation de défauts de type vésicule depuis la phase lamellaire plane. Un modèle simple de succession d'un grand nombre de processus d'activation aléatoires nous a permis de relier la structure induite par le cisaillement aux constantes élastiques des membranes. Une relation directe entre l'écoulement et la structure microscopique des phases a ainsi été établie.

IV-8 Annexes

IV-8-1 Comparaison des expériences à σ ou $\dot{\gamma}$ imposé

La *Figure IV-A1* présente l'évolution comparative de la viscosité d'une même phase lamellaire cisailée à un taux de cisaillement imposé d'une part, et à contrainte imposée d'autre part. Le choix du taux de cisaillement et de la contrainte, dans les deux expériences, a été fait de telle sorte que les viscosités mesurées en début d'expérience (au plateau η_0) soient identiques. La viscosité mesurée au plateau est $\eta_0=3\text{mPa}\cdot\text{s}$ pour $\dot{\gamma}=600\text{s}^{-1}$. En imposant $\sigma=1.8\text{Pa}=3\text{mPa}\cdot\text{s}\cdot 600\text{s}^{-1}$, on doit mesurer, au moins pendant un certain temps, une valeur de la viscosité identique à celle observée en imposant $\dot{\gamma}=600\text{s}^{-1}$. Pendant les premières secondes de l'expérience à σ imposé, un régime transitoire est observé avant que la viscosité ne devienne constante : son origine nous est inconnue.

De toute évidence une grande différence entre les deux courbes apparaît:

- à $\dot{\gamma}$ imposé, la valeur de $\eta(t)$ se stabilise rapidement et demeure constante (plateau η_0). Une transition est ensuite nettement identifiable : brusque augmentation de η , atteinte d'un maximum au temps de gel t_g puis décroissance de η .
- à σ imposée, la solution prend un certain temps (environ 50s) avant d'atteindre la valeur du plateau η_0 escompté, d'après le calcul effectué ci-dessus. Le rhéomètre impose pourtant bien la contrainte demandée. Après 60s de cisaillement, la viscosité augmente comme dans le cas où $\dot{\gamma}$ est imposé : une transition se produit alors. Cependant, la viscosité de la phase augmente sans cesse : il est impossible d'identifier un moment où la viscosité atteint un maximum (i.e. un temps de gel) comparativement à l'expérience à $\dot{\gamma}$ imposé.

Une explication plausible de cette différence entre les enregistrements de $\eta(t)$ à σ imposé et ceux à $\dot{\gamma}$ imposé est la suivante : le rhéogramme $\eta(t)$ établi *Figure IV-2*, a mis en évidence une dépendance temporelle forte de la viscosité pour un $\dot{\gamma}$ imposé (comportement anti-thixotrope). Pendant le déroulement de l'expérience à σ imposé, à partir du moment où la viscosité commence à augmenter (signature du début de la transition), le taux de cisaillement commence à diminuer ! En conséquence, et étant donné que les phases lamellaires sont rhéofluifiantes (leur viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement est diminué), une augmentation de η au cours du temps conduit à une diminution de $\dot{\gamma}$ et donc à une nouvelle augmentation de η , et ainsi de suite. Ceci peut être évité grâce à l'expérience à $\dot{\gamma}$ imposé.

Les expériences à σ imposé n'offrant donc pas d'informations claires quant au moment précis où la transition a lieu, contrairement aux expériences où $\dot{\gamma}$ est imposé.

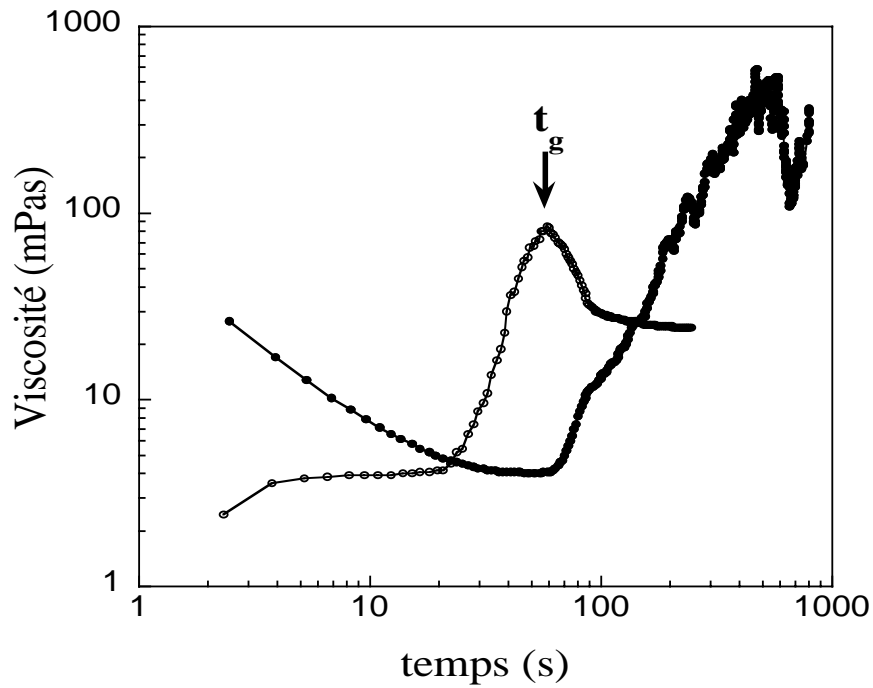


Figure IV-A1 : Viscosité d'une phase lamellaire (1.4%NaCl) en fonction du temps pour un taux de cisaillement fixé (600s^{-1} : rond vides, courbe pointée avec la flèche et t_g) et pour une contrainte imposée (1.8Pa : rond pleins). Les échelles sont logarithmiques afin de faciliter la lecture et la comparaison des deux courbes.

IV-8-2 Précautions expérimentales concernant l'étude des phases lamellaires

Comme nous l'avons dit au premier chapitre, l'AOT en solution s'hydrolyse au cours du temps, produisant son propre co-tensioactif. Les propriétés de la phase sont ainsi progressivement modifiées lors du *vieillessement* des solutions.

Les mesures statistiques, afin d'être valide, doivent s'effectuer sur des périodes courtes. En effet, la *Figure IV-A2* présente la répartition des t_g (phase lamellaire de 1,30%NaCl cisailée à $50s^{-1}$) en fonction du jour de mesure et ce sur une période d'un mois, après les quatre semaines de mise à l'équilibre. Quelques mesures sont effectuées pour divers temps de vieillissement, à chaque fois sur des échantillons non pré-cisailées, issues de la même préparation d'origine. Les mesures présentées sont au nombre de 90. La date de la première mesure correspond à la fin de la quatrième semaine de mise à l'équilibre de la phase lamellaire, les solutions devant être laissées au repos environ quatre semaines après qu'elles aient été préparées. On constate qu'au-delà du cinquième jour de mesure, le temps de gel moyen augmente : le temps d'attente de la transition moyen s'allonge avec le vieillissement de la solution. Nous n'avons donc pas la possibilité d'accéder à la véritable répartition statistique des t_g , les conditions de reproductibilité strictes des expériences ne sont pas remplies au delà de 5 jours. La *Figure IV-A2* présente la distribution de probabilité de ces temps de gel, chaque niveau de gris correspond à un vieillissement donné: la distribution présente une forte asymétrie autour d'un maximum différent de zéro. Les mesures effectuées les premiers jours se répartissent de façon homogène autour d'une valeur moyenne journalière similaire.

D'autre part, la valeur de la viscosité mesurée au début du cisaillement (η_0) décroît sensiblement au cours du vieillissement : elle passe de 9mPas pour les mesures effectuées le 30^{ème} jour après préparation de l'échantillon à 7,5mPas pour les mesures du 66^{ème} jour.

Les différentes séries d'expériences présentées par la suite ont donc été faites le plus rapidement possible, sur une période n'excédant pas trois à quatre jours maximum, après les quatre semaines de mise à l'équilibre des solutions.

Un autre point important doit être pris en compte, concernant les effets dus au pré-cisaillement des phases lorsqu'elles sont injectées dans la cellule de Couette à l'aide d'une pipette. Chacune des expériences doit être effectuée en respectant scrupuleusement le même protocole expérimental. L'utilisation d'une micropipette Gibson permet de fixer exactement le volume de solution cisailé (5,8ml). Avec un embout conique à large section, l'emploi de cette pipette minimise au maximum le pré-cisaillement de la phase, si l'on maintient manuellement un débit faible à la sortie de la pipette. Le rotor du rhéomètre est ensuite abaissé très lentement. Si ces précautions sont respectées, quelque soit le temps de repos de la phase

lamellaire avant le début de l'expérience dans la cellule de Couette, on n'observe pas de variation significative du temps moyen $\langle t_g \rangle$. Par contre, une phase lamellaire injectée trop violemment avec la pipette transitera plus rapidement pour un même cisaillement qu'une phase non pré-cisaillée. Ceci montre que le cisaillement lors du remplissage de la cellule est négligeable s'il est effectué *très lentement* avec une pipette à large embout.

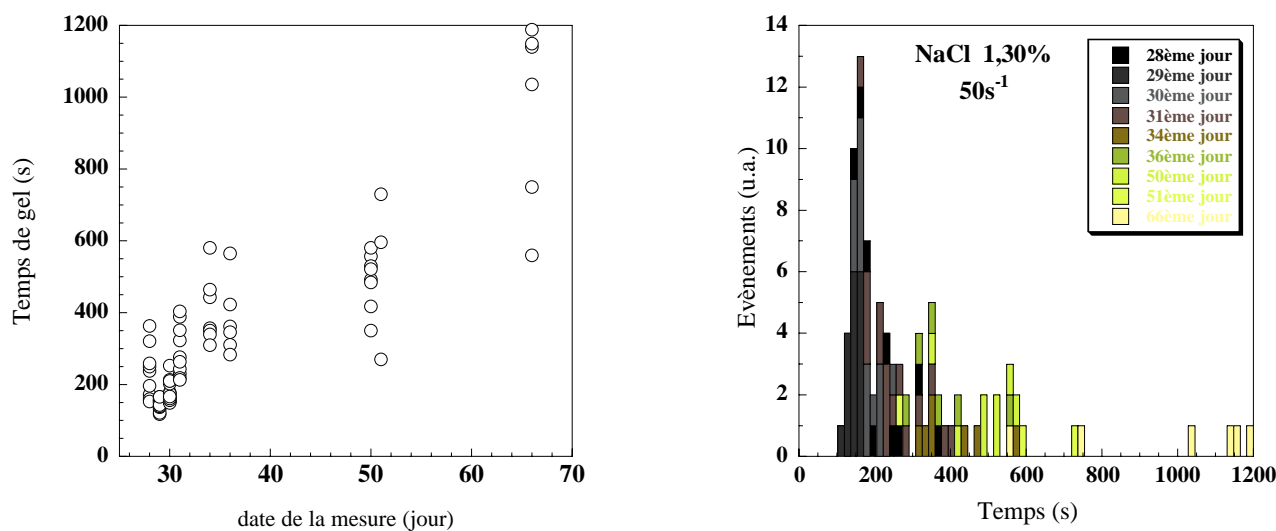


Figure IV-A2 : Mesures successives des t_g pour une phase lamellaire à 1,30%NaCl, cisaillement imposé de $50s^{-1}$, en fonction des jours de mesures après la mise à l'équilibre pendant 4 semaines (90 mesures au total).

En suivant ces précautions, on est à même d'étudier la statistique de répartition des t_g . La Figure IV-9 du paragraphe IV-5-1 montre trois distributions des t_g , obtenues en mesurant 80 fois de suite t_g sur une même phase lamellaire non pré-cisaillée. Les expériences sont effectuées exactement dans les mêmes conditions de salinité, de cisaillement et de température. La température est contrôlée par un bain thermostaté à $20,0 \pm 0,1^\circ$.

IV-8-3 Calcul de la probabilité de N évènements

Nous allons, dans cette annexe, calculer la répartition de probabilité d'occurrence de N évènements aléatoires, arrivant indépendamment les uns des autres dans une première partie, et arrivant successivement les uns après les autres.

IV-8-1-1 N évènements indépendants

Soit un évènement correspondant à un processus activé, la probabilité d'un tel évènement s'écrit, en fonction du taux de nucléation Γ ($\Gamma(R)=\Gamma_0 \exp(-E_a(R)/k_B T)$) :

$$P(t)=\Gamma \cdot \exp(-\Gamma t) \quad \text{Eq. A-1}$$

Avec R la taille du noyau nucléé, E_a l'énergie d'activation, Γ_0 une fréquence caractéristique de tentative de passage de la barrière d'activation par seconde par le système. Cette distribution est une exponentielle décroissante et le temps moyen de cette distribution s'écrit :

$$\langle t_m \rangle = \Gamma_0^{-1} \cdot \exp(+E_a/k_B T) \quad \text{Eq. A-2}$$

Considérons maintenant la succession de N de ces évènements de probabilité donnée par l'équation A-1, de façon *indépendante* les uns des autres et cherchons sa répartition de probabilité. Après qu'ait été nucléé le $(n-1)^{\text{ième}}$ germe, la probabilité de nucléer le $n^{\text{ième}}$ germe est la même, il n'y a pas de corrélation entre $n-1$ et n . La *Figure IV-A3* schématise cela :

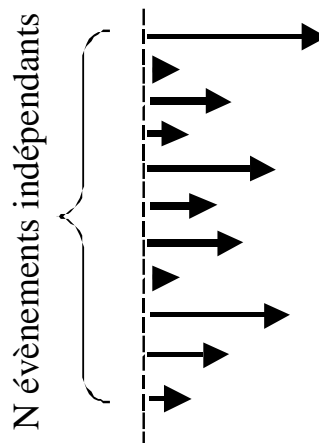


Figure IV-A3 : Schéma illustrant l'occurrence de N évènements indépendants aléatoires

La probabilité recherchée s'écrit donc :

$$P(t) = A \cdot \left[\int_0^t e^{-t.\Gamma} dt \cdot \int_0^t e^{-t.\Gamma} dt \dots \right] \cdot e^{-t.\Gamma} \quad \text{Eq. A-3}$$

Avec A la constante de normalisation, la parenthèse contenant N-1 termes. Donc :

$$P(t) = A \cdot [1 - e^{-t.\Gamma}]^{N-1} \cdot e^{-t.\Gamma} \quad \text{Eq. A-4}$$

La *Figure IV-A4* suivante donne la représentation graphique de P(t) pour A=1 et $\Gamma=1$ et trois N différents : pour N=1, on retrouve évidemment une loi de Poisson, pour N=2 et 6 on voit que la répartition présente un maximum autour d'une valeur différente de zéro.

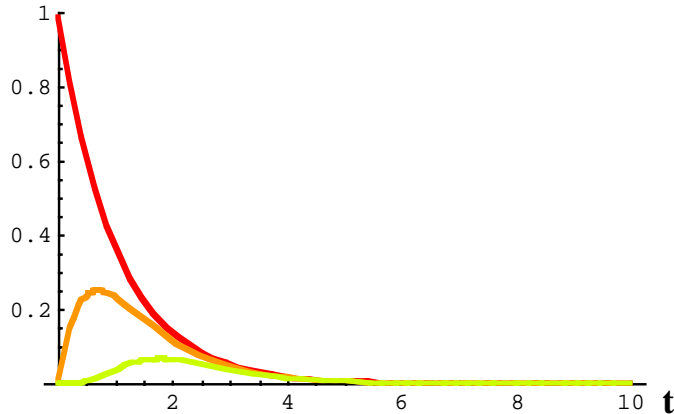


Figure IV-A4 : Représentation graphique de P(t), non normalisée, pour N=1 (exponentielle décroissante depuis 1), N=2 (maximum autour de t=1) et N=6 (maximum autour de t=2).

Normalisons cette distribution comme suit et trouvons son maximum grâce à :

$$\int_0^t P(t) dt = 1 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial P(t)}{\partial t} \right|_{t=\langle t_m \rangle} = 0 \quad \text{Eq. A-5}$$

On obtient finalement :

$$P(t) = N.\Gamma \cdot [1 - e^{-t.\Gamma}]^{N-1} \cdot e^{-t.\Gamma} \quad \text{et} \quad \langle t_m \rangle = \ln(N) \cdot \Gamma^{-1} \quad \text{Eq. A-6}$$

Sur la *Figure IV-A5* sont représentés trois probabilités P(t) différentes, pour N=10, 20 et 30 (les trois courbes ont ici en plus été normalisés de telle façon que la probabilité à $\langle t_m \rangle$ soit égale à 1).

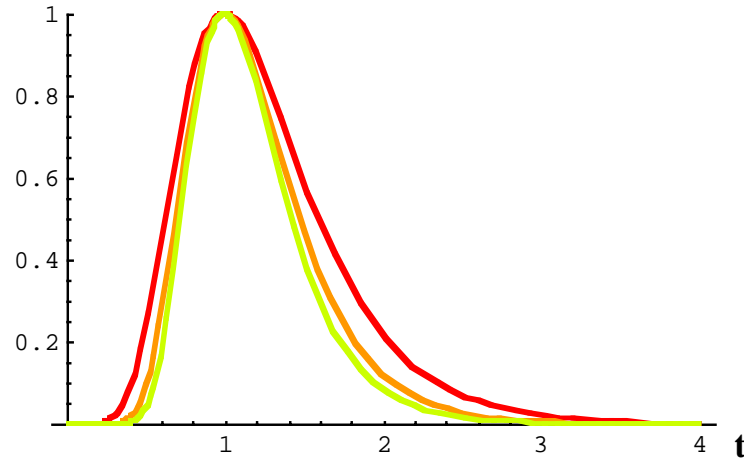


Figure IV-A5 : Probabilité $P(t)$ normalisée, cf. Eq. A-6, pour $N=10, 20$ et 30 (courbes de l'extérieur vers l'intérieur).

On remarque que la distribution présente un maximum très piqué autour de la valeur $\langle t_m \rangle$, et que la largeur de la distribution diminue quand on augmente le nombre d'évènements. La distribution est asymétrique autour de la valeur $\langle t_m \rangle$.

Déterminons le rapport de la largeur à mi-hauteur sur le temps $\langle t_m \rangle$, quantité que nous pouvons déterminer expérimentalement. Pour ce faire, nous supposons que le produit de $P(\langle t_m \rangle)$ par la largeur à mi hauteur L est égale à l'aire de la probabilité, c'est à dire l'unité. Ainsi :

$$P(\langle t_m \rangle) = \Gamma \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-1} \quad \text{Eq. A-7}$$

Donc pour $N \rightarrow +\infty$, cette expression se simplifie en $P(\langle t_m \rangle) = \Gamma / e$, donc $L = e/\Gamma$ et :

$$\frac{L}{\langle t_m \rangle} \approx \frac{e}{\ln(N)} \quad \text{Eq. A-8}$$

$$P(t) = N \cdot \Gamma \cdot [1 - e^{-t \cdot \Gamma}]^{N-1} \cdot e^{-t \cdot \Gamma}$$

$$\langle t_m \rangle = \ln(N) \cdot \Gamma^{-1} = \ln(N) \cdot \Gamma_0^{-1} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$

$$\frac{L}{\langle t_m \rangle} \approx \frac{e}{\ln(N)}$$

IV-8-1-2 N évènements successifs

Effectuons le même type de calcul, pour N évènements successifs. La probabilité à un instant donné dépend des évènements précédents, comme l'illustre la *Figure IV-A6*.

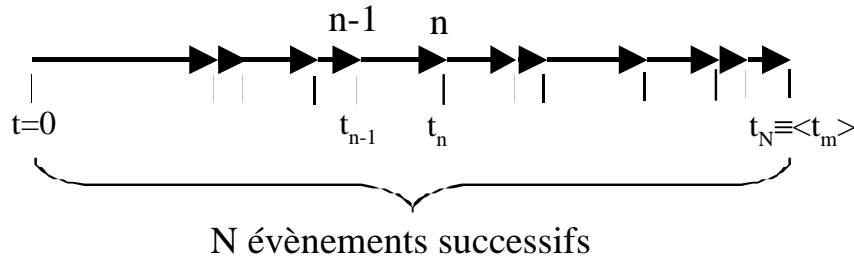


Figure IV-A6 : Schéma permettant d'illustrer la *succession* de N évènements aléatoires

On calcule ainsi par récurrence cette deuxième probabilité :

$$\frac{\partial P(t_n)}{\partial t_n} = P(t_{n-1}) \cdot e^{-\Gamma \cdot (t_n - t_{n-1})} \quad \text{Eq. A-9}$$

On obtient comme probabilité, en normalisant comme dans le cas précédent par rapport à l'aire, que l'on prend égale à l'unité (voir *Figure IV-A7* et *-A8* page suivante) :

$$P(t) = \frac{\Gamma}{N!} \cdot (\Gamma \cdot t)^N \cdot e^{-\Gamma \cdot t} \quad \text{Eq. A-10}$$

Le temps pour lequel la dérivé de la probabilité s'annule s'écrit :

$$\langle t_m \rangle = N \cdot \Gamma^{-1} \quad \text{Eq. A-11}$$

La probabilité à vaut alors :

$$P(\langle t_m \rangle) = \Gamma \cdot \frac{N^N e^{-N}}{N!} \quad \text{Eq. A-12}$$

Et en effectuant le même calcul que précédemment concernant le rapport $L/\langle t_m \rangle$:

$$\frac{L}{\langle t_m \rangle} = \frac{N!}{N^{N+1} e^{-N}} \quad \text{Eq. A-13}$$

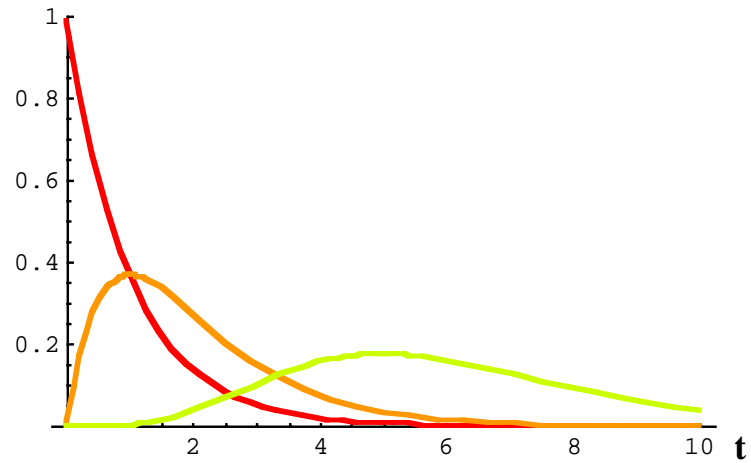


Figure IV-A7: Représentation graphique de $P(t)$, non normalisée, pour $N=1$ (exponentielle décroissante depuis 1), $N=2$ (maximum autour de $t=1$) et $N=6$ (maximum autour de $t=2$).

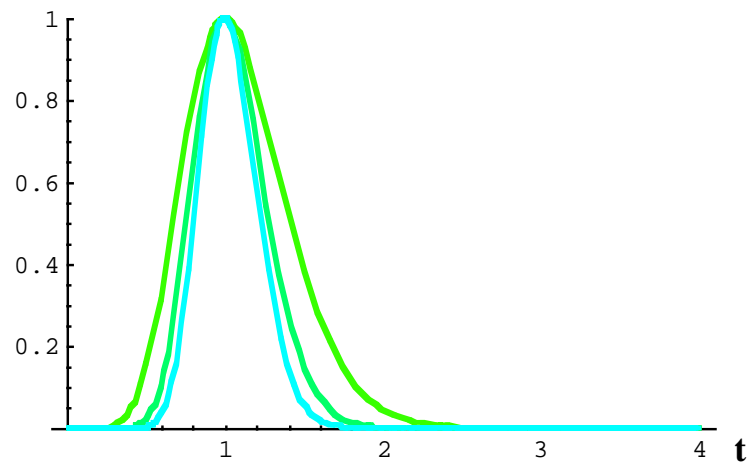


Figure IV-A8: Probabilité $P(t)$ normalisée, cf. Eq. A-6, pour $N=10$, 20 et 30 (courbes de l'extérieur vers l'intérieur).

