

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **LAURENT COURBIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **LASERS ET MATIÈRE DENSE**

**FORMATION, FRAGMENTATION ET ETATS OSCILLANTS DE
GOUTTELETTES MULTILAMELLAIRES**

Soutenue le : 21 juin 2004

Après avis de :

M. J. BIBETTE
M. T. G. MASON

Professeur (ESPCI, Paris)
Professeur (UCLA, Los Angeles)

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. A. WÜRGER
M. J. BIBETTE
M. T. G. MASON
M. P. PANIZZA
M. D. ROUX
M. H. A. STONE
M. J. ROUCH

Professeur (CPMOH, Bordeaux)
Professeur (ESPCI, Paris)
Professeur (UCLA, Los Angeles)
Maître de Conférence (CPMOH, Bordeaux)
Directeur de Recherche (CRPP, Bordeaux)
Professeur (Harvard University, Boston)
Professeur (CPMOH, Bordeaux)

Président
Rapporteurs
Examineurs
Membre Invité

*Fugit
Irreparabile
Tempus*

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais remercier les deux directeurs successifs du *Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne*, C. Rullière et F. Vallée, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse de doctorat dans ce laboratoire.

Je remercie les membres de mon jury de soutenance de thèse qui m'ont fait l'honneur d'estimer la qualité de ce travail de thèse.

Tout d'abord, je remercie J. Bibette et T. G. Mason qui, en qualité de rapporteurs de ce travail, ont largement contribué à l'amélioration tant du manuscrit lui-même que de sa soutenance orale.

Qu'A. Wurger trouve également en ces quelques lignes l'expression de ma gratitude pour son intérêt pour cette étude et pour avoir accepté la fonction de président de jury de thèse.

Je remercie également D. Roux pour l'intérêt qu'il a montré pour mon travail tout au long de mes années de thèse ainsi que pour les nombreuses discussions (passionnées !) et autres réunions scientifiques fructueuses.

Je suis très reconnaissant envers H. A. Stone qui nous a notamment apporté une vision nouvelle (et lumineuse !) sur la fragmentation des gouttelettes. Je le remercie sincèrement de m'accueillir dans son groupe à Harvard.

J. Rouch m'a accueilli dans son groupe depuis mon année de maîtrise, qu'il en soit ici remercié. Je lui souhaite de longues et heureuses années de retraite (sportives !) après ses longues années de labeurs au service de la science. Son sens pragmatique nous a toujours servi et je l'en remercie sincèrement.

Pascal. Bien évidemment, le remercier en quelques mots semble un peu réducteur. Son encadrement et sa disponibilité de chaque instant ont conduit à l'ensemble des résultats de ce travail. De cette rencontre, j'espère conserver au long des années ce qu'il m'aura enseigné : une certaine ténacité d'expérimentateur qui cherche à répondre aux questions qu'il se pose.

Je suis également reconnaissant envers les personnes suivantes qui ont contribué à la réalisation des diverses parties de ce travail.

Bien sûr, T. Douar et E. Maillard de l'atelier mécanique ainsi que M. Winckert et P. Maire de la cellule électronique pour la réalisation et l'entretien des cellules utilisées dans ce travail. Je remercie L. Noirez et T. Narayanan avec qui nous avons réalisé respectivement les

expériences de diffusion des neutrons (LLB, CEA Saclay) et de rayons X (ESRF, Grenoble) aux petits angles. De même, je remercie P. Reinheimer et P. Sierro de la société ThermoHaake (Karlsruhe, Allemagne) pour m'avoir permis de réaliser les expériences de microscopie DIC in situ.

Merci également à J.-P. Delville, R. Pons et J.-B. Salmon pour leurs collaborations respectivement lors des études de la formation des MLVs, des gouttelettes multilamellaires et des oscillations de tailles. De même, merci à F. Nallet et P. D. Olmsted pour les diverses discussions scientifiques (et leur humour !) pendant ces années de thèse.

Enfin, pêle-mêle, des remerciements envers toutes les personnes qui internes ou non au laboratoire auront contribué à ce travail :

G. Cristobal qui me passa le témoin et m'aiguilla à mes débuts. Les personnes avec qui j'ai pu travailler dans le groupe, stagiaires ou doctorants : Chihiro, Koh, Akiko, Yusuke, Marina, Magalie, Joedmi, Anne, Anass, Wilfried, entre autres. Les membres permanents que j'ai côtoyé, trop nombreux pour être cités. Ceux qui ont contribué aux moments de détente ou autres discussions fumeuses autour d'un café : Olivier, Yacine, Stéphane, David, Catherine, Manu, Alexis, Younes, Jean-Mi, Luis, les Arnaud, Cyril, Anne, Lionel... Ceux qui ont pour principale fonction de m'endolorir les zygomatiques : Le Flo, Chouby, Grand Olive, Petit Olive, Xav, Arnaud, Cédric, Jérôme, Linh, Bât...

Et ceux qu'hélas, j'oublie...

Merci Copain Chat.

Et puis, bien sûr ma famille...

Et merci les Côte... Et Delphine à qui je dois tant.

Ce manuscrit, sa soutenance, son pot, bref ces quelques années passées au *CPMOH* leur doivent à tous beaucoup.

<i>Avant Propos</i>	5
<i>Chapitre I : Quelques Généralités</i>	9
<i>I.1 Les tensioactifs en solution</i>	10
<i>I.2 Phases de membranes à l'équilibre</i>	10
<i>I.2.1 Elasticité des membranes fluides</i>	11
<i>I.2.2 La phase lamellaire lyotrope</i>	14
<i>1.2.2.1 Structure et stabilité</i>	14
<i>1.2.2.2 Elasticité de la phase lamellaire</i>	15
<i>I.2.3 La phase éponge</i>	17
<i>1.2.3.1 Structure de la phase éponge</i>	17
<i>I.2.4 Diagramme de phase</i>	18
<i>I.3 Phases de membranes hors équilibre, effet du cisaillement</i>	20
<i>I.3.1 Couplage structure/écoulement</i>	20
<i>I.3.2 Phase éponge</i>	21
<i>I.3.3 Phase lamellaire</i>	22
<i>1.3.3.1 Couplage structure/écoulement des phases lamellaires lyotropes</i>	22
<i>1.3.3.2 La texture oignon</i>	23
<i>1.3.3.3 Des comportements plus complexes</i>	28
<i>1.3.3.4 A propos de la formation des vésicules multilamellaires</i>	29
<i>I.3.4 Mélanges diphasiques lamellaires/éponges</i>	32
<i>I.4 Dispositif expérimental</i>	33
<i>I.4.1 Ecoulement de cisaillement et cellules</i>	33
<i>I.4.2 Techniques de rhéophysique</i>	36
<i>1.4.2.1 Rhéologie</i>	37
<i>1.4.2.2 Diffusion de la lumière aux petits angles, DLPA</i>	38
<i>1.4.2.3 Visualisation dans l'espace direct en microscopie optique</i>	39
<i>1.4.2.4 Mesure de la conductivité sous écoulement</i>	40
<i>1.4.2.5 Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles</i>	41

<i>Références du chapitre I</i>	42
<i>Chapitre II : Formation de Vésicules Multilamellaires</i>	47
<i>II.1 Introduction</i>	48
<i>II.2 Système expérimental</i>	50
<i>II.2.1 Fluides étudiés</i>	50
<i>II.2.1.1 Le système à l'eau, phase lamellaire directe</i>	50
<i>II.2.1.2 Le système à l'huile, phase lamellaire inverse</i>	51
<i>II.2.2 Dispositif expérimental</i>	52
<i>II.3 Résultats</i>	53
<i>II.3.1 Cisaillement imposé, procédure expérimentale</i>	53
<i>II.3.2 Cinétique de formation</i>	54
<i>II.3.3 Une instabilité primaire d'ondulation ?</i>	55
<i>II.3.4 Un processus à déformation contrôlé</i>	61
<i>II.3.5 Contrainte imposée</i>	66
<i>II.3.6 Procédure expérimentale</i>	66
<i>II.3.7 Cinétique de formation</i>	67
<i>II.3.8 Etude de la structure émergente</i>	68
<i>II.3.9 Signature rhéologique ; quel est le paramètre pertinent ?</i>	70
<i>II.4 Conclusion</i>	78
<i>Références du chapitre II</i>	80
<i>Chapitre III : Etats Stationnaires</i>	83
<i>III.1 Introduction</i>	84
<i>III.2 Système expérimental</i>	87
<i>III.2.1 Fluide étudié</i>	87
<i>III.2.2 Dispositif expérimental</i>	88
<i>III.3 Résultats</i>	89
<i>III.3.1 Influence de la salinité</i>	89
<i>III.3.1.1 Basses salinités, phase lamellaire</i>	89
<i>III.3.1.2 Salinités intermédiaires, mélange diphasique lamellaire/éponge</i>	93

III.3.1.3 <i>Vers un diagramme d'orientation</i>	103
III.3.2 <i>Le rôle de la température</i>	105
III.3.2.1 <i>Basses températures</i>	105
III.3.2.2 <i>Hautes températures</i>	117
III.3.2.3 <i>Températures intermédiaires, bistabilité structurelle</i>	121
III.3.2.4 <i>Diagramme d'orientation</i>	123
III.4 <i>Conclusion</i>	124
<i>Références du chapitre III</i>	126
<i>Chapitre IV : Formation et Fragmentation de Gouttelettes Smectiques</i>	129
<i>Chapitre V : Vers des Etats Oscillants</i>	145
<i>V.1 Introduction</i>	146
<i>V.2 Système expérimental</i>	147
VI.2.1 <i>Fluide étudié</i>	147
VI.2.2 <i>Dispositif expérimental</i>	148
<i>V.3 Résultats</i>	149
VI.3.1 <i>Contrainte imposée et saut de viscosité</i>	149
VI.3.2 <i>Cisaillement imposé et états oscillants</i>	151
<i>V.4 Discussion et simulations numériques</i>	158
VI.4.1 <i>Interprétations des résultats</i>	158
VI.4.2 <i>Vers un modèle théorique</i>	159
VI.4.3 <i>Quelques simulations numériques</i>	160
<i>V.5 Conclusion</i>	164
<i>Références du chapitre V</i>	165
<i>Publications</i>	167
<i>Conclusion Générale</i>	169

Avant Propos

Remarque Générale : les différents chapitres qui composent ce document ont été rédigés de façon indépendante, le lecteur pourra ainsi aborder le manuscrit dans l'ordre de son choix.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité d'une dizaine d'années d'études fructueuses sur l'effet de l'écoulement sur les fluides complexes. Plus particulièrement, nous avons tenté de caractériser l'effet de la mise en écoulement de phases de membranes constituées de bicouches de molécules tensioactives : phases lamellaires et phases éponges. Les travaux originels effectués par O. Diat [1] traitant de l'écoulement de la phase lamellaire d'un système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/dodécane ont mis en évidence l'existence sous écoulement de différents états stationnaires séparés par des transitions dynamiques. Ces régimes stationnaires qui présentent un comportement rhéologique propre, sont engendrés par le couplage entre la structure du fluide et l'écoulement et sont caractérisés par des réarrangements dans l'espace de la phase lamellaire. En particulier, il existe un état constitué d'une assemblée de vésicules multilamellaires (MLVs) monodisperses en phase compacte : la texture oignon. On résume communément ces états stationnaires à l'aide d'un diagramme d'orientation dans lequel on reporte la variable hors équilibre de contrôle (contrainte ou cisaillement) en fonction de la variable thermodynamique pertinente (température, salinité, ...).

Récemment, G. Cristobal [2] a étudié l'effet de l'écoulement sur un mélange de phases lamellaire/éponge (L_α / L_3) constitué d'SDS, d'octanol et d'eau salée. Il a également observé différents états stationnaires séparés par des transitions dynamiques et a ainsi montré que cette notion de diagramme d'orientation peut être étendue aux mélanges de phases.

Le couplage entre la structure interne du fluide et le cisaillement qui lui est appliqué peut également conduire à des comportements plus complexes. Des grandeurs physiques du matériau comme, par exemple, sa conductivité [2] ou sa viscosité [3] peuvent ainsi devenir des fonctions périodiques du temps.

Malgré d'abondantes études tant théoriques qu'expérimentales de ces fluides sous écoulement, de nombreuses questions restent ouvertes. En particulier :

*Quel est le mécanisme physique à l'origine de la formation des vésicules multilamellaires ?
Peut-on étendre la notion de diagramme d'orientation à tous les mélanges lamellaire/éponge ?*

La taille des vésicules multilamellaires peut-elle présenter également des comportements plus riches et ainsi devenir une fonction périodique du temps ?

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus seront présentés en cinq chapitres :

Chapitre I :

Dans un premier temps, nous présentons succinctement les propriétés à l'équilibre thermodynamique des phases de membranes lamellaires et éponges. Nous consacrons une seconde partie à un bref état de l'art des résultats reportés dans la littérature sur l'effet de l'écoulement sur ces phases. Enfin, nous présentons les diverses techniques expérimentales que nous utilisons pour ce travail de thèse.

Chapitre II :

Ce chapitre est consacré à l'étude de la formation des vésicules multilamellaires obtenues par la mise en écoulement de la phase lamellaire du système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/dodécane et du système pseudo binaire AOT/Eau salée. Lorsque le cisaillement est appliqué, nous montrons que le processus à l'origine de la formation des MLVs est contrôlé par la déformation subie par l'échantillon et semble être gouverné par une instabilité primaire d'ondulation des couches smectiques. Une seconde étude pour laquelle la contrainte est le paramètre de contrôle est également développée.

Chapitre III :

Nous étudions l'effet de l'écoulement sur un mélange de phase lamellaire/éponge dans le système AOT/Eau salée. Nous obtenons différents états stationnaires séparés par des transitions dynamiques et établissons des diagrammes d'orientations d'une part en fonction de la salinité de la solution, puis dans une deuxième partie en fonction de la température.

Chapitre IV :

Nous présentons dans ce chapitre l'étude de la formation et de la fragmentation de gouttelettes multilamellaires obtenues par le cisaillement du mélange diphasique lamellaire/éponge du système AOT/Eau salée. Les résultats expérimentaux suggèrent que le mécanisme à l'origine de la formation des gouttelettes est régi par la déformation subie par le matériau et semble contrôlé par une instabilité primaire d'ondulation des membranes de la phase lamellaire. Dans une seconde partie, nous présentons un processus pour lequel la fragmentation des gouttelettes s'effectue sans élongation préalable. Ce mécanisme semble gouverné par une instabilité dans la structure interne multilamellaire des gouttelettes.

Chapitre V:

Dans ce chapitre, nous reportons l'observation d'un état pour lequel la taille des gouttelettes devient une fonction périodique du temps. Une tentative de modèle reproduisant les oscillations de taille observées expérimentalement est également présentée.

Enfin, nous concluons...

[1] O. Diat, « *Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges* ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1993).

[2] G. Cristobal Azkarate, « *Etude de quelques changements structuraux dans les fluides complexes à l'équilibre et hors équilibre* », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2000).

[3] A.-S. Wunenburger, « *Etudes des instabilités de texture induites par un écoulement de cisaillement dans les phases lamellaires lyotropes* », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2000).

Chapitre I
Quelques Généralités

I.1 Les tensioactifs en solution

Les molécules de tensioactifs sont constituées d'une partie hydrophile (la tête polaire) et d'une partie hydrophobe (un ou plusieurs groupements aliphatiques) (Fig. I.1a). Du fait de cet antagonisme chimique, ces molécules en solution se placent préférentiellement aux interfaces eau-huile (Fig. I.1b). Les molécules de tensioactifs peuvent être ioniques (anioniques ou cationiques) ou non ioniques. Nous utiliserons dans ce travail de thèse deux tensioactifs anioniques : les molécules de SDS (sodium dodecyl sulfate) et d'AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) (Fig. I.1).

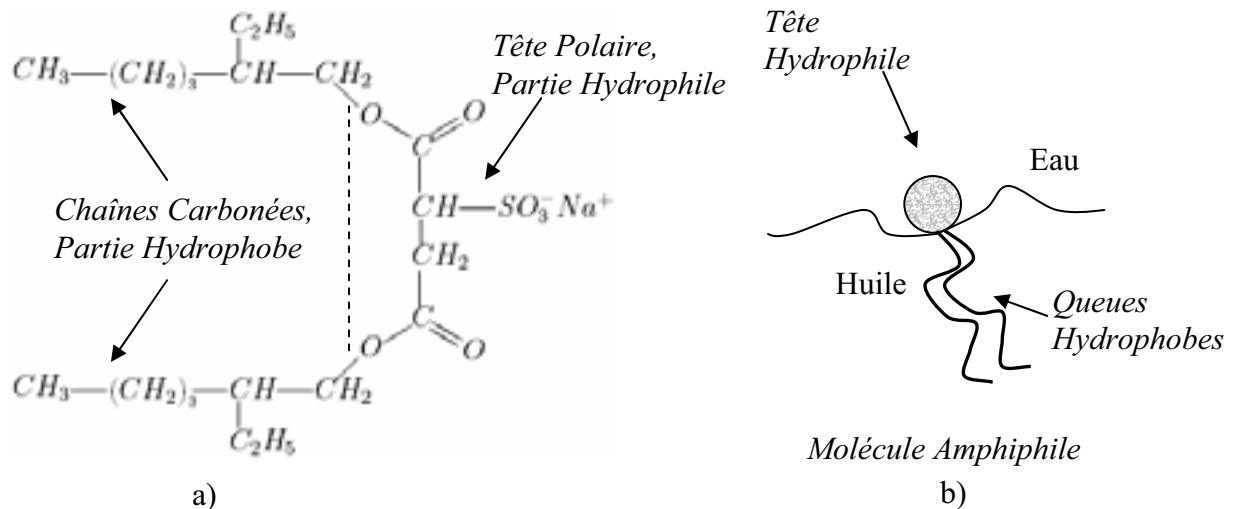


Fig. I.1 : a) Exemple de molécule de tensioactif : formule développée de la molécule d'AOT. b) Représentation schématique d'une molécule de tensioactif en solution à l'interface eau/huile.

Au dessus d'une concentration critique (CMC) les tensioactifs en solutions peuvent engendrer des agrégats supramoléculaires d'une grande diversité structurale : des sphères, des cylindres ou des bicouches [1]. La nature ainsi que la quantité de ces agrégats en solution dépendent principalement de la concentration en tensioactif et du rapport relatif des volumes occupés par les parties hydrophobes et hydrophiles [2]. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement au cas des mésophases rencontrées pour les grandes concentrations: les phases constituées de bicouches de tensioactifs.

I.2 Phases de membranes à l'équilibre

Les molécules de tensioactifs en solution forment à forte concentration des structures bidimensionnelles, appelées bicouches ou membranes qui peuvent s'organiser de différentes

manières dans l'espace. Ainsi, dans les phases lamellaires (ou phases L_α), les bicouches s'empilent de façon périodique dans l'espace. Elles s'enroulent et forment des surfaces fermées, des vésicules, dans les phases L_4 tandis qu'elles se connectent et remplissent l'espace de façon aléatoire dans l'espace pour former les phases éponges (ou phases L_3) (Fig. I.2).

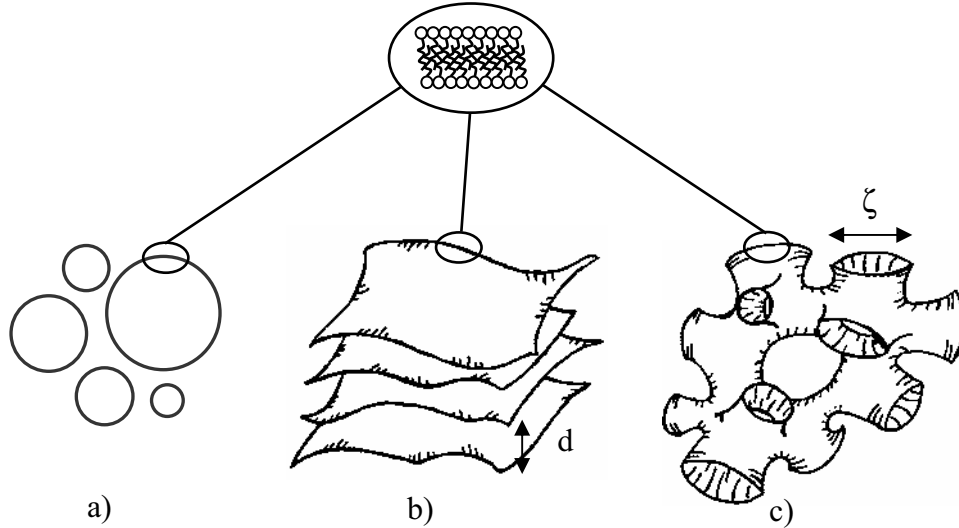


Fig.I.2 : Représentations schématiques de différentes phases de membranes : a) phase de vésicule, b) phase lamellaire (distance smectique d) et c) phase éponge (taille moyenne des passages ζ).

