

DNPA : étude sous cisaillement

V. Schmitt

*Laboratoire Physico-Chimie des Colloïdes, UMR 7565 du CNRS, Université Henri Poincaré
Nancy I, BP. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France*

INTRODUCTION

1. CISAILLEMENT ET DIFFUSION DE NEUTRON

1.1. Tenseurs des contraintes et des déformations

1.2. Cisaillement simple

1.3. Cellules de cisaillement et géométrie de détection

2. CISAILLEMENT D'UNE PHASE LAMELLAIRE (LYOTROPE)

2.1. Phase lamellaire

2.2. Diagramme d'orientation

2.3. Déformation des oignons

2.4. Conclusion

3. TRANSITION ISOTROPE/NÉMATIQUE DANS DES SYSTÈMES DE MICELLES GÉANTES

3.1. Les micelles géantes

3.2. Effet du cisaillement

3.3. Diagramme sous écoulement

3.4. Conclusion

4. POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE SOUS CISAILLEMENT

4.1. Polymères cristaux liquides en peigne

4.2. Conformation et structure à l'équilibre

4.3. Observation dans le plan (\vec{v} , axe neutre)

4.4. Observation dans le plan (\vec{v} , $\vec{v}\vec{v}$)

4.5. Conclusion

5. CISAILLEMENT ET ÉMULSIFICATION

5.1. Émulsions très concentrées

5.2. Taux d'émulsification

5.3. Effet du cisaillement

5.4. Conclusion

CONCLUSION

RÉFÉRENCES

INTRODUCTION

L'écoulement consiste à déplacer les composants d'un fluide les uns par rapport aux autres avec un temps caractéristique $t=1/\dot{\gamma}$ où $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse. Si ce temps caractéristique est long, comparé au temps caractéristique du fluide complexe (qui peut être un temps de diffusion, un temps de relaxation de molécules ou encore le temps de vie d'une fluctuation) alors l'écoulement n'affecte pas le système étudié. En revanche si le temps caractéristique de l'écoulement est suffisamment court, celui-ci va induire des changements importants de structure. Dans ce dernier cas, le système étudié est hors équilibre thermodynamique. L'écoulement donne ainsi accès à des études loin de l'équilibre thermodynamique. Pour observer les modifications induites, une étude structurale sous écoulement est nécessaire. La technique la plus adaptée à cette étude est la diffusion de rayonnement et la DNPA en particulier. Les modifications induites sont de plusieurs types. Par exemple, à l'approche d'un phénomène critique, les fluctuations du paramètre d'ordre peuvent être déformées par l'écoulement, ce qui accroît leur coût énergétique et diminue leur durée de vie. Dans ce cas, l'écoulement a pour effet de repousser le point critique (effet Maxwell). Dans d'autres cas, la modification principale due au cisaillement est une orientation qui change la symétrie du système. Ceci peut avoir pour effet soit de faciliter l'écoulement (effet rhéofluidifiant), soit au contraire d'obstruer l'écoulement (effet rhéoépaississant). Un autre type de modification induite par l'écoulement est donné par l'émulsification.

C'est cette grande richesse qui fait l'intérêt des études de DNPA sous cisaillement, mais elle oblige également à se limiter à quelques exemples. Le cours s'articulera donc de la manière suivante : une première partie sera consacrée à l'énoncé de définitions utiles concernant le cisaillement et à la description des cellules de cisaillement les plus couramment utilisées. Ensuite on donnera des exemples d'études sous cisaillement dans le domaine de la matière molle, où la DNPA a apporté une contribution importante. Les paragraphes 2 et 3 concernent des transitions, permanentes ou réversibles, induites par cisaillement dans des systèmes lyotropes, le paragraphe 4 décrit une étude de l'influence réversible du cisaillement sur un système thermotrope tandis que le dernier exemple décrit l'effet d'un cisaillement sur un système hors équilibre puisqu'il s'agit de la fracturation d'une émulsion.

1. CISAILLEMENT ET DIFFUSION DE NEUTRON

1.1. Tenseurs des contraintes et des déformations

Soit M un point appartenant à un élément de volume soumis à une déformation. Le point M de coordonnées (x_1, x_2, x_3) est déplacé en M' $(x_1 + u_1, x_2 + u_2, x_3 + u_3)$

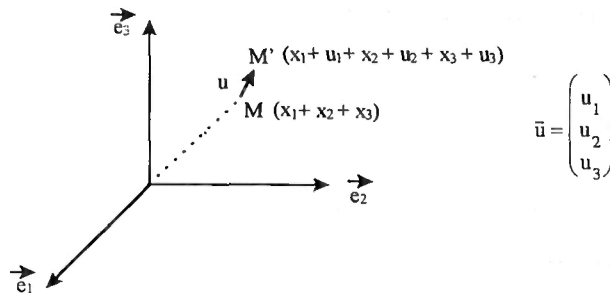


Fig. 1. Déplacement de M en M'.

On définit le tenseur symétrique (6 composantes indépendantes) des déformations $\tilde{\gamma}$ par :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Les éléments de ce tenseur sont des nombres sans dimension. Les termes diagonaux sont appelés déformations longitudinales tandis que les termes non diagonaux sont appelés déformations angulaires. De manière analogue, on définit le tenseur des vitesses de déformation ou tenseur des gradients de vitesse :

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{d\gamma_{ij}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

où v_i est la i^{e} composante de la vitesse de déplacement : $v_i = \frac{du_i}{dt}$.

$\dot{\gamma}_{ij}$ s'exprime en s^{-1} .

A cause de cette déformation, l'élément de volume est contraint. La contrainte est un flux de force à travers l'élément de surface correspondant, elle a pour unité des N/m^2 , c'est-à-dire Pa. Le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$ peut alors s'écrire :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F_j}{\partial S_i}$$

où le premier indice se rapporte à l'orientation de la surface et le deuxième indice se rapporte à la direction de la force. Ceci peut être visualisé de la manière suivante sur un élément cubique :

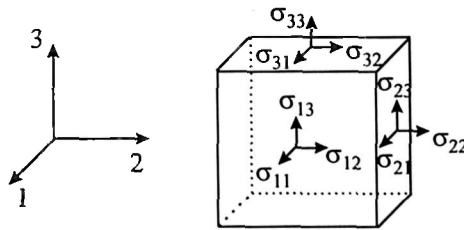


Fig. 2. Visualisation des contraintes sur un élément cubique.

A cause de la conservation du moment angulaire $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, le tenseur est donc symétrique (six composantes indépendantes). Les composantes diagonales sont appelées contraintes normales et les composantes non diagonales sont appelées contraintes tangentielles.

Dans le cas du cisaillement simple, qui fait l'objet de ce cours, le tenseur des déformations se réduit à une seule composante. De même, le tenseur des contraintes se réduit à une contrainte tangentielle et des contraintes normales définies à une constante de pression près (nous n'aborderons pas les contraintes normales ici).