Chapitre V

Cisaillement de la phase éponge :

Transition $L_3/[L_\alpha]_0$

CHAPITRE V	113
CISAILLEMENT DE LA PHASE ÉPONGE :	113
TRANSITION $L_3/[L_\alpha]_0$	113
V-1 INTRODUCTION	115
V-2 EXPÉRIENCES.....	115
V-2-1 VISCOSITÉ EN FONCTION DU TEMPS À UN $\dot{\gamma}$ FIXÉ	115
V-2-2 VISUALISATION DE LA PHASE SOUS CISAILLEMENT.....	117
V-2-2-2 <i>Aspect macroscopique : cellule de Couette.....</i>	<i>117</i>
V-2-2-3 <i>Aspect microscopique : texture à t_g dans la géométrie Couette.....</i>	<i>119</i>
V-2-2-4 <i>Aspect microscopique : cellule de cisaillement cone-plan.....</i>	<i>120</i>
V-2-3 VISCOSITÉ AVANT ET À T_G : CARACTÉRISTIQUES DE LA PHASE INDUITE.....	125
V-2-4 STATISTIQUE DES DIFFÉRENTS TEMPS CARACTÉRISANT LA TRANSITION	126
V-2-4-1 <i>Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de la salinité à un $\dot{\gamma}$ fixé.....</i>	<i>126</i>
V-2-4-2 <i>Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de $\dot{\gamma}$ à une salinité fixée</i>	<i>128</i>
V-2-4-3 <i>Variation de t_p et (t_g-t_p) moyens en fonction de $\dot{\gamma}$ et de NaCl</i>	<i>130</i>
V-3 DISCUSSION.....	131
V-3-1 DISCUSSION DES RÉSULTATS	131
V-3-1 TRANSITIONS ISOTROPE/LAMELLAIRE : THÉORIE	135
V-3-2 TRANSITIONS ÉPONGE/LAMELLAIRES : EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES.....	137
V-3-2-1 <i>Système CPCI/Hexanol/Eau/NaCl.....</i>	<i>137</i>
V-3-2-2 <i>Système $C_{12}E_3$/Eau.....</i>	<i>138</i>
V-3-2-3 <i>Études antérieures de la viscosité de phases L_3</i>	<i>139</i>
V-4 CONCLUSION.....	141

V-1 Introduction

Au cours de ce cinquième chapitre, nous allons examiner l'effet du cisaillement sur les phases éponges L_3 et tenter de relier les propriétés physiques de la structure microscopique des membranes de la phase à ses propriétés à l'écoulement.

Les comportements statiques et dynamiques des phases éponges ont été présentés aux premier et troisième chapitres respectivement. Rappelons qu'une phase L_3 est constituée, en première approximation, d'une seule membrane de surfactant, connectée à elle-même par l'intermédiaire de nombreux *passages*. Cette structure est bi continue, la membrane délimitant deux volumes équivalents de solution. Les passages sont disposés de façon aléatoire sur la membrane. L'aspect topologique de la membrane est tel qu'en tout point, ses deux rayons de courbure pointent dans des directions opposées : elle possède une courbure gaussienne négative et elles se répartissent dans la solution de façon isotrope. Au repos, les phases L_3 sont transparentes optiquement. Ce sont des fluides newtoniens, et dans le cas des solutions étudiées à 7% d'AOT et de salinité comprise entre 1,8 et 2,0%, elles ont une viscosité $\eta=10\pm 1$ mPas, voir le préambule du quatrième et cinquième chapitre. Une légère agitation des bouteilles contenant les phases éponges fait apparaître des régions anisotropes et turbides en lumière blanche. Examinons le comportement rhéologique et rhéo-optique de ces phases sous cisaillement, dans des cellules de Couette et Cône-plan.

V-2 Expériences

V-2-1 Viscosité en fonction du temps à un $\dot{\gamma}$ fixé

La *Figure V-1*, page suivante, présente un enregistrement de la viscosité en fonction du temps $\eta(t)$, d'une phase éponge de salinité 1.90%, cisillée à taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}=1000\text{s}^{-1}$, dans la cellule de Couette dont l'espacement entre les cylindres est 0,125 mm. Le rhéomètre fournit une valeur toutes les 10s. Avant le début de chaque expérience, les solutions sont laissées au repos quelques minutes dans la cellule de mesure, afin de minimiser d'éventuels effets de pré-cisaillement.

La valeur de la viscosité enregistrée (viscosité apparente) reste constante et égale à 10mPas pendant plusieurs centaines de secondes. Puis, soudain, la viscosité augmente de pratiquement un ordre de grandeur, atteint un maximum, puis décroît. η se stabilise à une valeur plateau un peu moins élevée que le maximum atteint quelques instants avant.

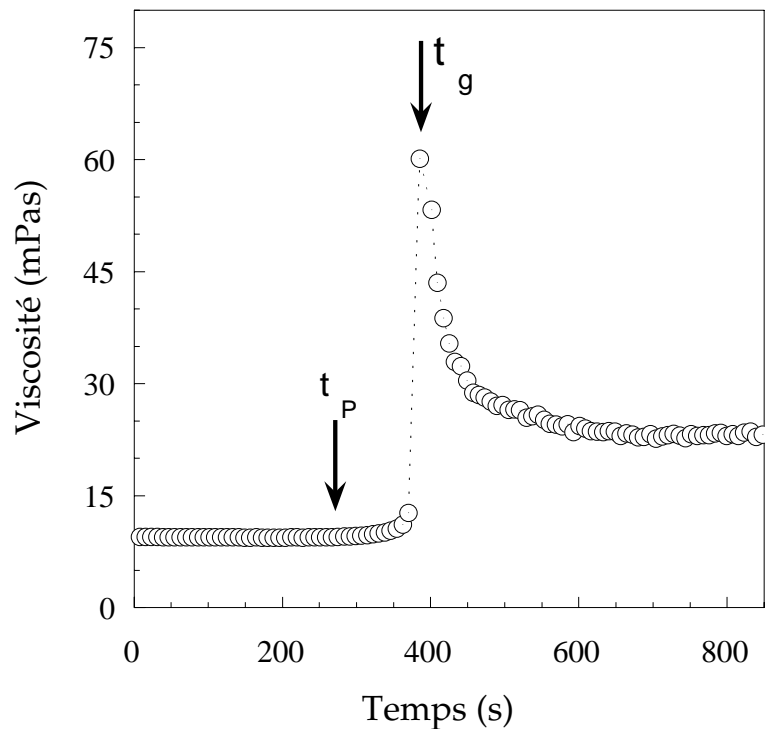


Figure V-1 : Viscosité d’une phase éponge en fonction du temps à cisaillement imposé constant dans le temps (salinité 1.90%, cisaillement $1000s^{-1}$, entrefer de la cellule de Couette 0,125mm).

Globalement, quelles que soient les valeurs des paramètres expérimentaux (salinité ou cisaillement), un comportement similaire de celui décrit ci-dessus est observé. Cependant, le temps d’attente précédant l’augmentation soudaine de viscosité est très variable, compris entre quelques minutes et plusieurs heures, que l’on change le taux de cisaillement ou la salinité de l’échantillon étudiée.

En observant attentivement la cellule expérimentale au moment de l’atteinte du maximum de viscosité, on s’aperçoit qu’une partie de l’échantillon est de nouveau expulsé. Cette partie expulsée, de même que le reste de l’échantillon –que l’on peut observer après arrêt du cisaillement en effectuant un prélèvement dans la cellule expérimentale– est d’aspect très turbide et possède une consistance proche de celle d’un *gel*.

Si l’expérience est arrêtée juste avant l’expulsion d’une partie de la solution, en exerçant sur le rotor une légère rotation dans un sens, celui-ci une fois libéré revient partiellement vers sa position d’équilibre initiale, en tournant dans le sens opposé: la solution qui avait, avant l’expérience, le comportement rhéologique d’un fluide newtonien, exhibe maintenant une réponse élastique à une déformation.

Par analogie avec les notations adoptées au quatrième chapitre, le terme de *phase gel* sera employé pour désigner la phase induite après le cisaillement d'une phase L_3 , au *temps de gel* t_g (temps où la viscosité atteint son premier maximum et où de la phase gel est expulsée du rhéomètre). Le *temps de plateau* t_p désignera le temps à partir duquel la variation de la viscosité devient décelable : avant cet instant, la viscosité reste parfaitement constante (variation entre chaque point de mesure inférieure à 1%). Le *temps de montée*, ou *temps de croissance*, correspond à la durée $t_g - t_p$.

Si l'on compare l'évolution temporelle de la viscosité, sous cisaillement constant, de la phase L_3 , à celle rapportée au quatrième chapitre pour la phase L_α (cf. *Figure IV-1*), on constate que les deux évolutions sont similaires. Cependant, dans le cas de la phase L_3 , à un taux de cisaillement identique, –1) le temps de montée est plus court que dans le cas de la phase L_α et –2) la viscosité est parfaitement constante avant t_p , alors que dans le cas de la L_α , on observait une faible augmentation continue de η tout au long de l'expérience.

V-2-2 Visualisation de la phase sous cisaillement.

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'évolution de la *texture* de la phase éponge sous cisaillement. Nous allons utiliser différents montages expérimentaux (décrits au deuxième chapitre) afin d'observer directement cette transition sous écoulement, et de tenter d'identifier par quelles étapes la phase éponge se transforme telle en cette phase induite turbide, et de quoi est elle composée ?

Les différentes observations rapportées par la suite se révèlent indépendantes de la salinité des phases éponges, comprises entre 1.8 et 2.0% NaCl. La salinité est précisée le cas échéant.

V-2-2-2 Aspect macroscopique : cellule de Couette

La succession des images de la *Figure V-2* présente l'aspect optique de la phase éponge dans la géométrie Couette transparent, éclairée en lumière blanche. Les images sont prises au cours de l'expérience, après arrêt pendant quelques secondes du cisaillement.

Un Stator transparent permet la visualisation des structures se développant dans l'écoulement. La solution est éclairée par le haut, à l'aide d'une fibre optique, ce qui permet de visualiser la présence d'objets diffusant la lumière.

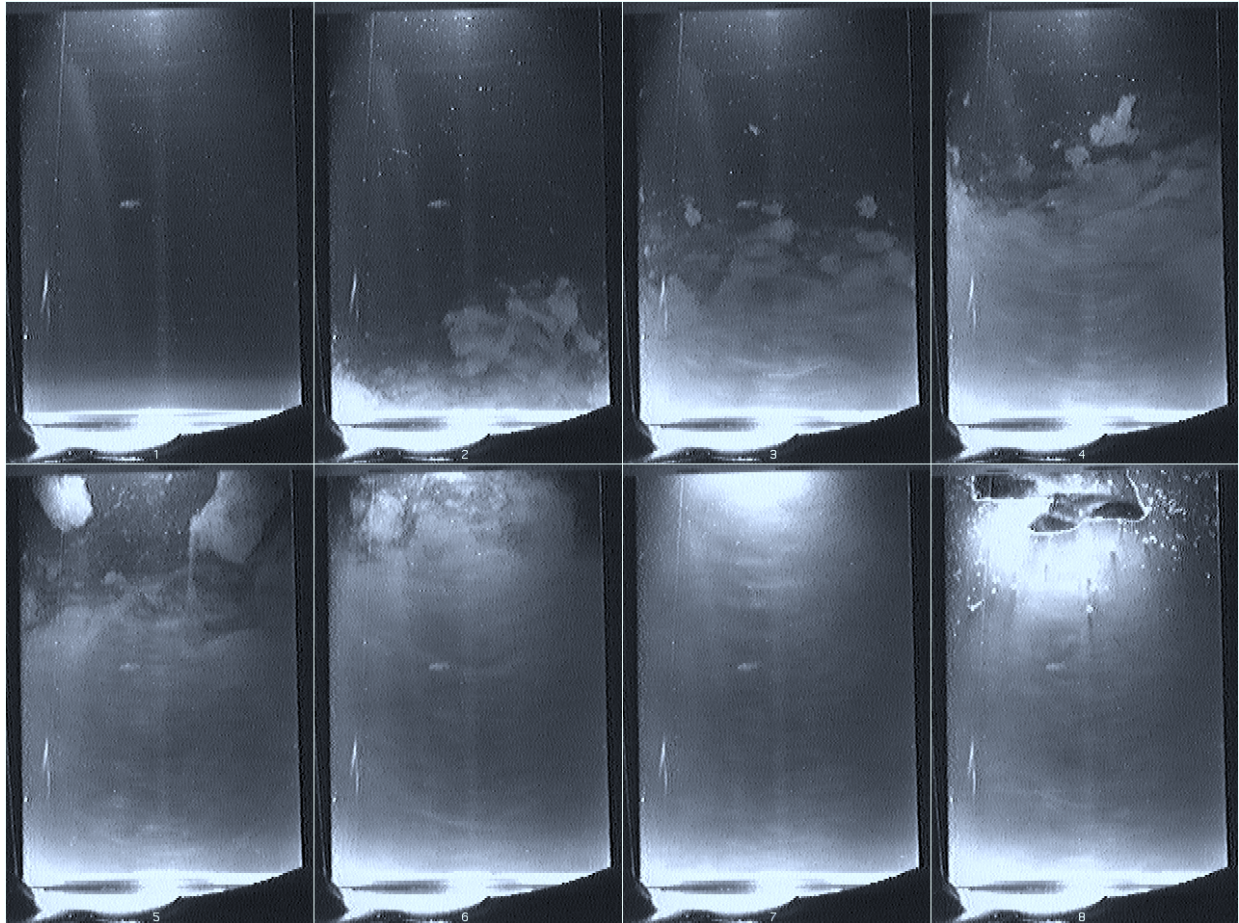


Figure V-2 : Images prises successivement (à l'arrêt du cisaillement) en lumière blanche, d'une phase L_3 ($\text{NaCl}=1.80\%$), cisailée à 780s^{-1} . Temps croissant de gauche à droite et de haut en bas : La première image à été prise après 15 minutes environ de cisaillement, et les suivantes toutes les 15 secondes environ. Les images ont été prises une seconde après l'arrêt du cisaillement, puis l'expérience reprenait pendant une dizaine de secondes et ainsi de suite jusqu'à la gélification t_g . La relaxation pendant l'arrêt du cisaillement (permettant la prise d'image en 3s) est totalement négligeable.

Sous écoulement avant t_p , c'est à dire pendant le plateau de viscosité à $\eta_0=10\text{mPas}$ (cf. *Figure V-1*), l'échantillon conserve le même aspect qu'au repos : il apparaît transparent sans objet diffusant (première image). Ensuite (images 2 à 7), à partir d'un temps légèrement inférieur à t_p , une région turbide, diffusant fortement la lumière, apparaît depuis le fond de la cellule. Cette région turbide envahie progressivement tout le volume. Au moment de la gélification, à t_g , toute la solution est devenue entièrement turbide : elle est expulsée en partie, comme le montre l'image 8 où l'on distingue des bulles d'air. Le temps de prise de vue entre chaque image (de 2 à 8), est d'environ 10 secondes. Cette expérience permet de montrer qu'après qu'un premier volume de nouvelle phase turbide soit apparu au fond de la cellule de cisaillement, une croissance rapide de cette phase induite a lieu. La période de croissance de cette phase diffusante correspond à la période d'augmentation de viscosité, entre t_p et t_g .

V-2-2-3 Aspect microscopique : texture à t_g dans la géométrie Couette.

Cette série d'expériences porte sur l'observation, au microscope polarisant, après prélèvement à t_g dans la géométrie de Couette, d'un échantillon de solution gel induit. La solution est mise au repos dans des capillaires en verre plat (canules 30x5x0.7mm) posés sur une platine du microscope. L'injection de solution est faite lentement –par capillarité– afin de minimiser les effets d'orientation dus à l'écoulement.

La *Figure V-3*, page suivante, présente des images obtenues à différents taux de cisaillements de la même phase éponge à t_g . On observe de nombreux oignons, dans un milieu qui est biréfringent, c'est une phase lamellaire avec des défauts oignons. L'aspect des oignons (cf. premier et troisième chapitre) est tel que leurs quartiers sont de différente brillance, et ce quel que soit l'azimut entre le plan de la canule et les directions de polarisation des P/A croisés : ceci montre l'existence d'une matrice lamellaire *orientée* entre les oignons. Cette orientation semble avoir été provoquée par le cisaillement de l'échantillon au moment de son injection dans la canule d'observation. Le milieu entre les oignons conserve cette biréfringence pendant des temps longs, la relaxation de cette phase induite est très lente (nous l'étudierons en détail au cours du sixième chapitre). Cette phase lamellaire entre les oignons présente une luminosité assez inhomogène, sur des échelles de quelques centaines de μm . Aucune strie huileuse n'est observée.

La phase induite au temps de gel est une phase lamellaire contenant des oignons.

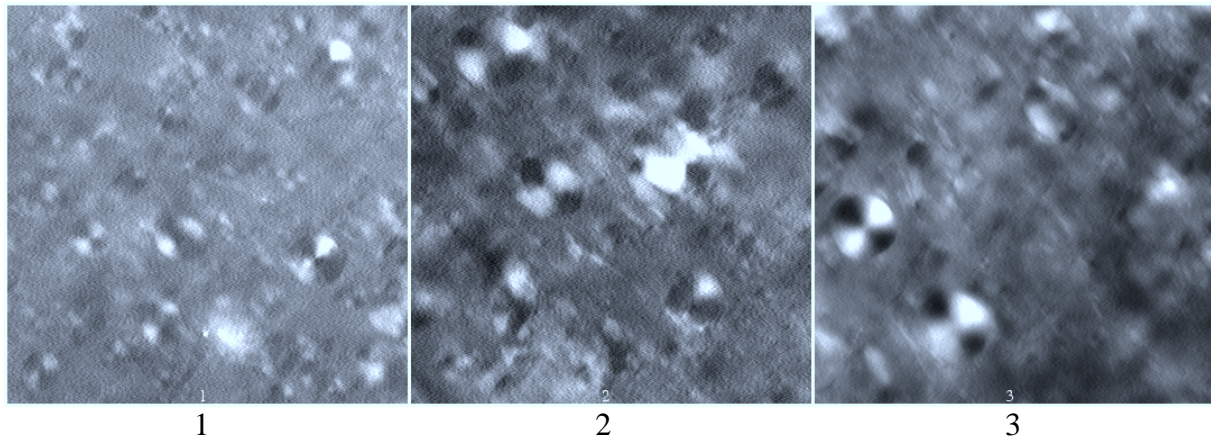


Figure V-3 : Images de la phase 1.80% à l'instant de gélification, t_g . Observations effectuées après transfert d'un peu de solution gel depuis la cellule Couette du rhéomètre dans un capillaire plat (taille des images $150\mu\text{m} * 150\mu\text{m}$; -1) 750s^{-1} -2) 1500s^{-1} et -3) 2000s^{-1} .

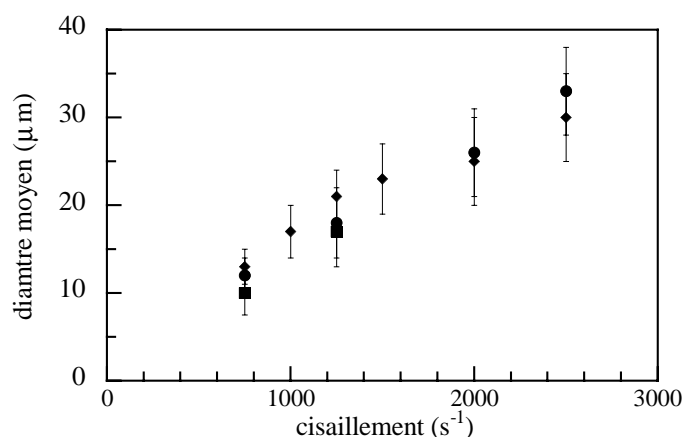


Figure V-4 : Diamètre des oignons en fonction du cisaillement, mesuré à partir d'images comme celles présentées sur la figure V-3 en effectuant une moyenne sur 20 oignons, à différentes profondeurs de champs dans la canule (30*5*0,7mm). Les barres d'erreur correspondent aux diamètres minimums et maximums observés.

La taille des oignons semble, de prime abord, très polydisperse, mais on peut se rendre compte que leur taille moyenne augmente avec le cisaillement. En effet, sur la Figure V-4 est présenté la variation de la taille des oignons (moyenne effectuée sur 20 sélections de champ) en fonction du taux de cisaillement. La seule comparaison dont on dispose, concerne la transition de texture lamellaire/oignon où Olivier Diat a montré que la taille des oignons formés décroît avec le taux de cisaillement [Diat 1992, thèse].

V-2-2-4 Aspect microscopique : cellule de cisaillement cone-plan.

La solution à étudier est pipetée, puis versée dans la cellule de cisaillement cone-plan (volume 15ml, cf. troisième chapitre) très lentement afin de minimiser les effets de pré-cisaillement. La solution est ensuite laissée au repos pendant environ une demi-heure. La pièce d'expérimentation est thermostatée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Aux vitesses de rotation les plus élevées, il n'est pas possible de visualiser des détails dans l'écoulement, car les objets biréfringents qui se forment passent dans le champ de vision trop rapidement par rapport à la vitesse d'acquisition vidéo (25Hz). Une astuce permet de contourner cette difficulté : en translatant la platine de cisaillement à une vitesse proche de celle du fluide au lieu d'observation, on peut obtenir la netteté. Ceci permet, comme dans le cas de la phase lamellaire au quatrième chapitre, de visualiser au niveau microscopique *sans arrêter le cisaillement*, les structures biréfringentes se développant dans l'écoulement.

- On observe que la biréfringence de la phase L_3 est nulle au repos. Il en est de même sous cisaillement constant au cours des premières dizaines de minutes de cisaillement. Nous avons vérifié, en changeant l'inclinaison du plan de la cellule de cisaillement avec la direction du faisceau lumineux, qu'aucune biréfringence n'apparaissait. La phase L_3 reste isotrope optiquement pendant les premières minutes de cisaillement.

- Après un certain temps de cisaillement de plusieurs dizaines de minutes à une heure environ (ce temps fluctue beaucoup d'une expérience à l'autre), vers le centre de rotation de la cellule de cisaillement des oignons apparaissent. Proche du centre de rotation, le disque d'espacement entre le cône et le plan cisaille un petit volume de solution de façon irrégulière et à des taux plus élevés que le reste de l'échantillon.

La *Figure V-5* montre des images prises pour une phase de 1.90% NaCl, après une heure de cisaillement, à $40s^{-1}$. La première image est un montage de 2 champs de prise de vue adjacents, proches du centre de rotation de la cellule, situé à la droite de l'image. Avant que le cisaillement ne soit arrêté, la direction d'écoulement était du bas vers le haut. De petits points très brillants peuvent être distingués nettement dans un milieu d'une luminosité homogène et faible. Ces petits points blancs sont des oignons, de diverses tailles mais n'excédant pas quelques dizaines de μm de diamètre, comme le montre la deuxième image, d'un champ plus restreint, est prise avec un grossissement plus fort et. Leur taille est polydisperse. L'absence d'oignons sur la gauche de la première figure est manifeste, alors qu'à la droite de la même image, la phase est densément peuplée d'oignons. On distingue un front net entre ces deux régions, vers le premier quart à gauche de la première image. On remarque que ce front se propage à une vitesse très faible (inférieure à quelques micromètres par minute), du centre vers l'extérieur de la cellule.