1.2.1 Elasticité des membranes fluides

En 1973, Helfrich a formulé un modèle décrivant l'élasticité d'une membrane fluide isolée et flexible [3]. Dans ce formalisme, la membrane est considérée comme une surface continue caractérisée par des constantes élastiques et pouvant se déformer faiblement autour de sa position d'équilibre.

Le coût énergétique traduisant une telle déformation est donné par

$$E_{\text{élas}} = \iint dS \left(\frac{\kappa}{2} (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa} C_1 C_2 \right).$$

Dans cette expression, C_1 et C_2 correspondent aux deux courbures principales de la surface élémentaire dS : $C_1 = 1/R_1$ et $C_2 = 1/R_2$ (voir Fig. I.3). La courbure spontanée de la membrane C_0 est nulle dans le cas d'une bicouche symétrique. Les coefficients κ et $\bar{\kappa}$ qui sont homogènes à une énergie sont respectivement appelés les modules élastiques de courbure moyen et gaussien. Le terme de courbure gaussienne (ou intrinsèque), $C_1 C_2$, est lié à la topologie de la membrane flexible. En effet,

d'après le théorème de Gauss-Bonnet, l'intégrale de la courbure gaussienne est un invariant topologique qui ne dépend que du nombre n de parties disjointes de la surface considérée et du nombre de poignées g de cette surface (*i.e.* le genre de la surface) :

$$\iint C_1 C_2 dS = 4\pi(n - g).$$

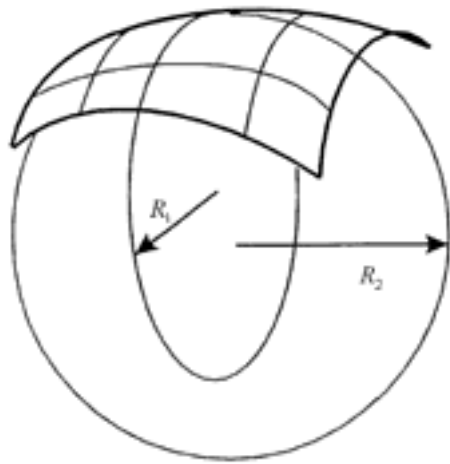


Fig. I.3 : Représentation des courbures maximale et minimale de la membrane $C_1 = 1/R_1$ et $C_2 = 1/R_2$

L'énergie de courbure gaussienne ne joue donc aucun rôle dans les déformations de la membrane autour de sa position d'équilibre. En revanche, elle fixe la topologie de la surface à l'équilibre [3]. On peut ainsi établir un diagramme en fonction du module $\bar{\kappa}$ traduisant les successions de phases de membranes rencontrées à l'équilibre: $\bar{\kappa} > 0$ favorise les surfaces possédant une courbure locale négative (*i.e.* phases éponges) tandis que $\bar{\kappa} < 0$ favorise les surfaces fermées (*i.e.* phases de vésicules) (Fig. I.4).

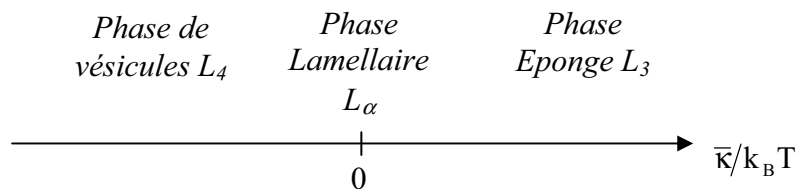


Fig. I.4 : Représentation schématique de la succession de phases de membranes observables à l'équilibre en fonction de la constante de courbure gaussienne $\bar{\kappa}$.

Par conséquent, pour une topologie de surface donnée, le coût énergétique traduisant les déformations d'une membrane autour de sa position d'équilibre dépend uniquement du terme de courbure moyenne. Calculons à titre d'exemple l'énergie élastique d'une vésicule

(bicouche refermée sur elle-même de topologie identique à une sphère) : les courbures principales sont égales, $C_1 = C_2 = 1/R$, le nombre de surfaces disjointes et le nombre de poignées sont respectivement égaux à $n = 1$ et $g = 0$. La valeur de cette énergie peut ainsi être déterminée : $E = 4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})$.

Le comportement thermodynamique d'une membrane isolée résulte donc d'une compétition entre le coût énergétique pour la déformer, lié à κ , et l'énergie thermique $k_B T$. Lorsque $\kappa \approx k_B T$, la membrane est très flexible puisque les fluctuations thermiques suffisent à la déformer de façon importante tandis que dans le cas contraire (*i.e.* $k_B T \ll \kappa$) elle est rigide [4]. Dans le cas flexible, les membranes ondulent sous l'effet des fluctuations thermiques. Par conséquent, l'orientation locale de la membrane varie dans l'espace. Il existe néanmoins une longueur de persistance, ξ_k , en dessous de laquelle l'orientation moyenne de la normale aux membranes est conservée. Aux échelles de longueurs inférieures à ξ_k , la membrane peut localement être considérée comme plane. Cette longueur de persistance ξ_k dépend exponentiellement du rapport $\kappa/k_B T$: $\xi_k = a \exp(\alpha \kappa/k_B T)$, avec a , une longueur moléculaire et α , un coefficient numérique [5].

Porte *et al.* [6,7] ont montré que κ et $\bar{\kappa}$ dépendent de la courbure spontanée et des constantes élastiques des deux monocouches constituant la bicouche de tensioactifs. Dans les systèmes aqueux, les membranes sont formées de deux monocouches symétriques de molécules amphiphiles possédant chacune deux surfaces d'affinité chimique différente. L'une de ces surfaces (hydrophile) est formée par les têtes polaires au contact de l'eau et l'autre surface (hydrophobe) est formée par les chaînes aliphatiques.

Au niveau de la surface hydrophile, les forces électrostatiques contrôlent l'aire par tête polaire. La densité de molécules par unité de surface peut alors être changée en modifiant la concentration en sel dans le solvant. En revanche, au niveau de la surface hydrophobe les interactions entre chaînes sont de nature stérique. La surface engendrée par les chaînes carbonées peut ainsi être modifiée en changeant la température. Par raison de symétrie, la courbure spontanée de la bicouche est nulle et les différences entre les deux faces d'une même monocouche génèrent des contraintes au sein de la bicouche qui jouent sur la valeur de $\bar{\kappa}$. Le changement du signe de $\bar{\kappa}$, qui conduit à des transitions topologiques, est ainsi étroitement lié à celui de la courbure spontanée de la monocouche et peut donc être contrôlé en modifiant la concentration en sel [7] dans le solvant.

I.2.2 La phase lamellaire lyotrope

I.2.2.1 Structure et stabilité

Les phases L_{α} sont constituées d'un empilement périodique de bicouches de molécules de tensioactif séparées par le solvant (Fig. I.5). Les molécules de surfactants peuvent diffuser librement dans le plan des membranes. Ainsi, ces phases possèdent les mêmes symétries que les phases smectiques de type A : un ordre cristallin dans la direction perpendiculaire aux couches et un état fluide dans les deux autres directions. Cependant, à la différence de ces phases, le pas smectique d (*i.e.* la distance séparant deux membranes adjacentes) est fixée par la quantité de solvant et peut donc être modifiée par simple dilution. Dans certains systèmes, il est possible de changer continûment cette distance d'une dizaine jusqu'à plusieurs milliers d'angströms [8].

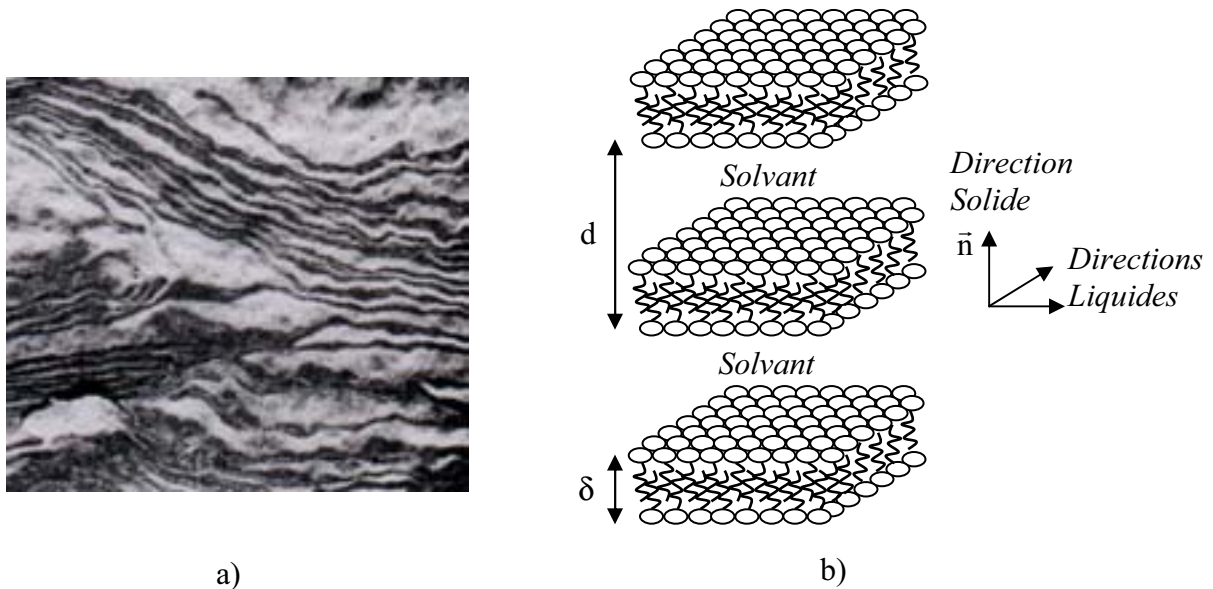


Fig. I.5 : a) Visualisation en cryofracture d'une phase lamellaire [9]. b) Représentation schématique d'une phase lamellaire directe dont la distance smectique et l'épaisseur de bicouche sont respectivement d et δ . Le vecteur directeur \vec{n} est dans la direction « solide » des couches tandis que les directions « liquides » sont dans le plan des couches.

Nous avons donné dans le paragraphe précédant (§ I.2.1) un bref aperçu de l'élasticité d'une membrane libre et isolée qui ne suffit pas pour décrire la stabilité de ces phases composées d'un nombre important de membranes en interaction. L'existence de la phase lamellaire pour des forts taux de dilution (*i.e.* grandes valeurs de d) indique que sa stabilité provient de forces répulsives à longue portée entre les membranes. Cette répulsion peut être de nature

électrostatique comme cela est le cas lorsque le tensioactif est ionique ou alors comme l'a proposé Helfrich [10], de nature entropique. Le mécanisme de cette dernière interaction résulte de la perte d'entropie associée à la diminution du nombre des configurations possibles de la membrane flexible lorsque celle-ci est confinée entre ces voisines distantes de $2r$. Cette perte d'entropie se traduit alors par un potentiel répulsif à longue portée donné par: $V_{\text{Helfrich}}(r) = 3\pi^2(k_B T)^2 / 128\kappa r^2$. Cette interaction d'Helfrich (ou d'ondulation) permet d'expliquer l'existence des phases lamellaires très diluées obtenues dans des systèmes contenant des surfactants non ioniques, un solvant apolaire ou n solvant polaire mais dont la force ionique est importante. A titre d'exemple, les phases lamellaires des systèmes quaternaire SDS/Pentanol/Eau/Dodécane et pseudo binaire AOT/Eau salée sont stabilisées par interaction d'ondulation. Dans ce dernier système, le sel permet d'écranter les charges en augmentant la force ionique du solvant et de ce fait, la phase lamellaire du système AOT/Eau est stabilisée par interactions électrostatiques.

1.2.2 Elasticité de la phase lamellaire

Une bonne description de l'élasticité des phases lamellaires lyotropes est obtenue de celle des phases smectiques de type A incompressibles et isothermes à deux composants [11]. L'état d'équilibre de la phase lamellaire est caractérisé par un empilement régulier de période d de bicouches d'épaisseur δ . Il existe alors deux possibilités pour déformer la structure à l'équilibre : soit en déplaçant les couches autour de leur position d'équilibre, soit en modifiant l'épaisseur des membranes (*i.e.* changement de la concentration locale) Suivant cette approche, la densité d'énergie libre f de la phase L_α est développée au second ordre en terme du déplacement u des couches (l'axe perpendiculaire aux couches est l'axe z) et des fluctuations de concentrations δc et s'écrit [11]:

$$f = \frac{1}{2}B(\partial_z u)^2 + \frac{1}{2}K(\partial_x^2 u + \partial_y^2 u)^2 + \frac{1}{2\chi}\delta c^2 + C\delta c\partial_z u.$$

Dans cette expression, B est le module de compression des couches à concentration constante, K le module d'élasticité de courbure, χ la compressibilité osmotique à distance smectique constante et C , le couplage entre le déplacement u des couches et les fluctuations de concentration. De plus, on introduit un coefficient associé à un quatrième mode de déformation élastique, $\bar{B} = B - C^2\chi$, appelé module de compressibilité des couches à potentiel chimique constant qui s'exprime en fonction du potentiel $V(z)$ entre membrane:

$\bar{B} = d\partial_z^2 V$ [12]. La variation du coefficient \bar{B} avec d est donc directement liée à la nature des interactions entre les membranes. Ainsi, pour les systèmes stabilisés par interaction d'ondulations, $\bar{B} = \frac{9\pi^2(k_B T)^2}{64\kappa} \frac{1}{d^3}$. Il est également possible de relier les autres modules élastiques aux différents paramètres microscopiques de la phase lamellaire. Par exemple, le module d'élasticité de courbure est lié à κ par la relation $K = \kappa/d$ et ne dépend pas de la nature des interactions (électrostatiques ou d'ondulations).

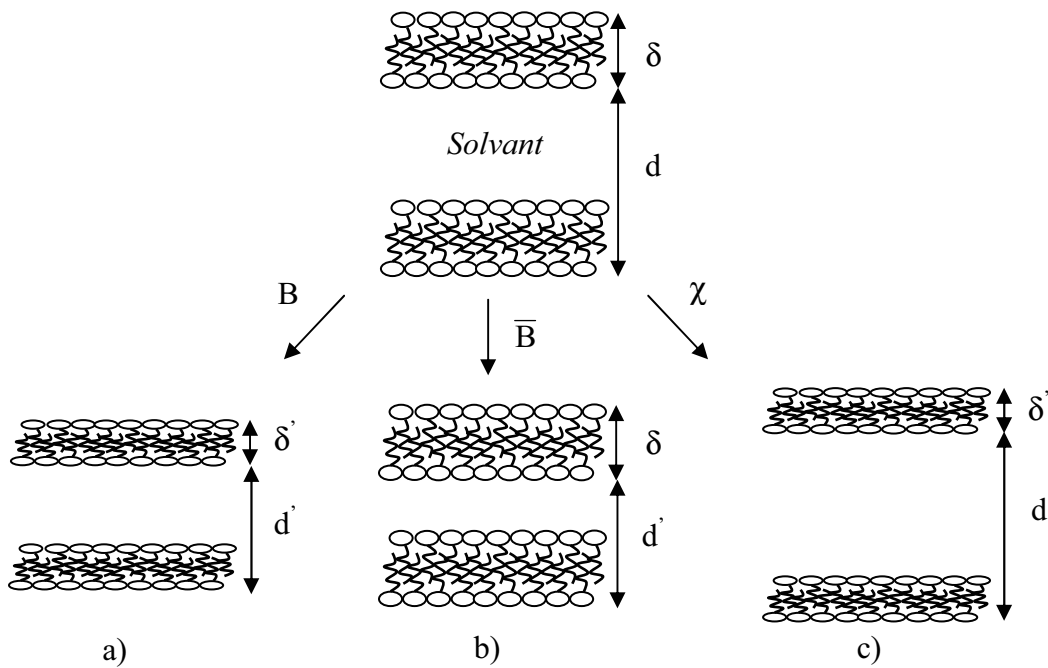


Fig. I.6 : Représentation des différents modes de déformation élastiques fondamentaux de la phase lamellaire : a) B , b) \bar{B} et c) χ .

La nature périodique de l'empilement se traduit en diffusion statique par la présence de raies de Bragg régulièrement espacées le long de la direction correspondant à celle de l'empilement des couches dans l'espace réciproque : $q_{\text{Bragg}} = 2\pi/d$. L'étude de la variation du pas smectique, d , en fonction de la fraction volumique de membrane, ϕ le long d'une ligne de dilution permet de déterminer la nature des interactions à l'origine de la stabilité de la phase lamellaire. Pour les systèmes stabilisés par interactions électrostatiques et dont les membranes sont planes et rigides, la variation de d avec ϕ est donnée très simplement par $d = \delta/\phi$ tandis que pour les systèmes stabilisés par interaction d'ondulation, cette relation est modifiée. En effet, l'ondulation des membranes autour de leurs positions d'équilibre,

nécessite alors un excès de surface à l'origine d'une correction logarithmique :

$$\phi \approx \frac{\delta}{d} \left(1 - \frac{k_B T}{4\pi\kappa} \ln(\delta/d) \right) \text{ [13].}$$

La phase lamellaire est biréfringente et sa texture observée entre polariseurs croisés peut se reconnaître facilement du fait de ses défauts caractéristiques. Parmi ces défauts, il est possible de distinguer les coniques focales qui peuvent être isolées ou former des chaînes (réseau de conique focales) ou les stries huileuses provenant soit d'instabilité d'ondulation, de disinclinaisons ou encore de lignes de dislocation correspondant à des défauts d'empilement [14]. Le type des défauts observés et leur nombre dépendent des valeurs de κ et $\bar{\kappa}$ et permettent une estimation du rapport $\bar{\kappa}/\kappa$ [15,16].

I.2.3 La phase éponge

I.2.3.1 Structure de la phase éponge

Une phase optiquement isotrope mais biréfringente sous écoulement [17] est observable dans les systèmes dilués stabilisés par interactions d'ondulation : la phase éponge ou phase L_3 . L'ensemble des résultats expérimentaux suggère que cette phase est constituée d'une membrane bicontinue aléatoirement connectée dans l'espace le séparant en deux sous-espaces continus et équivalents [18-20]. Bien qu'il n'y ait pas d'ordre de position à longue distance, il existe quand même une longueur de corrélation déterminée en diffusion aux petits angles (Fig. I.7).

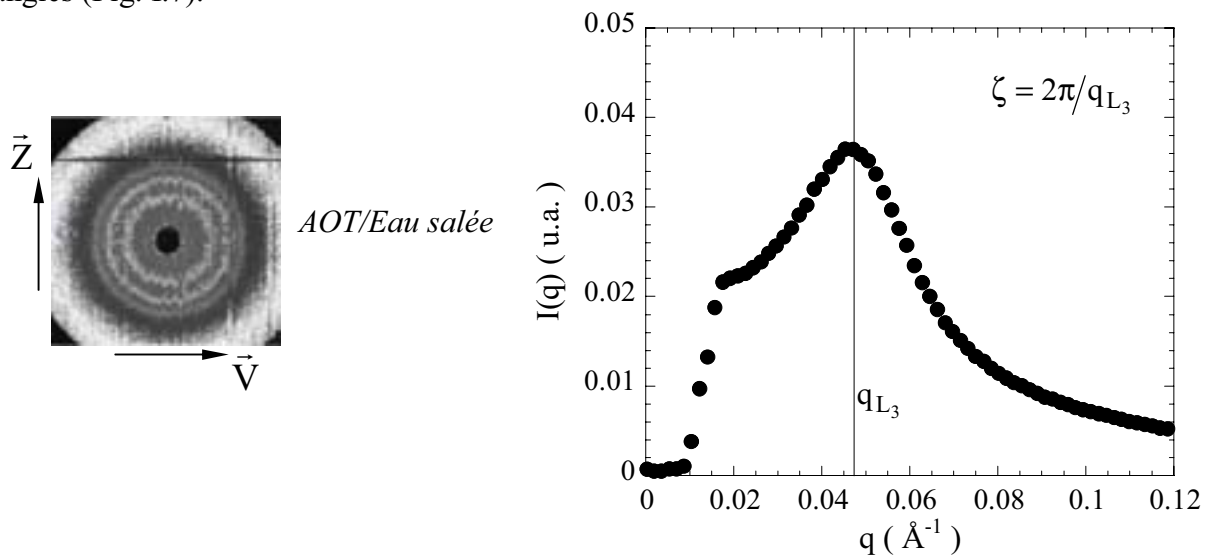


Fig.I.7 : Exemple de spectre de diffusion de neutrons aux petits angles de la phase éponge du système AOT/Eau salée. La position de la bosse de corrélation q_{L_3} obtenue du regroupement isotrope de l'intensité diffusée permet de déterminer la taille moyenne des passages ζ .

Les spectres de l'intensité diffusée par la phase éponge en diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles présentent ainsi une bosse de corrélation correspondant à la taille moyenne des pores ζ de la phase L_3 (voir Fig. I.7). Des expériences de cryofracture confirment la structure bicontinue de la phase éponge [21] (Fig. I.8).