1.2. Cisaillement simple

Soit un fluide confiné entre deux surfaces en mouvement relatif, le fluide est soumis à une déformation de cisaillement :

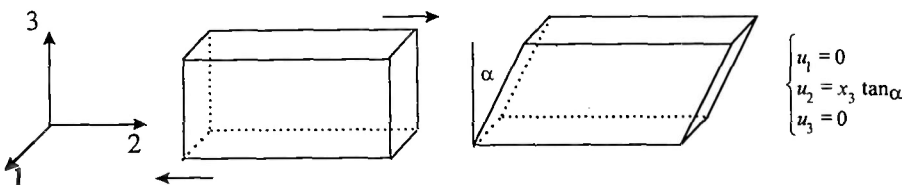


Fig. 3. Schéma d'un mouvement de cisaillement.

Les tenseurs des déformations et des contraintes de cisaillement s'écrivent alors :

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \tan \alpha \\ 0 & \frac{1}{2} \tan \alpha & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} P + \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P + \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ 0 & \sigma_{32} & P + \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Par la suite, nous utiliserons les grandeurs scalaires γ , $\dot{\gamma}$ et σ

Régime laminaire/régime turbulent

Le matériau peut être décomposé en couches parallèles d'épaisseur infinitésimale. Lorsque le mouvement s'effectue par glissement relatif des couches sans transfert de matière d'une couche à une autre, on dit qu'il s'agit d'un mouvement laminaire de cisaillement (mouvement stratifié).

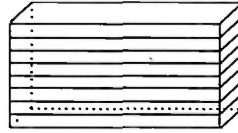


Fig. 4. Schéma d'un mouvement stratifié pour un écoulement laminaire.

Lorsqu'on augmente la vitesse de déformation, les couches se rejoignent et il y a transfert de matière d'une couche à l'autre. On atteint alors le régime turbulent. La limite entre les régimes laminaire et turbulent est propre à chaque matériau. Elle peut être caractérisée par le nombre de Reynolds qui permet de comparer les mécanismes de diffusion à travers les couches et de convection par l'écoulement.

$$R_e = \frac{\text{temps caractéristique de diffusion } \tau_d}{\text{temps caractéristique de convection } \tau_c} = \frac{L^2 / \nu}{L/U} = \frac{UL}{\nu}$$

U : vitesse caractéristique de l'écoulement

L : longueur caractéristique de l'écoulement

ν : viscosité cinématique (= η/ρ où η est la viscosité et ρ la densité).

Si R_e est petit, l'écoulement est laminaire, si R_e est grand, l'écoulement est turbulent.

Dans le cas d'une suspension, $U = \dot{\gamma} R$ et $L = R$, où R est taille de la suspension de l'ordre du μm , la viscosité du milieu suspendant est de l'ordre de $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et sa densité de l'ordre de 10^3 kg/m^3 , d'où $R_e \approx 10^{-6} \dot{\gamma}$. L'écoulement est toujours laminaire à l'échelle mésoscopique. Dans le cas d'un cisaillement d'un fluide visqueux de viscosité $\eta \approx 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ dans une cellule de Couette d'entrefer 1 mm , $R_e \approx 10^{-3} \dot{\gamma}$. Dans cet exemple, l'écoulement devient turbulent à l'échelle macroscopique pour des cisaillements de l'ordre de 10^3 s^{-1} .

1.3. Cellules de cisaillement et géométrie de détection

Géométrie de cisaillement

Dans les cellules que nous décrivons, le cisaillement est engendré par deux surfaces, l'une mobile et l'autre immobile. Nous définissons nos axes par rapport à l'écoulement : la vitesse est parallèle au déplacement (axe \vec{v}), le gradient de vitesse est perpendiculaire aux surfaces (axe $\vec{\nabla} \vec{v}$) et le 3^e axe est l'axe neutre ou de vorticité.

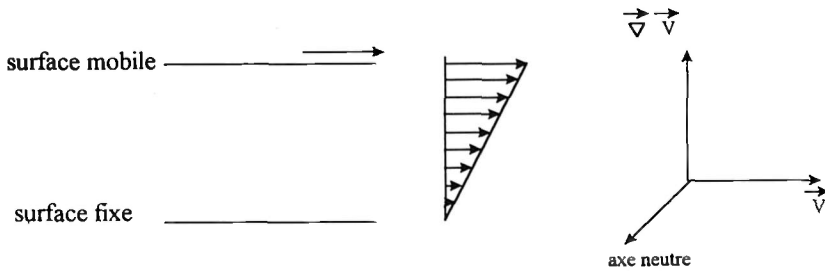


Fig. 5. Schéma de la géométrie de cisaillement.

Géométrie de diffusion

On détecte le signal diffusé à l'aide d'un détecteur à deux dimensions, perpendiculaire au faisceau incident.

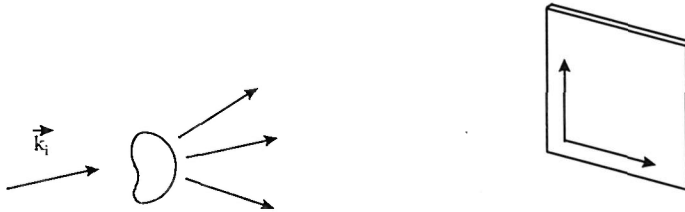
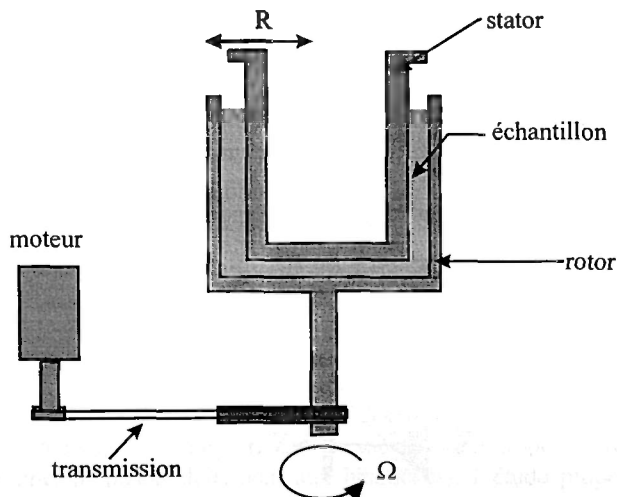


Fig. 6. Schéma de la géométrie de détection.

De ce fait, il n'est pas possible de détecter simultanément le signal dans les trois directions de l'espace. Les deux directions de détection vont dépendre de l'orientation de la cellule de cisaillement par rapport au faisceau incident.

Cylindres coaxiaux (cellule de Couette)

L'échantillon est confiné entre deux cylindres coaxiaux, l'un fixe appelé stator et l'autre mobile, appelé rotor, tournant à la vitesse angulaire Ω . La cellule est en quartz pour être "transparente" aux neutrons (cellule disponible à l'ILL mise en place par P. Lindner¹, cellule disponible au LLB conçue par O. Diat²).

Fig. 7. Vue en coupe de la cellule de Couette disponible au LLB².

Le gradient de cisaillement, dans cette cellule, est donné par : $\dot{\gamma} \approx \frac{\Omega R}{e}$ (s^{-1}) où R est le rayon du cylindre extérieur et e est l'entrefer. La vitesse est tangente aux cylindres, le gradient est centripète et l'axe neutre est parallèle à l'axe des cylindres.