Les oignons s'alignent selon la direction de l'écoulement (verticale), et forment ensuite de petits agrégats, comme le montre la deuxième et troisième image de la *Figure V-5*. Ces agrégats d'oignons subsistent très longtemps après l'arrêt du cisaillement, alors que la luminosité du milieu entre les oignons décroît.

Il semble donc qu'il y ait formation et agrégation d'oignons non uniformément dans l'échantillon, ceci depuis la région proche du centre de la cellule de cisaillement avant propagation et/ou croissance de cette région riche en oignons vers le reste de l'échantillon.

La dernière image de la *Figure V-5* présente un agrandissement d'une région dense en oignons, proche du centre de rotation de la cellule. De grandes structures apparaissent : elles font plusieurs centaines de μm de longueur et de quelques dizaines de μm de largeur, et sont extrêmement lumineuses entre P/A croisés. Ces structures sont constituées d'agrégats d'oignons, ce sont des *filaments* qui présentent un fort comportement élastique comme le montre la succession d'images de la *Figure V-6*.

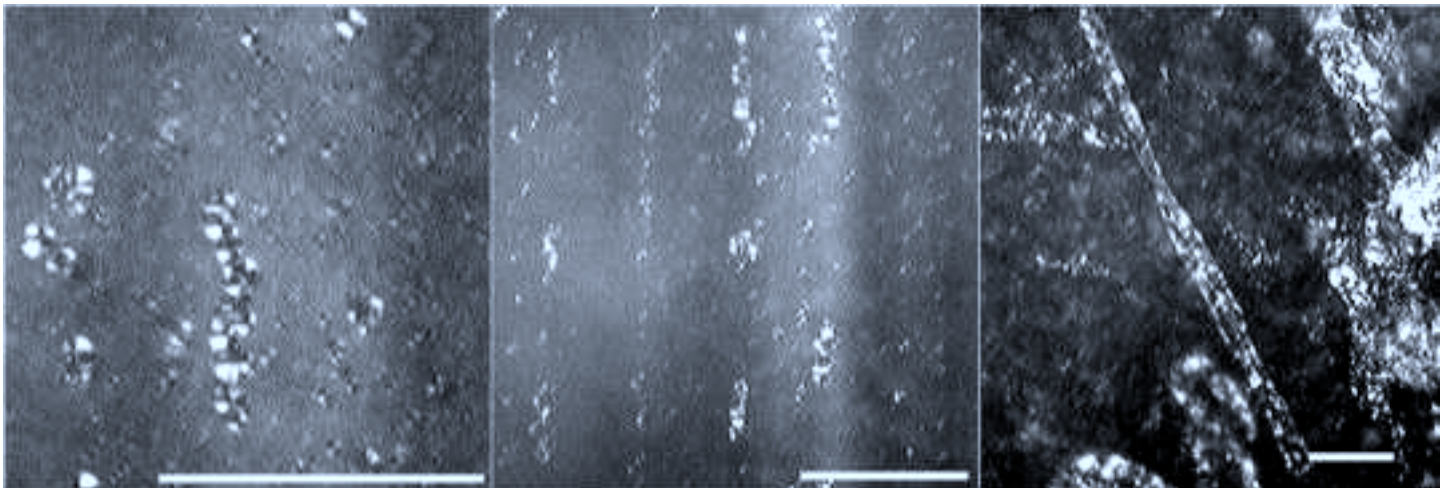
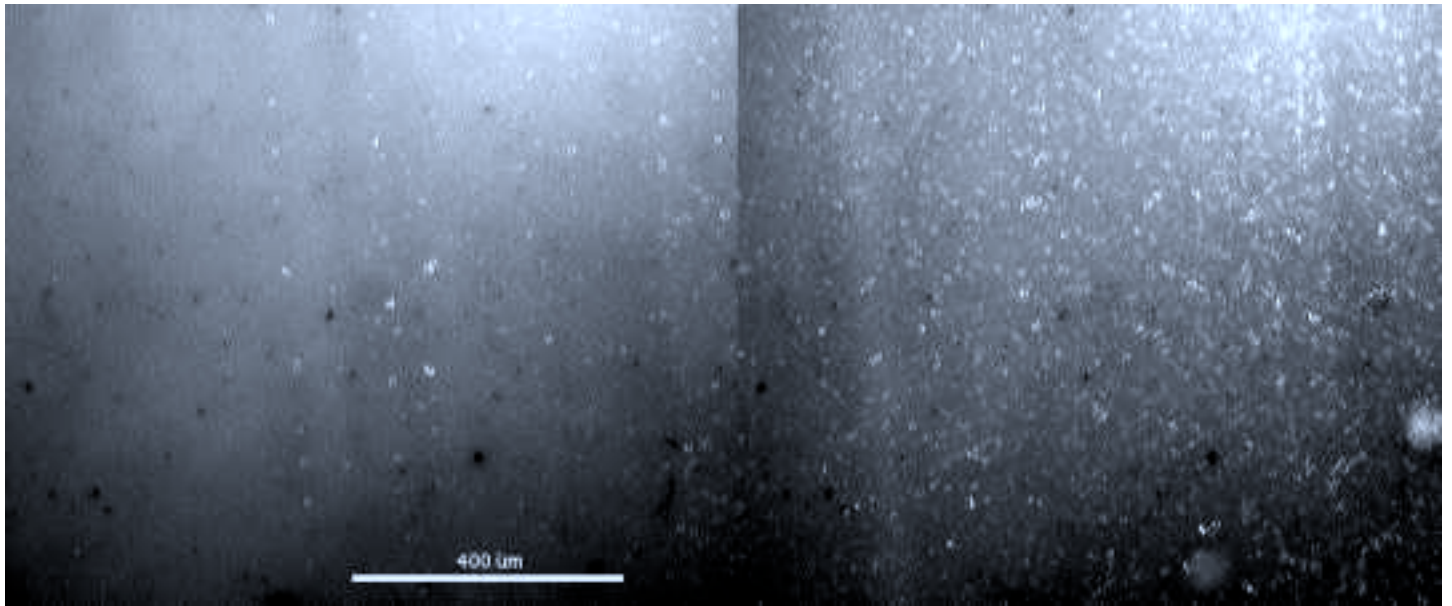


Figure V-5: Images de phase éponge (1.90%) cisailée 1h (à 40s^{-1}) dans la géométrie cône-plan. Observation effectués quelques secondes après arrêt du cisaillement. Les barres représentent $100\mu\text{m}$, sauf dans le cas de la première image ou elle représente $400\mu\text{m}$. Le champ de vitesse est tel que la vitesse pointe vers le haut des images, le centre de rotation de la cellule de cisaillement se trouve à droite des images. Le polariseur et l'analyseur sont parallèles aux bords des images, soit verticalement et horizontalement.

Les trois images de la *Figure V-6* ont été prises successivement à 2 secondes d'intervalle chacune, juste après arrêt du cisaillement. On constate que ces filaments se rétractent après arrêt du cisaillement.

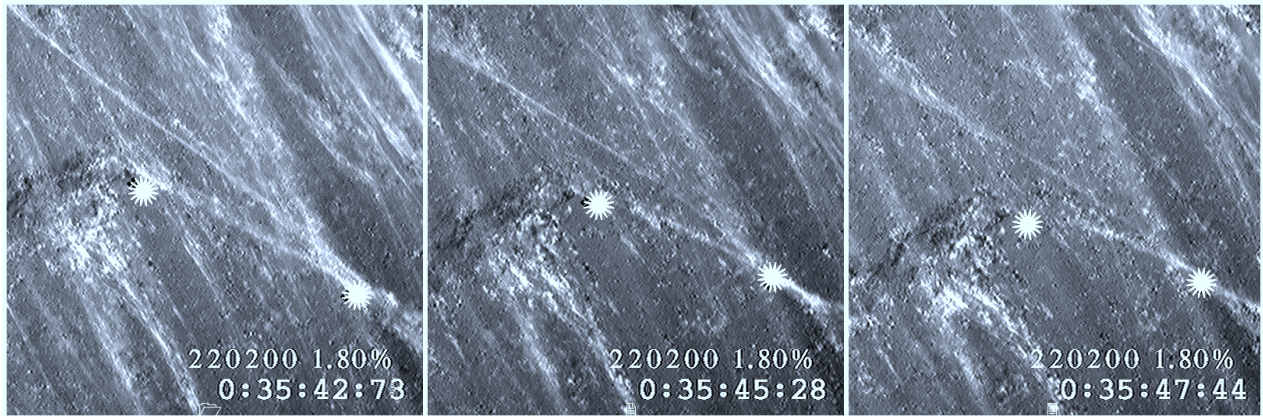


Figure V-6 : Images prises successivement à l'arrêt du cisaillement de la région proche du centre de rotation du cone-plan (phase éponge à 1.80%, cisaillement 100s^{-1}). Les symboles (étoile) permettent d'évaluer les distances entre 2 points de la structure.

Analysons la lumière polarisée transmise par l'échantillon en voie de transformation, non plus à l'arrêt mais *sous cisaillement*, en fonction de l'angle entre la direction de l'écoulement et la direction de polarisation, en vue d'analyser la nature du milieu inter-oignons.

La *Figure V-7*, page suivante, présente deux images d'une phase éponge *sous cisaillement*, à une même distance du centre de rotation. Ces images ont été prises dans une région en voie de transformation riche en oignons. L'angle entre les axes de polarisation et la direction de l'écoulement est donc amené à varier lors des prises de vues. Soit θ cet angle.

La *Figure V-7a* correspond à la situation $\theta=0^\circ$: l'écoulement s'effectuant dans le sens vertical, de bas en haut. On note la présence d'oignons en configuration croix de malte (voir §II-3-3). Le milieu entre les oignons est sombre et homogène.

La *Figure V-7b* correspond à la situation $\theta=10^\circ$ environ : l'écoulement s'effectue légèrement en travers de l'image, de bas en haut. Cette fois ci, l'aspect des oignons est de type quartiers (voir §II-3-3). Le milieu entre les oignons est plus brillant que dans le cas $\theta=0^\circ$, l'éclairage et le contraste sont strictement identiques entre les deux images. Si le milieu entre les oignons était isotrope, l'aspect des oignons quel que soit l'angle θ devrait être de type croix de malte. Il semble donc que la phase inter-oignon renforce la luminosité de certains quartiers des oignons quand l'angle θ est non nul : ceci démontre que la phase entre les oignons est une *phase biréfringente*. Cette phase biréfringente semble posséder une structure membranaire périodique orientée par l'écoulement, de telle sorte que l'axe optique de cette phase inter-oignons reste toujours orthogonale (ou parallèle) à la direction de l'écoulement, puisque la luminosité du milieu inter-oignons change selon la valeur de θ (l'axe optique du milieu change selon θ).

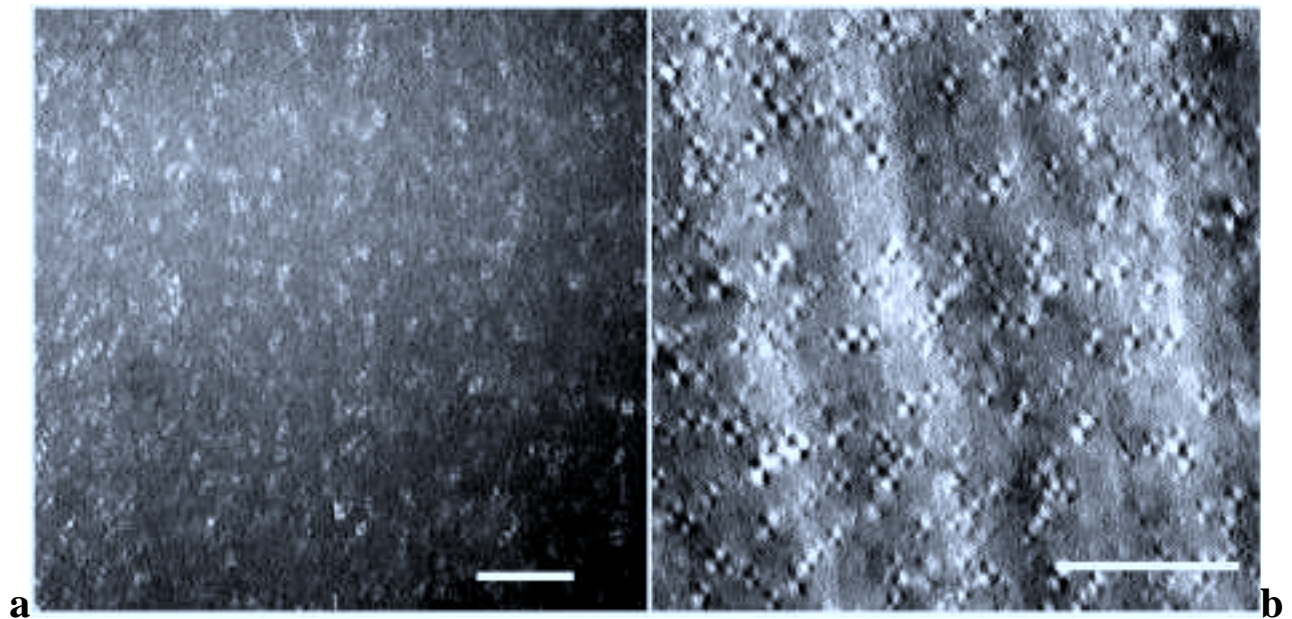


Figure V-7 : Deux images prises *sous écoulement*, d'une phase éponge ($\dot{\gamma}=10\text{s}^{-1}$ appliqué pendant 2 heures). La barre correspond à $100\mu\text{m}$. La première image est prise telle que l'angle entre un des polariseurs et la direction de l'écoulement (selon la verticale) soit nulle tandis que pour la deuxième image cet angle est non nul, $10\text{-}20^\circ$. Le contraste des images n'est pas optimal, car elles sont tirées d'une séquence vidéo sous cisaillement, sans possibilité d'effectuer de réglages fin pendant le shoot. Afin d'obtenir la netteté, la cellule de cisaillement a été translatée dans le sens de l'écoulement de telle sorte que la vitesse relative de défilement des oignons par rapport à la caméra vidéo d'où sont issues ces images soit pratiquement nulle.

L'existence d'une biréfringence de la phase L_3 dès le début des expériences n'a pas pu être observée avant que les premiers oignons n'apparaissent : la luminosité et les contrastes dans l'échantillon sont trop faible et semblent invariants quel que soit l'angle θ ou le lieu d'observation.

Cette partie concernant l'observation optique directe, démontre l'existence d'une transition de phase induite par le cisaillement d'une phase éponge. La phase éponge se transforme, après un certain temps, en une phase induite lamellaire qui contient des oignons et des agrégats d'oignons. Ces agrégats d'oignons ont un comportement viscoélastique prononcé. La signature de cette transition est une très rapide et forte augmentation de la viscosité, corrélée à une augmentation de la lumière diffusée et de la biréfringence de la phase.

Quelles sont les caractéristiques rhéologiques de la phase induite oignon, à t_g ?

V-2-3 Viscosité avant et à t_g : caractéristiques de la phase induite

Comparons les valeurs de la viscosité de la phase L_3 avant t_p , et de la phase induite, à t_g , à celle des phases formées spontanément à l'équilibre, de plus faible salinité, L_α et $[L_\alpha]_0$.

Les Figures V-8 et -9 présentent les résultats obtenus pour la phase L_3 de 1.8% NaCl. Du début de l'expérience jusqu'au temps t_p , la viscosité de la phase est constante et vaut $\eta=10\text{mPas}$; ceci quel que soit le cisaillement.

Sur la Figure V-8 sont tracés trois enregistrements de $\eta(t)$ d'une même solution à laquelle nous avons imposé différents taux de cisaillements : en général, si $\dot{\gamma}$ est diminué, la transition a lieu plus tard et la viscosité atteinte au maximum, c'est à dire à t_g , est plus élevée.

La Figure V-9 montre que la phase induite est fortement *rhéofluidifiante*. Son comportement rhéologique, ainsi que les valeurs de la viscosité, sont similaires à celles d'une phase $[L_\alpha]_0$ formée à l'équilibre de 0,6% NaCl. La mesure de la viscosité à l'instant t_g permet de montrer que la phase induite est similaire *du point de vue rhéologique* à une phases oignon $[L_\alpha]_0$ formée à des salinités inférieures 1%.

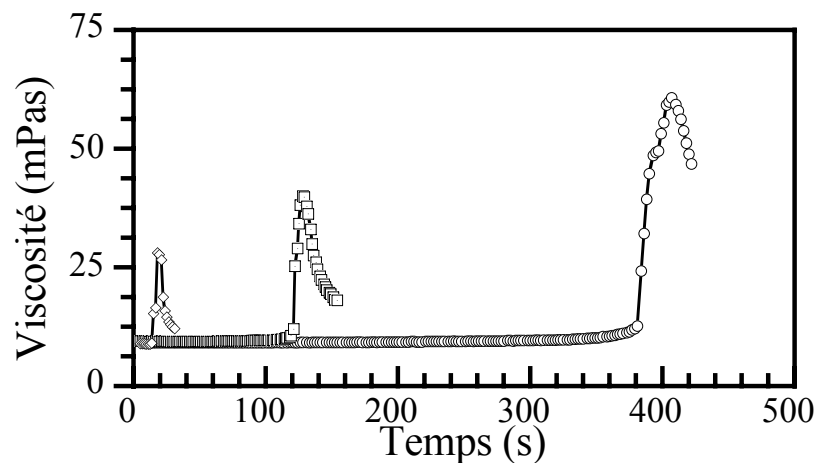


Figure V-8: $\eta(t)$ pour une phase éponge 1.80%NaCl à différents cisaillements (ronds : 750s^{-1} , carrés : 1250s^{-1} , losanges : 2000s^{-1}).

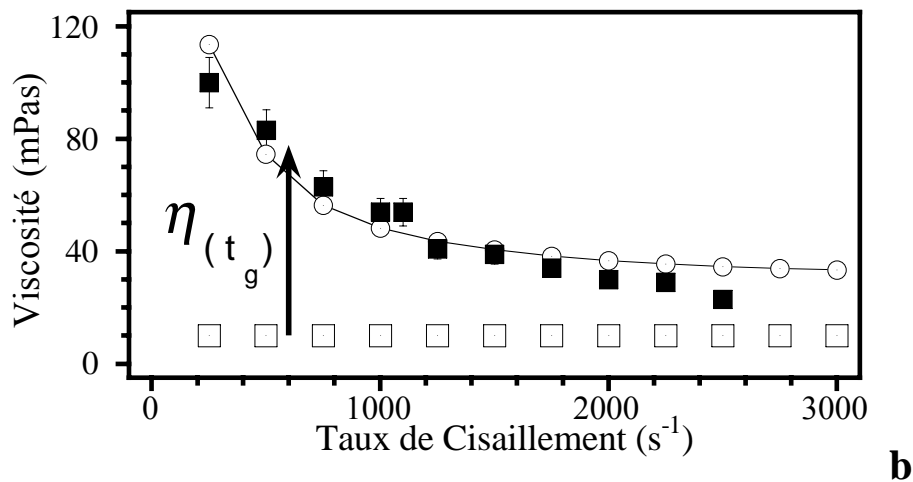


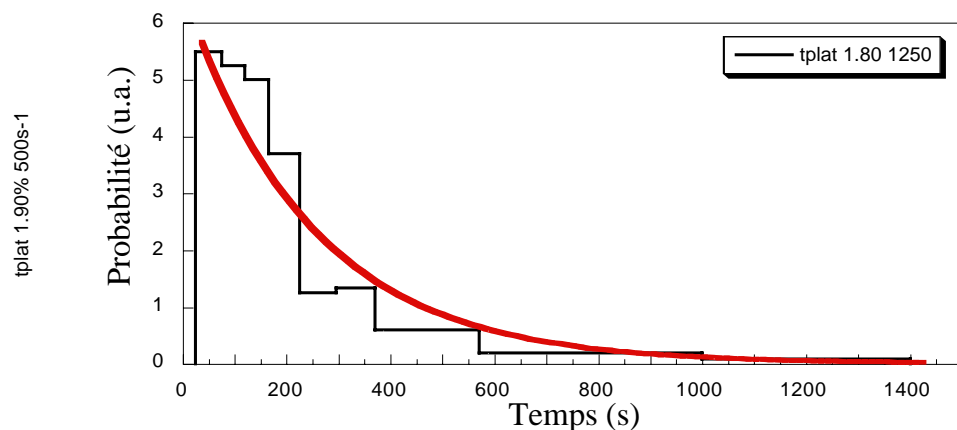
Figure V-9: Viscosité en fonction du cisaillement, avant et après la transition. Les carrés ouverts sont pour la phase L_3 bien avant la transition (la viscosité au plateau η_0). Au moment du temps de gel t_g (carrés noirs) la viscosité de la phase L_3 présente un comportement similaire à celle mesurée pour une phase $[L_\alpha]_0$ à l'équilibre (cercles : 0,6%NaCl).

En conclusion de cette partie de l'étude, *tant d'un point de vue rhéologique que d'un point de vue de la texture microscopique*, nous avons mis en évidence une transition induite par le cisaillement entre une phase éponge L_3 et une phase induite-'gel', similaire à une phase $[L_\alpha]_0$ rencontrée à l'équilibre dans des conditions physico-chimiques différentes. Pour arriver à la compréhension du phénomène physique mis en jeu dans cette transition de phase induite par le cisaillement, et afin de comprendre le processus d'apparition de la phase induite, examinons la répartition statistique des temps t_p , t_g et t_g-t_p .

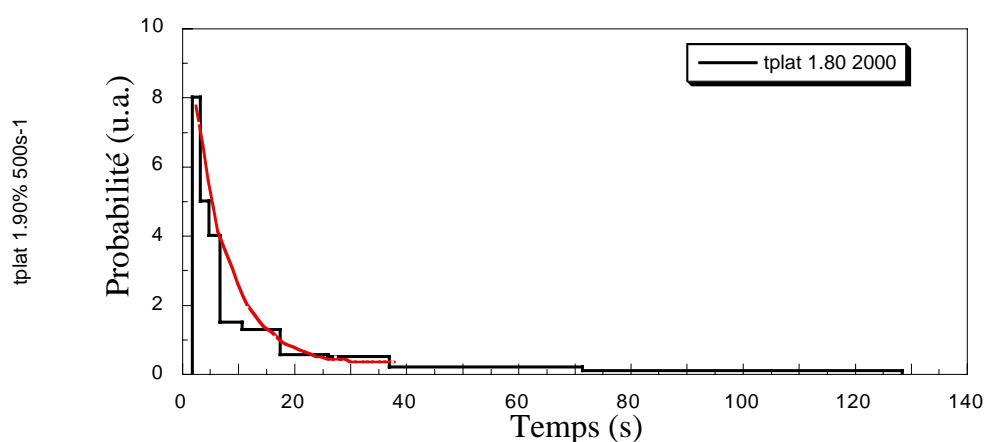
V-2-4 Statistique des différents temps caractérisant la transition

V-2-4-1 Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de la salinité à un $\dot{\gamma}$ fixé

Les *Figures V-10a&b* présentent les répartitions statistiques des temps de plateau pour une phase éponge de 1.80% NaCl, cisailée à $1250s^{-1}$ et $2000s^{-1}$. J'ai effectué un même nombre de mesures égal à 70, pour les deux cisaillements.



a



b

Figure V-10a&b : Probabilité de répartition des *temps de plateau* pour une même salinité (1.80%), à deux cisaillements différents (1250s^{-1} et 2000s^{-1}) pour un même nombre d'expériences (70). En ordonnée, la probabilité est en unités arbitraires. Les temps moyens des tirages, ou temps caractéristiques de la loi de Poisson (τ), sont égaux à : 198,3s (moins 18s correspondant au temps minimal observé) et 25,8s (moins 2,5s correspondant au temps minimal observé) pour 1250s^{-1} et 2000s^{-1} .