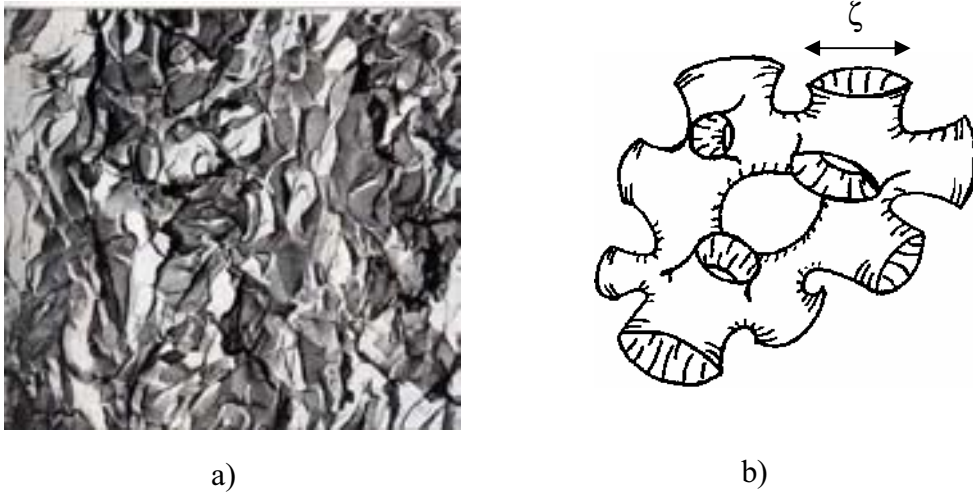


Fig. I.8 : a) Visualisation en cryofracture d'une phase éponge [21]. b) Représentation schématique d'une phase éponge dont la distance moyenne des passages est ζ .

1.2.4 Diagramme de phase

Dans certains systèmes, comme par exemple, le système AOT/Eau salée, il existe des phases L_3 pour des fractions volumiques de membranes importantes, dans des domaines relativement étroits de composition (ajout d'un co-surfactant ou d'un alcool dans la membrane) [22]. La transition L_α/L_3 apparaît alors comme une transition topologique essentiellement contrôlée par les variations de $\bar{\kappa}$ [6]. En effet, d'après le théorème de Gauss-Bonnet, $\bar{\kappa}$ joue le rôle d'un potentiel chimique pour les poignées, qui lève la dégénérescence entre les conformations planes ($C_1 = C_2 = 0$) et celles en selle de cheval ($C_1 = -C_2$). Cette approche très simple permet de montrer que pour $\bar{\kappa} > 0$, la formation des poignées est favorisée (phases connectées) menant à la stabilité de la phase L_3 . En revanche, lorsque

$\bar{\kappa} < 0$, la phase L_α est stable pour $-2 < \frac{\bar{\kappa}}{\kappa} < 0$ et la phase L_4 , si $\frac{\bar{\kappa}}{\kappa} < -2$ [22,29]. Nous

présentons dans la figure I.9 un exemple de diagramme de phases : ceux du système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/Dodécane [30] et du système pseudo binaire AOT/Eau salée [31,32]. Dans le premier système, le domaine d'existence de la phase éponge (nommée ici S)

est très étroit. Dans le cas du système AOT/Eau salée, le domaine de stabilité est également très étroit et l'on peut noter l'existence d'une région importante de coexistence de phase lamellaire et éponge (nommée $L_\alpha + L_3$) pour une grande plage de concentration en tensioactifs.

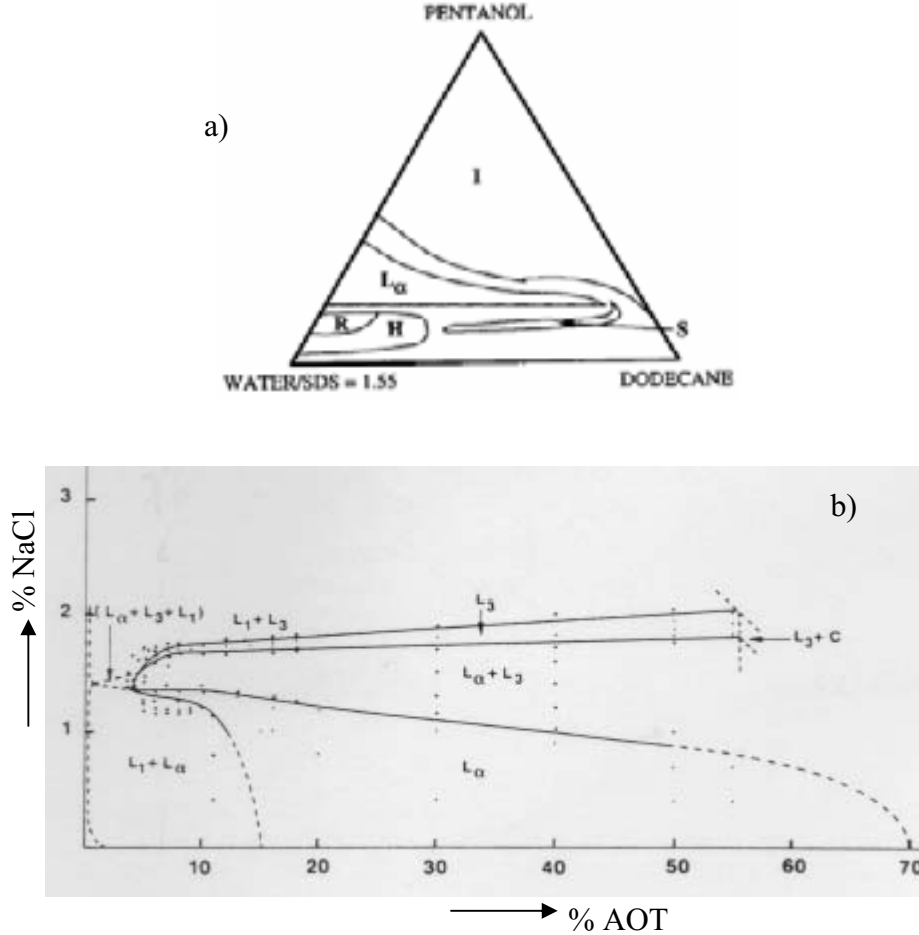


Fig. I.9 : Exemples de diagrammes de phases : a) système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/Dodécane établi dans le plan Eau/SDS=1.55 [30], b) système pseudo binaire AOT/Eau salée établi à 20°C en fonction des pourcentages massiques en sel et en tensioactifs [31].

La transition L_α / L_3 ainsi est une transition du premier ordre qui se traduit par de grands domaines de coexistence entre ces deux phases de membranes dans les diagrammes de phases expérimentaux (voir Fig. I.9).

Du fait des grandes dimensions caractéristiques en présence, la tension superficielle χ entre ces deux phases de membranes est toujours très faible. Un rapide calcul dimensionnel $\chi \approx k_B T / l^2$, avec l une longueur caractéristique au moins égale à la distance smectique, conduit en effet à des valeurs extrêmement faibles (typiquement de l'ordre de

$10^{-6} - 10^{-5} \text{ Nm}^{-1}$) qui sont en bon accord avec les mesures expérimentales [33,34]. De plus, l'équilibre entre deux phases isotrope et anisotrope composées des mêmes membranes peut éventuellement se traduire par des phénomènes d'épitaxie. Ainsi, dans certains systèmes, les membranes présentent un angle préférentiel avec l'interface conduisant à des formes de gouttelettes inhabituelles (Fig. I.10) [35]. La valeur de cet angle est déterminée par la relation de raccord entre le pas smectique et la distance caractéristique de la phase L_3 permettant de réaliser la continuité des membranes à travers l'interface et résulte donc d'un phénomène d'épitaxie particulier [36].

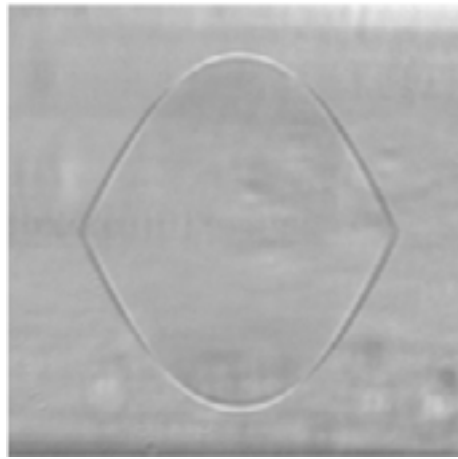


Fig. I.10 : Observation microscopique du contour d'une gouttelette de phase éponge immergée dans la phase smectique L_α [35]. La largeur de l'image correspond à $200\mu\text{m}$ et le système est composée de CpCl/Hexanol/Eau salée.

1.3 Phases de membranes hors équilibre, effet du cisaillement

1.3.1 Couplage structure/écoulement

La structure des fluides complexes, en particulier des phases de membranes, possède une échelle caractéristique mésoscopique. Cela implique des temps de relaxation de ces structures beaucoup plus lents que dans le cas des fluides simple. Ainsi, considérons le nombre de Deborah défini comme le rapport d'un tel temps caractéristique τ de réarrangement de la structure interne du fluide et T associé au cisaillement appliqué :

$D_e = \frac{\tau}{T}$. Lorsque le nombre D_e est très petit devant l'unité, le fluide a le temps de réarranger sa structure interne lorsque l'on fait varier le cisaillement (ou la contrainte) imposé. En revanche, lorsque D_e est très supérieur à l'unité, même si l'on impose une valeur de

cisaillement constante, les propriétés rhéologiques mesurées évoluent au fur et à mesure du changement de la structure des fluides [37]. Par conséquent, ces systèmes membranaires sont susceptibles de présenter sous cisaillement de très forts couplages avec l'écoulement pouvant conduire à des changements structuraux.

1.3.2 Phase éponge

Cates et Milner [38] se sont intéressé théoriquement à l'effet de l'écoulement sur la phase éponge et ont prédit l'existence possible d'une transition hors équilibre $L_3 \rightarrow L_\alpha$ induite par le cisaillement. Ainsi, selon ces auteurs, au dessus d'un cisaillement critique $\dot{\gamma}^* \approx k_B T / \eta \zeta^3$, avec η la viscosité de la phase isotrope, il serait possible d'observer la formation d'une structure lamellaire orientée en « a » (*i.e.* pour laquelle la normale aux couches est dirigée dans la direction de la vorticité). Dans ce calcul, le cisaillement apparaît comme une perturbation qui ne change pas la nature (premier ordre) de la transition L_3 / L_α . Toutefois, une telle transition est difficile à vérifier expérimentalement car elle survient en général pour des très grandes valeurs du cisaillement. Ainsi, par exemple, pour une phase L_3 aqueuse avec $\delta = 20\text{\AA}$ et $\phi = 10\%$, le calcul théorique conduit à une valeur $\dot{\gamma}^* \approx 10^5 \text{s}^{-1}$, difficilement accessible expérimentalement. La valeur prédite de $\dot{\gamma}^*$ peut être néanmoins abaissée, par exemple, en diluant la phase éponge ou en augmentant la valeur de la viscosité du solvant. Ainsi, Yamamoto et Tanaka ont observé cette transition pour la première fois sur la phase éponge très diluée du système binaire : $C_{12}E_5/\text{Eau}$ [39]. Plus récemment, une augmentation importante la viscosité de la phase L_3 par l'ajout de dextrose dans le solvant a permis à Porcar *et al.* [40] d'observer également cette transition sur le système $C_p\text{Cl}/\text{Hexanol}/\text{Eau}$ salée. En revanche, dans les deux cas la phase lamellaire adopte une orientation « c » (*i.e.*, la normale aux couches est dirigée suivant le gradient de vitesse) différente de celle prédite par de Cates et Milner. Pourtant, les valeurs du cisaillement critique et les lois d'échelles expérimentales coïncident parfaitement avec les prédictions théoriques. Notons enfin, que deux autres études expérimentales reportent de façon très surprenante une transition L_3 / L_α pour des très faibles valeurs de cisaillement ($\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}^*$). La première étude réalisée sur le système $C_p\text{Cl}/\text{Hexanol}/\text{Eau}$ salée [41] semble être un artefact expérimental lié à l'évaporation de l'hexanol [42]. Pour l'autre étude [43], réalisée sur le système AOT/Eau

salée, la transition observée pourrait être due à l'échauffement créé par la dissipation visqueuse et être la conséquence d'un effet indirect du cisaillement.

1.3.3 Phase lamellaire

1.3.3.1 Couplage structure/écoulement des phases lamellaires lyotropes

Dés la fin des années 70, L. Bohlin et K. Fontell ont tenté de caractériser l'effet de la mise en écoulement des systèmes lamellaires lyotropes et ont mis en évidence l'existence de comportements rhéologiques distincts contrôlés par la valeur du cisaillement appliqué [44]. Ce n'est pourtant qu'au début des années 90 que les premières études structurales ont été réalisées par Safinya *et al.* [45] puis par Diat *et al.* [46] sur le système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/Dodécane. Ces expériences de diffusion X (SAXS) aux petits angles ont montré qu'aux bas et hauts cisaillements, les membranes s'orientent, préférentiellement en « c », tandis que pour les cisaillements intermédiaires, elles présentent une orientation isotrope qui a tout d'abord été attribuée à l'existence de monodomains aléatoirement orientés des couches dans la solution. Par la suite, grâce notamment à la diffusion de lumière aux petits angles (DLPA ou SALS), Diat *et al.* [46] ont montré que cette orientation isotrope était due à la formation d'une assemblée constituée de vésicules multilamellaires monodisperses en phase compacte (MLVs), depuis communément nommée la texture « oignon ». La formation de ces vésicules a par la suite été observée sur un grand nombre de systèmes différents (tensio-actif non ioniques, anionique et cationique, polymères diblocks) et apparaît désormais comme un phénomène universel aux systèmes lamellaires lyotropes [47-50]. En accord avec les travaux pionniers de Bohlin et Fontell [44], ces divers changements structuraux se traduisent pour la phase lamellaire par plusieurs régimes rhéologiques. Ainsi, les états orientés obtenus pour les bas cisaillements et hauts cisaillements sont newtoniens, tandis que la texture oignon est rhéofluidifiante [51]. Afin de caractériser les couplages entre la microstructure et l'écoulement dans ces phases, il est donc nécessaire de combiner les mesures rhéologiques à différentes techniques rhéophysiques (SALS, SAXS, SANS, microscopie,...) que nous présenterons dans le paragraphe I.4. Ces couplages qui se traduisent par l'existence d'états stationnaires séparés par des transitions dynamiques peuvent se résumer par un diagramme d'orientation [46] (voir Fig. I.11). Ce type de diagramme permet d'étendre la notion de diagramme de phase à une situation hors équilibre. Il représente les différents régimes stationnaires observés sous cisaillement en fonction d'une variable thermodynamique pertinente (la fraction volumique de membrane, la température,...) et d'une variable

dynamique de contrôle : le cisaillement ou la contrainte. Cette notion de diagramme hors équilibre a été depuis étendue à plusieurs autres systèmes avec succès [33,52-54].

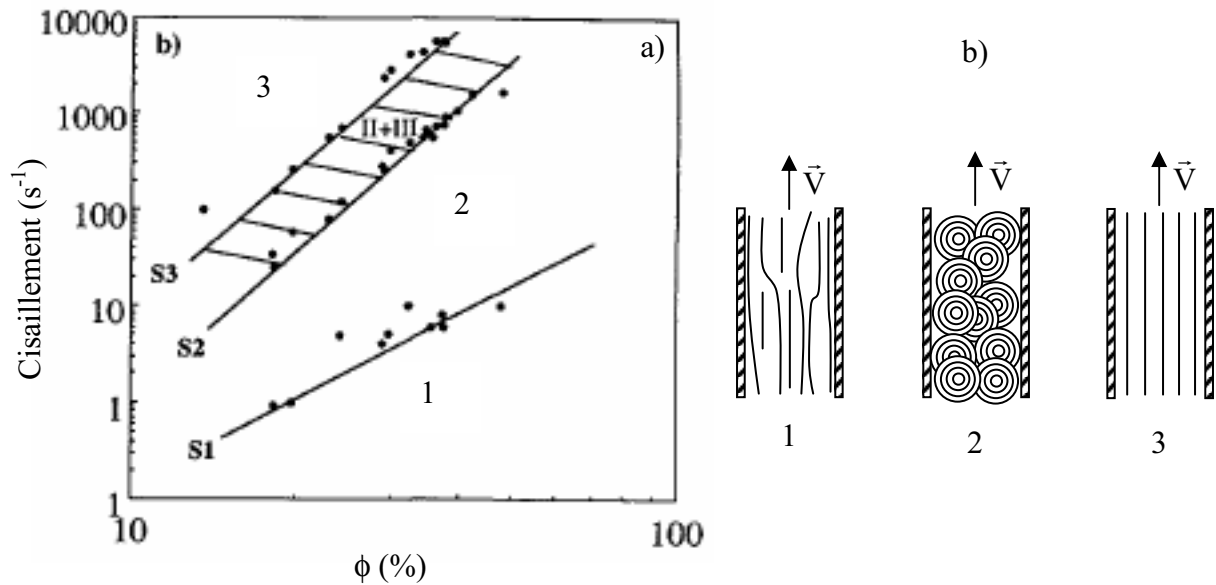


Fig. I.11 : a) Diagramme d'orientation établi pour la phase lamellaire du système quaternaire SDS/Pentanol/Eau/Dodécane le long d'une droite de dilution dans le plan Eau/SDS=1.55 [46]. b) Représentations schématiques des différents changements structuraux correspondant aux états stationnaires 1, 2 (texture oignon) et 3.

I.3.3.2 La texture oignon

La texture oignon est constituée de vésicules multilamellaires monodisperses en phase compacte dont la fraction volumique est 100% [46,55]. Des expériences de cryofracture [55] montrent que cette texture consiste en une assemblée de monodomains aléatoirement orientés à l'intérieur desquels les vésicules présentent un empilement périodique (voir Fig. I.12).

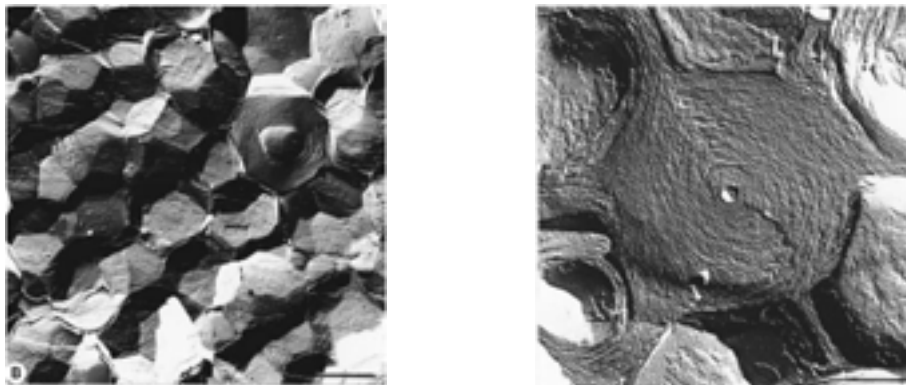


Fig. I.12 : a) Visualisation de la texture oignon en microscopie électronique après cryofracture [55]. b) Agrandissement d'une vésicule multilamellaire.

La figure de diffusion de la lumière de cette texture vitreuse [56] constituée de monodomains de taille caractéristique Λ est un anneau de diffusion isotrope dont le diamètre permet de déterminer la taille R des vésicules (Fig. I.13).

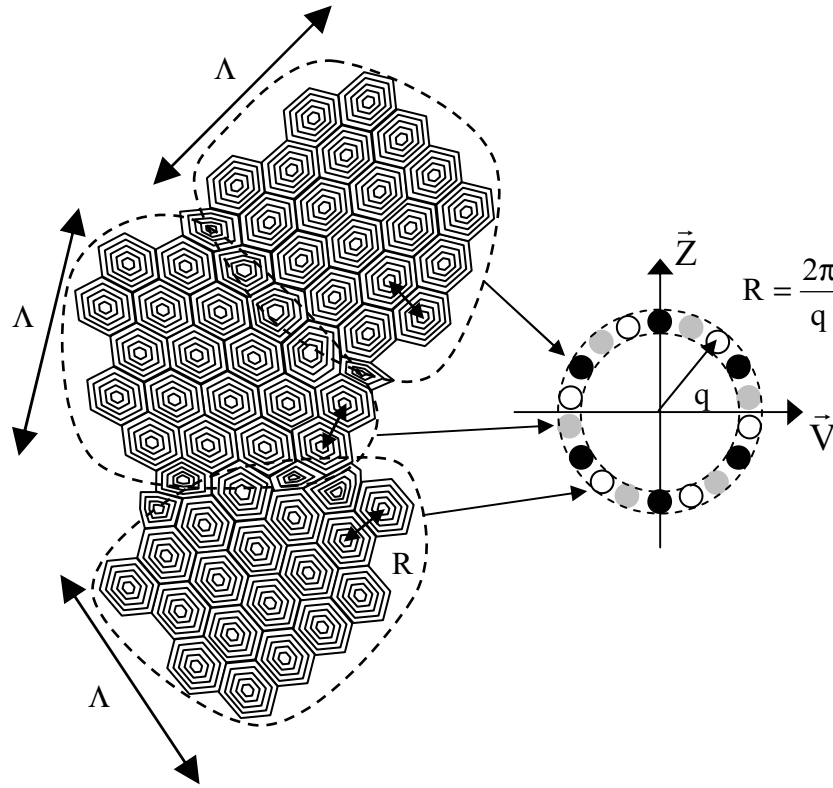


Fig. I.13 : Représentation schématique de la texture vitreuse oignon. Λ et R sont respectivement la taille caractéristique des monodomains et la tailles des vésicules. L'orientation aléatoire des monodomains conduit en DLPA à un anneau de diffusion isotrope.