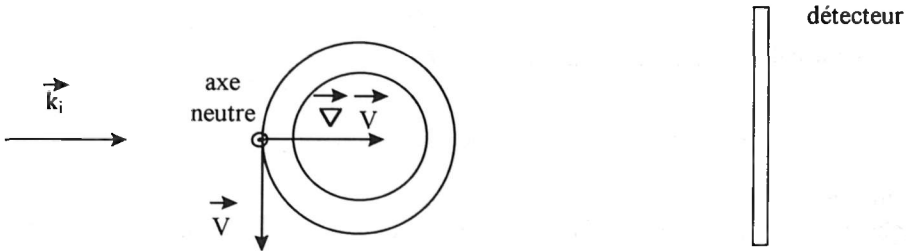


Fig. 8. Vue de dessus de la cellule de Couette.

La cellule de Couette est utilisée pour les échantillons fluides. Son inconvénient réside dans le volume important d'échantillon qu'elle nécessite. Avec cette géométrie, la détection se fait dans le plan (\vec{v} , axe neutre). Le faisceau traverse deux fois l'entrefer.

Cône/Plan

Dans la cellule cône/plan³, l'échantillon est placé entre un cône tronqué mobile et un plan fixe. Le cône est caractérisé par son angle β .

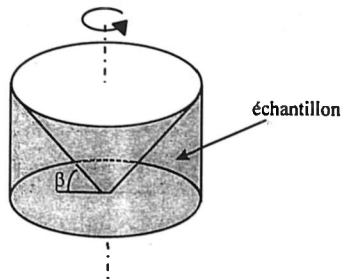


Fig. 9. Schéma d'une cellule cône/plan.

Le gradient de cisaillement est donné par : $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan\beta}$, il est constant dans tout l'échantillon.

La cellule cône/plan est utilisée pour des échantillons pour lesquels on dispose de faibles volumes. Pour une telle cellule, la vitesse est tangente au cône et le gradient est parallèle à l'axe de rotation. Le cône/plan utilisé au LLB est placé de la manière suivante dans le faisceau :

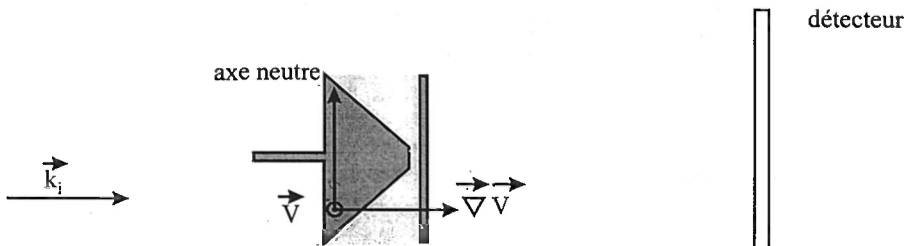


Fig. 10. Schéma de la disposition de la cellule cône/plan dans le faisceau neutron.

Le plan de détection est alors le plan $(\vec{v}, \text{axe neutre})$ c'ad le même plan de détection que la cellule de Couette.

Cellule $(\vec{v}, \vec{\nabla}\vec{v})$

Récemment, L. Noirez et collaborateurs ont mis au point une nouvelle cellule de cisaillement⁴. Il s'agit d'une couronne dans laquelle est placé l'échantillon. Elle donne accès à la détection dans le plan $(\vec{v}, \vec{\nabla}\vec{v})$, c'ad différent des deux autres cellules. Elle met à profit la grande longueur de pénétration des neutrons dans la matière.

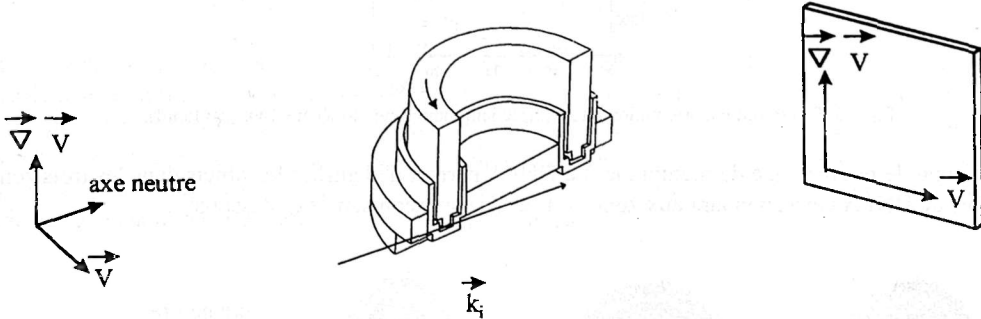


Fig. 11. Schéma de la cellule $(\vec{v}, \vec{\nabla}\vec{v})$ et sa disposition dans le faisceau neutron.

La vitesse est tangente à la couronne et le gradient de vitesse est parallèle à l'axe de rotation. La cellule est orientée de sorte que le faisceau traverse une seule épaisseur d'échantillon.

La suite de ce cours est consacrée à la présentation de quelques exemples d'études de DNPA sous cisaillement.

2. CISAILLEMENT D'UNE PHASE LAMELLAIRE (LYOTROPE)

2.1. Phase lamellaire

En présence de solvant, les molécules de tensioactif s'auto-associent pour former des agrégats, par exemple des bicouches de tensioactifs.

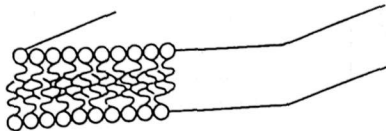


Fig. 12. Association en bicouche de molécules tensioactives.

L'empilement régulier de telles bicouches constitue une phase lamellaire notée L_α qui a les mêmes propriétés que les phases smectiques A des cristaux liquides thermotropes⁵ (ordre liquide dans les bicouches et ordre positionnel perpendiculairement aux bicouches). L'étude proposée ici concerne les systèmes eau/dodécane/SDS/pentanol⁶ et eau salée/octanol/SDS présentant des phases lamellaires diluées stabilisées par les interactions d'ondulation⁷⁻⁹.

2.2. Diagramme d'orientation

A partir d'observations entre polariseurs croisés et de texture dans une cellule de Couette, un diagramme d'orientation peut être tracé¹⁰ :

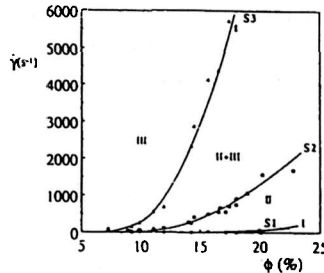


Fig. 13. Diagramme d'orientation d'une phase lamellaire (eau/dodécane/SDS/pentanol).

où ϕ représente le pourcentage de membrane. La DNPA permet d'identifier les objets dans les trois zones, les spectres de DNPA correspondant aux zones I, II et III sont représentés ci-dessous¹¹ :

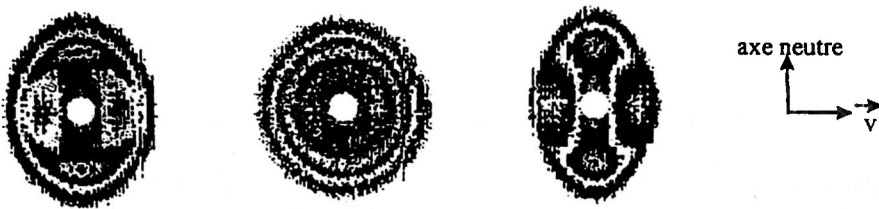


Fig. 14. Spectres de diffusion d'échantillons appartenant respectivement aux zones I, II et III du diagramme d'orientation.