On remarque une grande fluctuation dans les mesures : la transition peut avoir lieu après 100s ou après 1000s à un même taux de cisaillement. La répartition statistique des t_p présente une forte décroissance depuis les temps courts: beaucoup de mesures aux temps courts et peu aux temps longs. Aux temps très courts, il y a une absence totale de tirages : il existe donc un temps minimum de cisaillement en deçà duquel la transition n'est pas observée. En réalité, l'existence de ce temps minimum est à attribuer au fait que la transition débute un peu avant l'instant t_p , où la viscosité commence à augmenter d'une façon décelable (plus de 1% de variation par rapport aux points précédents de la mesure). La courbe continue est un fit exponentiel ajusté à partir du temps minimal. La probabilité d'observer t_p à partir de ce temps minimal, suit une loi de Poisson, caractéristique de la nucléation d'un seul événement avec une probabilité indépendante du temps. Il y a un seul et unique germe qui,

après être nucléé et avoir dépassé une taille critique, provoque la rapide montée de la viscosité entre t_p et t_g , en envahissant tout le volume de solution.

Le temps de nucléation moyen décroît fortement quand on augmente le cisaillement (cf. les données dans la légende de la *Figure V-10*).

Les *Figures V-11a&b* présentent la répartition de la différence t_g-t_p calculée pour chaque tirage. Il s'agit d'une gaussienne centrée autour d'une valeur moyenne non nulle : $\langle t_g-t_p \rangle = 10,8\pm 3,9s$ et $5,4\pm 2,8s$ pour des cisaillements respectivement de $1250s^{-1}$ et $2000s^{-1}$ (salinité de 1.8%). Le temps de montée est donc sensiblement toujours le même pour un cisaillement et une salinité donnée, alors que le temps de plateau lui, fluctue beaucoup avec le cisaillement et la salinité.

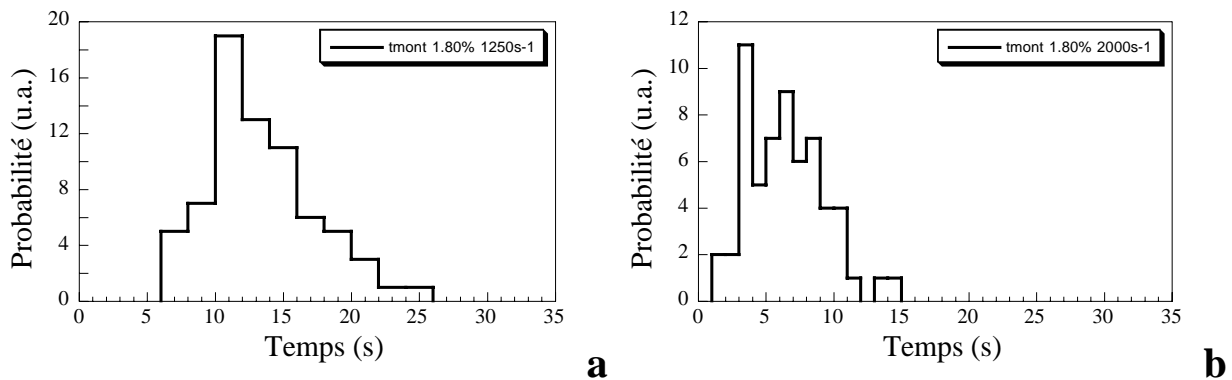


Figure V-10a&b : Probabilité de répartition des *temps de montée* pour une même salinité (1.80%), à deux cisaillements ($1250s^{-1}$ et $2000s^{-1}$) pour un même nombre d'expériences (70). En ordonnée, la probabilité est en unités arbitraires.

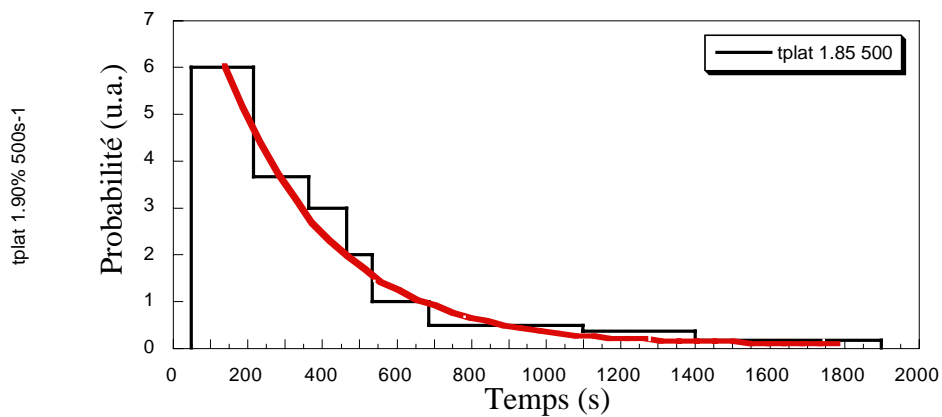
V-2-4-2 Statistiques de t_p et (t_g-t_p) en fonction de $\dot{\gamma}$ à une salinité fixée

Les *Figures V-11a&b* présentent la répartition des temps de plateau pour une série de mesures effectués à un même cisaillement et pour deux phases éponges de salinités différentes, respectivement contenant 1,85% et 1,90% de sel.

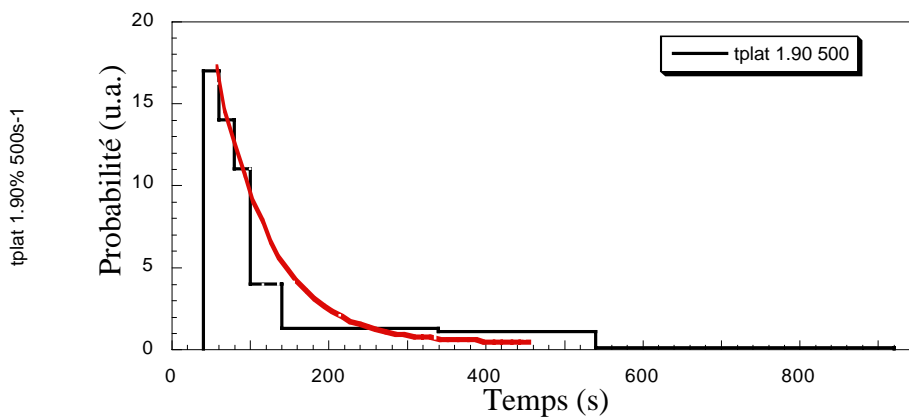
Comme dans le paragraphe précédent, les mesures de t_p présentent une grande disparité, et sont caractéristiques de la nucléation d'un événement avec une probabilité indépendante du temps. Le temps moyen des tirages, correspondant au temps caractéristique (τ) de la loi de Poisson, est égal à : 468,1s et 166s pour les solutions de concentration égales à 1.85% et 1.90% respectivement. Le temps de nucléation de la phase induite s'allonge quand la salinité décroît.

Les valeurs moyennes sont respectivement, pour 1,85% et 1,90% :

$$\langle t_g-t_p \rangle = 32,9\pm 9,2s \text{ et } 50\pm 19s, \text{ et } \langle t_g \rangle = 501s \text{ et } 215s$$

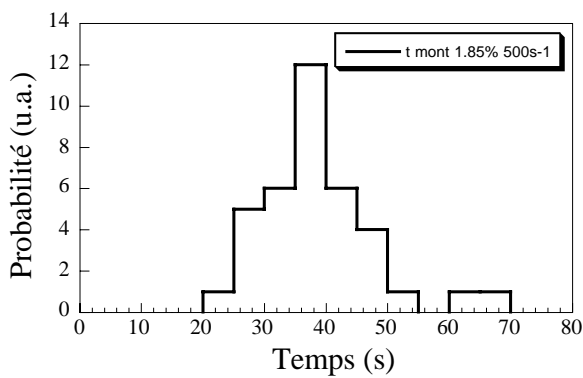


a

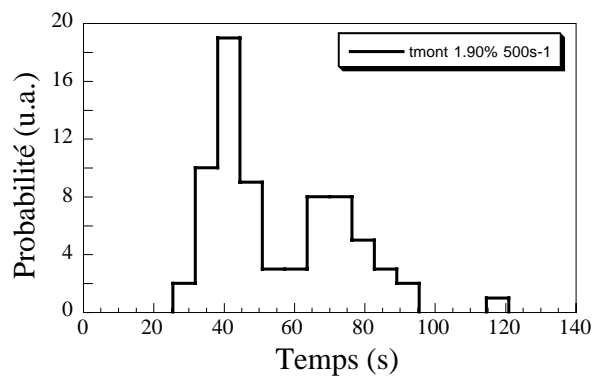


b

Figure 11a&b : Probabilité de répartition des *temps de plateau* pour un même cisaillement ($500s^{-1}$), pour deux phases éponge de salinités différentes –même nombre d’expériences (70). La probabilité est en unités arbitraires.



a



b

Figure 12a&b : Probabilité de répartition des *temps de montée* pour un même cisaillement ($500s^{-1}$), à deux salinités différentes pour un même nombre d’expériences (70). En ordonnée, la probabilité est en unités arbitraires.

V-2-4-3 Variation de t_p et (t_g-t_p) moyens en fonction de $\dot{\gamma}$ et de NaCl

Etant donné que nous avons une nucléation (quelques instants avant t_p) suivie d'une croissance (pendant l'intervalle t_g-t_p) de la phase induite, nous allons déterminer la dépendance de ces temps de transition en fonction de $\dot{\gamma}$.

La Figure V-13 synthétise les résultats obtenus pour le temps de plateau moyen, en fonction du cisaillement : on constate que le temps moyen t_p décroît exponentiellement avec le taux de cisaillement.

La Figure V-13 permet aussi de comparer les différentes valeurs moyennes des temps de la transition t_p et (t_g-t_p) de toutes les séries d'expériences effectués sur la solution à 1,80% de teneur en sel.

Le principal résultat est que le temps de montée moyen reste toujours très inférieur à t_g et à t_p . De plus, t_g et t_p présentent tous deux en première approximation la même dépendance en fonction de $\dot{\gamma}$ et sont du même ordre de grandeur : l'étape de croissance de la phase induite, qui correspond en moyenne à t_g-t_p , est donc rapide relativement au temps de latence moyen (t_p).

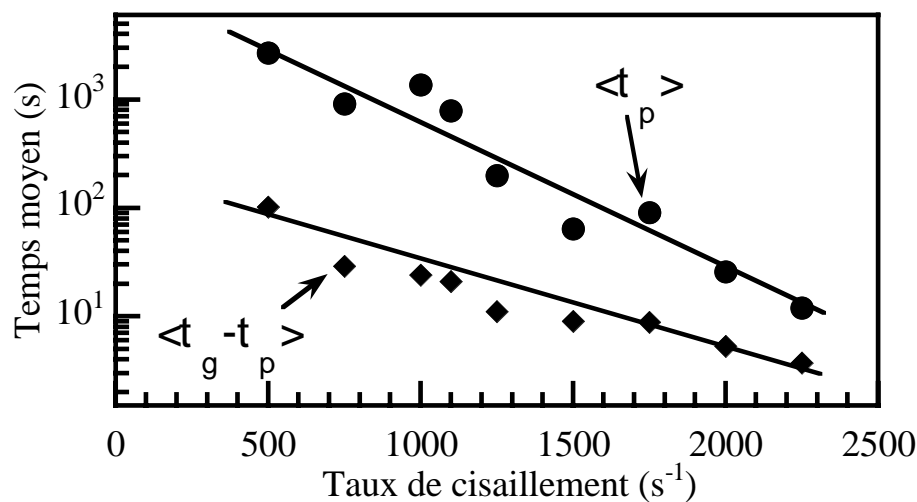


Figure V-13 : Comparaison entre les *temps de plateau moyen* (ronds noirs) et le *temps de montée moyen* (losanges noirs) en fonction du cisaillement pour les phases contenant 1.8% de sel.

V-3 Discussion

Cette partie est consacrée à l'interprétation des résultats obtenus au cours de la présente étude suivie de la présentation des travaux antérieurs concernant le cisaillement de phases L_3 afin de faire ressortir les similarités et les différences avec les autres systèmes étudiés.

V-3-1 Discussion des résultats

Le taux de nucléation $\Gamma(R)$ est la fonction de répartition des germes de différentes dimensions R . Selon la théorie classique de nucléation [Gunton *et al.* 1983] :

$$\Gamma(R) = \Gamma_0 \exp(-E_a(R)/k_B T) \quad (\text{eq. 1})$$

Avec E_a , la barrière de potentiel ou énergie d'activation à franchir pour créer un germe d'une dimension R . Γ_0 une fréquence par unité de volume.

La probabilité de nucléation *d'un germe* de nouvelle phase II dans la phase homogène métastable I s'écrit, en fonction du taux de nucléation [Gunton *et al.* 1983] :

$$P(t) = \Gamma \cdot e^{-\Gamma t} \quad (\text{eq. 2})$$

C'est une loi de Poisson, caractéristique de l'observation d'un unique événement, indépendamment du temps. Le temps moyen $\langle t_n \rangle$ d'apparition d'un germe de nouvelle phase est donc égal à l'inverse du taux de nucléation [Gunton *et al.* 1983] :

$$\langle t_n \rangle = \frac{1}{\Gamma_0} \cdot \exp(+E_a / k_B T) \quad (\text{eq. 3})$$

Expérimentalement, il semble que ce soit l'intensité du taux de cisaillement appliqué pendant la durée de l'expérience qui fasse varier la différence entre les niveaux énergétiques des 2 différents états accessibles, en l'occurrence la phase éponge et la phase lamellaire-oignon. En effet, à l'équilibre, c'est la phase L_3 qui se forme et possède une énergie inférieure à celle d'une phase lamellaire. Sous cisaillement, il semble que la situation soit inversée : c'est la phase oignon induite depuis la phase éponge qui se forme, après franchissement d'une

barrière de potentiel. C'est donc que l'état énergétique de cette phase oignon induite est inférieur à celui de la phase éponge sous cisaillement (voir la *Figure V-20*).

Quantitativement, nous avons montré que la répartition de probabilité de $(t_p - t_{\min})$ suivait une loi de Poisson (t_p est le temps de plateau, correspondant au temps d'attente de la première augmentation décelable de la viscosité ; t_{\min} est une valeur minimale d'attente en deçà de laquelle la probabilité est nulle, ce temps est égal à environ un dixième de la valeur moyenne de t_p , d'après nos observations). Il y a donc nucléation d'un premier germe de phase induite, *quelques instants avant* t_p . La nucléation a lieu après un temps égal à $(t_p - t_{\min})$. La proportion de phase induite croît ensuite irrémédiablement, entraînant la rapide augmentation de viscosité rapportée pendant le temps de montée, qui est relativement court. Les mesures montrent que la moyenne du temps de nucléation $t_N = \langle (t_p - t_{\min}) \rangle$, dépend fortement du taux de cisaillement.

Sur la *Figure V-13*, on constate qu'une augmentation du cisaillement d'un facteur 4 ($\dot{\gamma}$ passe de 500 à 2000s⁻¹), provoque une diminution du temps moyen de nucléation d'un facteur 100 environ ($t_N = \langle (t_p - t_{\min}) \rangle$ passe de 2500 à 25s). L'équation 3 ci-dessus, montre l'existence d'une forte dépendance du temps de nucléation moyen en fonction de l'énergie d'activation. E_a dépend de plusieurs grandeurs physiques : la forme et la taille du germe de nouvelle phase, la tension interfaciale et la différence d'énergie libre entre les deux phases I et II. Quelles hypothèses est il nécessaire d'effectuer afin de calculer la dépendance de E_a en $\dot{\gamma}$ qui modélisera le mieux les résultats expérimentaux?

L'énergie nécessaire pour nucléer une goutte de rayon R résulte de la compétition entre le coût en énergie de surface pour créer la goutte et le gain en densité d'énergie de volume. La minimisation de l'énergie de la goutte en fonction du rayon donne l'énergie d'activation nécessaire à franchir pour que la goutte formée croisse en taille, soit [Gunton *et al.* 1983] :

$$E_a \propto \frac{\sigma^d}{\Delta E^{d-1}} \text{ et } R \propto \frac{\sigma}{\Delta E} \quad (\text{eq. 4 et 5})$$

avec d la dimension du noyau, σ la tension de surface entre les deux phases et ΔE la différence d'énergie entre l'état métastable et l'état stable, en admettant que l'on puisse faire cette analogie avec les transitions de phases à l'équilibre.

En appliquant ceci à la transition de phase induite par le cisaillement rapportée dans ce chapitre et étant donné que c'est le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui cause la transition, ΔE doit par conséquent être une fonction de $\dot{\gamma}$ et changer de signe à la transition, autour d'un certain taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_0$, de telle sorte que $\Delta E=0$ à la transition.

Autour de $\dot{\gamma}_0$ il est possible d'effectuer un développement de ΔE à l'ordre le plus faible, c'est à dire :

$$\Delta E \propto (\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_0) \quad (\text{eq. 6})$$

Pour un taux de cisaillement nul, c'est la phase éponge qui est la phase d'équilibre. Le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_0$ semble être très faible à la vue de nos résultats expérimentaux, le temps moyen de nucléation augmentant exponentiellement si on fait décroître le cisaillement, il n'a pas été possible de déterminer $\dot{\gamma}_0$. En supposant que $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_0$ dans le domaine de nos mesure des temps de transition, on pourra poser $\dot{\gamma}_0 \equiv 0$, ΔE dépend linéairement de $\dot{\gamma}$, on obtient donc en utilisant eq. 4 et 6 (en supposant σ indépendant de $\dot{\gamma}$) :

$$E_a \propto \dot{\gamma}^{1-d} \quad (\text{eq. 7})$$

La dépendance de l'énergie d'activation en fonction du cisaillement s'écrit donc :

$$E_a \propto \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad \text{dans le cas d'un germe à deux dimensions} \quad (\text{eq. 8})$$

$$E_a \propto \frac{1}{\dot{\gamma}^2} \quad \text{dans le cas d'un germe à trois dimensions} \quad (\text{eq. 9})$$

La *Figure V-14* présente en double échelle logarithmique, la variation de $\ln(t_N)$ –le logarithme du temps moyen de nucléation– en fonction de $\dot{\gamma}$, c'est-à-dire de l'énergie d'activation E_a par unité $k_B T$, en fonction de $\dot{\gamma}$, d'après les mesures expérimentales sur la phase éponge 1.80%NaCl. La droite sur la courbe montre que l'énergie d'activation varie, en première approximation, en inverse du taux de cisaillement, soit :

$$\frac{E_a(\dot{\gamma})}{k_B T} = \frac{6000 \cdot s^{-1}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{eq. 10})$$

C'est le modèle de nucléation d'un germe de phase lamellaire à deux dimensions qui est donc validé (eq. 8). La troisième dimension du germe est imposé par une échelle de longueur intrinsèque au système, c'est à dire qu'elle sera proportionnelle à la distance inter-membranaire de la phase lamellaire ou bien à la longueur de persistance de la phase éponge. Le modèle de nucléation élaboré ci-dessus permet d'interpréter simplement et de manière qualitative le phénomène de transition éponge → lamellaire observé.

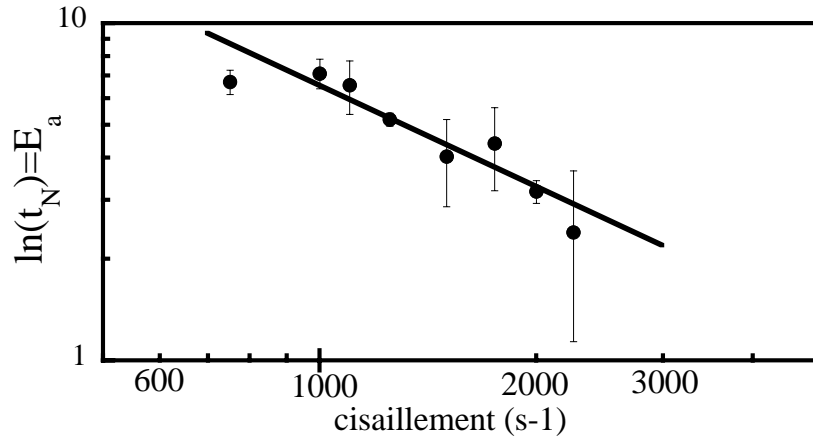


Figure V-14 : Variation de $\ln(t_N)$ en fonction du cisaillement. Les barres d'erreur tiennent compte du nombre de mesures effectuées à chaque cisaillement ainsi que de l'incertitude dans la mesure des temps de plateau et du temps de nucléation. L'énergie d'activation en fonction du cisaillement varie selon une loi de puissance, d'exposant $-1,0 \pm 0,2$

Tout d'abord, le premier germe de phase induite apparaît après un certain temps moyen de nucléation $\langle t_N \rangle$, qui suit une loi de Poisson. Ce germe est composé de membranes arrangées localement selon un ordre lamellaire : il est bi-dimensionnel, tel une 'galette', et de faible épaisseur comparée à son extension dans les deux autres directions de l'espace.

La seconde étape consiste en la croissance de la phase lamellaire : $\dot{\gamma}$ étant élevé, elle contient de nombreux défauts (les oignons). C'est le temps d'apparition du noyau de nucléation qui est le facteur limitant dans la transition.

D'un point de vue plus quantitatif, évaluons ΔE . D'après l'eq. 1, le taux de nucléation Γ , qui est inversement proportionnel au temps de transition moyen, est une fonction de l'énergie d'activation. Sachant que Γ_0 , dans l'eq. 1, est égal à l'inverse d'un temps caractéristique microscopique, de l'ordre de la milliseconde [Skouri *et al.* 1991] et que $E_a = \pi\sigma^2/\Delta E$ pour un noyau à deux dimensions (σ ayant la dimension d'une tension de ligne, on prendra $\sigma = k_B T/d$ avec $d=30$ nm, l'espacement inter-membranaire), on obtient l'expression suivante : $E_a = \pi(k_B T)^2 / \Delta E d^2$. En prenant un temps moyen de nucléation de 20 à 2000s, on obtient un rapport $E_a/k_B T$ compris entre 9,9 et 14,5, donc de l'ordre de 10. Finalement on obtient $\Delta E = 10^{-3}$ mN/m, une valeur extrêmement faible. Nous comparerons, à la fin du sixième chapitre, cette valeur à la tension de surface entre une phase lamellaire et une phase éponge de même composition que nous avons pu mesurer en observant attentivement le processus de relaxation de la phase induite par le cisaillement, étudiée dans le présent chapitre.

V-3-1 Transitions Isotrope/Lamellaire : Théorie

Examinons la dynamique de fluctuation des membranes des phases L_3 à l'équilibre, avant d'aborder la situation, plus complexe, sous cisaillement. Selon plusieurs études théoriques et expérimentales [Milner *et al.* 1990 ; Porte *et al.* 1991a et b], il existe plusieurs temps caractéristiques de la dynamique du changement de structure microscopique des phases L_3 . Selon la durée d'observation des fluctuations, les phénomènes dominants seront soit les changements de structures qui laissent invariants la topologie des membranes (aux temps courts), soit des déformations importantes de la structure (aux temps longs) qui ont pour conséquence des remaniements topologiques. Ainsi dans ce dernier cas, la densité des passages (ou poignées) inter-membranaires, de courbure gaussienne négative, peut être amenée à varier.

Le temps caractéristique de relaxation de la topologie, soit T , est défini comme correspondant au temps de vie moyen d'un des passages. D'après Milner, le scénario plausible pour le processus de destruction d'un passage consiste en la succession des deux étapes. On peut visualiser schématiquement ces deux étapes sur la *Figure V-19*.