Cette taille R qui est contrôlée par $\dot{\gamma}$, le cisaillement appliqué, peut être continûment modifiée d'une fraction à une dizaine de micromètres. Les études systématiques menées sur un grand nombre de systèmes conduisent ainsi à une même relation empirique liant la taille stationnaire des vésicules et le cisaillement appliqué, $R \propto 1/\sqrt{\dot{\gamma}}$ [46], qu'aucun modèle ne décrit à ce jour de manière convenable (voir Fig. I.14).

Une première tentative permet d'expliquer qualitativement cette relation en équilibrant la force visqueuse $4\pi R^2 \eta \dot{\gamma}$ et la force élastique $4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})/d$ appliquées à une vésicule [46]. Cette approche dimensionnelle conduit à la relation : $R \approx \sqrt{(2\kappa + \bar{\kappa})/(\eta \dot{\gamma} d)}$ en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Cependant cette approche prédit une dépendance

de la taille en $\sqrt{\phi}$, qui ne concorde pas à celle ($R \propto \phi^2$) observée expérimentalement [46]. De plus, ce modèle suppose que la viscosité de la solution η soit Newtonienne

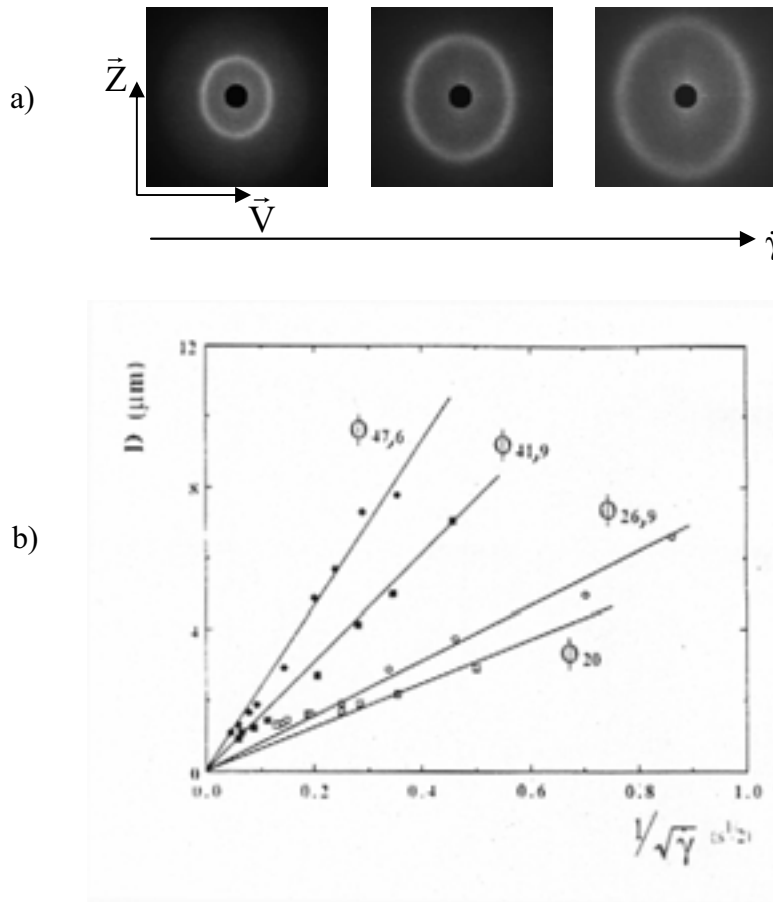


Fig. I.14 : a) Evolution de l’anneau de diffusion de la texture oignon avec le cisaillement appliqué. b) Variation de la taille des vésicules (notée ici D) en fonction du cisaillement appliqué pour différentes valeurs de la concentration en membranes [46].

En dépit de ces inconvénients, ce modèle simple permet néanmoins de comprendre qualitativement l’augmentation de la taille des vésicules à l’approche de la transition L_α / L_3 (*i.e.* lorsque $\bar{\kappa}$ croît) [34]. Plus récemment, un autre modèle a été proposé par Bergenholtz et Wagner [57]. Ces auteurs suggèrent que la taille à l’état stationnaire résulte d’un équilibre mécanique entre la contrainte visqueuse, $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, et la force élastique, liée à la pseudo tension superficielle $\chi_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ [58], nécessaire pour déformer la vésicule. Ce modèle prédit une relation, $R \approx \chi_{\text{eff}} / \eta\dot{\gamma}$, qui ne peut rendre compte de la dépendance en $1/\sqrt{\dot{\gamma}}$ observée expérimentalement lorsque le cisaillement est imposé, puisque la viscosité de la solution varie comme $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.8}$ (Fig. I.15), tandis que celle du solvant est constante [51]. Les processus de

sélection de taille des vésicules à l'état stationnaire s'avèrent donc un problème complexe dont la compréhension nécessite de déterminer précisément la force hydrodynamique s'exerçant sur une vésicule.

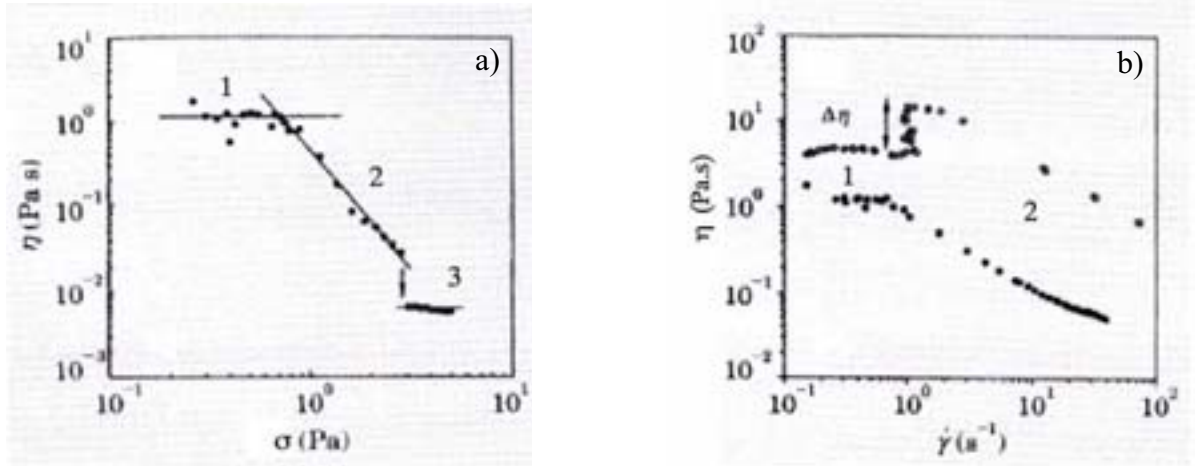


Fig. I. 15 : Evolution de la viscosité stationnaire du système SDS/Pentanol/Eau/Dodécane en fonction a) de la contrainte appliquée et b) du cisaillement [51].

La texture oignon est rhéofluidifiante et sa viscosité varie comme $\eta \approx \phi^3 \dot{\gamma}^{-0.8}$ [59]. Si l'on insère dans cette relation la dépendance de la taille des oignons avec le cisaillement, $R \approx \phi^2 \dot{\gamma}^{-1/2}$, on obtient alors une relation phénoménologique entre viscosité et taille $\eta \propto R^{1.6}$, qui ne dépend plus de la dilution [59]. Ce résultat surprenant est très intéressant puisqu'il signifie que sur une ligne de dilution de la phase lamellaire, il suffit de connaître la viscosité effective des oignons pour en déduire leur taille et réciproquement.

Une approche théorique basée sur une analogie avec les théories décrivant le fluage dans les métaux et alliages à haute température [60], permet néanmoins d'expliquer les différentes lois d'échelles observées sur les phases lamellaires en rhéologie [61]. Cette analogie considère que la contrainte relaxe au sein de l'échantillon par l'écoulement des dislocations engendrées. C. Meyer *et al.* [61] aboutissent à une relation théorique $\dot{\gamma} = A\sigma^m$ avec m est une constante numérique qui dépend de la nature des dislocations considérées ; $m = 5/3$ pour des dislocations vis et $m = 5$ pour des dislocations coins, et A une constante qui dépend de leur mobilité. Le cas $m = 5/3$ correspond au comportement rhéologique de l'état orienté observé à bas cisaillement sur les phases lamellaires lyotropes concentrées et sur la phase smectique A du 8CB, et celui $m = 5$ (*i.e.*, $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.8}$) à la signature rhéologique de la texture oignon.

Les vésicules peuvent parfois présenter un ordre de position à grande échelle et former un mono cristal colloïdal présentant un empilement à symétrie hexagonale dans le plan (\vec{V}, \vec{Z}) comme le révèlent dans certains systèmes, les expériences de diffusion du rayonnement [54,62-64] (voir Fig. I.16). Cette transition vers un régime cristallin, communément appelé transition de feuilletage, se traduit non plus par une distribution isotrope des membranes dans l'espace mais par l'existence de plusieurs orientations privilégiées.

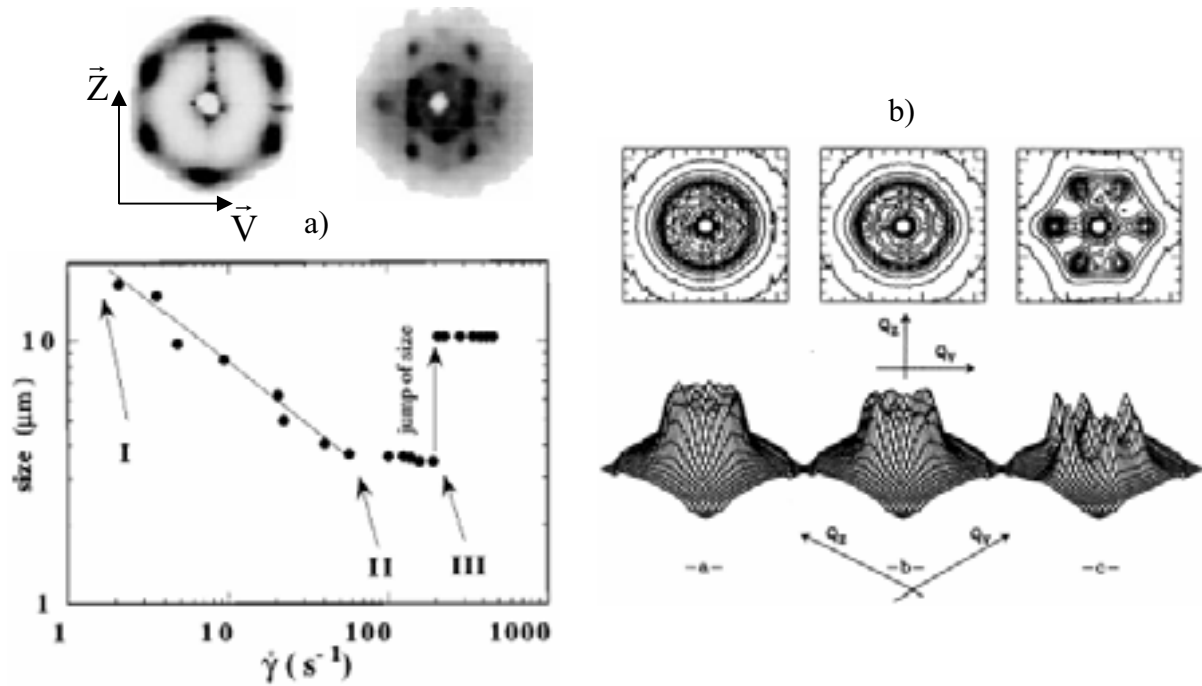


Fig. I.16 : mise en évidence de la transition vers un état ordonné de vésicules multilamellaires. a) Evolution de la taille des vésicules en fonction du cisaillement appliqué et spectre de diffusion de lumière avant et après le saut de taille entre deux vésicules ordonnées [64]. b) Spectres de diffusion de neutrons pour une texture vitreuse et un état ordonné d'oignons [62].

Dans ces régimes cristallins, les vésicules s'organisent en plans parallèles et compacts glissant les uns sur les autres. Toute la déformation se trouve donc localisée entre ces plans avec un cisaillement effectif, $\dot{\gamma}_{\text{eff}} \approx \dot{\gamma}R/d$ qui traduit l'écoulement en plans compacts et rigides des sphérulites. La prise en compte de ce cisaillement effectif dans la relation d'équilibre mécanique entre les forces visqueuse et élastique appliquées à une vésicule conduit à la relation : $R \propto \dot{\gamma}^{-1/3}$ qui est cohérente avec les résultats expérimentaux [54]. Au dessus d'un cisaillement critique, il existe dans le système pseudo ternaire SDS/Octanol/Eau salée, une

transition vers un autre état cristallin de même symétrie mais pour lequel la taille des vésicules est plus importante (transition de saut de taille, Fig. I.16). Cette transition s'accompagne d'une compression des vésicules et d'une diminution discontinue de la viscosité car le solvant expulsé lubrifie l'écoulement des plans [64].

D'une part, le caractère métastable des vésicules multilamellaires ouvre la voie à un certain nombre d'applications industrielles comme, par exemple, la microencapsulation ou la vectorisation de produits actifs, ou bien encore l'emploi comme microréacteur chimique pour la synthèse de nanoparticules [65-66]. Ainsi, l'utilisation en microencapsulation s'avère très attrayante puisque le temps de fuite d'un produit actif à travers une vésicule multilamellaire de taille R est R/d fois plus long qu'à travers une vésicule unilamellaire de même taille.

D'autre part, d'un point de vue plus fondamental, cette assemblée de vésicules multilamellaires peut être considérée comme un système modèle de sphères élastiques dont la taille et l'élasticité peuvent être contrôlées de façon simple et indépendante en changeant respectivement le cisaillement appliqué et la dilution. De telles études se développent et ont déjà permis d'aborder des problèmes aussi divers que les propriétés viscoélastiques et dynamiques, la perméation, ou encore le vieillissement [56,67-72].

1.3.3.3 Des comportements plus complexes

La description de l'écoulement des fluides complexes en termes simples de régimes stationnaires dont nous venons de donner un aperçu ne tient pas compte du caractère hors équilibre de ces systèmes. En effet, sous écoulement, de l'énergie est en permanence injectée et dissipée dans le matériau. Parler de comportements rhéologiques stationnaires semble donc réducteur et l'on peut s'attendre à observer des réponses plus riches de ces systèmes. Récemment, G. Cristobal [73] a étudié l'effet de la mise en écoulement le mélange de phase L_α / L_3 du système SDS/Octanol/Eau salée. Lors de cette étude à contrainte imposée, des oscillations de cisaillement en phase avec la conductivité du fluide (mesurée dans le sens de l'écoulement) ont été observées. A. S. Wunenburger *et al.* [74] ont également observé des oscillations de cisaillement dans la phase lamellaire du système SDS/Octanol/Eau salée au voisinage de la transition de feuilletage. Ce régime correspond à une oscillation de la texture du système (ordre/désordre) entre un état ordonné et un état désordonné de sphérulites. Par ailleurs, nous présenterons dans le chapitre V un état oscillant dans lequel la taille de gouttelettes peut devenir une fonction temporelle périodique.

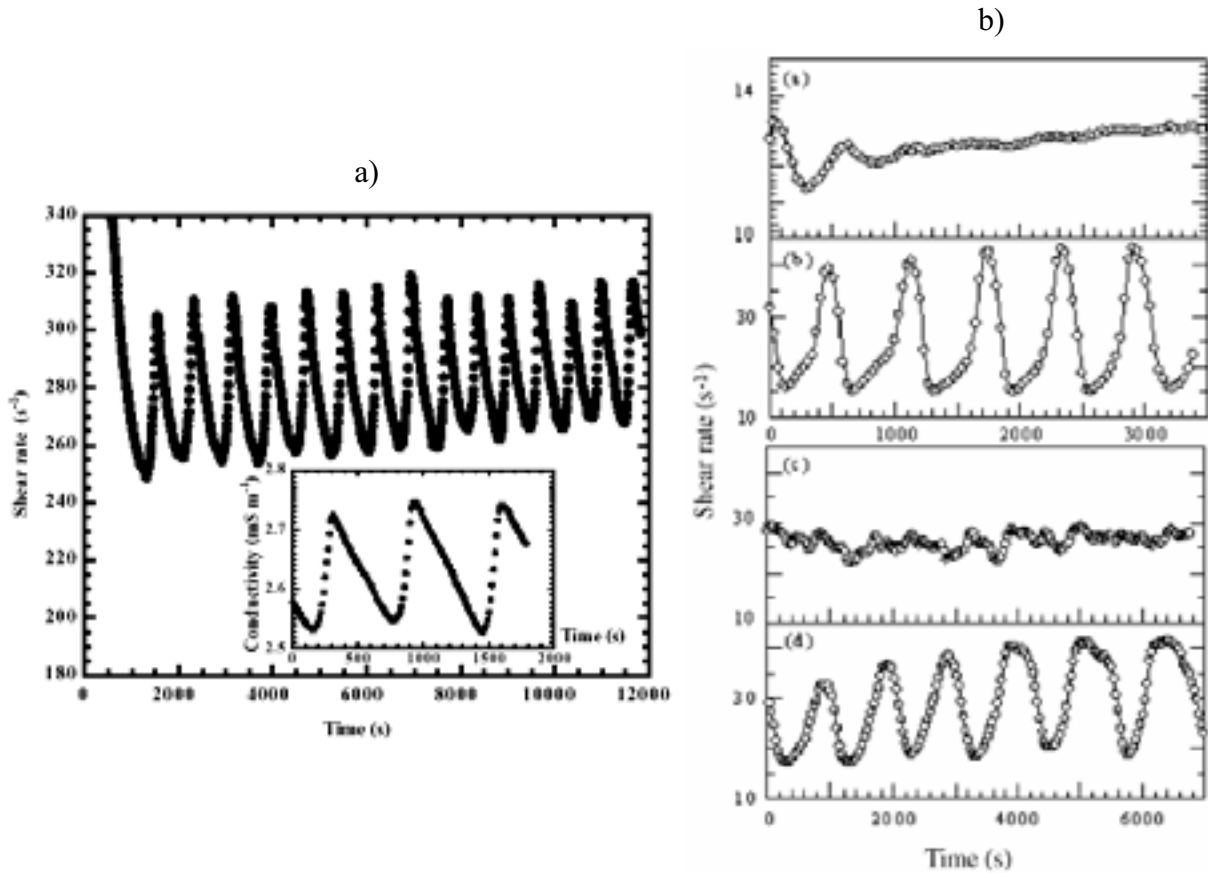


Fig. I.17 : a) Variations temporelles du cisaillement et de la conductivité pour une contrainte appliquée au mélange de phase L_α/L_3 du système SDS/Octanol/Eau salée [73]. b) Comportement temporel du cisaillement pour différentes contraintes appliquées au voisinage de la transition de feuilletage dans le système SDS/Octanol/Eau salée [74].

1.3.3.4 A propos de la formation des vésicules multilamellaires

Dans l'état actuel des connaissances, la formation de vésicules multilamellaires sous cisaillement n'a jamais été observée sur les systèmes lamellaires à un seul constituant comme les phases smectiques A. Il semble donc qu'il s'agisse d'un phénomène physique propre aux systèmes lamellaires lyotropes. La formation de vésicules a été observée pour une très grande variété de systèmes physico-chimiques stabilisés par interaction d'ondulation. Elle n'est pas modifiée par l'ajout de particules au sein de la phase lamellaire [75] et semble peu sensible à la nature des défauts présents au sein des membranes [76,77]. Ce phénomène a été également observé sur un système électrostatique [78]. Cependant dans ce dernier cas, la distribution de taille est large et la taille moyenne n'est pas modifiée par le cisaillement.