Dans toutes les zones, le profil de diffusion (après regroupement isotrope) a la même allure, caractéristique de la phase lamellaire^{10,11} (Fig. 15). La diffusion importante aux petits angles est typique des phases lamellaires stabilisées stériquement. La position du pic de Bragg à q_0 donne la distance de répétition d .

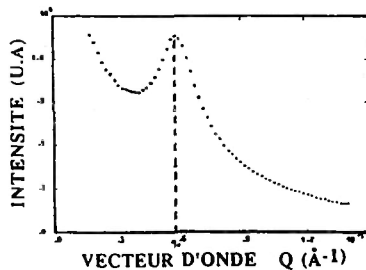


Fig. 15. Profil de diffusion semblable dans les trois zones.

Ainsi dans toutes les zones, la structure lamellaire est conservée. Pour caractériser l'anisotropie observée,

les auteurs définissent un contraste $C = \frac{I_{\text{axe neutre}} - I_{\vec{v}}}{I_{\text{axe neutre}} + I_{\vec{v}}}$. Le contraste s'annule lorsque le spectre est

isotrope et prend une valeur comprise entre 0 et 1 lorsque le spectre est anisotrope. La variation du contraste en fonction du cisaillement a l'aspect suivant :

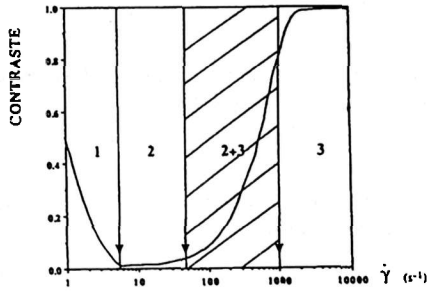


Fig. 16. Allure de la variation du contraste en fonction du gradient de cisaillement.

Dans la zone 1, à bas cisaillement, le spectre est anisotrope, la phase lamellaire est majoritairement orientée avec le directeur perpendiculaire à la vitesse de cisaillement. Dans la zone 2, la distribution de la phase lamellaire est isotrope, il s'agit d'objets sphériques dont la structure interne est lamellaire. Ce sont des sphérulites multilamellaires aussi appelées oignons. Dans la zone 3, l'intensité diffusée I_v s'annule. Il s'agit d'une phase lamellaire parfaitement orientée avec le directeur parallèle à l'axe neutre. Le diagramme d'orientation peut donc être complété de la manière suivante :

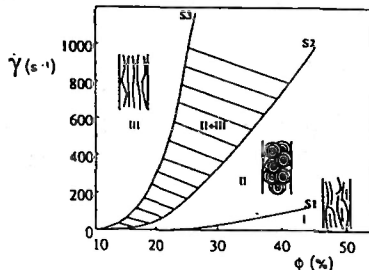


Fig. 17. Diagramme d'orientation et schéma des structures lamellaires dans les différentes zones.

Lorsque le cisaillement est stoppé, la texture de la zone 1 n'évolue que très lentement, tandis que dans la zone 3, des défauts apparaissent rapidement. L'arrêt du cisaillement dans la zone 2 ne provoque pas la disparition des oignons, il s'agit d'objets métastables.

2.3. Déformation des oignons

Considérons plus particulièrement la zone 2 du système eau/dodécane/SDS/pentanol. En limite supérieure de cette zone, les oignons sont déformés comme on peut le voir sur le spectre reporté Fig. 18. La densité de membrane est modifiée à 45° dans le plan (\bar{v} , axe neutre). La déformation des oignons dans le cisaillement peut être schématisée de la façon suivante¹⁰ :

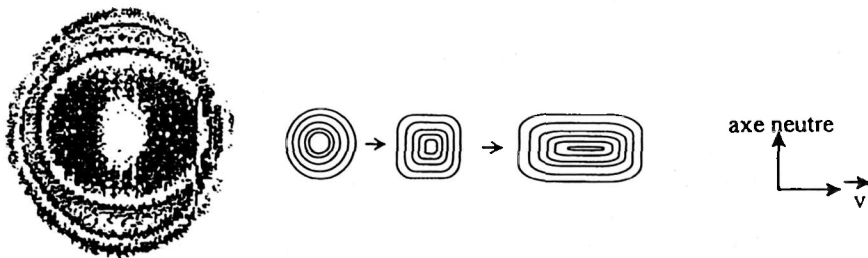


Fig. 18. Spectre 2d et schéma dans l'espace réel montrant la déformation des oignons.

Lorsque le cisaillement est stoppé, l'oignon reprend une forme sphérique.

Dans le cas du système eau salée/octanol/SDS, un autre type de déformation des oignons dans l'écoulement a pu être mis en évidence par DNPA¹². La diffusion de lumière sous cisaillement fait apparaître des taches de Bragg réparties de manière hexagonale. Ceci montre que les oignons s'arrangent de manière très compacte selon un réseau hexagonal dans le plan (\bar{v} , axe neutre). La DNPA qui permet l'observation à une échelle plus petite fait également apparaître un spectre constitué de six taches de Bragg (tournées d'un angle de $\pi/6$ par rapport à celles observées en lumière). Ceci montre que non seulement les oignons sont arrangés de manière hexagonale mais aussi que les membranes elles-mêmes adoptent une forme hexagonale à l'intérieur des oignons.

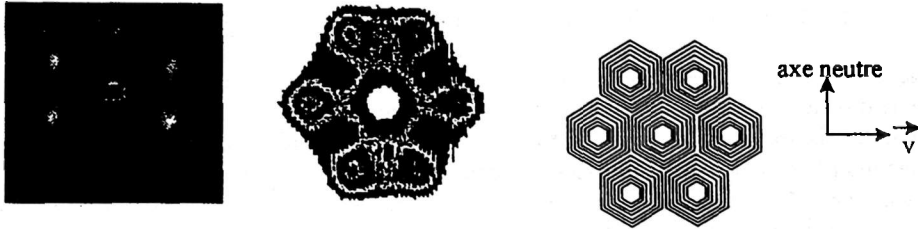


Fig. 19. Spectres de diffusion de lumière et neutron sous cisaillement et schéma dans l'espace réel montrant l'effet du cisaillement sur une phase d'oignons (eau salée/octanol/SDS).

L'étude de la zone II montre qu'elle regroupe elle-même des états stationnaires différents : oignons sphériques distribués isotropiquement, oignons feuilletés distribués en réseau hexagonal...

2.4. Conclusion

Les quelques résultats du cisaillement de phases lamellaires présentés ici ne représentent qu'une petite partie de la grande richesse de comportement de ces phases sous cisaillement. En effet, ces systèmes présentent de nombreux états stationnaires de sphérolites, séparés par des transitions dynamiques.