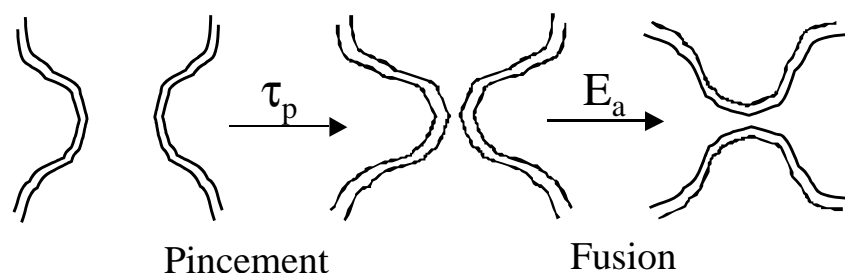


Figure V-15: Représentation schématique du pincement et de la fusion de deux membranes, d'après [Porte *et al.* 1991].

La première étape équivaut à un pincement, ou un étranglement, du passage, qui s'effectue en un temps τ_p . Cette durée est de l'ordre de (et proportionnel) au temps nécessaire aux membranes pour se déplacer d'une distance inter-membranaire.

La seconde étape consiste en la fusion locale de deux membranes, après le franchissement d'une barrière d'activation de hauteur E_a .

Le temps de relaxation topologique s'écrit alors :

$$T = \tau_p \cdot e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}$$

L'ordre de grandeur de ce temps T est, d'après Milner, de 10^{-2} s (les membranes de surfactants sont des structures localement stables donc E_a est plusieurs fois égal à $k_B T$; et $\tau_p = 5 \cdot 10^{-6}$ s, d'après Porte et Milner).

Il semble donc possible d'observer des effets de changement de structure des phases L_3 , sous cisaillement (le nombre de Deborah De^1 est proche ou supérieur à l'unité car les $\dot{\gamma}$ accessibles expérimentalement sont compris dans l'intervalle $[10^{-1} s^{-1}, 10^4 s^{-1}]$ et T de l'ordre de 10^{-2} s). Le cisaillement influence la relaxation topologique des membranes, qui n'est alors plus isotrope car l'écoulement introduit une asymétrie dans l'organisation des membranes : la biréfringence de la phase L_3 observée par ces auteurs sous écoulement provient probablement de cela.

Cates et Milner se sont intéressés, d'un point de vue théorique, à l'effet du cisaillement sur une phase L_3 isotrope : une transition L_3/L_α induite par le cisaillement a été prédite. La brisure de symétrie due à la présence du champ de vitesse supprimerait la nature premier ordre de la transition de phase L_3/L_α (par une suppression de la région de coexistence L_3/L_α , sur une certaine gamme de température, lorsque le cisaillement augmente) [Cates *et* Milner 1989].

Ces effets de changements de structure ont été effectivement observés par D. Roux et C. Knobler [Roux *et* Knobler 1988], et puis par O. Diat pendant sa thèse [Diat 1992, thèse]: les phases éponges de certains systèmes, si on les agite ou les cisaille, deviennent momentanément biréfringentes entre polariseurs croisés : une organisation des membranes différant de la structure isotrope rencontrée au repos doit être momentanément créée.

Différentes études ont montré par la suite, qu'une véritable transition depuis la phase éponge vers une phase lamellaire pouvait être induite en régime de cisaillement permanent ou oscillant, respectivement par les groupes de M. Kléman [Mahjoub *et al.* 1996 & 1998, Mahjoub 1996 Thèse] et de H. Tanaka [Yamamoto *et* Tanaka 1996]. Examinons plus en détails leurs expériences, et comparons leurs résultats à ceux obtenus aux cours de notre étude.

¹ De est le produit du taux de cisaillement et d'un temps caractéristique microscopique de relaxation de structure, ce nombre permet de savoir si le cisaillement pourra influencer la structure microscopique du fluide (*cf.* troisième chapitre).

V-3-2 Transitions Eponge/Lamellaires : Expériences antérieures

V-3-2-1 Système CPCI/Hexanol/Eau/NaCl

Pour la première fois, il est montré expérimentalement que le cisaillement en régime permanent, dans une cellule de Couette, transforme complètement une phase éponge L_3 du système CPCI/hexanol dans l'eau salée, en une phase lamellaire induite, notée L_{α}^* .

Durant les expériences de cisaillement des phases, des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été couplés aux observations en microscopie optique entre P/A croisés *au travers de la même cellule* de Couette. [Mahjoub1996a & b, 1998]

A bas cisaillement, la L_3 reste inchangée, alors qu'à plus haut cisaillement, une transition est observée (apparition d'un pic de Bragg dans le spectre diffusé, dont l'intensité croît en fonction du temps et du cisaillement). Le premier noyau de phase L_{α}^* apparaît au-delà d'une première valeur de $\dot{\gamma}_c$. Les membranes de la phase L_{α}^* pivotent ensuite dans l'écoulement au delà d'un deuxième taux de cisaillement critique, supérieur à $\dot{\gamma}_c$, depuis l'orientation 'a' (le vecteur normal aux membranes est perpendiculaire à la vitesse et au gradient de vitesse i.e. les feuillet lamellaires empilés perpendiculairement à l'axe vertical Z de la cellule de Couette) vers l'orientation 'c' (les membranes s'orientant perpendiculairement au gradient de vitesse i.e. les feuillet lamellaires enroulés autour de l'axe vertical Z).

L'étude ne montre pas si les deux phases (L_3 et L_{α}^*) possèdent la même viscosité car l'évolution de la viscosité n'est pas rapporté. Une étude est en cours [Meyer 2000].

Le mode opératoire employé au cours de ces expériences est quelque peu différent de celui employé dans ce mémoire : un taux de cisaillement constant est imposé par *paliers temporels longs et successivement augmentés* (de plusieurs centaines de secondes) permettant l'acquisition des spectres de SAXS, sans pour autant savoir si un régime permanent a été atteint à chaque palier ou si la phase est encore en transition. Une observation importante qui démontre qu'ils n'atteignent pas d'état stationnaire est qu'une grande variation de la valeur des seuils de cisaillement $\dot{\gamma}_c$ est observée si la durée des paliers de cisaillement est changée.

V-3-2-2 Système $C_{12}E_5$ /Eau

Yamamoto et Tanaka ont étudié l'évolution des phases L_3 sous mouvement oscillant du système $C_{12}E_5/H_2O$ (1.8% en poids de tensioactif dans l'eau). Ils ont montré l'existence d'une transition de phase éponge/lamellaire induite par ce type de cisaillement [Yamamoto et Tanaka 1996].

Pour ce système, à l'équilibre, on localise une transition de phase L_3/L_α en augmentant la température : en dessous de $62^\circ C$, une phase lamellaire se forme spontanément, alors qu'au dessus de $62.8^\circ C$ c'est une phase éponge qui se forme. Il existe une région de coexistence de L_3/L_α pour T compris entre $62,0$ et $62,8^\circ C$. La température joue le même rôle que la salinité pour le système AOT/ H_2O /NaCl que j'ai étudié.

Le cisaillement des phases est imposé par un piston, les échantillons étudiés étant placée entre deux plaques de verres espacées de 1mm. Le profil d'écoulement est oscillant, de type Poiseuille. Cette expérience est quelque peu différente de celles effectuées habituellement : le régime n'est pas permanent. C'est l'amplitude du mouvement du piston qui impose le mouvement (qui est calé à une fréquence bien déterminée (5Hz)). Le gradient de vitesse n'est pas uniforme dans la cellule.

Les auteurs étudient sous cisaillement aussi bien des échantillons de phase L_3 pure que des mélanges issus de la région de coexistence L_3/L_α . La dynamique de transition n'est pas rapportée. Il semble que les expériences se déroulent en augmentant progressivement le taux de cisaillement, mais les longueurs des paliers ne sont pas précisées.

Quel que soit le taux de cisaillement appliqué, les échantillons de *phase éponge* ou du mélange L_3/L_α montre qu'il y a apparition d'un pic de Bragg. Ceci démontre une transition L_3/L_α induite par cisaillement.

La réponse du système (intensité moyenne et longueur d'onde du pic de Bragg) est étudiée en fonction de la température, en vue d'obtenir un diagramme des phases dynamique [Diat1992, thèse]. La *Figure V-14* présente le diagramme des phases dynamique obtenu.

L'analyse de l'intensité moyenne permet de déterminer à partir de quel $\langle \dot{\gamma} \rangle$ il y a transition depuis la région de coexistence L_3/L_α vers la phase L_α : une discontinuité dans la mesure de l'intensité moyenne en fonction de T est supprimée progressivement quand le cisaillement est augmenté. Ceci implique une suppression de la nature 1^{er} ordre de transition, au profit d'une transition de nature 2nd ordre.

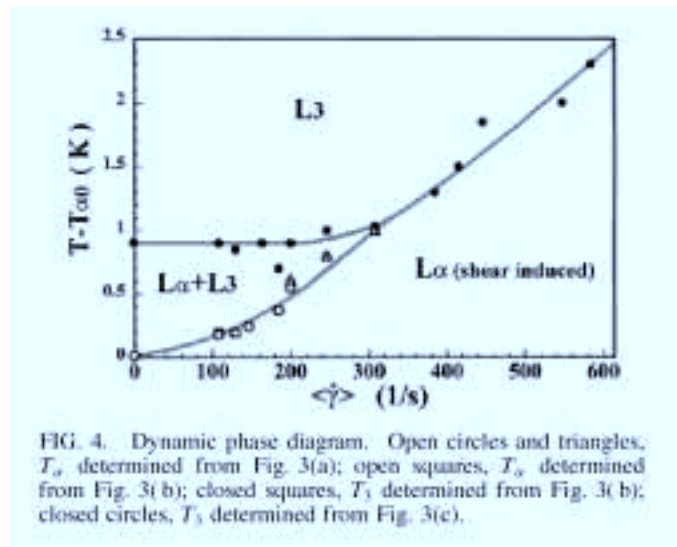


Figure V-14 : Diagramme des phases dynamique [Yamamoto et Tanaka 1996]

Deux régimes sont observés :

A faible cisaillement, la température de transition T_{α} augmente avec le cisaillement, cependant la transition reste du 1^{er} ordre car il y a coexistence.

A haut cisaillement et au-delà d'une certaine valeur de $\langle \dot{\gamma} \rangle$ critique, il y a suppression de la nature 1^{er} ordre au profit d'une transition L_3/L_{α} du 2nd ordre, continue maintenant car il n'y a plus de coexistence. En augmentant la température, c'est à dire en s'éloignant de la région de coexistence, le $\langle \dot{\gamma} \rangle$ critique augmente.

Les auteurs trouvent une valeur du cisaillement critique en bon accord avec une valeur déterminée par un calcul de Cates et Milner [Cates et Milner 1989], soit respectivement $300s^{-1}$ et $270s^{-1}$.

Les auteurs pensent donc que la transition a lieu quand la structure bicontinue de la phase éponge ne peut plus supporter un certain taux de cisaillement.

V-3-2-3 Etudes antérieures de la viscosité de phases L_3 .

Aucune des deux études précédentes ne s'est intéressé à la viscosité des phases éponges sous cisaillement permanent : les travaux des groupes de MM H. Tanaka et M. Kléman n'ont montré que des résultats en régime établi, sans aborder le problème de la dynamique tout au long de la transition.

La variation de la viscosité des phases éponges à différents cisaillements avait déjà été étudié par Snabre et Porte [Snabre et Porte 1990]. Les phases éponges de

CPCl/Hexanol/H₂O/NaCl présentent un comportement newtonien sur une large gamme de cisaillements, comme dans le cas des phases L₃ d'AOT étudiées dans ce mémoire. Les auteurs n'observent pas de transition sous écoulement, bien qu'ils aient été les premiers (avec [Roux et Knobler 1988]) à remarquer qu'une agitation manuelle d'un échantillon provoquait une biréfringence momentanée.

Pour un taux de dilution équivalent à celui du système étudié dans ce mémoire (7% en poids), la valeur de la viscosité trouvée par les auteurs –4mPas– est légèrement inférieure mais du même ordre de grandeur que celle des phase éponges d'AOT –10mPas.

Ces auteurs montrent que la viscosité varie linéairement avec la fraction volumique des membranes Φ . La dilution correspond en fait à une simple dilatation isotrope de la structure [Porte *et al.* 1991a et b]. Etant donné que, dans ce processus de dilatation, les vitesses en chaque point des membranes sont aussi multipliées par le même coefficient, on obtient ainsi une relation linéaire entre η et Φ . Cette dépendance peut être interprétée si on fait l'hypothèse que la structure liquide de la phase L₃ se réajuste dans l'écoulement pour toujours adopter des configurations proches de celles à l'équilibre. Les passages ne s'étranglent pas dans l'écoulement, le solvant restant libre de couler entre les passages.

Les auteurs ne précisent pas les temps de mesure expérimentaux totaux : il semblerait que leurs expériences aient été effectuées alors que la viscosité des phases était constante (en début d'expérience à taux de cisaillement imposé dans le temps, viscosité du plateau *cf.* *Figure V-1*) et que la transition n'avait pas encore eu lieu. Une étude de l'effet du cisaillement et du temps de cisaillement sur la viscosité et la texture des phases éponges du système CPCl/hexanol dans H₂O/NaCl est en cours [Meyer 2000]

V-4 Conclusion.

En conclusion générale de cette étude, nous avons montré qu'une phase éponge isotrope et peu visqueuse au repos, subissait, sous cisaillement, une transition de phase du premier ordre la transformant en une phase lamellaire induite qui contient des oignons et présente un comportement fortement rhéofluidifiant.

Lorsqu'elles sont soumises à un taux de cisaillement constant, les phases éponges L_3 se transforment en des phases 'gel' induites très visqueuses et extrêmement diffusantes en lumière blanche et polarisée, et ceci après un certain délai. Ce temps d'attente sous cisaillement de la transition, dont la signature est une augmentation extrêmement rapide de la viscosité, fluctue beaucoup si l'on effectue des mesures successives sur des échantillons d'une même phase non pré-cisaillée. L'étude statistique de ce temps de gélification ainsi que du temps à partir duquel la viscosité augmente a révélé que leurs répartitions suivaient une loi de Poisson. De plus, une augmentation du taux de cisaillement se traduisait, en moyenne, par un abaissement très important (exponentiel) des temps d'attente de la transition. Un modèle statistique de nucléation d'un germe de nouvelle phase lamellaire, ayant la forme d'un disque de grandes extensions latérales et de faible épaisseur, a permis de rendre compte correctement de la dépendance en inverse du cisaillement du logarithme du temps moyen de nucléation rapportée. L'étude de la phase gel induite a montré qu'elle possédait le même comportement rhéologique et la même texture que les phases oignons $[L_\alpha]_0$, formées à l'équilibre dans d'autres conditions physico-chimiques.

La transition se produit donc après la nucléation d'un germe de phase lamellaire de nouvelle phase (cette étape étant le processus limitant de la transition), suivie d'une croissance très rapide dans tout le volume de l'échantillon. Ces constatations montrent que, comme à l'équilibre, la transition éponge → lamellaire est premier ordre, contrairement à ce qui a été conclu après diverses études effectuées par des théoriciens et des expérimentateurs [Huse et Leibler 1988, Cates et Milner 1989, Bruinsma et Rabin 1992, Yamamoto et Tanaka 1996].

Chapitre VI

Relaxation de la phase induite par le cisaillement vers sa texture de phase éponge L_3 présente à l'équilibre

CHAPITRE VI	RELAXATION DE LA PHASE INDUITE PAR LE CISAILLEMENT VERS SA TEXTURE DE PHASE ÉPONGE L_3 PRÉSENTE À L'ÉQUILIBRE.....	143
VI-1	INTRODUCTION.....	145
VI-2	DESCRIPTION DES ÉTAPES DE LA RELAXATION DE LA PHASE INDUITE.....	145
VI-2-1	PREMIÈRES OBSERVATIONS	145
VI-2-2	INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA CANULE. DESCRIPTION DU PROCESSUS DE RELAXATION	147
VI-2-3	ÉVOLUTION DES OIGNONS AUX TEMPS COURTS	150
VI-2-4	ÉVOLUTION DES OIGNONS AUX TEMPS LONGS	152
VI-2-5	HYDRODYNAMIQUE DE COALESCENCE DES BULLES ISSUES DE LA RELAXATION.....	154
VI-3	CONCLUSION.....	159

VI-I Introduction

Au cours de ce dernier chapitre, nous allons étudier le processus de relaxation vers leurs textures à l'équilibre, des phases oignon-gel induites après cisaillement des phases éponges.

Au repos et à température constante, les phases induites sont instables et re-transitent vers la phase éponge : elles redeviennent progressivement isotropes et recouvrent le comportement rhéologique newtonien des phases L_3 , après un temps plus ou moins long de relaxation.

VI-2 Description des étapes de la relaxation de la phase induite

VI-2-1 Premières observations

Au moment de la gélification, à t_g , un peu de phase induite est récupérée dans l'intervalle entre les deux cylindres de la cellule de Couette du rhéomètre, puis injectée (lentement afin de minimiser le cisaillement) dans des canules, pour faire des observations au microscope sur de longues périodes temporelles. Les canules utilisées sont des tubes plats en verre fin (dimension 30 mm par 5 mm), de deux épaisseurs différentes (200 ou 700 μm). Les deux extrémités de la canule sont closes avec un bouchon d'huile de vaseline, ce qui permet d'éviter toute évaporation de la solution. Nous n'avons pas noté d'influence de l'huile de vaseline sur la solution : l'interface entre les deux fluides n'évolue pas et reste nettement observable sur plusieurs semaines.

L'image (a) de la *Figure VI-1* ci-contre montre la texture microscopique, observée dans une canule d'épaisseur 700 μm entre P/A croisés, de la phase gel-oignon induite par le cisaillement d'une L_3 contenant 1,90% de sel.

Après 24 heures de repos dans cette cellule, image (b) de la *Figure VI-1*, on note des changements très importants de la texture de la phase. De très grandes structures de plusieurs centaines de μm , sphériques, brillantes entre P/A croisé se sont formés. Ces *couronnes* brillantes semblent avoir une certaine épaisseur (ce qui est brillant sur les images), de quelques dizaines de μm . Le cœur de ces couronnes est composé d'un milieu noir entre P/A croisés. Une rotation du bloc P/A croisé, ou son inclinaison par rapport au plan de la canule, n'entraîne pas de variation de la luminosité transmise dans son ensemble par le milieu intérieur et extérieur des couronnes : il reste noir. C'est donc un milieu isotrope optiquement : il semble logique de conclure qu'il s'agisse de la phase éponge ayant déjà relaxée. La couronne brillante comporte 4 sections angulaires plus sombres, situées selon les directions de polarisation des P/A croisés (sur toutes les images, les axes des P/A croisés sont orientés selon les deux directions verticales et horizontales délimitant les images). Une rotation du bloc P/A croisé entraîne une rotation de l'ensemble de ces 4 sections

sombres, de telle sorte que l'extinction de la lumière soit toujours observée selon les directions de polarisation des P/A croisés. L'axe optique des couronnes est donc toujours perpendiculaire à leur surface. Ceci démontre qu'elles sont composées de membranes de surfactant empilées de façon parallèle et concentrique comme dans le cas d'un oignon. Cependant, le cœur de la couronne semble être rempli de phase L_3 , contrairement aux oignons.

Ces couronnes brillantes forment ainsi en quelque sorte des gouttes de phase éponge délimitées par une coquille lamellaire. Par la suite, le terme de *bulle* sera employé pour désigner ces couronnes circulaires brillantes entre P/A croisés, afin de les distinguer des oignons.

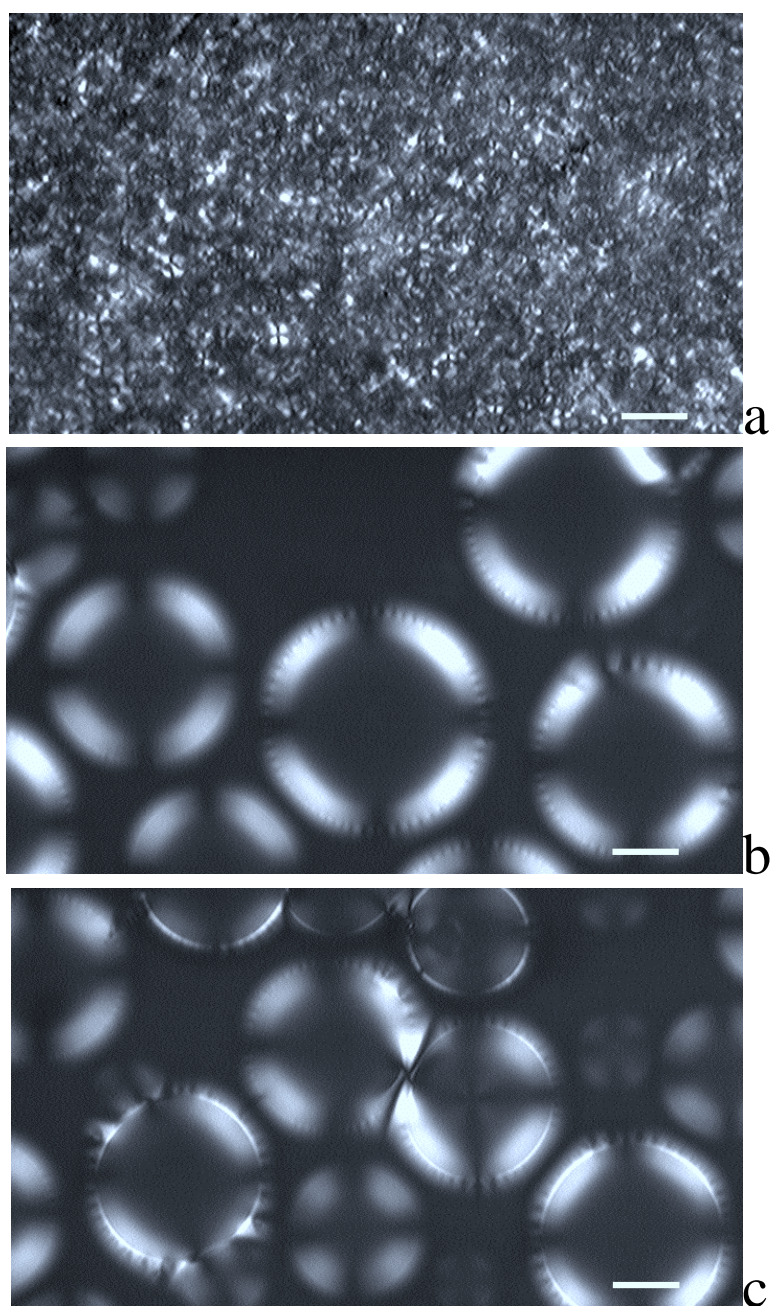


Figure VI-1: Images de la phase induite, à t_g (a) puis après avoir relaxée pendant 24 heures (b et c). NaCl=1.90% ; $t_g=80s$; taux de cisaillement appliqué : $780s^{-1}$; la barre représente $100\mu m$.

VI-2-2 Influence de l'épaisseur de la canule Description du processus de relaxation

Etant donné que les bulles se formant aux temps longs de relaxation sont des objets de plusieurs centaines de micromètre de diamètre, il est nécessaire d'examiner l'influence de l'épaisseur des canules (200 ou 700 μm) sur la texture de la phase relaxant.

Il s'avère que si l'on utilise une canule d'épaisseur 200 μm , on n'observe pas la formation de ces bulles, contrairement au cas où l'on utilise la canule d'épaisseur 700 μm .