Une première interprétation de la formation des vésicules, proposée par O. Diat et D. Roux [46] s'inspire des travaux de P. Oswald et M. Kléman [79] sur la lubrification et l'instabilité

d'ondulation d'une phase smectique A. Cette interprétation fait intervenir le mouvement des dislocations provenant des défauts de concentricité des cellules de mesure dans lesquelles sont effectuées les expériences de cisaillement. Les modulations de la distance entre les parois (*i.e.* l'entrefer) de la cellule de mesure dues aux tolérances mécaniques de l'ordre de $10\mu\text{m}$, sont amplement supérieures à la distance smectique d . Elles induisent localement des changements du nombre de couches, se traduisant par la présence de dislocations. Lorsque l'échantillon est cisailé, ces dislocations se déplacent par un processus lent de perméation du tensioactif ou du solvant. Au dessus d'un taux de cisaillement critique, $\dot{\gamma}_B = \frac{4\pi}{\eta\kappa D^2} \sqrt{KB}$, les

dislocations ne parviennent plus à suivre la vitesse imposée par la paroi mobile de la cellule de mesure. Une contrainte apparaît alors perpendiculairement aux couches créant des dilatations locales qui provoquent des ondulations des membranes (l'instabilité d'ondulation). La structure développée peu favorable à l'écoulement, pourrait alors selon ces auteurs devenir à son tour instable et conduire à la formation de vésicules plus à même de s'écouler. Toutefois, la forte dépendance de $\dot{\gamma}_B$ avec D , l'entrefer de la cellule, ne semble pas corroborer leurs résultats expérimentaux. De plus la valeur théorique de $\dot{\gamma}_B$ est bien supérieure à celle d'apparition des vésicules. Selon les mêmes auteurs, la déstabilisation des oignons aux forts taux de cisaillements pourrait se justifier par le fait que le temps de convection (typiquement $\dot{\gamma}^{-1}$) devient inférieur au temps nécessaire pour développer l'instabilité d'ondulation. Le système accomode alors les variations locales d'épaisseur de l'entrefer soit par des compressions ou des dilatations. Cette approche théorique a été développée ultérieurement par Wunenburger *et al.* [80]. Ils montrent qu'aux forts taux de cisaillements, une ondulation des membranes dans la direction $\nabla\bar{V}$ peut persister tandis qu'une re-stabilisation s'opère dans la direction \bar{V} . Ces résultats sont en bon accord avec le diagramme hors équilibre expérimental (*i.e.* apparition de l'état 3, Fig. I.11).

Plus récemment, Zilman et Granek [81] proposent une autre origine fondée sur un couplage entre les ondulations de faibles longueur d'onde des membranes et l'écoulement. Selon eux, le cisaillement génère une force effective qui agit sur les membranes et tend à réduire leur excès de surface. En supposant que les contraintes géométriques de la cellule de cisaillement maintiennent constante l'aire projetée des membranes, l'augmentation de la surface générée par la diminution de l'excès de surface induit alors une tension normale aux plans des couches. Au dessus d'un cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, donné par $\dot{\gamma}_c = \alpha \frac{(k_B T)^2}{\eta\kappa} d^{-5/2} D^{-1/2}$ (où α

est une constante numérique de l'ordre de l'unité), cette tension devient prépondérante devant les forces élastiques de rappel des membranes et conduit à une instabilité d'ondulation. Ces ondulations étant instables sous écoulement, il est alors fort probable qu'elles s'enroulent sur elles même pour former des vésicules multilamellaires par un mécanisme plus complexe. Bien que la dépendance de $\dot{\gamma}_c$ avec d et D semble en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Diat *et al.* [46], la prise en compte d'une viscosité apparente beaucoup plus élevée (justifiée notamment par la présence de dislocations) est cependant nécessaire pour obtenir un accord numérique satisfaisant avec les expériences.

Notons enfin que plusieurs autres mécanismes dynamiques sont également susceptibles de conduire sous cisaillement à une tension effective. C'est ainsi que Marlow et Olmsted [82], proposent les trois mécanismes suivants : (1) une distorsion des fluctuations thermiques sous cisaillement (2) l'existence d'une force de friction opérant lors des contacts dynamiques entre membranes, (3) la force transverse due aux collisions entre membranes. L'apparition d'une tension effective doit en principe conduire à une réduction du pas smectique d comme cela a déjà été observé par Yamamoto et Tanaka [83] sur une phase lamellaire diluée composée de $C_{12}E_5$. En l'absence de perméation ou lorsque celle-ci est trop lente, le système qui n'a alors plus la possibilité de réduire d , subit une dilatation perpendiculaire aux plans des couches susceptible d'induire au-dessus du cisaillement critique, une instabilité d'ondulation dans la direction \vec{V} .

Tous les modèles théoriques présentés impliquent donc une instabilité primaire d'ondulation des couches dans la formation des vésicules. De plus, bien que les mécanismes physiques à l'origine de cette instabilité diffèrent d'une théorie à l'autre, tous nécessitent la présence de dislocations au sein de l'échantillon.

Dans la littérature, le nombre d'études expérimentales traitant de la formation des vésicules est relativement restreint et de plus, leurs conclusions contradictoires. Une première étude due à Bergholtz et Wagner, a montré que la formation des vésicules résulte d'un processus contrôlé par la déformation subie par l'échantillon [57]. Plus récemment, ce résultat a été confirmé par une étude réalisée en diffusion de la lumière et des neutrons par Zipfel *et al.* [84] sur un autre système. Ces auteurs évoquent également l'existence d'un état transitoire constitué de structures allongées dans le sens de l'écoulement, compatible avec des tubes multilamellaires. En revanche, dans une récente étude réalisée sur la phase lamellaire diluée du système AOT/Eau salée [85], la formation des vésicules semble s'opérer par la nucléation de grosses vésicules isolées s'organisant en bandes. Cette étude ne permet toutefois pas de

confirmer que l'état final soit caractéristique d'une texture oignon classique (*i.e.* une assemblée compacte de vésicules monodisperses dont la fraction volumique est 100%). En effet l'augmentation de la viscosité accompagnant l'apparition des premières vésicules est telle, qu'une déstabilisation de l'interface liquide-air conduisant à l'expulsion de la solution hors de la cellule ne peut être évitée.

Afin d'éclaircir la nature du mécanisme de formation (nucléation ou instabilité ?) des MLVs, nous avons réalisé une étude, que nous présentons dans le chapitre II, sur deux systèmes stabilisés par interaction d'ondulation [86]. Les résultats que nous avons obtenus en diffusion de la lumière et en microscopie montrent que l'apparition de la texture oignon est contrôlée par la déformation subie par l'échantillon, et s'effectue de façon homogène dans la cellule à vecteur d'onde fini q_e , comme cela est le cas pour les instabilités hydrodynamiques.

De plus, nos résultats sont en excellent accord avec les observations antérieures effectuées par Zipfel *et al.* [84] et Bergenholtz *et al.* [57]. Les variations de q_e avec le taux de cisaillement appliqué, la distance smectique et l'entrefer de la cellule sont similaires avec celles prédites par Zilman et Granek [81] pour le mode le plus instable de l'instabilité d'ondulation des couches sous cisaillement. Il semble donc, en accord avec les prédictions théoriques, que la taille d'apparition des vésicules soit contrôlée par l'instabilité primaire d'ondulation des couches.

1.3.4 Mélanges diphasiques lamellaires/éponges

Récemment, G. Cristobal *et al.* [33,73] ont étudié la mise en écoulement d'un mélange de phase L_α/L_3 du système SDS/Octanol/Eau salée. En dessous d'un cisaillement critique de l'ordre de quelques s^{-1} , une séparation de phase macroscopique est observée. En revanche, au dessus de ce cisaillement critique, ils ont montré l'existence d'états stationnaires séparés par des transitions dynamiques. En particulier, ils ont mis en évidence un phénomène de bistabilité structurelle entre une structure cristalline constituée de gouttelettes multilamellaires et des rubans multilamellaires immergés dans la matrice éponge. Ces auteurs ont ainsi pu prolonger la notion de diagramme d'orientation aux mélanges diphasiques (voir Fig. I.19). C'est la raison pour laquelle nous avons tenté de caractériser l'effet de l'écoulement sur le mélange de phase L_α/L_3 d'un autre système. Nous obtenons également des régimes stationnaires séparés par des transitions dynamiques (chapitre III).

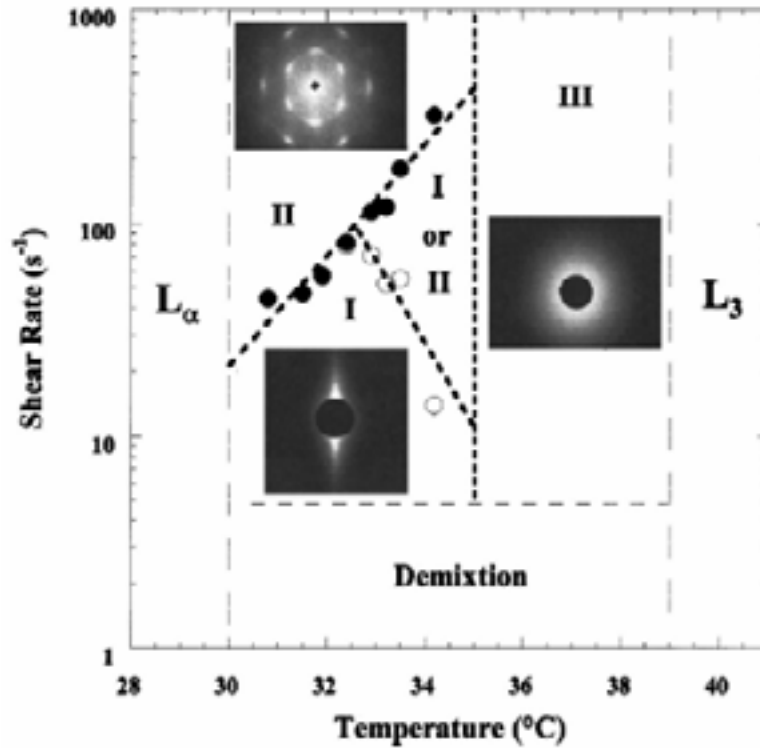


Fig. I.18 : Diagramme d'orientation établi dans le plan $(T, \dot{\gamma})$ pour le mélange de phases L_α / L_3 du système SDS/Octanol/Eau salée [74].

I.4 Dispositif expérimental

I.4.1 Écoulement de cisaillement et cellules

Un écoulement de cisaillement simple est obtenu en plaçant un fluide entre deux plaques infinies, parallèles entre elles et distantes de D (Fig. I.19). L'une des plaques est maintenue fixe et l'autre se déplace parallèlement à elle-même à une vitesse constante V .

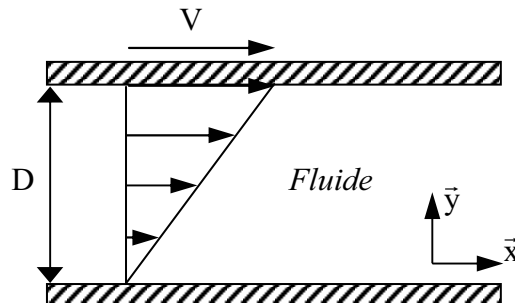


Fig. I.19 : Représentation schématique de l'écoulement de cisaillement simple.

Dans le cas d'un fluide Newtonien, la vitesse du fluide varie linéairement dans la direction y d'une valeur nulle (plaque fixe) à une valeur égale à la vitesse appliquée V . Le champ de

vitesse que alors s'écrire $\vec{V} = (V/D)y\vec{x}$ et le fluide est soumis à un taux de cisaillement uniforme : $\dot{\gamma} = V/D$. Du fait de sa résistance à cette sollicitation, le fluide exerce une force tangentielle F de direction opposée à la plaque en mouvement et proportionnelle à S , la surface de contact entre l'échantillon et la plaque mobile. En régime laminaire, cette force croît également de façon linéaire avec la vitesse et donc avec le taux de cisaillement. Le rapport de la contrainte tangentielle σ (force F par unité de surface S) par le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ définit la viscosité η qui dépend de la nature du fluide et traduit ainsi sa résistance à l'écoulement : $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ avec $\sigma = F/S$. Réciproquement, notons qu'il est possible d'appliquer une force constante F sur la plaque mobile.

En pratique, pour réaliser un écoulement permanent, on utilise différentes cellules de cisaillement grâce auxquelles dans une première approximation, l'écoulement est localement équivalent à l'écoulement de cisaillement plan décrit ci-dessus. Notons que dans les dispositifs expérimentaux que nous allons ultérieurement décrire, les paramètres accessibles lors d'une expérience ne seront plus la force F et la vitesse V , mais plutôt le couple C et la vitesse angulaire ω . Nous présentons dans la figure I.20 deux types de cellules rotatives : la cellule cône/plan et la cellule de Couette.

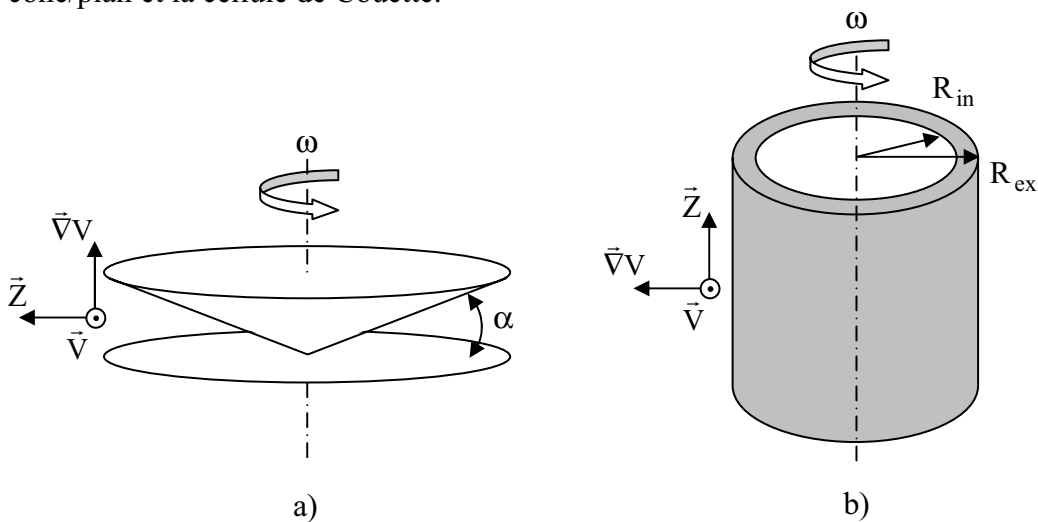


Fig. I.20 : Cellules de cisaillement en géométrie a) cône/plan et b) Couette.

o La cellule cône/plan se compose d'un plan, généralement immobile, et d'un cône mobile (Fig. I.20a). Le cône et le plan entre lesquels le fluide est introduit sont coaxiaux. L'angle au sommet du cône est noté α , la vitesse de rotation à une distance r de l'axe de révolution est égale à $r\omega$, avec ω la vitesse de rotation angulaire du rotor. Ce type de cellule

présente l'avantage de délivrer un taux de cisaillement constant dans toute la cellule donné par la relation : $\dot{\gamma} = \omega r / r \tan \alpha = \omega / \tan \alpha$.

○ La cellule de Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux de rayons R_{in} et R_{ex} dont l'un est fixe (le stator) et l'autre mobile (le rotor) (voir Fig. I.20b). Le fluide est introduit dans l'entrefer de la cellule de largeur $D = R_{ex} - R_{in}$. Afin d'éviter aux grand nombres de Reynolds, l'apparition d'instabilités hydrodynamiques dues aux forces centrifuges [37], il est judicieux de choisir comme pièce mobile le cylindre extérieur. En régime permanent, la contrainte n'est pas uniforme puisqu'elle varie avec la distance r à l'axe de rotation suivant la relation $\sigma(r) = C / (2\pi.Hr^2)$ où C est le couple appliqué ou mesuré sur le rotor et H la hauteur de fluide. Néanmoins, lorsque l'entrefer est étroit, (*i.e.* lorsque $D = R_{ex} - R_{in} \ll R_{in}$), la contrainte (de même que le taux de cisaillement) peut être considérée uniforme dans l'échantillon. La partie inférieure du cylindre intérieur se termine généralement par un cône dont l'angle $\alpha = \arctan(D/R_{in})$ (*cf.* cellule cône/plan) est choisi afin de minimiser les effets de bord et obtenir un cisaillement homogène dans toute la cellule.

○ La cellule plan/plan se compose de deux plaques circulaires parallèles, distantes de D , dont l'une est fixe et l'autre tourne à la vitesse angulaire, ω . Pour cette géométrie, le taux de cisaillement n'est pas constant dans l'entrefer mais varie linéairement avec la distance r au centre suivant la relation : $\dot{\gamma}(r) = r\omega/D$. Ce type de géométrie est très pratique pour réaliser des observations microscopiques *in situ*. En effet, une simple translation de la zone d'observation par rapport à l'axe de révolution permet de sonder les changements de texture en fonction du taux de cisaillement sans avoir à modifier la vitesse angulaire de rotation du rotor.

Expérimentalement, il est possible de mesurer la viscosité d'un fluide de deux façons possibles, suivant que l'on impose la contrainte ou le cisaillement. Ainsi, Les mesures à *contrainte imposée* consistent à appliquer un couple C au rotor et à mesurer sa vitesse angulaire, ω . Réciproquement, les mesures à *cisaillement imposé* s'effectuent en fixant la vitesse du rotor et en mesurant le couple de frottement résultant. Dans le cas de fluides Newtoniens, (*i.e.* pour lesquels la viscosité est une constante indépendante de $\dot{\gamma}$), les deux

méthodes sont équivalentes. En revanche, pour les fluides non-Newtoniens, comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce chapitre, ce n'est pas toujours le cas.

1.4.2 Techniques de rhéophysique

La description dans son ensemble des couplages entre la structure et l'écoulement dans les fluides complexe nécessite d'ajouter aux mesures des comportements rhéologiques diverses techniques rhéophysiques complémentaires [87]. Ainsi, nous disposons d'un ensemble de cellules cisaillement de géométries différentes, pour la plupart développées au laboratoire, permettant la réalisation d'expériences classiques de rhéophysique sur les fluides complexes à contrainte ou à cisaillement imposé :

- Mesures de viscosité et de conductivité sous écoulement.
- Diffusion de lumière aux petits angles (DLPA ou SALS) couplée à des mesures de conductivité.
- Visualisation dans l'espace direct en microscopie optique.

Ces différentes techniques peuvent être complétées par des expériences réalisées sur de grands instruments en collaboration avec T. Narayanan à L'ESRF (Grenoble) et L. Noirez au LLB (CEA, Saclay) ou bien dans la société ThermoHaake (Allemagne) :

- Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) (ESRF, Grenoble).
- Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) (LLB, CEA Saclay).
- Rhéologie et microscopie DIC in situ (ThermoHaake, Allemagne).

Lorsqu'un fluide est mis en écoulement, il s'échauffe du fait de la dissipation visqueuse. Cette élévation de la température peut conduire à des transitions de phase à l'équilibre. Il est ainsi très important de contrôler la température du fluide dans les cellules de cisaillement. C'est pourquoi, toutes les cellules de cisaillement utilisées dans les dispositifs expérimentaux exposés sont très soigneusement thermostatées, le stator et le rotor étant reliés à un bain dont la température est régulée à $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

I.4.2.1 Rhéologie

Les mesures de rhéologie peuvent être réalisées sur deux appareils commerciaux : le rhéomètre SR5 à contrainte imposée de la société Rheometrics et le rhéomètre AR1000 de TA Instrument. Ce dernier fonctionne à contrainte ou à cisaillement imposé. Les cellules de cisaillement en géométrie Couette, conçues au laboratoire, sont transparentes et permettent d'effectuer simultanément des mesures de viscosité, de diffusion de la lumière aux petits angles ainsi que des mesures de la conductivité dans la direction \bar{V} (Voir Fig. I.21a). Nous disposons également d'un viscosimètre à contrainte imposée de type Zimm-Crothers (Fig. I.21b) [88] mis au point au laboratoire. Ce type de viscosimètre, est l'outil idéal pour étudier les fluides non Newtoniens très peu visqueux ($\eta \approx 1 - 10$ mPas) comme, par exemple, les phases éponges [73] ou les phases lamellaires très diluées [89].