3. TRANSITION ISOTROPE/NÉMATIQUE DANS DES SYSTÈMES DE MICELLES GÉANTES

3.1. Les micelles géantes

Un autre type d'auto-association des molécules de tensioactif est donné par les micelles géantes¹³. Dans ce cas, les molécules s'associent pour former de longs cylindres flexibles appelés micelles vermiculaires ou micelles géantes. Elles présentent des propriétés statiques analogues à celles des polymères classiques. Ainsi, comme pour les polymères classiques, on peut définir un régime dilué qui correspond à un gaz de micelles et un régime semi-dilué dans lequel les micelles géantes sont enchevêtrées¹⁴. Cependant, contrairement aux polymères classiques pour lesquels la longueur est fixée par synthèse chimique, les micelles géantes se coupent et se recombinaient constamment au cours du temps. Ainsi, leur longueur n'est pas fixée par une synthèse chimique, mais s'adapte aux conditions extérieures de manière à respecter l'équilibre thermodynamique. Ce processus de coupure/recombinaison est aussi à l'origine de l'unicité du temps de relaxation qui conduit à un comportement maxwellien en rhéologie¹⁵. Lorsque la concentration en tensioactif est augmentée, les micelles géantes peuvent présenter une phase nématique où les longs cylindres s'arrangent parallèlement les uns aux autres de manière compacte. Des études de DNPA sur la phase isotrope concentrée, à proximité de la phase nématique, ont été menées sur deux systèmes différents^{16,17}. Dans les deux cas, l'échantillon est isotrope au repos et présente des pics de corrélations pré-nématiques (qui n'existent pas loin de la transition). Dans ce régime concentré de micelles géantes, la longueur de persistance est plus grande que la distance intermicellaire.

3.2. Effet du cisaillement

Aux faibles taux de cisaillement, les spectres de DNPA restent isotropes. Lorsque le taux de cisaillement atteint une valeur critique $\dot{\gamma}_c$, ils deviennent brusquement anisotropes et cette anisotropie croît avec le cisaillement¹⁶.

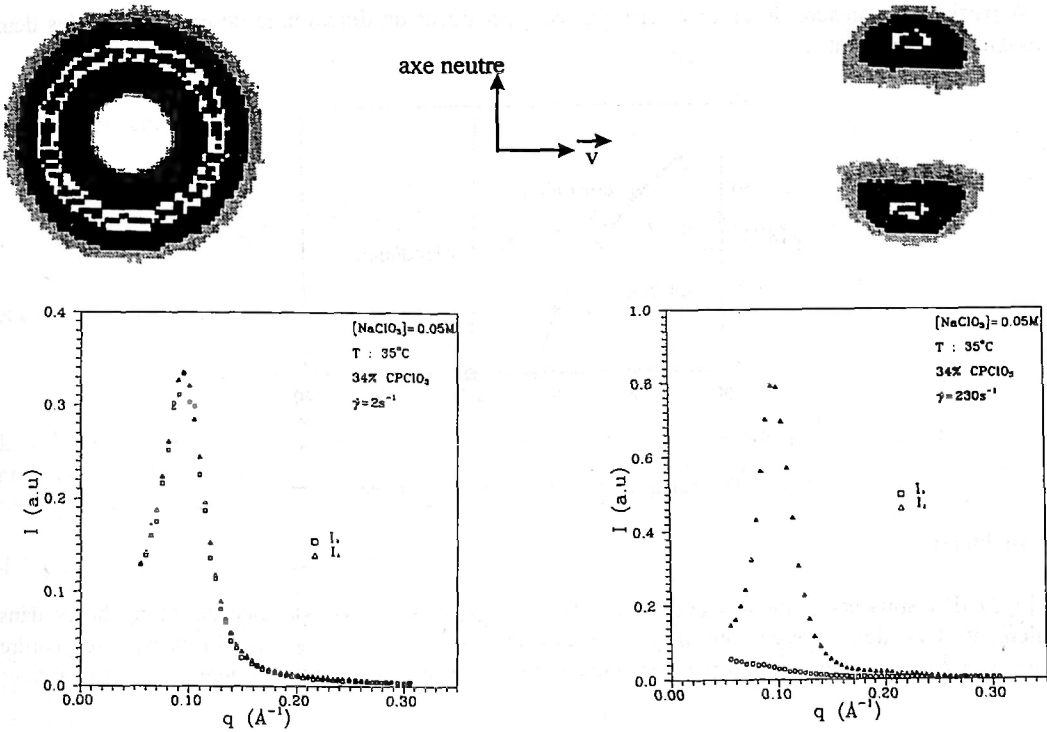


Fig. 20. Spectres à 2d et profils de diffusion d'un échantillon en régime concentré pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ et $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$.

Le dernier spectre est tout à fait comparable au spectre d'un échantillon en phase nématique. On peut définir l'anisotropie relative par :

$$A = \frac{I_{\text{axe neutre}} - I_{\bar{v}}}{I_{\text{axe neutre}}}$$

L'existence du seuil d'anisotropie est bien mise en évidence sur la figure suivante :

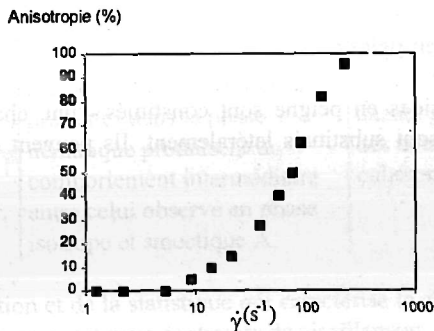


Fig. 21. Anisotropie relative, en fonction de $\dot{\gamma}$, d'un échantillon en régime concentré.

Au-delà du gradient critique, une phase isotrope et une phase nématique plus concentrée dont la proportion augmente avec $\dot{\gamma}$, coexistent dans l'écoulement. Ces résultats ont été confirmés par des observations directes de bandes dans l'écoulement¹⁸.

3.3. Diagramme sous écoulement

A partir de la mesure du gradient critique, on peut tracer un diagramme de coexistence des deux phases dans l'écoulement :

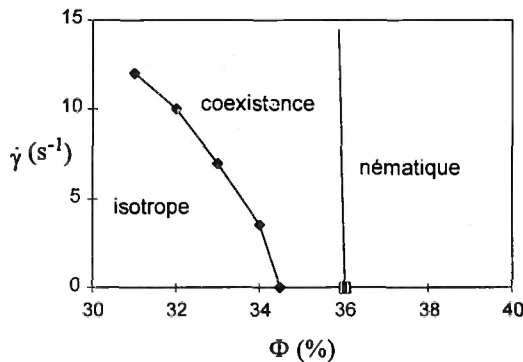


Fig. 22. Diagramme de coexistence de phase sous écoulement.

3.4. Conclusion

La DNPA sous écoulement a permis de mettre en évidence la coexistence de deux phases dans l'écoulement. Ces deux phases ont des concentrations, viscosités et valeurs du paramètre d'ordre différentes. Ceci a conduit et motivé des études sur les écoulements inhomogènes dans les fluides complexes¹⁹.

4. POLYMÈRES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE SOUS CISAILLEMENT

Sous cisaillement, le comportement des polymères classiques est incompatible avec celui d'une phase cristal-liquide. D'autre part, l'étude à l'équilibre (sans contrainte extérieure) de polymères cristaux liquides a montré que l'influence de la mésophase se traduisait par une déformation de la chaîne de polymère conduisant à une anisotropie plus ou moins grande suivant le paramètre d'ordre de la phase. Quelles sont les conséquences d'un cisaillement sur ces polymères mésomorphes, compte tenu de la relation qui lie la conformation de la chaîne à la structure de la mésophase ? La DNPA est la seule technique qui puisse apporter ce type d'information. Deux cellules de cisaillement ont été utilisées afin d'observer *in situ* les plans (\bar{v} , axe neutre) et (\bar{v} , $\bar{V}\bar{v}$).