Dans la canule de 200 μm d'épaisseur, les structures développées au long de la relaxation s'ancrent *aux deux faces intérieures* en verre, car elles sont de tailles comparables à l'épaisseur de la cellule. La séquence de la *Figure VI-2* montre un exemple d'une relaxation (chaque image est prise à 15 minutes d'intervalle). On constate que la transformation de la phase induite est progressive et relativement rapide: au delà de la 6^{ème} heure de relaxation, la solution comporte moins de 10% de phase lamellaire/oignon biréfringente, les 90% de phase restante sont redevenus isotropes. Entre les images 7 et 8, on remarque la disparition d'une grande structure en haut à droite des images : la relaxation s'effectue par succession d'étapes discontinues. La courbe de la *Figure VI-3* montre l'évolution au cours du temps du pourcentage de phase ayant déjà relaxé. La saturation à 70% aux temps longs est à attribuer au fait que la structure que l'on peut visualiser sur les dernières images évolue de façon extrêmement lente.

Par la suite, nous n'avons utilisé que la canule de 700 μm d'épaisseur. Dans ce cas, l'évolution de la texture de la phase induite aboutit à la formation des bulles précédemment définies, comme le montre les images de la *Figure VI-4*.

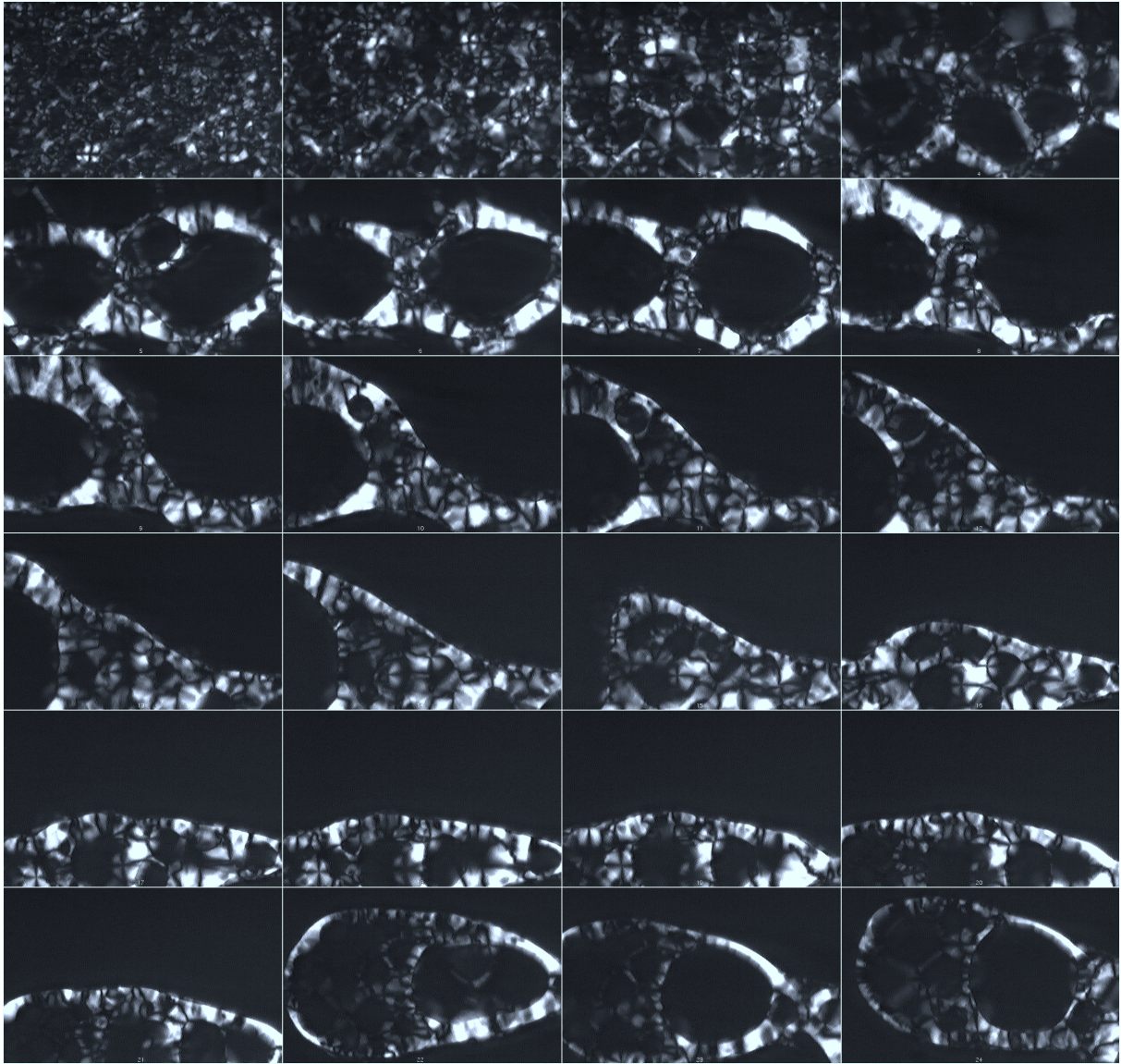


Figure VI-2 : Evolution de la texture entre P/A croisés de la phase induite, relaxant dans une canule d'épaisseur 200 μm (entre chaque image : 15min) cisaillement =780 s^{-1} ; NaCl=2,00% ; $t_g=74\text{s}$. Echelle de chaque image : 1100*650 μm . Les 3 dernières images ont été prises après recadrage du champ de prise de vue.

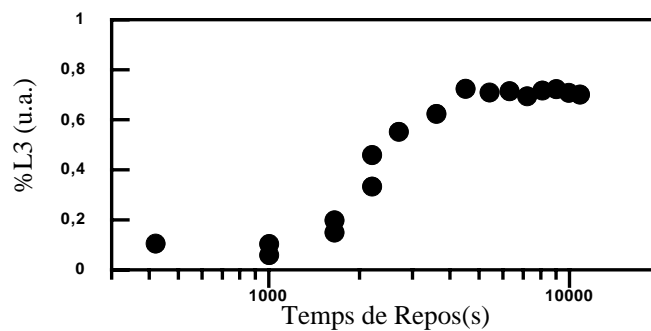


Figure VI-3 : Pourcentage de phase relaxée L_3 par rapport à la phase gel induite, au cours du temps, calculée à partir des images de la *Figure VI-2*.

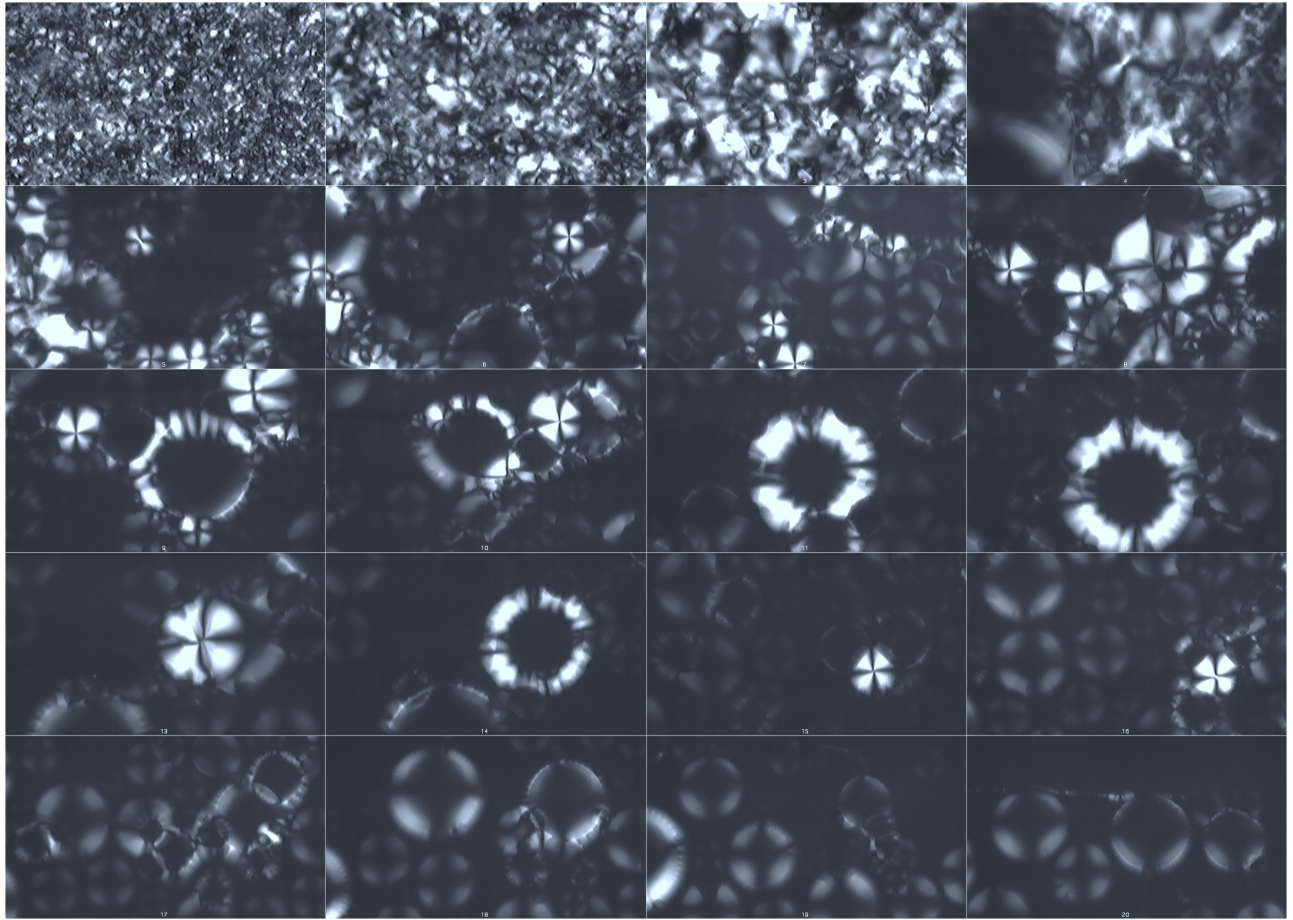


Figure VI-4 : Relaxation, dans le capillaire de 700 μm d'épaisseur, de la phase induite après le cisaillement d'une phase éponge. Chaque image est prise toutes les 30 minutes (première image 30min après t_g), cisaillement 780s-1 ; $t_g=93\text{s}$; Echelle d'une image :1100 par 650 μm .

C'est au delà de 3 heures de relaxation que des différences notables entre deux épaisseurs apparaissent (comparer les images des *Figure VI-2* et *IV-4*) : des structures sphériques brillantes se forment dans la canule de 700 μm d'épaisseur (cinquième et sixième image, *Figure VI-4*). Ces structures ont le même aspect optique entre P/A croisés que les oignons. Leur taille est cependant beaucoup plus grande (plusieurs centaines de μm) que celle des oignons observés au moment de la transition, à t_g (10-20 μm).

VI-2-3 Evolution des oignons aux temps courts

La *Figure VI-5* présente une succession d'images de la phase induite en début de relaxation : entre P/A croisés, on distingue des oignons dans un milieu brillant.

Ce milieu devient progressivement noir, alors qu'y subsiste des oignons. Il semble donc que la phase lamellaire entourant les oignons relaxe plus rapidement que certains oignons eux-mêmes. En calculant la moyenne de la taille de plusieurs oignons après différents temps de relaxation, on obtient la courbe de la *Figure VI-6* : la taille des oignons augmente au cours du temps, selon une loi de puissance $R \approx t^{0,37 \pm 0,11}$, et leur nombre moyen diminue. Ces résultats sont étonnants : on pourrait s'attendre, à priori, à ce qu'au fur et à mesure de la relaxation, la taille et le nombre des oignons diminue. Le nombre d'oignons diminue en effet, mais il semble que certains grossissent et subsistent même après de très longues périodes de relaxation. Pour confirmer ces observations, nous avons suivi au cours du temps l'évolution de la taille d'un même oignon. Les images de cette expérience sont présentées *Figure VI-7*, pages suivantes.

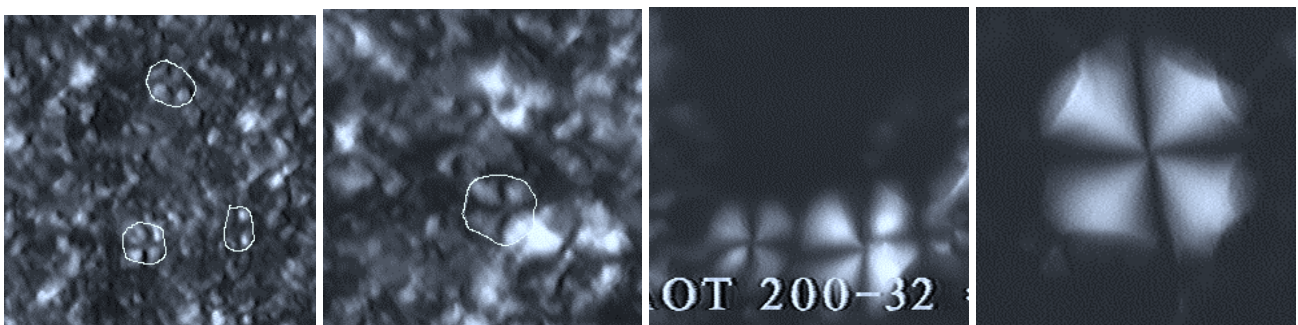


Figure VI-5 : Etude statistique de l'évolution de la taille des oignons depuis le début de la relaxation : première image prise après 15min de relaxation, puis 45min, 2h15min et 7h. Taille de chaque image : 400 μ m par 400 μ m.

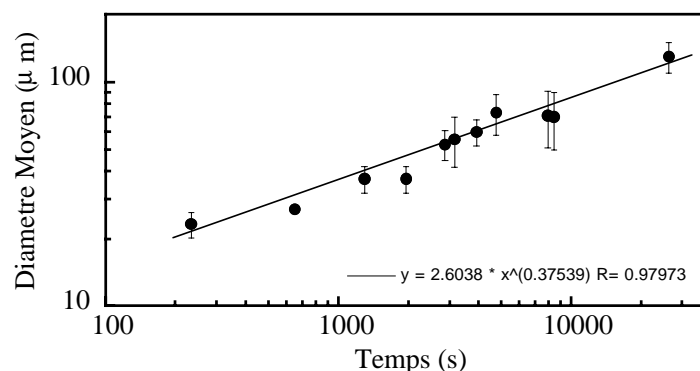


Figure VI-6 : Figure présentant en double échelle log, la variation du diamètre moyen des oignons en fonction du temps de relaxation après arrêt du cisaillement à t_g (origine des temps) La droite est un fit de type loi de puissance.

Sur les images de la *Figure VI-7*, on constate que la taille de cet oignon augmente au cours du temps. En traçant l'évolution de son rayon en fonction du temps de relaxation, on obtient la courbe de la *Figure VI-8*. Le fit des données par une loi de puissance donne une variation du rayon en fonction du temps de la forme $R \approx t^{0,26 \pm 0,07}$. Après 1h30 de relaxation, il n'est plus possible de distinguer l'oignon du milieu qui l'entourait. La *Figure VI-9* présente une superposition des deux courbes VI-6 et VI-8, permettant de comparer les données que nous avons recueillies sur l'évolution de la taille moyenne des oignons à celles d'un même oignon suivi dans le temps. Les deux courbes se superposent assez bien, la droite brisée représente une loi de puissance de type $R \approx t^{1/3}$ qui rend compte raisonnablement de l'évolution des données expérimentales.

En conclusion de ce paragraphe, nous avons observé que la taille moyenne des oignons augmentait au début de la relaxation. Certains de ces oignons disparaissent en se 'diluant' en quelque sorte à la phase environnante et certains atteignent de grandes tailles ($\geq 100\mu\text{m}$). Que deviennent ces oignons aux temps longs de relaxation et comment se forment les bulles dont nous avons parlé ?

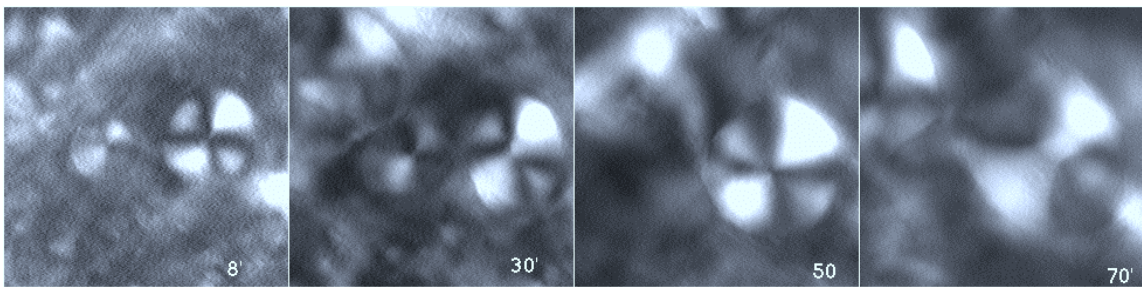


Figure VI-7 : Images successives d'un même oignon en fonction du temps de relaxation après la gélification. Taille des images : 200*200 μm . En bas à droite des images est indiqué le temps (en minutes) de relaxation après la gélification.

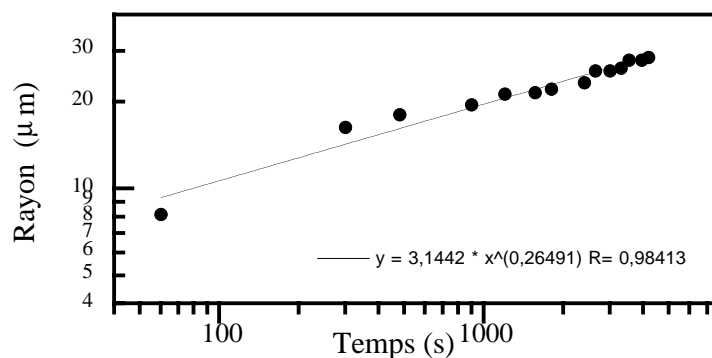


Figure VI-8 : Figure présentant en double échelle log, la variation du rayon de l'oignon de la figure VI-7 en fonction du temps de relaxation après arrêt du cisaillement à t_g . La droite est un fit en loi de puissance.

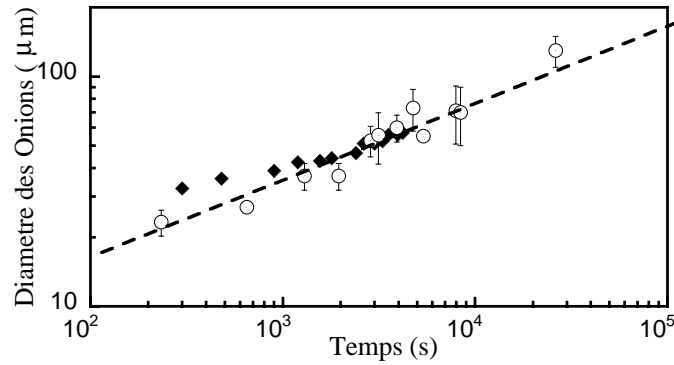


Figure VI-9: Figure présentant une superposition en double échelle log, de la variation du rayon de l'oignon de la figure VI-8 et du diamètre moyen des oignons de la Figure VI-5 en fonction du temps de relaxation après arrêt du cisaillement à t_g . La droite est un fit en loi de puissance.

VI-2-4 Evolution des oignons aux temps longs

La *Figure VI-10a* présente l'aspect d'un même oignon suivi pendant 3 heures, entre 5h et 8h de relaxation : on constate que sa taille oscille de façon périodique, mais décroît en moyenne, entre un oignon en configuration croix de malte et un oignon comportant en son cœur une poche noire et isotrope de phase éponge relaxée. Ces deux états seront appelés oignon vide et gonflé respectivement.

On observe sur la deuxième image de la *Figure VI-10a*, et après chaque cycle oignon-gonflé → oignon-vide, l'apparition de poches de phase éponge délimitées par une fine coquille lamellaire biréfringente. *Ce sont en fait ces poches qui sont ces bulles que nous observées précédemment, qui fusionneront deux à deux en phase finale de la relaxation.* Il est important ici de souligner que les oignons (vides ou gonflés) observés sur les images de la *Figure VI-10* sont le fruit de l'évolution des petits oignons formés depuis la gélification, alors que les poches, qui formeront ensuite les bulles observées aux temps longs de relaxation (>20h, cf. *Figure VI-1*), se forment pendant la relaxation et pas au moment de la transition induite par le cisaillement.

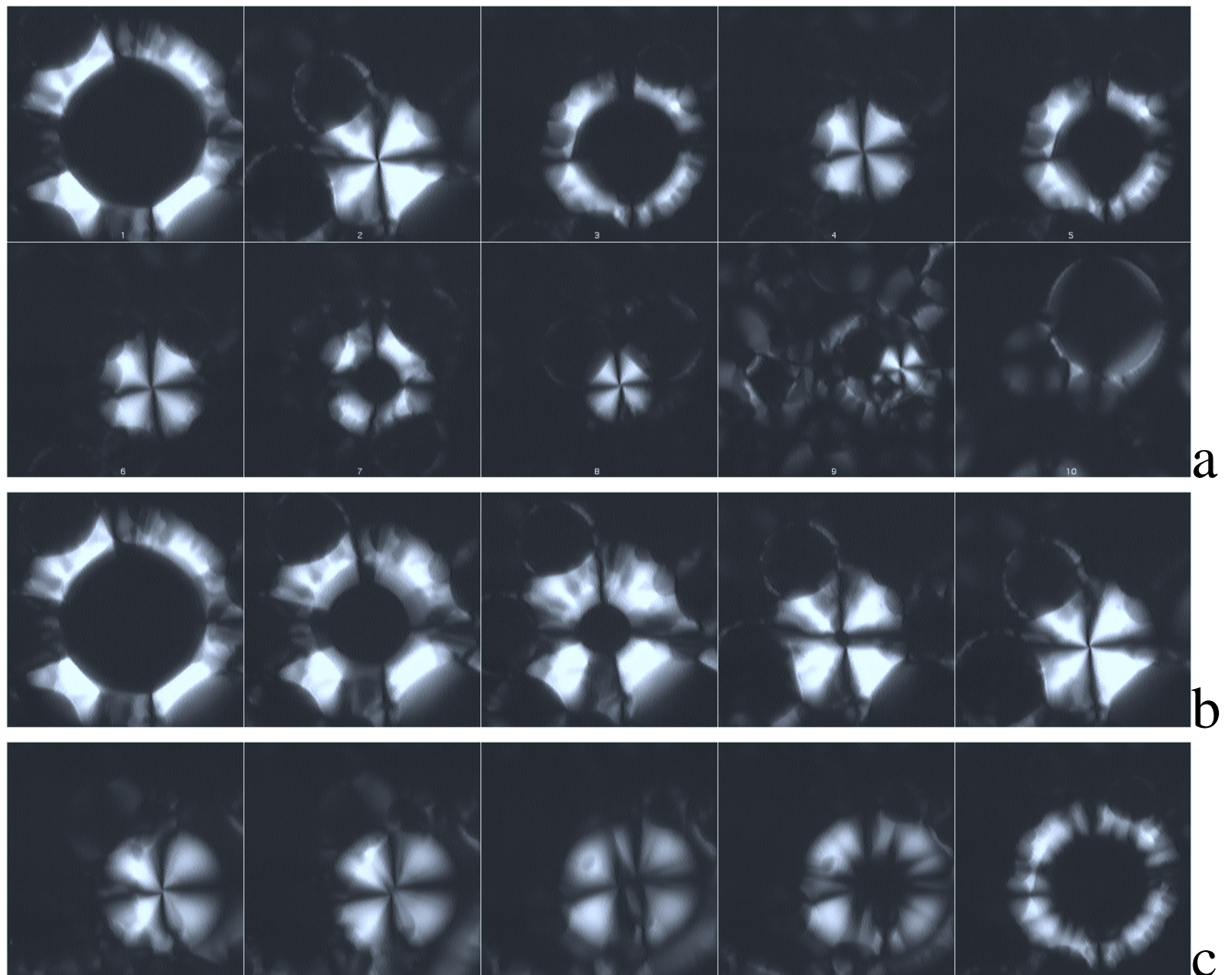


Figure VI-10: -a) évolution pendant trois heures de l'aspect d'un oignon, les rayons intérieurs et extérieurs sont représentés figure VI-12. Les images ont été prises à intervalle régulier mais à chaque fois que l'oignon se soit gonflé ou dégonflé de phase éponge (voir la courbe de la Figure VI-12). . Dimension de chaque image $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$.
 -b) évolution pendant deux minutes de l'aspect d'un oignon après 6h38m de relaxation : disparition de la poche interne de phase L_3 .
 -c) évolution pendant dix minutes de l'aspect d'un oignon après 7h de relaxation : apparition d'une poche interne de phase L_3 .