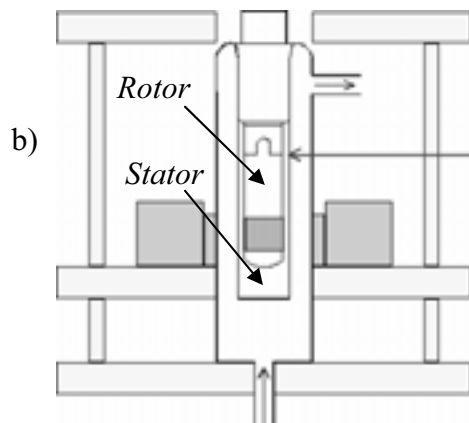
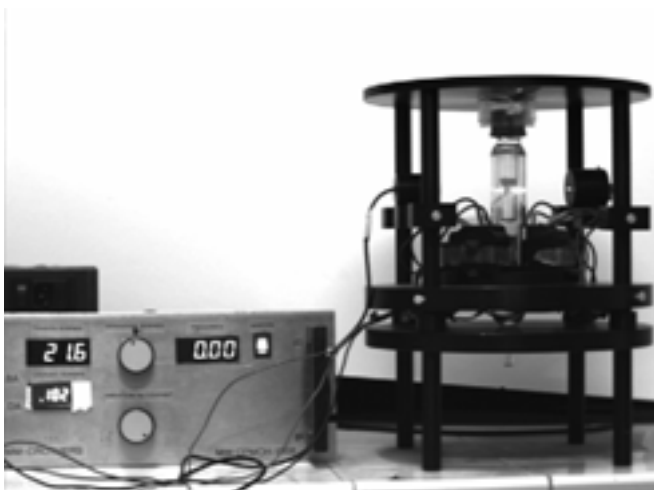
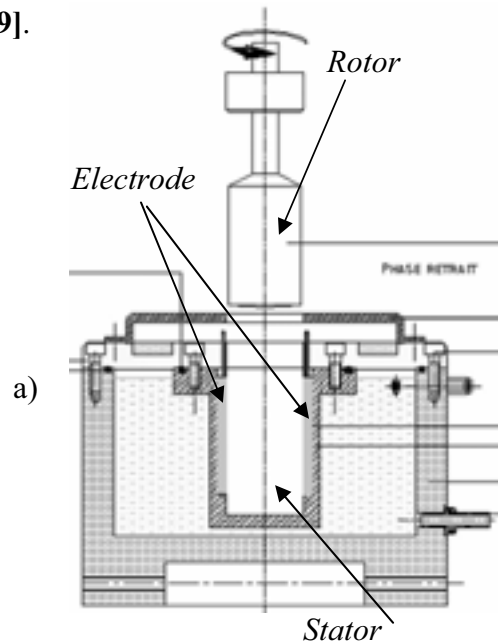
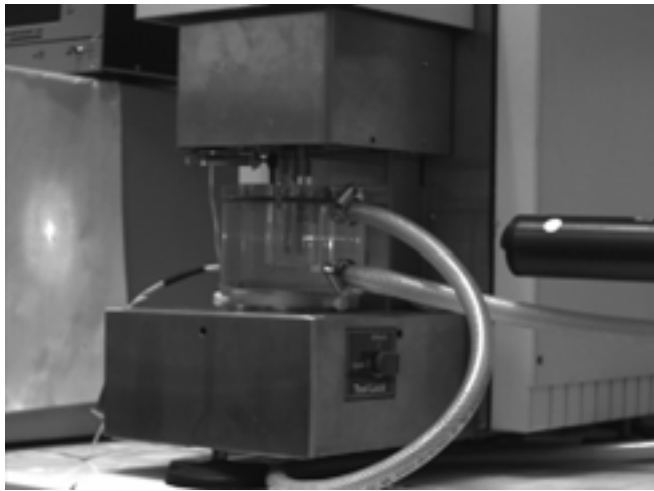


Fig. I.21 : a) Cellule de Couette transparente adaptée sur le rhéomètre SR5. Ce montage permet de réaliser simultanément des mesures de viscosité, de conductivité et de diffusion de la lumière. b) Viscosimètre de type Zimm-Crothers.

I.4.2.2 Diffusion de la lumière aux petits angles, DLPA

Nous disposons d'un jeu de deux cellules de Couette transparentes et construites au laboratoire permettant d'effectuer, à cisaillement imposé, des expériences de diffusion de la lumière aux petits angles couplées à des mesures de conductivité dans la direction \vec{V} de l'écoulement (Fig. I.22 et I.23). Nous pouvons ainsi utiliser deux valeurs distinctes du rayon du cylindre intérieur (stator) : $R_{in} = 15$ mm ou $R_{in} = 25$ mm. L'emploi de différents cylindres extérieurs permet de changer la valeur de l'entrefer $D = R_{ex} - R_{in}$ de $500\mu\text{m}$ à 2mm . Un moteur par le biais d'engrenages et de courroies permet d'imposer la vitesse angulaire ω du rotor et de faire varier le cisaillement appliqué typiquement de 0 à 2000s^{-1} . Un laser He-Ne de faible puissance (30mW) et polarisé circulairement traverse radialement une seule fois l'entrefer de la cellule et sonde ainsi les changements de structure s'opérant à l'échelle du micromètre dans le plan (\vec{V}, \vec{Z}) de l'écoulement. La figure de diffusion correspondante est observée sur un écran, puis digitalisée pour analyse par une caméra CCD 8 bits (voir Fig. I.23). Une photodiode placée face au faisceau direct permet également d'évaluer les changements de turbidité. Plusieurs programmes réalisés en visual C++ permettent d'effectuer les acquisitions des figures de l'intensité diffusée ou de traiter les images digitalisées : regroupements isotropes, angulaires, verticaux ou horizontaux du spectre d'intensité diffusée.

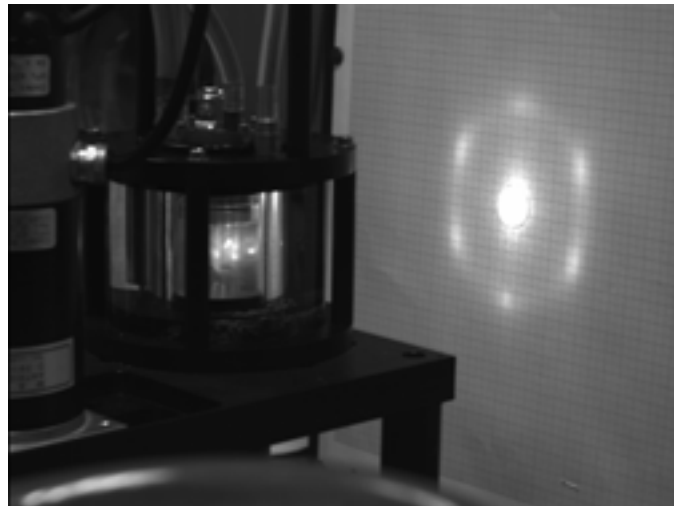


Fig. I.22 : Photographie d'une cellule de Couette à cisaillement imposé utilisée lors des expériences de diffusion de lumière aux petits angles.

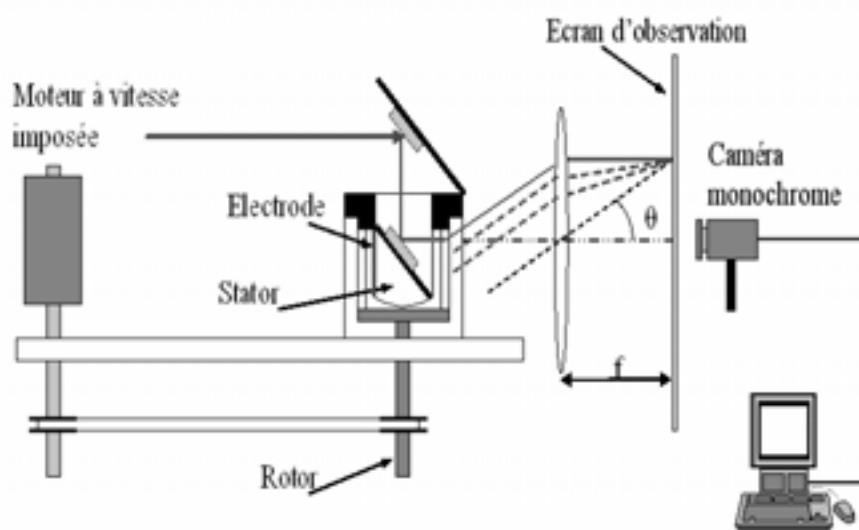


Fig. I.23 : Représentation schématique du montage de DLPA sous écoulement en géométrie Couette.

I.4.2.3 Visualisation dans l'espace direct en microscopie optique :

Les observations microscopiques peuvent être réalisées en prélevant l'échantillon cisailé et en le regardant à l'aide d'un microscope polarisant, soit in situ. Pour cela, une cellule à cisaillement imposé en géométrie plan/plan contre rotative a été mise au point au laboratoire et peut s'adapter sous un microscope (voir Fig. I.24).

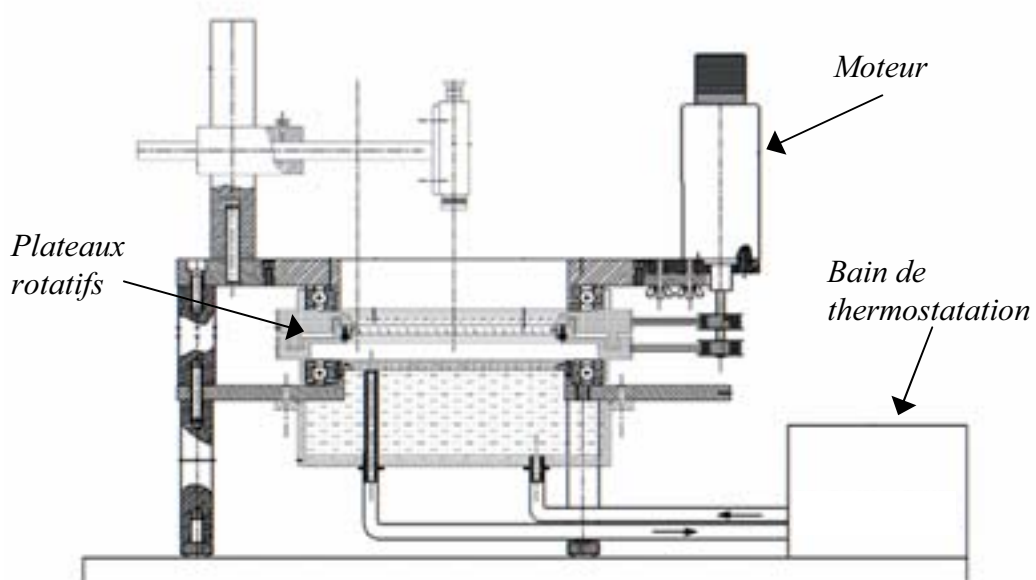


Fig. I.24 : Représentation schématique de la cellule plan/plan contre rotative utilisée en microscopie optique in situ.

En géométrie plan/plan, le cisaillement varie linéairement avec la distance à l'axe de rotation. Sonder le fluide à différentes valeurs du cisaillement ne nécessite donc pas de changer la vitesse angulaire mais simplement de translater l'objectif du microscope le long d'un rayon de la cellule. De même, pour ces expériences in situ, nous pouvons utiliser un Rhéovisomètre (société Rhéocontrol), équipé d'une cellule cône/plan (rayon $R = 45 \text{ mm}$ et angle $\alpha = 2.5^\circ$) ou bien un Rhéoscope (société ThermoHaake, Allemagne) utilisant également une cellule cône/plan ($R = 35 \text{ mm}$ et $\alpha = 1^\circ$), en microscopie DIC ou polarisée.

1.4.2.4 Mesure de la conductivité sous écoulement

Trois cellules de Couette distinctes permettent de réaliser les mesures de conductivité dans les trois directions principales de l'écoulement [90]. Ces cellules opaques sont constituées d'un rotor et d'un stator sur lesquels des électrodes en laiton, recouvertes d'une fine couche d'or, ont été positionnées de manière à pouvoir mesurer la conductivité dans les directions \vec{V} , \vec{Z} et $\nabla\vec{V}$ (Fig. I.25). Les trois cellules sont construites en erthacétal, un matériau diélectrique très peu conducteur. Les électrodes sont reliées à un analyseur d'impédance Hewlett Packard (HP 4192A LF) qui mesure l'admittance complexe $\tilde{Y}(\nu)$ de l'échantillon dans la gamme de fréquence $5\text{Hz} - 13\text{MHz}$. La mesure de cette admittance permet alors de déterminer la conductivité $\sigma(\nu)$ et la constante diélectrique $\epsilon_r(\nu)$ de l'échantillon cisailé reliées à $\tilde{Y}(\nu)$ par la relation $\tilde{Y}(\nu) = \lambda_r \sigma(\nu) + j\lambda_c 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon_r(\nu)$ où λ_r et λ_c sont des constantes de cellules déterminées avec des eaux salées dont les conductivités sont tabulées et des alcools de constantes diélectriques connues.

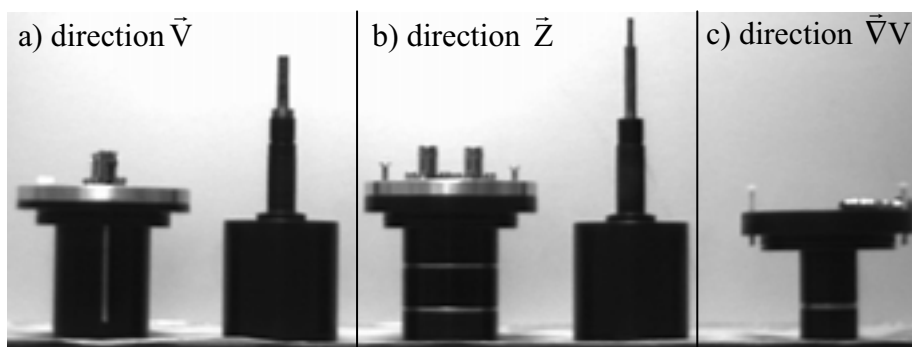


Fig.I.25 : Photographies des trois différentes cellules de Couette utilisées lors des mesures diélectriques le long des directions de a) la vitesse b) de la vorticité et c) du gradient de vitesse.

I.4.2.5 Diffusion des rayons X et des Neutrons aux petits angles

Nous réalisons également des expériences de diffusions des rayons X aux petits angles (SAXS) sur la ligne ID02 de l'ESRF (Grenoble) en collaboration avec T. Narayanan et de diffusion des neutrons (SANS) sur la ligne PAXY du LLB (CEA, Saclay) en collaboration avec L. Noirez. Contrairement aux expériences de diffusion de la lumière aux petits angles, les expériences de diffusion des rayons X et des neutrons sous cisaillement peuvent être effectuées en configuration radiale ou tangentielle selon que le faisceau traverse la cellule de Couette radialement ou tangentiellment (Fig. I.26). Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la structure du matériau à l'échelle de la dizaine de nanomètres dans le plan (\vec{V}, \vec{Z}) pour la configuration radiale et $(\nabla\vec{V}, \vec{Z})$ pour la configuration tangentielle. Le passage d'une configuration à l'autre s'effectue aisément par une simple translation de la cellule par rapport au faisceau. Ces expériences est particulièrement adapté aux phases de membranes. En effet, elles permettent de déterminer l'orientation relative des membranes dans l'écoulement et de mesurer leur distance caractéristique. Le couplage de la diffusion de la lumière ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), de la diffusion de neutrons et de rayons X ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) permet ainsi de relier les observations expérimentales de l'échelle micrométrique vers l'échelle de la membrane.

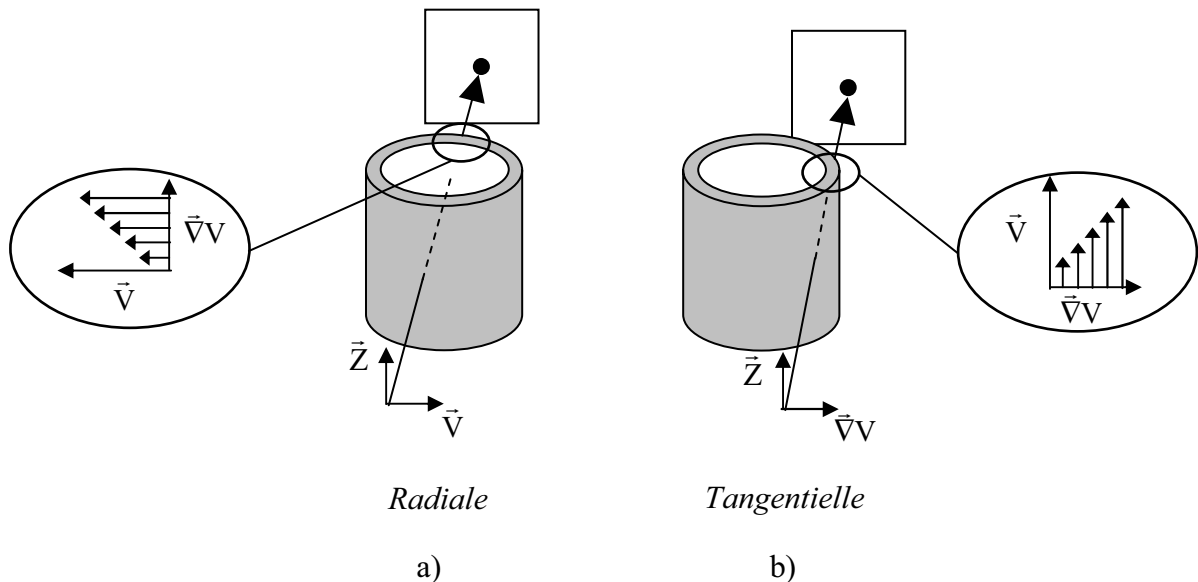


Fig. I. 26 : Représentation schématique des configurations a) radiales et b) tangentielles utilisées pour les expériences de diffusion de rayonnement. La diffusion en configuration tangentielle est uniquement accessible en SANS et en SAXS.

Références du chapitre I

- [1] P. Ekwall, « *Advances in Liquid Crystals* », edited by G. M. Brown, Academic Press, New York (1975).
- [2] J. Israelachvili, « *Intermolecular and surface forces* », Academic Press (1985).
- [3] W. Z. Helfrich, *Naturforsch*, **28a** 693 (1973).
- [4] W. Z. Helfrich et R. M. Servuss, *Nuovo Cimento*, **3** 137 (1984).
- [5] P. G. De Gennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **86** 2294 (1982).
- [6] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau et J. Marignan, *J. Phys. France*, **50** 1335 (1989).
- [7] M. Skouri, J. Marignan, J. Appel et G. Porte, *J. Phys. II (France)*, **1** 1121 (1991).
- [8] F. Larché, J. Appell, G. Porte, P. Bassereau et J. Marignan, *Phys. Rev. Lett.*, **56** 1700 (1985).
- [9] R. Strey, W. John, G. Porte et P. Bassereau, *Langmuir*, **6** 1635 (1990).
- [10] W. Z. Helfrich, *Z. Naturforsch*, **33a** 305 (1978).
- [11] F. Brochard et P. G. de Gennes, *Pranama Suppl.*, **1** 1 (1975).
- [12] F. Nallet, D. Roux et S. T. Milner, *J. Phys. (Paris)*, **51** 2333 (1990).
- [13] D. Roux, F. Nallet, E. Freyssingeas, G. Porte, P. Bassereau, M. Skouri et J. Marignan, *Europhys. Lett.*, **17** 575 (1992) ; E. Freyssingeas, « *Diffusion du rayonnement par des phases de membranes : phases lamellaires, phases éponges* ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1994).
- [14] M. Kléman, C. E. Williams, M. J. Costello et T. Gulik-Krzywicki, *Phil. Mag.*, **35** 33 (1977).
- [15] P. Boltenhagen, M. Kléman et O. Lavrentovich, *J. Phys. II*, **4** 1439 (1994) ; P. Boltenhagen, O. Lavrentovich et M. Kléman, *J. Phys. II*, **1** 1233 (1991).
- [16] J. B. Fournier et G. Durand, *J. Phys. II*, **4** 975 (1994).
- [17] O. Diat et D. Roux, *Langmuir*, **11** 1392 (1995).
- [18] G. Porte, M. Delsanti, J. Billard, M. Skouri, J. Appell, J. Marignan et F. Debeauvais, *J. Phys. II*, **1** 1101 (1991).
- [19] G. Porte, *J. Condens. Matter*, **4** 8649 (1992).
- [20] D. Roux, C. Coulon et M. E. Cates, *J. Phys. Chem.*, **69** 4174 (1992).
- [21] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau, *Langmuir*, **6** 1635 (1990).
- [22] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau et R. May, *J. Phys. (France)*, **49** 511 (1989).
- [23] D. Gazeau, A. M. Bellocq, D. Roux, T. Zemb, *Europhys. Lett.*, **9** 447 (1989).
- [24] P. G. Nilsson et B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **88** 4764 (1988).