4.1. Polymères cristaux liquides en peigne

Les polymères cristaux liquides en peigne sont constitués d'une chaîne principale polymère sur laquelle des groupes mésogènes sont substitués latéralement. Ils peuvent être schématisés de la façon suivante :

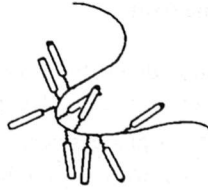
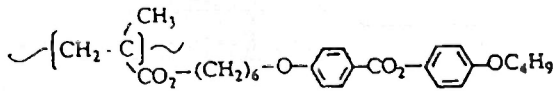


Fig. 23. Schéma d'un polymère cristal liquide .

Le polymère considéré ici a pour formule chimique²⁰⁻²² :



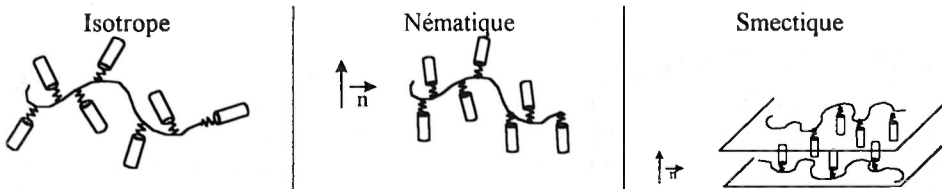
et est noté PMA-OC₄H₉. Il présente la succession de phases suivantes :

isotrope $\xrightarrow{104^\circ\text{C}}$ nématique $\xrightarrow{99^\circ\text{C}}$ smectique A $\xrightarrow{35^\circ\text{C}}$ état vitreux

La diffusion de neutron aux petits angles, sur un fondu de polymères constitué d'un mélange de chaînes principales hydrogénées et deutériées, donne accès à la conformation de la chaîne principale (facteur de forme), tandis que la diffraction à plus grands angles donne accès à la structure des mésophases.

4.2. Conformation et structure à l'équilibre

La chaîne principale et les mésogènes latéraux ont des comportements antagonistes. L'établissement des phases cristal liquide se fait au détriment de l'entropie de la chaîne polymère. Dans la phase isotrope, la chaîne polymère adopte une configuration à symétrie sphérique, tandis que sa configuration devient anisotrope dans les phases nématiques (ellipsoïde aplati) et smectique (ellipsoïde très aplati)²².



Les lois qui caractérisent la statistique de la chaîne principale ont été obtenues par l'étude systématique de la variation de la dimension de la chaîne en fonction de la masse moléculaire. Les lois suivantes ont été obtenues :

$$R \propto M^{0,55}$$

comportement intermédiaire entre gaussien et volume exclu

$$\perp \bar{n}, R_{\perp} \propto M^{0,55}$$

$$\parallel \bar{n}, R_{\parallel} \propto M^{0,58}$$

$$R_{\parallel} > R_{\perp}$$

les fluctuations smectiques présentes dans la phase nématique produisent un comportement intermédiaire entre celui observé en phase isotrope et smectique A.

localisation de la chaîne entre les couches²¹ :

$$\perp \bar{n}, R_{\perp} \propto M^{0,51}$$

R_{\parallel} très petit

chaîne gaussienne dans le plan des couches et étirée perpendiculairement aux couches.

L'anisotropie de la conformation et de la statistique qui caractérise la chaîne principale devrait conduire à un comportement tout à fait surprenant sous contrainte de cisaillement.

4.3. Observation dans le plan $(\bar{v}, \text{axe neutre})^3$

Aucune influence sur la conformation de la chaîne principale n'a été observée sous cisaillement en phase isotrope. Ce comportement est différent de celui d'un polymère classique qui s'étire et s'oriente dans l'écoulement (dans le plan $\bar{v}, \bar{V}\bar{v}$). Dans la phase smectique, la chaîne principale est allongée dans la direction de l'écoulement et sa conformation n'est pas modifiée selon l'axe neutre (R_v augmente avec $\dot{\gamma}$, $R_{\text{axe neutre}}$ est indépendant de $\dot{\gamma}$). Aucune réflexion n'est observée dans le plan $(\bar{v}, \text{axe neutre})$, les couches sont perpendiculaires à ce plan.

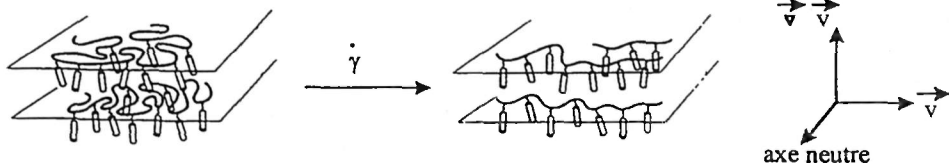


Fig. 24. Schéma de l'effet du cisaillement sur la chaîne principale en phase smectique.

Cependant cette géométrie de cisaillement ne permet pas de tirer des renseignements sur l'orientation des mésogènes. Il est nécessaire d'observer dans le plan $(\bar{v}, \bar{V}\bar{v})$. C'est pourquoi L. Noirez *et al.* ont mis au point la cellule décrite au paragraphe 1.

4.4. Observation dans le plan $(\bar{v}, \bar{V}\bar{v})^{4,23}$

Ce plan permet d'observer à la fois, la déformation de la structure smectique et la conformation de la chaîne de polymère. Les expériences ont été réalisées dans la phase smectique ou dans la phase nématique à l'approche de la transition nématique-smectique, où des fluctuations smectiques sont présentes.

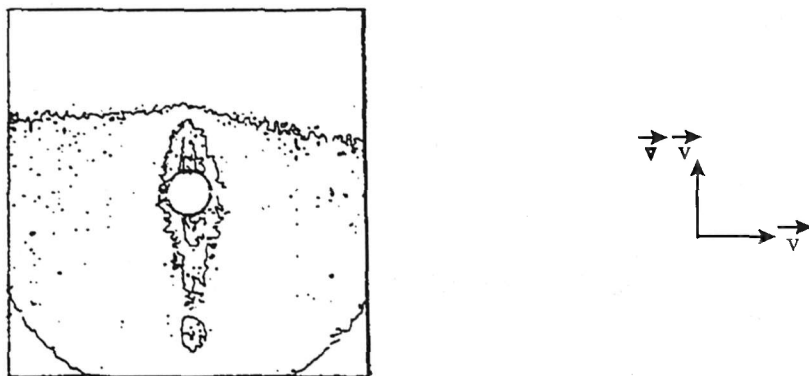


Fig. 25. Spectre typique à 2d obtenu dans le plan $(\bar{v}, \bar{V}\bar{v})$ avec $D=2m$, $\lambda=3.5 \text{ \AA}$.

On peut distinguer deux régimes de cisaillement.

Pour $\dot{\gamma} < 10s^{-1}$, l'étude de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic smectique montre que le cisaillement accentue les corrélations smectiques. De plus, la diffusion aux très petits angles montre que la chaîne principale est étirée dans la direction de la vitesse. Dans ce régime, la phase smectique impose son comportement cristal liquide sous cisaillement au système.