Sur la *Figure VI-11*, où est représenté l'évolution du rayon intérieur et extérieur de l'oignon de la *Figure VI-10* en fonction du temps, on remarque la présence de sauts en taille quantitatifs très importants et qui ont lieu très rapidement par rapport aux périodes où il n'évolue presque pas, ou du moins pas aussi violemment. L'oignon se gonfle et dégonfle ainsi successivement, et à chaque cycle, sa taille en moyenne diminue : des poches, ou bulles, de phase éponge, entourées d'une coquille de phase lamellaire sont expulsées vers l'extérieur de l'oignon.

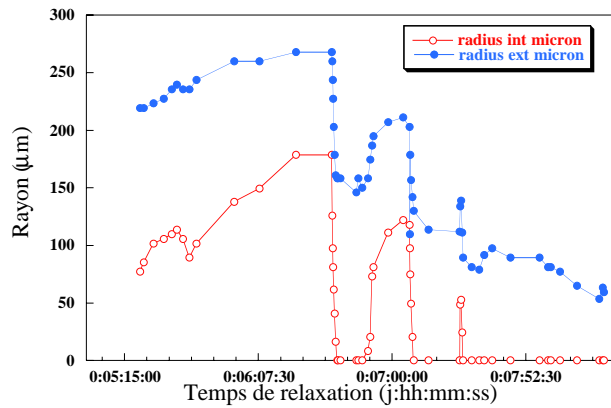


Figure VI-11 : Evolution de la taille extérieure et intérieure (entre la phase éponge et la coquille lamellaire) d'un même oignon. (début du tracé de la courbe 5h après l'arrêt du cisaillement, données tirées des images de la *Figure VI-10a*).

Il semble que de la phase éponge se forme *au centre* des oignons. Cette phase L_3 est expulsée du cœur des oignons vers l'extérieur par à-coups, avant que ne se forme à nouveau de la phase éponge au cœur de l'oignon et ainsi de suite jusqu'à complète disparition des membranes lamellaires constituant de l'oignon. Au moment de l'expulsion de phase L_3 , des poches ou bulles, brillantes entre P/A croisés se forment.

Après 9 heures de relaxation, pratiquement tous les oignons ont disparus : il ne reste alors dans la solution de phase éponge relaxée que les bulles précédemment définies (*cf. Figure VI-1*). La densité de ces bulles est telle qu'elles coalescent parfois deux à deux.

VI-2-5 Hydrodynamique de Coalescence des bulles issues de la relaxation.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux ultimes étapes de la relaxation de la phase gel induite, c'est à dire aux étapes comprises entre 9 et 24 heures après l'arrêt du cisaillement. Nous étudierons des échantillons de différente salinité $-1,8\%$ $1,9\%$ et 2% NaCl – issues de transitions de phases induite par le cisaillement éponge \rightarrow oignon dans une cellule de Couette, après qu'ait été imposé un cisaillement $\dot{\gamma}=780\text{s}^{-1}$ constant dans le temps. Lorsque la densité en bulles à un certain moment de la relaxation est suffisant, on observe des coalescence deux à deux, comme le montre les deux séquences d'images de la *Figure VI-13*. Ce type de coalescence de bulles a en fait déjà été examiné par G.I. Taylor [Taylor 1934]. Dans le régime visqueux, Taylor a montré que la relaxation d'une goutte de fluide newtonien, de viscosité η_1 , plongée dans un autre fluide newtonien, de viscosité η_2 , après l'application d'une faible déformation est donnée par :

$$\frac{L}{W} \propto e^{-t/\tau} \quad (\text{eq. VI-1})$$

avec L et W les longueurs de l'axe majeur et mineur de la goutte, et τ un temps caractéristique donné par la formule suivante :

$$\tau = A \cdot \frac{\eta_2 R}{\gamma} \quad (\text{eq. VI-2})$$

avec A une constante numérique dépendant du rapport de viscosité entre les deux phases¹. $A=2,2$ si les deux viscosités des phase sont égales, comme c'est le cas dans notre expérience $\eta(L_3)=10\text{mPas}$.

En d'autres termes, si la goutte relaxe exponentiellement avec un temps caractéristique τ , on peut déterminer la tension interfaciale en mesurant τ en fonction du rayon des gouttes.

La *Figure VI-14a* présente la variation du rapport longueur sur largeur de la goutte (L/W) en fonction du temps (i.e. la dynamique du processus de relaxation) de la séquence des images présentées *Figure VI-13b*. Après que la dernière lamelle séparant les deux gouttes ai cédée (correspondant à la transition entre les images de la *Figure VI-13-a2&a3* et *-b2&b3*), le rapport L/W décroît et relaxe exponentiellement, jusqu'à ce que la forme sphérique d'équilibre de la goutte soit retrouvée. Un fit par une fonction exponentielle permet de déterminer le temps caractéristique τ .

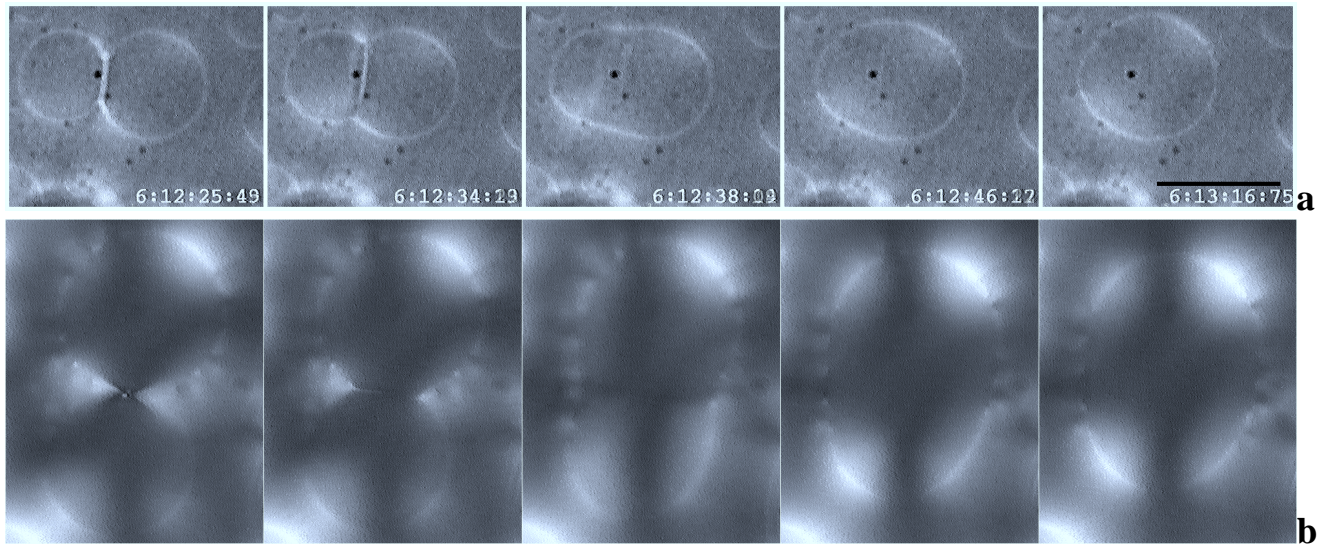


Figure VI-13 : Images en fonction du temps de deux gouttes coalescent :
 -a) quand le P/A ne sont pas parfaitement croisés (la barre de la dernière image représente 100µm).
 -b) quand P/A sont croisés, la première image de la deuxième série est la référence en temps du plot de la *Figure VI-14* $t_1=50\text{s}$, puis de gauche à droite, $t_2= t_1+40\text{s}$, $t_3= t_1+44\text{s}$, $t_4= t_1+60\text{s}$ et $t_5= t_1+72\text{s}$ (échelle de chaque image 170µm x 210µm).

¹ Cette constante à été calculée par Taylor, $A=[(2a+3)(19a+16)]/[40(a+1)]$, avec a le rapport η_1/η_2

La Figure VI-14b, page suivante, présente la dépendance de τ en fonction du diamètre final des gouttes. Pour les trois échantillons de différente salinité, les données s'alignent sur une droite. Comme il a été vu avec l'équation VI-2, la pente de ces droites permet ensuite d'évaluer une tension interfaciale.

Cependant, l'erreur est assez importante dans la détermination de la pente, les mesures ne s'alignant pas parfaitement sur une droite passant par l'origine. Nous ne disposons pas d'explication sur ce point précis pour le moment, plusieurs causes pouvant se superposer : chaque point de la Figure VI-14b est obtenu après l'étude de la coalescence de deux bulles qui diffèrent d'une expérience l'autre, il se peut aussi que la taille d'une des bulles soit légèrement (de l'ordre de 10%) inférieure à l'autre –un terme correctif supplémentaire (non évalué) doit être alors pris en compte dans le calcul de la relaxation de la forme.

Les résultats, présentés page suivante dans le Tableau VI-15, donnent une valeur extrêmement basse de la tension interfaciale. On peut examiner la validité des résultats en vérifiant si la relaxation s'effectue en régime visqueux, en prenant $\gamma \approx 10^{-7} \text{N/m}$, $\rho \approx 10^3 \text{kg/m}^3$, $R \approx 100 \mu\text{m}$ et $\eta \approx 10 \text{mPas}$, on trouve $Re = \gamma \rho a / \eta^2 \approx 10^{-4}$. Le nombre de Reynolds² est bien plus petit que l'unité. La viscosité prise en compte dans le calcul est celle des phases éponges, c'est à dire 10mPas

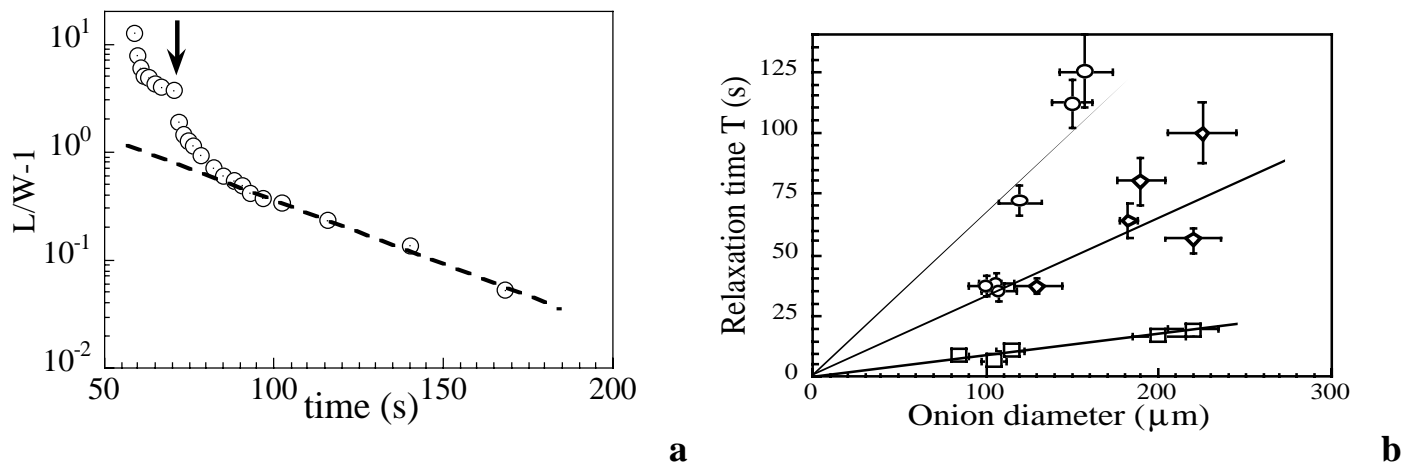


Figure VI-14 :-a) Rapport du grand coté L sur le petit coté W des bulles coalescent de la Figure VI-13b en fonction du temps. La flèche noire pointe l'instant où la dernière membrane entre les deux bulles cède. La droite brisée est un fit exponentiel des données aux temps longs de relaxation : sa pente donne un temps caractéristique de relaxation selon la taille finale de la bulle.
-b) Le temps de relaxation τ en fonction du diamètre final de la bulle, selon différentes salinités : carrés 2.0%, losanges 1.9%, cercles 1.8% NaCl.

² En comparant l'énergie de surface ($4\pi R^2\gamma$) à l'énergie de dissipation visqueuse ($4/3\pi R^3\eta\tau^{-1}$) on obtient un temps caractéristique $\tau = R\eta/\gamma$. Si le processus de relaxation a lieu en régime visqueux, alors le nombre de Reynolds ($Re = UR\rho/\eta$) doit être bien plus petit que l'unité. En prenant $U = R/\tau$, on obtient la relation $Re = \gamma\rho a/\eta^2$.

Salinité (NaCl%)	1.8	1.9	2.0
2γ (mN/m)	$2,0 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$12 \pm 2 \cdot 10^{-5}$

Tableau VI-15

Les résultats du *Tableau VI-15* peuvent être comparés aux prédictions théoriques de van der Linden et Dröge [vanderLinden et Dröge 1993] qui se sont intéressés à la tension interfaciale effective de gouttes lamellaires de type oignon faiblement déformées. Ces auteurs ont calculé la déformabilité d'une goutte sphérique constituée d'un empilement concentrique de bicouches de surfactant. En minimisant l'énergie totale de déformation de la goutte (l'expression contient un terme de courbure pour chaque bicouche et une contribution due aux interactions entre bicouches corrélées au module de compressibilité B), les auteurs trouvent une tension interfaciale effective $\gamma_{\text{eff}} = 1/2(KB)^{1/2}$, avec $K = \kappa/d_0$ la rigidité, κ est la rigidité de courbure et d_0 la distance inter membranaire.

Dans le cas de bicouches chargées, ces auteurs estiment cette tension interfaciale effective à : $\gamma_{\text{eff}} = 0,23/(d_w/\text{Å})^2$ en N/m. En prenant dans le cas de notre système, $d_w/\text{Å} = 300$ (7% d'AOT, et épaisseur de la bicouche 21 Å d'après [Fontell 1973]) on trouve une tension interfaciale effective de $\gamma_{\text{eff}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mN/m.

A titre de comparaison, nous avons aussi effectué une mesure de la tension interfaciale entre la phase lamellaire et éponge, lorsque les deux fluides sont issus tous deux de la région de coexistence –1,6% de teneur en sel– en vue de comparer cette valeur à celles obtenues ci-dessus (*cf. Tableau VI-15*). Dans la région de coexistence, la composition des deux phases diffère légèrement puisqu'une séparation de phase macroscopique est observée : la phase éponge surnage la phase lamellaire à l'équilibre –la seconde est de densité plus élevée que la première. Dans ce cas, les phases diffèrent par leur topologie et par leur composition, contrairement au cas examiné ci-dessus. Il sera ainsi intéressant de comparer les valeurs des tensions superficielles mesurées.

Des gouttes de phases lamellaires sont injectées, à l'aide d'une seringue, dans de la phase éponge. L'ensemble est laissé au repos pendant une dizaine de minutes, puis un écoulement perturbatif faible est appliqué (par exemple, en mettant en contact, à l'extrémité de la canule, la solution avec un papier absorbant). Le faible courant ainsi créé perturbe la forme sphérique d'équilibre des gouttes, qui s'allongent. Après avoir ôté le papier absorbant, le courant cesse et les gouttes peuvent alors relaxer vers leur forme d'équilibre (*cf. Figure VI-16*). Comme dans le cas de la coalescence des bulles examiné au paragraphe précédent, le rapport du grand côté sur le petit côté des gouttes relaxe d'une façon exponentielle, comme on peut le constater à l'aide de la *Figure VI-*

17a . La Figure VI-17b présente la dépendance de ce temps de relaxation en fonction du diamètre de différentes gouttes, ces résultats étant issus de données expérimentales telles que celles présentés Figure VI-16 et synthétisées Figure VI-17a.



Figure VI-16: Gouttes de phase lamellaire plongée dans une phase éponge (dans la région de coexistence à une salinité de 1.6%) qui relaxent en fonction du temps après application d'un écoulement faible.

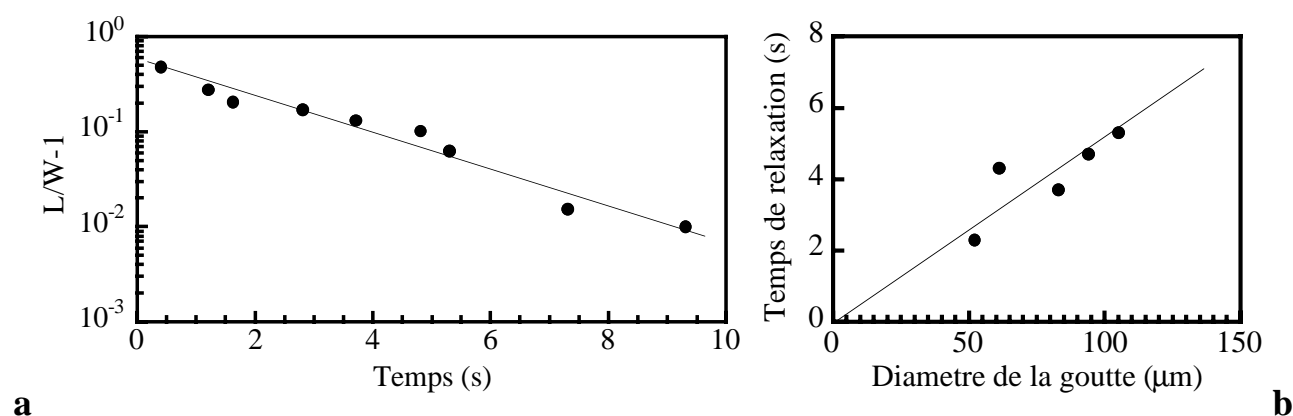


Figure VI-17: -a) Rapport du grand coté L sur le petit coté W de la grosse goutte de la Figure VI-16 en fonction du temps. La droite est un fit exponentiel des données: sa pente donne un temps caractéristique de relaxation selon la taille de la bulle.

-b) Le temps de relaxation τ en fonction du diamètre des goutte.

A partir de la pente de la droite passant le mieux par les points expérimentaux de la Figure VI-17b, on est à même de calculer une tension interfaciale, d'après l'équation 2.

Ainsi, $\gamma \approx 1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mN/m}$ (on prend $\eta_1 = 90 \pm 10 \text{ mPas}$ pour la phase lamellaire –mesure indépendante de la viscosité d'un échantillon de phase lamellaire de 1,6% NaCl, à un taux de cisaillement égal à l'inverse du temps caractéristique de la relaxation, c'est à dire pour un cisaillement de $0,2 \text{ s}^{-1}$; et on prend $\eta_2 = 10 \text{ mPas}$ pour la phase éponge ; et finalement, la constante $A \approx 10$ –voir la note 1 du présent chapitre).

Cette valeur de la tension interfaciale est très basse mais n'est pas aussi faible que celle trouvée lorsque les deux phases ont exactement la même composition. Une fois de plus, il y a un à deux ordres de grandeur entre les deux résultats. Pour un autre système de surfactants (le CPCl), en effectuant le même type d'expériences (relaxation de gouttes de phases lamellaires après perturbation faible, plongées dans de la phase éponge), C. Blanc trouve $\gamma \approx 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mN/m}$, à dilution équivalente [Blanc thèse 2000].

VI-3 Conclusion

Nous avons étudié la relaxation de la phase induite par le cisaillement depuis une phase éponge, vers sa texture isotrope d'équilibre. Nous avons observé que la relaxation s'effectuait en plusieurs étapes :

Premièrement, la phase lamellaire induite relaxe relativement rapidement vers la phase éponge, alors que les oignons voient leur taille augmenter –en moyenne, bien que leur nombre diminue, certains disparaissant en se diluant dans la phase environnante– selon une loi de puissance de type $t^{1/3}$.

Deuxièmement, lorsque certains de ces oignons atteignent des tailles proches ou dépassant la centaine de μm , ils évoluent de façon surprenante : le cœur de ces oignons se transforme en phase éponge, et/ou se gonfle de la phase éponge environnante.

Troisièmement, la phase isotrope présente au centre de l'oignon est expulsée violemment (pendant un temps relativement court), avant que l'oignon ne se gonfle à nouveau de phase éponge isotrope. L'oignon regonflé est alors de taille inférieure à celui du début de cycle. Au moment de l'expulsion de phase isotrope du centre, des « bulles » se forment parfois : ce sont des poches sphériques de phase éponge, dont la coquille est constituée de quelques membranes lamellaires.

Lorsque les oignons se sont ainsi progressivement vidés → gonflés → vidés..., il ne reste plus dans l'échantillon étudié que ces bulles baignant dans la phase isotrope déjà relaxée.

Parfois, ces bulles coalescent deux à deux. L'étude de la dynamique de ce processus de coalescence nous a permis de déterminer une tension interfaciale entre la phase éponge et la phase lamellaire de même composition (qui ne diffèrent que par la topologie des membranes les constituant). La tension interfaciale déduite des observations est extrêmement basse, comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} mN/m. Dans le cas où les phases L_3 et L_α diffèrent par leur topologie et par leur composition, d'autres mesures expérimentales nous ont fourni une tension interfaciale 10 à 100 fois plus élevée (10^{-3} mN/m).

Ces valeurs, obtenues au repos, sont du même ordre que la tension superficielle (10^{-3} mN/m) calculée après l'analyse quantitative de la nucléation de la phase lamellaire dans la phase éponge sous cisaillement, lors de la transition, rapportée au cinquième chapitre se produit.

Conclusion

CONCLUSION 161

Au cours de l'étude rapportée dans le présent mémoire, nous avons examiné l'effet du cisaillement sur la structure des phases lamellaires L_α et éponges L_3 du système AOT/H₂O/NaCl, à une concentration en surfactant fixée –7% d'AOT en masse– et à variable salinité $-0\% < \text{NaCl} < 2\%$ en masse.

Dans une première partie, au quatrième chapitre, nous avons mis en évidence une *transition de texture induite par le cisaillement*, depuis les phases L_α de différentes salinités ($1,0\% < \text{NaCl} < 1,5\%$), vers des phases induites d'aspect très turbide et ayant la consistance d'un gel. La signature de la transition est une très forte et rapide augmentation de la viscosité, qui a lieu après un certain temps de cisaillement, lorsqu'un taux de cisaillement constant est imposé à l'échantillon. Des expériences de visualisation sous écoulement nous ont permis d'observer que des oignons étaient nucléés de façon homogène dans une phase lamellaire dont les membranes étaient orientées par l'écoulement. Les oignons s'agrègent ensuite en structures allongées qui exhibent un comportement élastique. Une phase compacte en agrégats d'oignons se forme au moment où la viscosité de la phase atteint un maximum, de valeur comparable à celle des phases oignons $[L_\alpha]_0$ de plus basse salinité ($0,1\% < \text{NaCl} < 0,9\%$). Nous avons ainsi montré que la phase induite possédait la *même texture et le même comportement rhéologique* qu'une phase $[L_\alpha]_0$ se formant à l'équilibre.