- [25] D. M. Anderson et H. Wennerstrom, *J. Phys. Chem.*, **94** 8643 (1990).
- [26] M. E. Cates, D. Roux, D. A. Andelman, S. T. Milner et S. A. Safran, *Europhys. Lett.*, **5** 733 (1988).
- [27] E. Freyssingeas, D. Roux et F. Nallet, *Langmuir*, **12** 6028 (1996) ; E. Freyssingeas, D. Roux et F. Nallet, *J. Phys. II*, **7** 913 (1997).
- [28] A. G. Zilman et R. Granek, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 4788 (1996).
- [29] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul et D. Roux, “*Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*”, (Springer Verlag, New-York) (1994).
- [30] D. Roux et A.-M. Bellocq, *Physics of amphiphiles*, V. Degiorgio, M. Corti Eds. (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [31] M. Skouri, J. Marignan, R. May, *Colloid Polym. Sci.*, **269** 929 (1991).
- [32] O. Gosh et C.A. Miller, *J. Phys. Chem.* **91** 4528, (1987).
- [33] G. Cristobal, J. Rouch et P. Panizza, *Phys. Rev. E*, **62** 3871 (2000).
- [34] L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch et P. Panizza, *Europhys. Lett.*, **55** 880 (2001).
- [35] C. Blanc, *Phys. Rev. E*, **64** 011702 (2001).
- [36] C. Quilliet, C. Blanc et M. Kléman, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 522 (1996).
- [37] E. Guyon, J. P. Hulin et L. Petit, « *Hydrodynamique Physique* », EDP Sciences, Paris (2001).
- [38] S. T. Milner et M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 1356 (1989).
- [39] J. Yamamoto et H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 4390 (1996).
- [40] L. Porcar, W. A. Hamilton, P. D. Butler et G. G. Warr, *Phys. Rev. Lett.*, **89** 168301 (2002).
- [41] H. F. Majhoub, C. Bourgaux, P. Sergot et M. Kléman, *Phys. Rev. Lett.*, **81** 2076 (1998) ; H. F. Majhoub, K. M. McGrath et M. Kléman, *Langmuir*, **12**, 3131, (1996).
- [42] P. D. Butler, L. Porcar, W. A. Hamilton et G. G. Warr, *Phys. Rev. Lett.*, **88** 059601 (2002) ; H. F. Majhoub, C. Bourgaux, J. F. Tassin et M. Kléman, *Phys. Rev. Lett.*, **88** 059602 (2002).
- [43] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji et H. Kellay, *Phys. Rev. Lett.*, **86** 938 (2001).
- [44] L. Bohlin et K. Fontell, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, **67** 272 (1978).
- [45] C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruisma, C. Jeppesen, R. J. Plano et L. J. Wenzel, *Science*, (1993).
- [46] O. Diat et D. Roux, *J. Phys. France II*, **3** 1427 (1993) ; O. Diat , F. Nallet et D. Roux , *J. Phys. France II*, **3** 9 (1993).

- [47] E. Van der Linden, W. T. Hogervorst et H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **12** 3127 (1996).
- [48] S. Muller, C. Borschig, W. Gronski, C. Schmidt et D. Roux, *Langmuir*, **15** 7558 (1999).
- [49] J. Penfold, E. Staples, A. Khan Lodhi, I. Tucker et G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem. B*, **101** 66 (1997).
- [50] J. Zipfel, P. Lindner, M. Tsianou, P. Alexandridis et W. Richtering, *Langmuir*, **15** 2599 (1999).
- [51] D. Roux, F. Nallet et O. Diat, *Europhys. Lett.*, **24** 53 (1993) ; O. Diat, « *Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges* ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1993).
- [52] P. Panizza, P. Archambault et D. Roux, *J. Phys. France II*, **5** 303 (1994).
- [53] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse et D. Roux, *Langmuir*, **10** 955 (1994).
- [54] P. Sierro, « *Effet du cisaillement sur la phase lamellaire du système quaternaire : octanol/SDS/eau/NaCl* ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1995).
- [55] T. Gulik-Krzywicki, J. C. Dedieu, D. Roux, C. Degert et R. Laversanne, *Langmuir*, **12** 4668 (1996).
- [56] P. Panizza, V. Vuillaume, D. Roux, C. Y. Lu et M. E. Cates, *Langmuir*, **12** 248 (1996).
- [57] J. Bergenholtz et N. J. Wagner, *Langmuir*, **12** 3122 (1996).
- [58] E. Van der Linden et J. H. Droge, *Physica A*, **193** 439 (1993).
- [59] P. Panizza, « *Etude des états stationnaires et transitoires de phases lamellaires sous cisaillement* ». Thèse doctorat, Université Bordeaux I (1996).
- [60] J. P. Poirier, « *Creep of crystals high temperature : deformation processes in metals, ceramics and minerals* », Cambridge University Press, Cambridge, (1985).
- [61] C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux et M. Kléman, *Rheol. Acta*, **39** 223 (2000) ; C. Meyer, S. Asnacios et M. Kléman, *Eur. Phys. J. E*, **6** 245 (2001).
- [62] O. Diat, D. Roux et F. Nallet, *Phys. Rev. E*, **51** 3296 (1995).
- [63] J. Leng, « *Structure et dynamique de la texture ongon des phases lamellaires lyotropes* ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (1999).
- [64] P. Sierro et D. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, **78** 1496 (1997).
- [65] D. Roux et F. Gauffre, *European Chemistry Chronicles*, **3** 17 (1998) ; F. Gauffre et D. Roux, *Langmuir*, **15** 3738 (1999).
- [66] D. W. Kim, S.G. Oh, S.C. Yi, S.Y. Bae et S. K. Moon, *Chem. Mater.*, **12** 996 (2000).
- [67] C. Y. Lu et M. E. Cates, *J. Chem. Phys.*, **101** 5219 (1994).
- [68] J. Leng, F. Nallet et D. Roux, *Eur. Phys. J. E*, **4** 337 (2001).

- [69] J. Leng, F. Nallet et D. Roux, *Eur. Phys. J. E*, **4** 77 (2001).
- [70] H. Diamant et M. E. Cates, *Eur. Phys. J. E*, **4** 223 (2001).
- [71] A. V. Zvelindovsky, E. Van Der Linden et D. Bedeaux, *Physica A*, **218** 319 (1995).
- [72] L. Ramos et L. Cipelletti, *Phys. Rev. Lett.*, **87** 245503 (2001).
- [73] G. Cristobal Azkarate, « *Etude de quelques changements structuraux dans les fluides complexes à l'équilibre et hors équilibre* ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2000) ; P. Panizza, L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch et T. Narayanan, *Physica A*, **322** 38 (2003).
- [74] A. S. Wunenburger, A. Colin, J. Leng, A. Arnéodo and D. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **86** 1374 (2001).
- [75] J. Arrault, W. C. K. Poon et M. E. Cates, *Phys. Rev. E*, **59** 3242 (1999) ; J. Arrault, C. Grand, W. C. K. Poon et M. E. Cates, *Europhys. Lett.*, **38** 625 (1997).
- [76] P. Butler, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4** 214 (1999).
- [77] O. Dhez, F. Nallet et O. Diat, *Europhys. Lett.*, **55** 821 (2001).
- [78] L. Soubiran, E. Staples, I. Tucker, J. Penfold et A. Creeth, *Langmuir*, **17** 7988 (2001).
- [79] P. Oswald et M. Kléman, *J. Phys. Lett. France*, **43** L 411 (1983) ; P. Oswald et S. I. Abraham, *J. Phys. France*, **43** 1193 (1982).
- [80] A. S. Wunenburger, A. Colin, T. Colin et D. Roux, *Eur. Phys. J. E*, **2** 277 (2000).
- [81] A. G. Zilman et R. Granek, *Eur. Phys. J. B*, **11** 593 (1999).
- [82] S. Marlow et P. D. Olmsted, *E. Phys. J. E*, **8** 485 (2002).
- [83] J. Yamamoto et H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **74** 932 (1995).
- [84] J. Zipfel, F. Nettesheim, P. Lindner, T. D. Le, U. Olsson et W. Richtering, *Europhys. Lett.*, **53** 335 (2001) ; F. Nettesheim, J. Zipfel, U. Olsson, F. Renth, P. Lindner et W. Richtering, *Langmuir*, **19** 3603 (2003).
- [85] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, O. Greffier et H. Kellay, *Phys. Rev. Lett.*, **84** 1335 (2000).
- [86] L. Courbin, J. P. Delville, J. Rouch et P. Panizza, *Phys. Rev. Lett.*, **89** 148305 (2002).
- [87] R. G. Larson, “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*”, (Oxford University Press, New-York, 1999).
- [88] B. H. Zimm, D. M. Crothers, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **48** 905 (1962).
- [89] J. Yamamoto et H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **74** 932 (1995).
- [90] L. Soubiran, C. Coulon, P. Sierro et D. Roux, *Europhys. Lett.*, **31** 243 (1993).

Chapitre II
Formation de Vésicules
*Multilamellaires**

II.1 Introduction :

Le principal atout des fluides complexes comme, par exemple, les mousses, les émulsions, ou les solutions de tensioactifs, réside dans leurs grandes dimensions caractéristiques (dimensions mésoscopiques) bien supérieures aux entités moléculaires qui les composent. Ils sont ainsi susceptibles de présenter de forts couplages entre leurs modes de relaxation intrinsèques et un écoulement de cisaillement [1,2]. Les phénomènes physiques résultant de tels couplages « structure/écoulement » sont de nature très diverses. Le cisaillement peut parfois affecter le spectre des fluctuations thermiques et induire des transitions de phases [3] ou bien conduire à la formation de structures n'existant pas à l'équilibre [4,5]. L'un des exemples les plus originaux de telles structures induites par le cisaillement, est la formation de la « texture oignon » obtenue par la mise en écoulement de la phase lamellaire lyotrope [4]. Ainsi, dans ces systèmes, au dessus d'un cisaillement critique (typiquement de l'ordre de $1s^{-1}$), les lamelles s'enroulent et font place à une nouvelle structure : une assemblée de vésicules multilamellaires (MLVs) monodisperses en phase compacte. La taille R des objets formés est fixée par le cisaillement appliqué et peut être contrôlée d'une fraction à une dizaine de micromètres. L'effet de l'écoulement sur ces systèmes de fluide a motivé une importante activité de recherche tant théorique qu'expérimentale depuis les quinze dernières années [6-10,11-19]. Pourtant, l'origine même de la transition Lamelles/MLVs reste encore très controversée. En effet, si la plupart des travaux théoriques s'accordent à penser que la formation des vésicules résulte d'une instabilité primaire d'ondulation des couches smectiques sous cisaillement [8-10], les études expérimentales ne permettent pas de conclure de façon définitive. Pour certains, le phénomène serait basé sur des processus aléatoirement activés menant à la nucléation des vésicules [17], pour d'autres, il s'agirait d'un mécanisme reproductible contrôlé par la déformation subie par l'échantillon [18,19]. Inspirés par le travail théorique d'Ostwald *et al.* [6,7], au début des années 80, sur les phases smectiques A, Diat et Roux ont émis l'idée que la transition Lamelles/MLVs pouvait être gouvernée par une instabilité d'ondulation (*buckling instability*) [4]. D'après ces auteurs, cette instabilité peut se produire du fait de la non uniformité de l'entrefer de cellule lors de l'expérience. Ces défauts mécaniques sont alors à l'origine sous cisaillement continu d'une compression et d'une dilatation de l'échantillon. Aux faibles cisaillements, l'existence de dislocations permet d'accommoder ces variations spatiales en autorisant l'ajustement du nombre de couches. En revanche, lorsque le cisaillement devient trop important, les dislocations ne peuvent plus se propager. Il en résulte

une contrainte de dilatation normale aux couches qui conduit tout d'abord à une instabilité d'ondulation des couches. Du fait de sa résistance à l'écoulement, ce motif ondulé devient instable à son tour et mène probablement au flambage des lamelles qui s'enroulent pour former des vésicules. Récemment, A.-S. Wunenburger *et al.* [8] ont proposé une théorie axée sur ce scénario. Un autre modèle a été développé récemment par Zilman et Granek (Z-G) [9]. Dans celui-ci, basé sur le couplage entre les ondulations thermiques de la membrane de fluide et l'écoulement, le mécanisme de buckling peut se produire même si l'entrefer est uniforme. D'après ces auteurs, l'écoulement réduit les fluctuations d'ondulation des couches entraînant une diminution de la distance intrinsèque de répétition des membranes. Ceci conduit au même résultat qu'un défaut d'entrefer : la génération d'une pression latérale effective menant à l'instabilité d'ondulation. De même, Z-G, estiment que la structure résultante est instable, les membranes s'enroulant alors pour former la texture oignon qui s'écoule plus facilement. Enfin, une dernière piste théorique a été proposée par Marlow et Olmsted [10]. Ces auteurs impliquent également une tension effective des couches sous écoulement, et suggèrent que celle-ci peut résulter (i) d'une distorsion des fluctuations thermiques sous cisaillement, (ii) de l'existence d'une force de friction durant le contact entre membranes adjacentes ou (iii) d'une force transverse due à la collision entre membranes. Si la création de nouvelles couches est possible, alors cette tension effective devrait entraîner la diminution du pas smectique d , phénomène déjà observé expérimentalement par Yamamoto et Tanaka dans le cas d'une phase lamellaire très diluée [20]. En revanche, si la perméation n'est pas possible ou trop lente, le système, ne pouvant plus réduire d , est par conséquent soumis à une contrainte de dilatation normale aux couches qui au dessus d'un cisaillement critique peut conduire à l'instabilité de d'ondulation. Bien que l'origine de la tension effective reste une question ouverte, l'ensemble des modèles théoriques met donc en jeu une formation des MLVs contrôlée par une instabilité primaire d'ondulation des membranes nécessitant l'existence de dislocations.

Afin d'éclaircir la nature du mécanisme physique à l'origine de formation, nous avons entrepris une étude complète de ce processus sur deux systèmes lamellaires stabilisés par l'interaction d'ondulation (interactions entropiques d'Helfrich entre les membranes [21]). Nous allons montrer que, (i) l'apparition de la texture oignon est, dans les deux cas, *contrôlée par la déformation subie par l'échantillon* et (ii) qu'elle se produit de façon *homogène dans la cellule de cisaillement pour un vecteur d'onde fini*, q_e , comme cela est généralement le cas pour une instabilité hydrodynamique. Les variations de q_e qui sont étudiées en fonction du

cisaillement appliqué, du pas smectique, et de l'entrefer de la cellule, sont en excellent accord avec celle prédites par Z-G pour le mode le plus instable de l'instabilité d'ondulation. Notre résultat semble donc confirmer donc que la taille d'apparition des vésicules est gouvernée par le mode le plus instable de l'instabilité primaire d'ondulation des couches sous cisaillement.

II.2 Système expérimental :

II.2.1 Fluides étudiés :

Afin d'étudier la formation de la texture oignon (transition Lamelles/MLVs), nous travaillons avec deux systèmes de fluide, une phase L_α directe et une phase L_α inverse, qui sont toutes deux stabilisées par des interactions d'ondulation [21].

II.2.1.1 Le système à l'eau, phase lamellaire directe :

Le premier système est le mélange pseudo binaire AOT/Eau salée (Fig. II.1) préparé pour des fractions massiques d'AOT et d'eau salée respectivement égales à 20 wt. % et 80 wt. % . Le diagramme de phase à l'équilibre, publié par Gosh et Miller [22], a été détaillé au chapitre I.

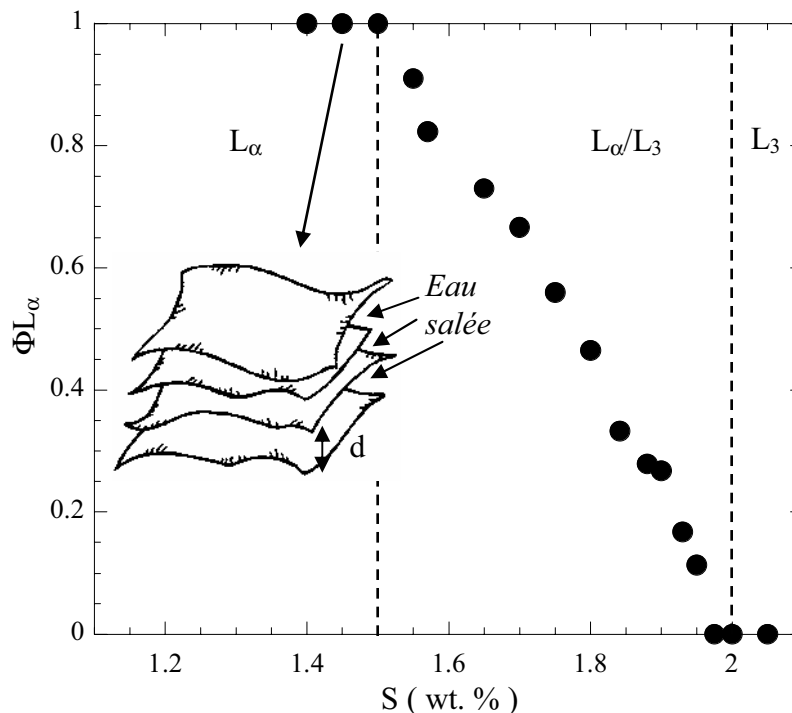


Figure II.1 : Diagramme de phase du système AOT (20 wt. %)/Eau salée (80 wt. %) en fonction de la salinité S et pour une température $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La phase L_α correspond aux régions de basses salinités ($S \leq 1.5$ wt. %). En insert : représentation schématique de la phase directe L_α (pas smectique d) : le solvant est de l'eau salée.

Dans ce système à l'eau, la constante élastique de courbure gaussienne, $\bar{\kappa}$, dépend très fortement de la salinité S qui, en augmentant la force ionique du solvant, fait écran aux interactions entre les têtes polaires. La valeur de $\bar{\kappa}$ est négative pour les faibles valeurs de la salinité et augmente avec elle (voir chapitre I). Au contraire, la courbure moyenne, $\kappa \approx 3 k_B T$ [23], ne dépend pas de la salinité ($k_B T$ est l'énergie thermique). Nous préparons les solutions pour des basses salinités ($S < 1.5$ wt. %), la température est fixée à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La phase obtenue à l'équilibre est une phase L_α directe.

II.2.1.2 Le système à l'huile, phase lamellaire inverse :

Le second système est un système quaternaire constitué de lauryl sulfate de sodium (ou SDS, une molécule de tensioactif ionique), de pentanol, d'eau et de dodécane. Dans le plan Eau/SDS = 1.55 (Fig. II.2a), le diagramme de phase comporte une grande région lamellaire [24]. Cette phase L_α est constituée de bicouches, formées du mélange de surfactants SDS-pentanol, le pentanol jouant le rôle de co-surfactant, entourant des films d'eau, séparées par le solvant de ce système : un mélange de dodécane et de pentanol pour des fractions massiques respectivement égales à 91 wt. % et 9 wt. %.

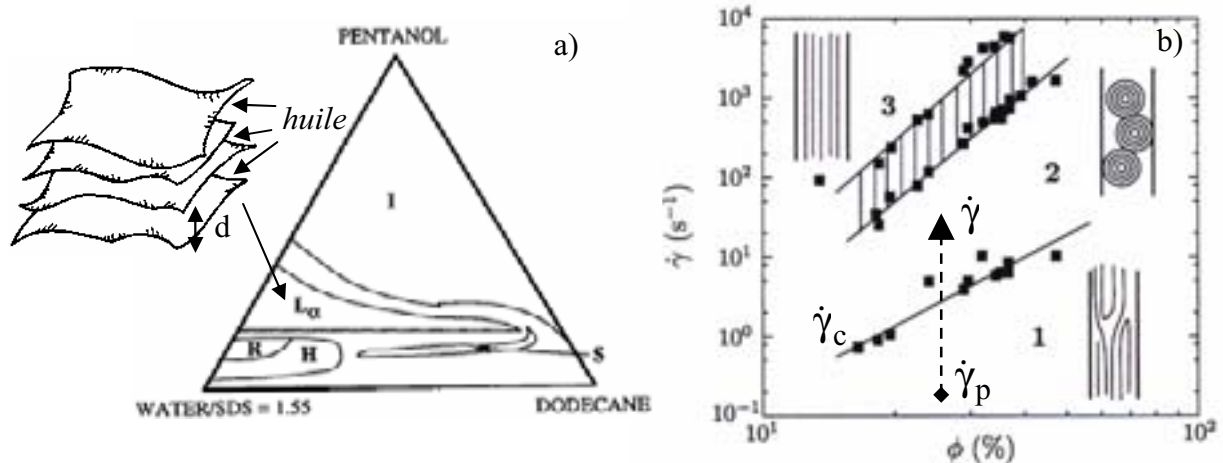


Figure II.2 : a) Vue en coupe du diagramme de phase du système quaternaire SDS, pentanol, eau et dodécane. Le rapport Eau/SDS vaut 1.55. En insert : représentation schématique de la phase inverse L_α (pas smectique d) : le système à l'huile. b) Diagramme d'orientation dans le plan $(\phi, \dot{\gamma})$ du système à l'huile, ϕ est la fraction volumique de membrane [4a].

Cette phase L_α présente un domaine de stabilité très large à la dilution par le solvant et le pas smectique le long d'une ligne de dilution peut être changé continûment d'environ 40 à

plusieurs centaines d'Angströms. En utilisant la diffusion de rayons X aux petits angles, Freyssingeas *et al.* [23] ont montré que l'excès de surface induit par les importantes fluctuations thermiques des membranes flexibles entraîne une correction logarithmique sur la variation du pas smectique d avec la fraction volumique de membranes, ϕ . La loi de dilution simple, établie pour une membrane plate, $d = \delta/\phi$, avec δ , l'épaisseur de la bicouche, devient alors : $d(\text{Å})\phi = 35.6 - 7.9\ln(\phi)$ (1). Le long de cette ligne de dilution, l'épaisseur de la membrane est fixe, $\delta = 26 \text{ Å}$, et le module d'élasticité de la membrane vaut environ $\kappa \approx 0.2 k_B T$ [25]. Nous appellerons par la suite ce système, *le système à l'huile*.