Pour $\dot{\gamma} > 10s^{-1}$, les corrélations smectiques diminuent et la diffusion centrale met en évidence une chaîne étirée et orientée dans le plan $(\bar{v}, \bar{V}\bar{v})$ d'un angle $\beta=15^\circ$.

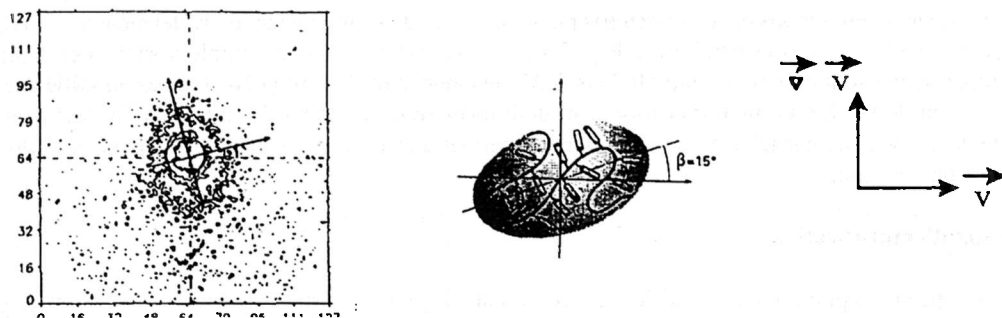


Fig. 26. Spectre et schéma obtenu à forts cisaillements dans le plan $(\vec{v}, \vec{V}\vec{v})$ avec $D=2m$, $\lambda=3.5 \text{ \AA}$.

Ce comportement de la chaîne principale est compatible avec un retournement des plans smectiques. Dans ce régime, il semblerait que ce soit la chaîne polymère qui impose son comportement sous cisaillement au système. La longueur de chaîne serait alors un paramètre déterminant dans le processus de réorientation du directeur. La tache smectique devrait alors apparaître dans le plan $(\vec{v}, \text{axe neutre})^{24}$.

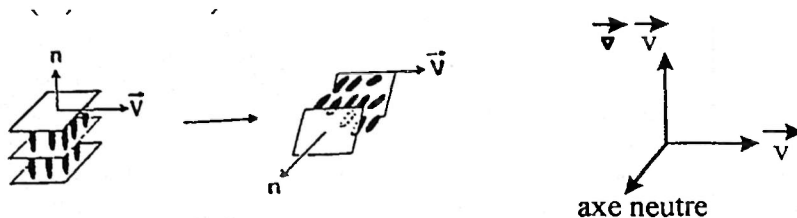


Fig. 27. Schéma probable de retournement des plans smectiques à forts $\dot{\gamma}$.

4.5. Conclusion

Il s'agit ici des toutes premières études sous cisaillement, à l'échelle locale, d'un polymère cristallin en peigne. Elle a motivé l'élaboration d'une cellule de cisaillement qui permet l'observation dans le plan $(\vec{v}, \vec{V}\vec{v})$. Elle a permis de montrer qu'à l'approche de la phase smectique, un cisaillement modéré ($\dot{\gamma} < 10s^{-1}$) a pour effet d'accentuer l'ordre smectique avec des couches parallèles à la vitesse. Pour des cisaillements plus forts, c'est le comportement polymère de la chaîne principale qui semble l'emporter. Les couches smectiques se réarrangent alors perpendiculairement au cisaillement. Ce sujet est en plein développement actuellement.

5. CISAILLEMENT ET ÉMULSIFICATION

5.1. Émulsions très concentrées

Une émulsion est un mélange de deux fluides non miscibles. Un tel mélange n'est pas à l'équilibre thermodynamique et évolue vers une séparation de phase. Pour disperser l'un des fluides dans l'autre et ainsi créer l'interface défavorable, il est nécessaire d'apporter de l'énergie, généralement sous forme d'agitation mécanique. L'addition d'un tensioactif permet de diminuer le coût énergétique de l'interface et de stabiliser cinétiquement la dispersion. Selon le choix du tensioactif, on va créer préférentiellement une émulsion directe d'huile dans l'eau (tensioactif à caractère plutôt hydrophile) ou une émulsion inverse d'eau dans l'huile (tensioactif à caractère plutôt hydrophobe)²⁵. L'émulsion étudiée ici est une émulsion

inverse préparée en incorporant progressivement de l'eau dans un mélange de tensioactif ²⁶ ($C_8F_{17}-C_2H_4SC_2H_4-(OC_2H_4)_2-OH$) et d'huile ($C_{10}F_{18}$) fluorés sous agitation par un simple vortex. Les fractions volumiques d'eau sont comprises entre 0,77 et 0,97, les gouttes d'eau sont polydisperses en taille avec un rayon moyen de l'ordre du micron et fortement déformées (polyédriques), l'émulsion a l'aspect d'un gel. L'étude de ce système par DNPA sous cisaillement permet de suivre la localisation du tensioactif lors de la formation des émulsions²⁷.

5.2. Taux d'émulsification

Un spectre typique d'une émulsion est représenté Fig.28. Il résulte de la superposition de deux termes²⁸. L'interface eau/huile des gouttes d'eau apporte une contribution en loi de Porod :

$$S_{\text{interface}}(q) = \frac{2\pi}{4} S_v (\rho_{\text{ext}} - \rho_{\text{int}})^2 \quad \text{où } S_v \text{ est la surface spécifique d'interface, } \rho_{\text{ext}} \text{ et } \rho_{\text{int}} \text{ sont}$$

respectivement les densités de longueur de diffusion ($\rho = b/v$) des milieux extérieur et intérieur. La seconde contribution est la superposition des facteurs de forme et de structure des particules constituant le milieu continu.

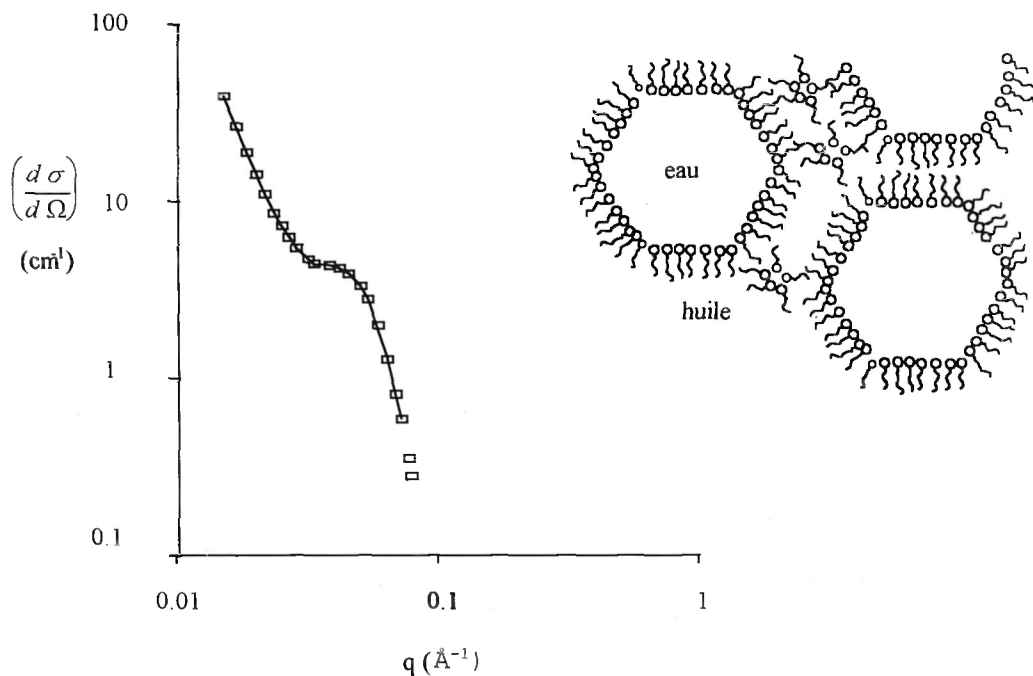


Fig. 28. Profil de diffusion et schéma d'une émulsion très concentrée.