En augmentant la salinité des phases L_α , un allongement exponentiel de la durée moyenne de cisaillement nécessaire avant d'observer la transition a été mis en évidence. Considérant que le coût énergétique de formation d'un oignon depuis la phase lamellaire plane est lié au temps moyen de transition, et grâce à un modèle statistique simple de succession d'un grand nombre N de processus activé –consistant chacun en la nucléation d'un germe d'oignon– il a été possible de relier la texture induite par le cisaillement aux constantes élastiques des membranes.

Dans une deuxième partie, au cinquième chapitre, nous avons observé une *transition de phase du premier ordre induite par le cisaillement*, depuis les phases éponges L_3 ($1,8\% < \text{NaCl} < 2,0\%$) vers des phases gel-oignons induites. Comme dans le cas de la phase L_α , la signature de la transition est une très forte et rapide augmentation de la viscosité, qui a lieu après un certain délai, lorsqu'un taux de cisaillement est imposé de façon constante à l'échantillon. Il s'est avéré que le temps de latence avant l'augmentation de viscosité présentait une distribution statistique de type loi de Poisson, caractéristique de l'occurrence d'un seul événement de façon aléatoire. De plus, sous écoulement, l'évolution de la texture des phases L_3 est telle qu'un premier noyau de phase induite se forme, avant de croître et d'envahir rapidement tout le volume de l'échantillon, cette dernière étape correspondant à l'augmentation de la viscosité observée. La phase induite est constituée de phase lamellaire contenant de nombreux oignons. L'apparition de la phase induite ne s'effectue donc pas

uniformément dans l'échantillon, comme dans le cas de la phase lamellaire. La transition éponge → lamellaire–oignon induite par le cisaillement se révèle donc être du premier ordre puisque nous avons observé une nucléation puis une croissance d'un germe de phase induite, dans la phase L_3 . L'étape limitante dans le processus de transition est l'apparition d'un noyau de phase lamellaire.

Un modèle statistique de nucléation d'un germe lamellaire à deux dimensions nous a permis de rendre compte quantitativement de la dépendance exponentielle du temps moyen de nucléation en fonction du taux de cisaillement.

Nous avons ainsi montré, au cours de ces deux parties, le rôle essentiel joué par la durée des mesures expérimentales en rhéologie, à taux de cisaillement fixé, lorsque l'on étudie des phases de surfactant sensibles à un écoulement.

Dans une troisième partie, au sixième chapitre, nous avons étudié le processus de relaxation de la phase induite depuis la phase éponge L_3 vers sa texture isotrope à l'équilibre. Nous avons observé que le nombre d'oignons diminuait tandis que leur taille moyenne augmentait. Les oignons se vident ensuite progressivement de phase éponge isotrope qui semble s'être formé en leur cœur. Au cours de cette étape, des *bulles* se forment : elles sont composées de phase lamellaire délimitant un milieu extérieur d'un milieu intérieur, identiquement composé de phase L_3 déjà relaxée. Dans certaines conditions, après des temps longs de relaxation, ces bulles coalescent. L'étude de la dynamique de relaxation des dernières étapes de la coalescence de ces bulles nous a permis de déterminer une tension interfaciale L_α/L_3 lorsque les deux phases diffèrent uniquement par la courbure des membranes et non pas par leurs compositions. La valeur trouvée (entre 10^{-7} et 10^{-8} N/m) est plus faible que celle calculée avec le modèle de nucléation au cinquième chapitre (10^{-6} N/m).

Références

RÉFÉRENCES.....167

-
- [Al Kahwaji1999] A. Al Kahwaji, Thèse de Doctorat de l'Université-Bordeaux-I 'Expériences sur des phases de fluides complexes soumises à écoulement' (1999).
- [Al Kahwaji2000] A. Al Kahwaji, O. Greffier, A. Léon, J. Rouch, H. Kellay, 'Dynamic light scattering from lyotropic lamellar phases subjected to a flow field', à paraître.
- [Arvidson1985] G. Arvidson, I. Brentel, A. Khan, G. Lindblom, K. Fontell, *Eur. J. Biochem.* **152**, 735 (1985).
- [Balmбра1969] R.R. Balmбра, J.S. Clunie, J.F. Goodman, *Nature*, **222**, 1159 (1969).
- [Batchelor1967] G.K. Batchelor, 'An introduction to fluid mechanics', Cambridge University Press (1967).
- [Bergenholtz1996] J. Bergenholtz, N.J. Wagner, 'Formation of AOT/Brine multilamellar vesicles', *Langmuir* **12**, 3122 (1996).
- [Berghausen1998] J. Berghausen, J. Zipfel, P. Lindner, W. Richtering 'Shear-induced orientations in a lyotropic defective lamellar phase', *Eur. Phys. Lett.* **43**, 683 (1998).
- [Berret1994] J.F. Berret, D.C. Rouc, G. Porte, 'Isotropic to nematic transition in wormlike micelles under shear', *J. Phys. II Fr.*, **4**, 1261 (1994)
- [Berret1995] J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Lindner, *Europhys. Letter*, **32**, 137 (1995).
- [Berret1997] J.F. Berret, 'Transient rheology of wormlike micelles', *Langmuir*, **13**, 2227 (1997).
- J.F. Berret, G. Porte, J.F. Decruppe, 'Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles : a master dynamic diagram', *Phys. Rev. E*, **55**, 1668 (1997).
- [Blanc2000] C. Blanc, Thèse de Doctorat de l'Université-Pierre-et-Merie-Curie (Paris-VI), 'Etude de l'interface lamellaire éponge des systèmes lyotropes gonflés : du facettage volumique et des formes de croissance aux modèles microscopiques' (2000).
- [Bonn1998] D. Bonn, J. Meunier, O. Greffier, A. Al-kahwaji, H. Kellay, 'Bistability in non-Newtonian flow: Rheology of lyotropic liquid crystals' *Phys. Rev. E*, **58**, 2115 (1998).
- [Boltenhagen1992] P. Boltenhagen, O.D. Lavrentovich, M. Kléman, 'Focal Conic Domains with Positive Gaussian Curvature and saddle-splay Rigidity of Smectic Lamellar Phase', *Phys. Rev. E*, **46**, R1743 (1992).
- [Boltenhagen1997] P. Boltenhagen, Yuntao Hu, E.F. Matthys, D.J. Pine, 'Inhomogeneous structure formation and shear-thickening in worm-like micellar solutions', *Europhys. Lett.* **38** 389 (1997).
- [Brazovskii1975] S. Braovskii, *Sov. Phys. JETP* **41**, 85, (1975).
- [Bruinsma1991] R.F. Bruinsma, C.R. Safinya, 'Landau theory of the nematic—smectic-A phase transition under shear flow', *Phys. Rev A*, **43**, 5377 (1991).
- [Bruinsma1992] R. Bruinsma, Y. Rabin, 'Shear-flow enhancement and suppression of fluctuations in smectic liquid crystals' *Phys. Rev. A*, **45** 994 (1992).

-
- [Candau1987] S.J. Candau, E. Hirsh, R. Zana, in *'Physics of Complex and Supramolecular Fluids'* S. Safran, N. Clark, Wiley ed. New-York (1987).
- [Cates1988] M. E. Cates, D. Roux, D. Andelman, S. T. Milner, and S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **5**, 733 (1988).
- [Cates1989] M.E. Cates, S.T. Milner, *'Role of shear in the isotropic-to-lamellar transition'*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1856 (1989).
- [Chan1988] C.K. Chan, F. Perrot, D. Beyssens, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 412 (1988).
- [Clark1982] N.A. Clark, A.J. Hurd, *J. Physique (France)*, **43**, 1159 (1982)
- [Clerc1990] M. Clerc, A.M. Levelut, J.F. Sadoc, *Colloid. Phys. C7*, **51**, 97 (1990).
- [Couarraze1990] G. Couarraze et J.L. Grossiord. *'Initiation à la rhéologie'*, Lavoisier, Paris (1990).
- [Coulon1993] C. Coulon, D. Roux, A.M. Belloq, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1709 (1993).
- [Coussot1999] P. Coussot, C. Ancey, *'Rhéophysique des pates et suspensions'*, EDP Sciences, Paris (1999).
- [Debye1949] P. Debye, *Ann. New York Acad. Sci.* **51**, 575 (1949).
- [deGennes1974] P. G. de Gennes, *'The Physics of Liquid Crystals'*, Clarendon, Oxford 1974.
- [deGennes1979] P. G. de Gennes, *'Concepts in Polymer Physics'*, Cornell University Press (1979).
- [deGennes1982] P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294 (1982).
- [Diat1992] O. Diat, *'Effet du Cisaillement sur les Phases Lyotropes : Phases Lamellaires et Phases Eponges'*, Thèse de l'Université-Bordeaux-I (1992).
- [Diat1993a] O. Diat, D. Roux, *'Preparation of monodisperse multilayer vesicles of controlled size and high encapsulation ratio'* *J. Phys. II Fr.*, **3**, 9 (1993).
- [Diat1993b] O. Diat, D. Roux, F. Nallet, *'Effect of shear on a lyotropic lamellar phase'*, *J. Phys. II Fr.*, **3**, 1427 (1993).
- [Diat1995a] O. Diat, D. Roux, and F. Nallet, *'Layering effect in a sheared lyotropic lamellar phase'*, *Phys. Rev. E*, **51**, 3296-3299 (1995).
- [Diat1995b] O. Diat, D. Roux, *'Effect of shear on dilute sponge phase'*, *Langmuir*, **11**, 1392 (1995).
- [Ekwall1975] P. Ekwall, in *'Advances in Liquid Crystals'*, G. M. Brown Editions, Academic Press, New-York (1975).
- [Escalante2000a] J.I. Escalante, H. Hoffmann, *'The lamellar to vesicle phase transition by shear experiments'*, *J. Phys. : Condens. Matt.*, **12**, A483 (2000).
- [Escalante2000b] J.I. Escalante, H. Hoffmann, *'Non-linear rheology and flow-induced transition of a lamellar-to-vesicle phase in ternary systems of alkyl dimethyl oxide/alcohol/water'* *Rheol. Acta*, **39**, 209 (2000).
- [Fontell1973] K. Fontell, *'The structure of the lamellar liquid crystalline phase in AOT-water system'*, *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 318 (1973).
- [Freyssingas1997] E. Freyssingas, D. Roux, F. Nallet, *J. Phys. II (Paris)*, **7**, 913 (1997).

-
- [Friedel1922] M.G. Friedel, '*Les états mésomorphes de la matière*', *Ann. De Phys. Fr.* XVIII, 273 (1922).
- [Gamez-Corrales1999] R. Gamez-Corrales, J.-F. Berret, L. M. Walker, J. Oberdisse, '*Shear thickening dilute surfactant solutions : equilibrium structure as studied by SANS*', *Langmuir*, **15**, 6755 (1999).
- [Gelbart *et al.* 1994] W. Gelbart, A. Ben Shaul, D. Roux, '*Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*', *Springer Verlag Editions*, New-York (1994).
- [Gomati1987] R. Gomati, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, G. Porte, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6203 (1987).
- [Gosh1987] O. Gosh, C. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4528 (1987).
- [Gunton1983] J.D. Gunton, M. San Miguel, P.S. Sahni in '*Phase transitions and critical phenomena*', edited by C. Domb and J. Lebowitz (Academic London 1983), vol. 8
- [Hecht1987] E. Hecht, '*Optics*', Addison-Wesley publishing company, ed. 2, (1987).
- [Helfrich1978] W.Helfrich, *Naturforsch.*, **28c**, 693 (1973).
- [Helfrich1978] W.Helfrich, *Naturforsch.*, **33a**, 305 (1978).
- [Hervé1993] P. Hervé, D. Roux, A.M. Belloq, F. Nallet, T. Gulik-Krzywicki, *J. Phys. II (Paris)*, **3**, 1255 (1993).
- [Hoar1943] T.P. Hoar, J.H. Schulman, *Nature*, **102**, 152 (1943).
- [Hoffmann1991] S. Hoffmann, A. Rausher, H. Hoffman, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **95**, 153, (1991). H. Hoffman, S. Hoffmann, A. Rausher, J. Kallus, *J. Prog Colloid Polym. Sci.*, **84**, 24 (1991).
- [Horn1978] R.G. Horn, M. Kléman, '*Observation de textures de cisaillement et rhéologie d'une phase smectique A*', *Ann. Phys.*, **3**, 229 (1978).
- [Huse1988] D. A. Huse and S. Leibler, *J. Phys. (Paris)* **49**, (1988) 605.
- [Israelachivili1985] J. Israelachivili, D. Sornette, *J. Phys. (Paris)* **46**, (1985) 2125.
- [Israelachivili1992] J. Israelachivili, '*Intermolecular and Surface Forces, With Applications to Colloidal and Biological Systems*', *Academic Press* (1992).
- [Keller1997] S.L. Keller, H.E. Warriner, C.R. Safinya, J.A. Zasadzinski, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4781 (1997).
- [Keller1998] S.L. Keller, P. Boltenhagen, D.J. Pine, J.A. Zasadzinski, '*Direct Observation of Shear-Induced Structures in Wormlike Micellar Solutions by Freeze-Fracture Electron Microscopy*', *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2725 (1998).
- [Kléman1989] M. Kléman, *Rep. Prog. Phys.*, **52**, 555 (1989).
- [Kurti1994] N. Kurti, H. This-Benckhard, *Sci. American*, April, 66 (1994).
- [Larson1999] R.G. Larson, '*The structure and rheology of complex fluids*', Oxford University Press, Oxford/New-York (1999).
- [Landau1994] L. Landau, E.M. Lifchitz, '*Physique théorique, Tome V : Physique statistique*', Editions MIR-Ellipse (4^{ème} édition), Paris (1994).
- [Laughlin1994] R.G. Laughlin, '*The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*', Academic Press, N.Y. (1994).

-
- [Lekkerkerker1990] H.N.W. Lekkerkerker, 'The electronic Contribution to the curvature elastic moduli of charged fluid interfaces', *Physica A*, **167**, 384 (1990).
- [Léon2000] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, O. Greffier, H. Kellay, 'Coupling between Flow and Structure for a Lamellar Surfactant Phase', *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1335 (2000).
- [Léon2001] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, H. Kellay, 'Shear Induced First-Order Sponge-to-Lamellar Transition in a lyotropic Surfactant System', *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 938 (2001).
- [Lissant1974] K. J. Lissant, 'Emulsion and Emulsion Technology', M. Dekker, Vol 6, New-York (1974).
- [Liu1996] Chu-heng Liu, D.J. Pine, 'Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions', *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2121 (1996).
- [Lukaschek1996] M. Lukaschek, S. Muller, A. Hasenhiendl, D.A. Grabowski, C. Schmidt, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 1 (1996).
- [McBain1913] J.W. McBain, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 99 (1913).
- [Macosko1994] C. Macosko, 'Rheology : Principles, Measurements and Applications', Wiley, New York (1994).
- [Mahjoub1996a] H.F. Mahjoub, K.M. McGrath, M. Kléman, 'Phase transition induced by shearing of a sponge phase' *Langmuir*, **12**, 3131 (1996).
- [Mahjoub1996b] H.F. Mahjoub, Thèse de Doctorat de l'Université-Pierre-et-Marie-Curie (ParisVI) 'Propriétés rhéophysiques des phases éponges et lamellaires d'un système de tensioactifs dilués' (1998).
- [Mahjoub1998] H. F. Mahjoub, C. Bourgaux, P. Sergot, M. Klemann, 'Evidence of a Sponge-to-Lamellar Phase Transition under Shear by X-Ray Scattering Experiments in a Couette Cell', *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2076 (1998).
- [Marignan1978] J. Marignan, G. Malet, O. Parodi, 'Plasticité des Smectiques A', *Ann. Phys.*, **3**, 221 (1978).
- [Mather1994] PhD Thesis, University of California in Santa Barbara (1994)
- [Maxwell1867] J.C. Maxwell, *Philos. Trans. R. Soc.* A157 :49 (1867)
- [Meyer1999] C. Meyer, S. Asnacios, M. Kléman, 'Effect of Shear on a lyotropic Lamellar Phase', *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **332**, 531 (1999).
- [Meyer2000] C. Meyer, M. Kléman, Communication Privée : 'Etude en cours de la viscosité des phases éponges du système CpCl/hexanol/H₂O' (2000).
- [Milner1990] S.T. Milner, M.E. Cates, D. Roux, 'Hydrodynamics modes and topology in microemulsions and L3 phases', *J. Phys. Fr.*, **51**, 2629 (1990).
- [Mittel1984] K. L. Mittel, P. Bothorel, 'Surfactants in Solutions', Vol I, Plenum Press, New-York (1984).
- [Muller1999] S. Muller, C. Borschig, W. Gronski, C. Schmidt, 'Shear induced states of orientation of the lamellar phase of C₁₂E₄/Water', *Langmuir*, **15**, 7558, (1999).
- [Ostrowsky1985] N. Ostrowsky, D. Sornette, *Colloids and Surfaces*, **14**, 231 (1985).
- [Panizza1995] P. Panizza, *J. Phys. II Fr.* **5**, 303 (1995).
-

-
- [Parsegian1979] A. Parsegian, N. Fuller, R.P. Rand, *Prog. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 2750 (1979).
- [Penfold1997] *J. phys. Chem. B* 101 66
- [Pincus1990] F. Pincus, J.F. Johanny, D. Andelman, *Europhys. Lett.* **11** (1990) 763.
- [Porte1988] G. Porte, R. May, *J. Phys. (Paris)* **49**, (1988) 511.
- [Porte1989] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, *J. Phys. (Paris)*, **50**, 1335 (1989).
- [Porte1991a] G. Porte, M. Delsanti, J. Billard, M. Skouri, J. Appell, J. Marignan, and F. Debeauvais, *J. Phys. II. (Paris)* **1**, 1101 (1991).
- [Porte1991b] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, M. Skouri, J. Billard, M. Delsanti, *Physica. A.* **176**, 168 (1991).
- [Porte1992] G. Porte, *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 8649 (1992).
- [Porte1994] G. Porte 'Micellar growth, flexibility and polymorphism in dilute solutions', Chapitre 2 in [Gelbart *et al.* 1994].
- [Reynolds1885] O. Reynolds, *Philos. Mag.*, **20**, 469 (1885).
- [Rosenblatt1977] C.S. Rosenblatt, R. Pindak, N.A. Clark, R.B. Meyer, *J. Physique (France)*, **38**, 1105 (1977).
- [Roux1988] D. Roux, C.M. Knobler, 'Dynamics of phase separation between a lyotropic dilute lamellar phase and an isotropic phase', *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 373 (1988).
- [Roux1990] D. Roux, M. E. Cates, U. Olsson, R. C. Ball, F. Nallet, A. M. Bellocq, *Europhys. Lett.* **11**, 229 (1990).
- [Roux1992] D. Roux, C. Coulon, M. E. Cates, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4174 (1992).
- [Roux1993] D. Roux, F. Nallet, O. Diat, 'Rheology of lyotropic lamellar phases' *Europhys. Lett.*, **24**, 53, (1993).
- [Roux1994] D. Roux, CR. Safinya, F. Nallet 'Lyotropic Lamellar Phases', Chapitre 6 in [Gelbart *et al.* 1994].
- [Roux1995] D.C. Roux, J.F. Berret, G. Porte, E. Pevrel-Disdier, P. Lindner, *Macromolecules*, **28**, 1681 (1995).
- [Roux1997] D. Roux, 'Rheophysics of lamellar phases', *Rev. Inst. Fr. Petr.*, **52**, 145 (1997).
- [Roux2000] D.Roux, 'Le transfert de technologie: exemples illustrant les relations complexes entre recherche fondamentale, recherche technologique et applications industrielles', conférence au CNAM, Paris, 28 mai 2000, http://www.telerama.fr/culturama/ftp/etc/savoirs/entreprise_23/roux.rm
- [Safinya1991] C. R. Safinya, E. B. Sirota, and R. J. Plano 'Nematic to smectic-A phase transition under shear flow: A nonequilibrium synchrotron x-ray study', *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1986 (1991).
- [Safinya1993] C.R. Safinya, *Science*, **261**, 588, (1993).
- [Safran1986] S. A. Safran, D. Roux, and D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 491 (1986).
- [Safran1994] S.A. Safran, 'Fluctuating interfaces and the structure of microemulsions' Chapitre 9 in [Gelbart *et al.* 1994].
- [Schmitt1994] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, *Langmuir*, **10**, 955 (1994).

-
- [Schmitt1995] V. Schmitt, C.M. Marques, F. Lequeux, *Phys. Rev. E*, **52**, 4009 (1995).
- [Seddon1990] J.M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta*, **1031**, 1, 1990.
- [Sierro1997] P. Sierro and D. Roux, 'Structure of a Lyotropic Lamellar Phase under Shear', *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1496 (1997).
- [Skouri1991a] M. Skouri, J. Marignan, J. Appell, G. Porte, *J. Phys. II. (Paris)*, **1**, 1121 (1991).
- [Skouri1991b] M. Skouri, J. Marignan, R. May, 'X ray and neutron scattering study of the lamellar and the L₃ phases of the system AOT/water : effect of NaCl and decane', *Colloid Polym. Sci*, **269**, 929 (1991).
- [Snabre1990] P. Snabre, G. Porte, 'Viscosity of the L₃ phase in amphiphilic systems', *Europhys. Lett.*, **13**, 641 (1990).
- [Sornette1994] D. Sornette, N. Ostrowsky, 'Lamellar Phases : Effect of Fluctuations (Theory)', Chapitre 5 in [Gelbart et al. 1994].
- [Spivak1979] M. Spivak, 'A comprehensive introduction to differential geometry', Berkeley (1979).
- [Strey1990] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau, 'Freeze fracture electron microscopy of dilute lamellar and sponges phases' *Langmuir*, **6**, 1635.
- [Tanford1980] C. Tanford, 'The Hydrophobic Effect', Wiley Editions, New-York (1980).
- [Taylor1934] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A*, **146**, 501 (1934).
- [vanderLinden1993] E. van der Linden, J.H.M Drödge, 'Deformability of lamellar droplets', *Physica A*, **193**, 439 (1993).
- [vanderLinden1997] E. van der Linden, C.J. Buytenhek, 'Spontaneous formation of oignon phases in a single surfactant system and their salt induced transformations towards ordinary lamellar phases', *Physica A*, **245**, 1 (1997).
- [Yamamoto1995] J. Yamamoto, H. Tanaka, 'Shear effects on layer undulation fluctuations of a hyperswollen lamellar phase', *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 932 (1995).
- [Yamamoto1996] J. Yamamoto, H. Tanaka, 'Shear-Induced Sponge-to-Lamellar Transition in a Hyperswollen Lyotropic System', *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4370 (1996).
- [Warriner1996] H.E. Warriner, S.H.J. Idziak, N.L. Slack, P. Davidson, C.R. Safinya, *Science*, **271**, 969 (1996).
- [Wiesner1997] U. Wiesner, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3319, (1997).
U. Wiesner, 'Preparation of a Liquid Single-Crystal Triblock Copolymer by Shear', *Macromolecules*, **30**, 7621, (1997).
- [Zakin1996] J.L. Zakin, J. Myska, Z. Chara, *AIChE J.* **42**, 3544 (1996).
- [Zipfel1999a] , J. Zipfel, J. Berghausen, P. Lindner, W. Richtering, 'Influence of Shear on Lyotropic Lamellar Phases with Different Membrane Defects' *J. Phys Chem B*, **103**, 2841, (1999).
- [Zipfel1999b] J. Zipfel, P. Lindner. M. Tsianou. P. Alexandridis, W. Richtering, 'Shear-Induced Formation of Multilamellar Vesicles ("Oignons") in Block Copolymers', *Langmuir*, **15**, 2599 (1999).
-