Ceci montre que le tensioactif est réparti entre l'interface eau/huile et le milieu continu sous forme de microémulsion (micelles inverses gonflées d'eau). Connaissant la quantité totale de tensioactif présent dans l'échantillon, on peut définir un taux d'émulsification²⁷.

$$\tau = \frac{\text{quantité de tensioactif adsorbé à l'interface}}{\text{quantité totale de tensioactif présent dans l'échantillon}} = \frac{S_v}{n\sigma/V}$$

où n est le nombre de molécules de tensioactif, V le volume et σ la surface par tête polaire. Dans le cas de la Fig. 28, $\tau = 19\%$. Ainsi, 19 % du tensioactif sont utilisés pour stabiliser l'interface eau/huile et 81 % du tensioactif sont solubilisés dans le milieu continu (voir schéma Fig. 28).

5.3. Effet du cisaillement

La même émulsion, préalablement préparée avec le vortex, est étudiée sous cisaillement²⁷ dans une cellule de Couette et le taux d'émulsification est tracé en fonction de $\dot{\gamma}$.

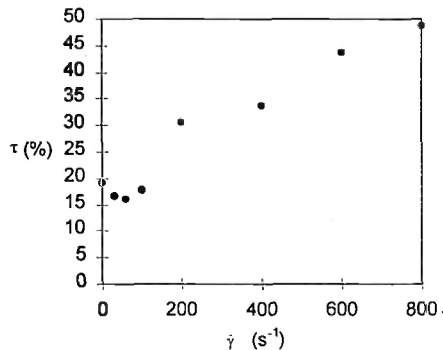


Fig. 29. Taux d'émulsification en fonction du cisaillement appliqué.

Pour de faibles taux de cisaillement ($< 150 s^{-1}$), la densité d'interface diminue tandis que l'intensité du pic de corrélation du milieu continu augmente. Les faibles taux de cisaillement favorisent donc le transfert du tensioactif de l'interface vers le milieu continu, c'est-à-dire favorisent la déstabilisation de l'émulsion. Au contraire, pour des taux de cisaillement supérieurs à $150 s^{-1}$, le signal du milieu continu diminue au profit de celui de l'interface. Le tensioactif est prélevé du milieu continu et s'adsorbe à l'interface, améliorant l'émulsification jusqu'à 50 %.

5.4. Conclusion

Les études de DNPA sous cisaillement montrent que l'utilisation du tensioactif pour stabiliser l'interface n'est pas optimisée puisque le tensioactif se partage entre l'interface et le milieu continu. Le milieu continu joue le rôle de réservoir de tensioactif ; lors de l'application d'un cisaillement, la répartition est modifiée : les faibles cisaillements favorisent la coalescence et la désorption du tensioactif, tandis que les forts cisaillements améliorent le fractionnement et l'adsorption du tensioactif.

CONCLUSION

Le cisaillement agit sur l'orientation et l'organisation des objets à l'échelle microscopique de manière assez complexe. Dans de nombreux cas, plusieurs populations d'objets peuvent coexister dans l'écoulement : les membranes et les oignons, les polymères et les cristaux liquides, les films interfaciaux et le tensioactif..., la DNPA sous cisaillement est alors la seule technique qui permet de séparer leurs contributions respectives.

RÉFÉRENCES

1. P. Lindner, R. Oberthür, Rev. Phys. Appl., **19** (1984) 759.
2. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys. IV, **3** (1993) 193.
3. L. Noirez, A. Lapp, Phys. Rev. E, **53**, 6 (1996) 6115.

4. L. Noirez, A. Lapp, Phys. Rev. Lett., **78**, 1 (1997) 70.
5. P.G. De Gennes in *The Physics of Liquid Crystals*, ed. G.M. Brown, Academic Press, New York, 1975
6. D. Roux, A.M. Bellocq in *Physics of Amphiphiles*, ed. Degiorgio and Corti, North Holland, Amsterdam, 1985.
7. W. Helfrich, Z. Naturforsch., **33a** (1978) 305.
8. C.R. Safinya, D. Roux, G.S. Smith, S.K. Sinha, P. Dimon, N.A. Clark, A.M. Bellocq, Phys. Rev. Lett., **57** (1986) 2718.
9. D. Roux, C.R. Safinya, J. Phys. France, **49** (1988) 307.
10. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys. II France, **3** (1993) 1427.
11. O. Diat *Thèse de l'Université de Bordeaux I* (1992).
12. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, Phys. Rev. E, **51** (1995) 3296.
13. M.E. Cates, S.J. Candau, J. Phys. Condens. Matter, **2** (1990) 6869.
14. P.G. De Gennes in *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1979 ; M. Doi, S.F. Edwards in *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publication, 1986.
15. M.E. Cates, Macromolecules, **20** (1987) 2289 ; M.E. Cates, J. Phys. France, **49** (1988) 1593.
16. V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, Langmuir, **10** (1994) 955.
17. J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Lindner, Europhys. Lett., **25** (1994) 521.
18. R. Makhloufi, J.P. Decruppe, A. Aït Ali, R. Cressely, Europhys. Lett., **32** (1995) 253.
19. G. Porte, J.F. Berret, J.L. Harden, J. Phys. France, **7** (1997) 459 ;
V. Schmitt, C.M. Marques, F. Lequeux, J. Phys. Rev. E, **52** (1995) 4009.
20. P. Davidson, A.M. Levelut, Liq. Cryst., **11** (1992) 469.
21. L. Noirez, P. Davidson, W. Schwarz, G. Pépy, Liq. Cryst., **16** (1994) 1081.
22. L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, Liq. Cryst., **18** (1995) 129 ;
L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud-Aladine, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1453 ;
V. Fourmaux Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, à paraître dans Macromolecules.
23. L. Noirez, G. Pépy, A. Lapp, Physica B, **234** (1997) 252.
24. L. Noirez, Communication privée.
25. W.D. Bancroft, J. Phys. Chem., **17** (1913) 501 ;
W.D. Bancroft, J. Phys. Chem., **19** (1915) 273.
26. J.C. Ravey, M.J. Stébé, Physica B, **394** (1989) 156 ;
J.C. Ravey, M.J. Stébé, Progr. Colloid Polymer Sci., **82** (1990) 218 ;
J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, J. Chim. Phys., **91** (1994) 259.
27. A. Langenfeld, F. Lequeux, M.J. Stébé, V. Schmitt, soumis à Langmuir.
28. J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, Colloids Surf., **91** (1994) 237.