Une fois préparée, pour les deux systèmes, les solutions sont laissées au repos plusieurs semaines avant utilisation afin d'atteindre leur état d'équilibre.

II.2.2 Dispositif expérimental :

Les techniques que nous utilisons ici sont la Diffusion de Lumière aux Petits Angles (DLPA), des mesures diélectriques, la microscopie optique et des mesures rhéologiques (pour une description complète, voir chapitre I).

La DLPA, est effectuée à cisaillement imposé avec différentes cellules de Couette transparente, développées au laboratoire. Le cylindre intérieur des cellules est fixe (stator), la valeur de leur rayon est : $R_{in} = 15 \text{ mm}$ et $R_{in} = 25 \text{ mm}$. Le cylindre extérieur (le rotor de rayon R_{ex}) tourne à une vitesse angulaire ω constante. La température de la cellule est fixée à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ via un bain de thermostatation. Nous disposons d'un jeu de cylindres extérieurs nous permettant de faire varier la largeur de l'entrefer, $D = R_{ex} - R_{in}$, dans lequel le fluide est introduit. En changeant le rotor, il est possible de varier D de $500\mu\text{m}$ à 2mm . Un laser polarisé circulairement (He-Ne, $\lambda = 632.8\text{nm}$ dans le vide) sonde l'échantillon suivant la direction du gradient de vitesse en traversant une seule fois l'entrefer de la cellule. La figure de diffusion correspondant à la lumière diffusée dans le plan vitesse-vorticité (\vec{v}, \vec{Z}) est digitalisée par une caméra CCD et enregistrée sur un ordinateur pour analyse.

Deux électrodes diamétralement opposées sont montées sur le stator dans la direction de la vorticité et connectées à un analyseur d'impédance Hewlett Packard (4192A LF). Nous pouvons ainsi mesurer la conductivité de l'échantillon dans la direction de la vitesse, v [26,27,28].

Les observations microscopiques sont réalisées soit en prélevant l'échantillon et en l'observant en microscopie optique entre polariseurs croisés, soit in situ à l'aide d'un

Rhéovisimètre (société Rhéocontrol), utilisant une cellule cône/plan (rayon $R = 45$ mm et angle $\alpha = 2.5^\circ$).

Les expériences à contrainte imposée sont réalisées avec le rhéomètre SR5 de Rheometrics. La cellule utilisée (géométrie Couette-Mooney) est transparente, nous pouvons donc également effectuer des mesures de diffusion de lumière lorsque la contrainte appliquée. Les paramètres de cette cellule sont : entrefer $D = 0.7$ mm et rayon intérieur (rotor) $R_{in} = 14$ mm.

II.3 Résultats :

II.3.1 Cisaillement imposé, procédure expérimentale :

Les phase L_α préparées sont agitées manuellement pendant plusieurs jours afin mélanger les composants et laissées au repos plusieurs semaines avant utilisation de manière à s'assurer de leur état d'équilibre.

La solution est alors introduite dans la cellule de Couette et soumise à un cisaillement constant, $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p = 0.4 \text{ s}^{-1}$, en dessous du seuil $\dot{\gamma}_c$ (de l'ordre de 1 s^{-1}) au dessus duquel les vésicules se forment (*cf.* état 2, Fig. II.2b). Le cisaillement $\dot{\gamma}_p$ est ainsi appliqué jusqu'à atteindre l'état stationnaire correspondant : les lamelles orientées (*cf.* état 1, Fig. II.2b). Les mesures de conductivité et la DLPA réalisées sous écoulement nous permettent de contrôler que cet état stationnaire est atteint : la conductivité devient constante au cours du temps et aucun anneau, caractéristique de la texture oignon n'est observé en diffusion de la lumière. Afin de former les vésicules multilamellaires, le cisaillement est soudainement changé vers une valeur $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ (créneau de cisaillement de $\dot{\gamma}_p$ vers $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$).

Cette procédure expérimentale est représentée dans la figure II.2b. L'origine des temps dans nos expériences de formation de MLVs est la mise en écoulement à $\dot{\gamma}$. Le protocole expérimental que nous avons décrit nous permet de suivre la formation des vésicules multilamellaires depuis un état orienté des lamelles (transition dynamique 1/2 Fig. II.2b) avec des conditions initiales reproductibles (Fig. II.3).

Toutefois, nous constaterons dans le cas du système à l'eau que l'expérience est parfaitement reproductible si un créneau de cisaillement de 0 s^{-1} vers $\dot{\gamma}$, conduisant à la formation des MLVs, est appliqué à la phase lamellaire lorsqu'elle est introduite dans la cellule de Couette (sous réserve de partir des mêmes conditions initiales, *i.e.*, phase initiale au repos).

L'ensemble des mesures à cisaillement imposé sont effectuées avec la cellule de Couette ayant un cylindre intérieur de rayon égal à $R_{in} = 25$ mm, et un cylindre extérieur de rayon égal $R_{ex} = 26$ mm.

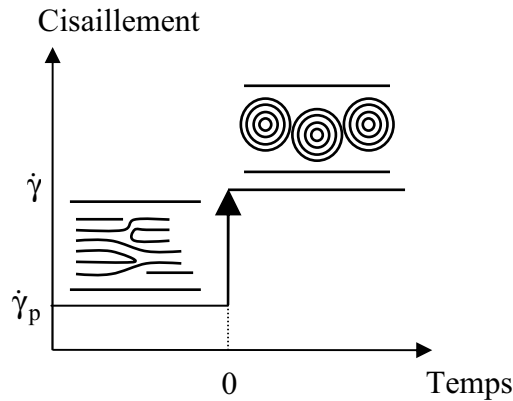


Figure II.3 : Représentation schématique de la procédure expérimentale employée lors de la formation de vésicules multilamellaires à cisaillement imposé.

II.3.2 Cinétique de formation :

Nous suivons la cinétique de formation des vésicules multilamellaires sous écoulement (*cf.* § II.3.1). La figure II.4 montre l'évolution temporelle de la figure de diffusion de lumière lorsqu'un cisaillement constant $\dot{\gamma}$ est appliqué à la phase lamellaire. En accord avec les observations effectuées par Zipfel *et al.* [18] dans le cas d'une phase lamellaire à base de tensioactif non-ionique, nous notons tout d'abord pour le système à l'eau et le système à l'huile, une forte diffusion de lumière aux petits angles légèrement allongée dans la direction de la vorticité (voir les inserts Fig. II.4a.1 et Fig. II.4a.4). Après un temps $t = t_e$ bien défini, un anneau de diffusion apparaît soudainement à un vecteur d'onde $q = q_e$ (inserts Fig. II.4a.2 et Fig. II.4a.5) indiquant l'apparition d'une longueur d'onde caractéristique dans l'échantillon. Puis, cet anneau se déplace continûment vers les grands vecteurs d'ondes (Fig. II.4b) jusqu'à atteindre sa position finale $q = q_f$, caractéristique de la texture oignon à l'état d'équilibre (inserts Fig. II.4a.3 et Fig. II.4a.6). Lorsque l'écoulement est stoppé avant t_e , l'échantillon observé entre polariseur croisé est très similaire à celle correspondant à la phase lamellaire avant la mise en écoulement (Fig. II.4a.1 et Fig. II.4a.4). Au contraire, les observations effectuées à $t = t_e$ et $t > t_e$ révèlent une modulation homogène de l'indice optique laissant apparaître une texture qui ressemble beaucoup à celle obtenue pour l'état stationnaire (Fig. II.4a.5 et Fig. II.4a.6): une texture caractéristique d'une assemblée formée de MLVs monodisperses en phase compacte.

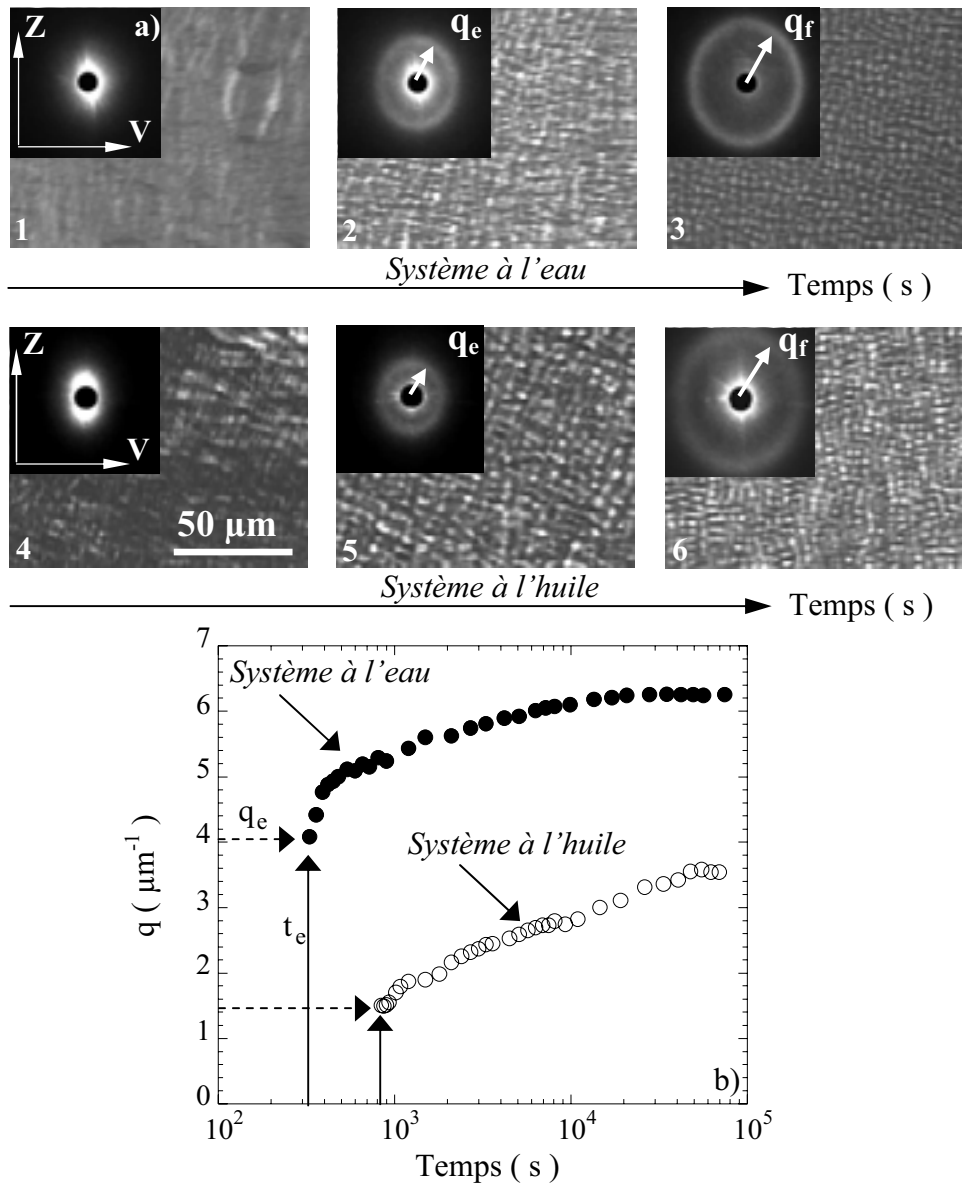


Figure II.4 : a) Observations en microscopie optique entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) pour les phases L_α à l'eau et à l'huile, après qu'un cisaillement constant soit appliqué à $t = 0$ s. 1) $t = 100$ s, 2) $t = 350$ s et 3) $t = 56500$ s correspondent au système à l'eau ($\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$); les figures 4) $t = 450$ s, 5) $t = 880$ s et 6) $t = 69000$ s sont associées au système à l'huile ($\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$). En insert : évolution temporelle des figures de diffraction de lumière durant la cinétique. b) Variation correspondante de la position du pic de Bragg q en fonction du temps pour le système à l'huile (O) et le système à l'eau (●). Le premier est constitué de 15.1 wt. % d'SDS, 14.55 wt. % de pentanol, 47 wt. % de dodécane et de 23.35 wt. % d'eau ($d = 102 \text{ \AA}$) et $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$. Le système à l'eau est composé de 20 wt. % d'AOT et de 80 wt. % d'eau salée ($S = 1.4 \text{ wt. \%}$). La valeur du cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$.

Nos observations réalisées sur deux systèmes lamellaires distincts (système à l'eau et système à l'huile) sont très différentes de celles de Léon et al. [17] effectuées sur un système très dilué d'AOT (7 wt. %). Effectivement, dans notre expérience nous n'observons pas la nucléation de vésicules isolées qui s'alignent et remplissent alors la cellule de cisaillement. Au contraire, en accord avec le récent travail de Nettesheim et al. [19], nos observations suggèrent que la formation des MLVs induites par le cisaillement, n'implique pas un processus de nucléation, mais semble plutôt mettre en jeu une *instabilité hydrodynamique* des membranes, comme attendu dans les différentes théories (cf. § II.1).

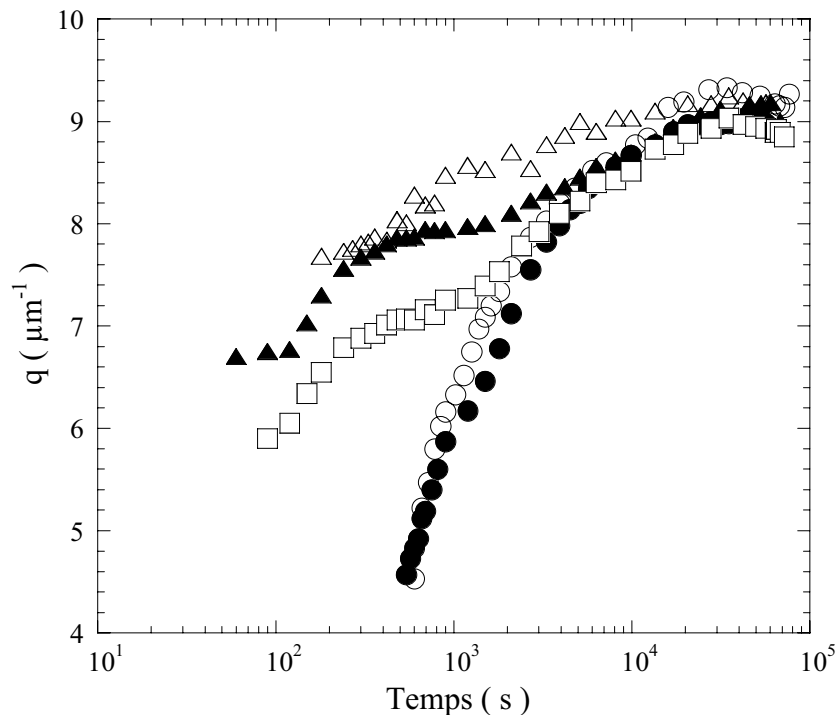


Figure II.5 : Evolution temporelle de la position du pic de Bragg q pour le système à l'eau lorsque le cisaillement est appliqué à $t = 0$ s. Le système est composé de 20 wt. % d'AOT et de 80 wt. % d'eau salée ($S = 1.3$ wt. %). La valeur du cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Les différents symboles correspondent à des remplissages successifs de la cellule de Couette. Le système au repos depuis plusieurs semaines est mis en écoulement (O). La phase est alors fortement agitée manuellement et des remplissages consécutifs sont effectués à intervalle de temps Δt : $\Delta t = 5$ mn (Δ), $\Delta t = 1$ h (\blacktriangle), $\Delta t = 2$ h (\square) et $\Delta t = 2$ semaines (\bullet).

La figure II.5 montre l'évolution temporelle du vecteur d'onde q , dans le cas du système à l'eau, réalisée lorsque un créneau de cisaillement de 0 s^{-1} vers $\dot{\gamma}$, menant à la formation des

MLVs, est appliqué à la phase L_α introduite dans la cellule de Couette. Nous notons que la cinétique de formation est parfaitement reproductible pour deux remplissages successifs, pour lesquels la phase L_α est laissée au repos plusieurs semaines avant utilisation. Cependant, nous remarquons également que la cinétique (donc le temps t_e et le vecteur d'onde q_e) est très sensible à une pré-agitation manuelle (Fig. II.5). En effet, la phase au repos présente un aspect très fluide, alors que l'agitation favorise une augmentation notable de sa viscosité apparente, probablement engendrée par l'élévation de la densité des défauts dans la phase L_α .

II.3.3 Une instabilité primaire d'ondulation ? :

Afin d'acquérir plus d'informations sur le mécanisme de formation des MLVs, nous étudions le vecteur d'onde q_e en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ (Fig. II.6).

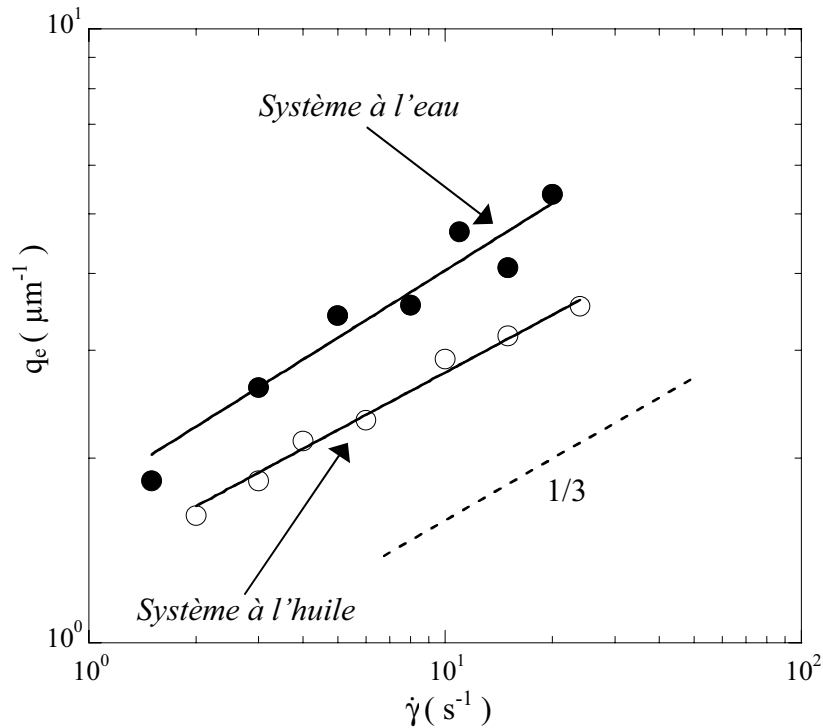


Figure II.6 : Variation de q_e en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ pour le système à l'huile (O) et le système à l'eau (●). Le premier est composé de 10.62 wt. % d' SDS, 12.91 wt. % de pentanol, 60 wt. % de dodécane et de 16.47 wt. % d'eau ($d = 159 \text{ \AA}$). Le système à l'eau est constitué de 20 wt. % d'AOT et de 80 wt. % d'eau salée ($S = 1.4 \text{ wt. \%}$). Les lignes pleines correspondent aux meilleurs ajustements en lois de puissance : $q_e = 1.34\dot{\gamma}^{(0.31\pm 0.02)}$ pour la phase à l'huile et $q_e = 1.75\dot{\gamma}^{(0.36\pm 0.05)}$ pour celle à l'eau. La ligne en tiret (pente 1/3) et un guide pour l'œil.

Pour les deux phases lamellaires, directes et inverses, nous obtenons $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$. Cette variation est similaire à la prédiction déduite de la théorie de Zilman et Granek [9] pour q_B , le vecteur d'onde le plus instable émergeant de l'instabilité d'ondulation (cf. § II.1, et voir Fig. II.7). En effet, en utilisant une analyse non linéaire, ces auteurs ont montré qu'au dessus du seuil de l'instabilité (i.e. pour $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$), le vecteur d'onde de l'ondulation varie comme :

$$q_B = b \dot{\gamma}^{1/3} \left(\frac{\eta^2 \bar{B} d^4}{K D^2 (k_B T)^2} \right)^{1/6} \quad (2).$$

Dans cette équation, \bar{B} , K et b représentent

respectivement le module de compression des couches à potentiel chimique constant, le module de rigidité des couches smectiques et un facteur numérique dépendant du maillage utilisé dans le modèle. Pour une phase lamellaire stabilisée par interactions d'ondulations,

$$K = \kappa/d \text{ et } \bar{B} = \frac{9\pi^2 (k_B T)^2}{64\kappa} d^{-3} \quad [21,29].$$

En prenant comme valeur de b , $b = 2.6$ (« stripe buckling » [29]), le vecteur d'onde émergeant de l'instabilité (2) peut alors s'écrire,

$$q_B \approx 2.6 \left(\frac{\eta d}{\kappa D} \right)^{1/3} \dot{\gamma}^{1/3} \quad (3).$$

Z-G conjecturent que l'instabilité entraîne le flambage des membranes en MLVs dont la taille initiale serait proportionnelle à R_B , la longueur d'onde associée à q_B .

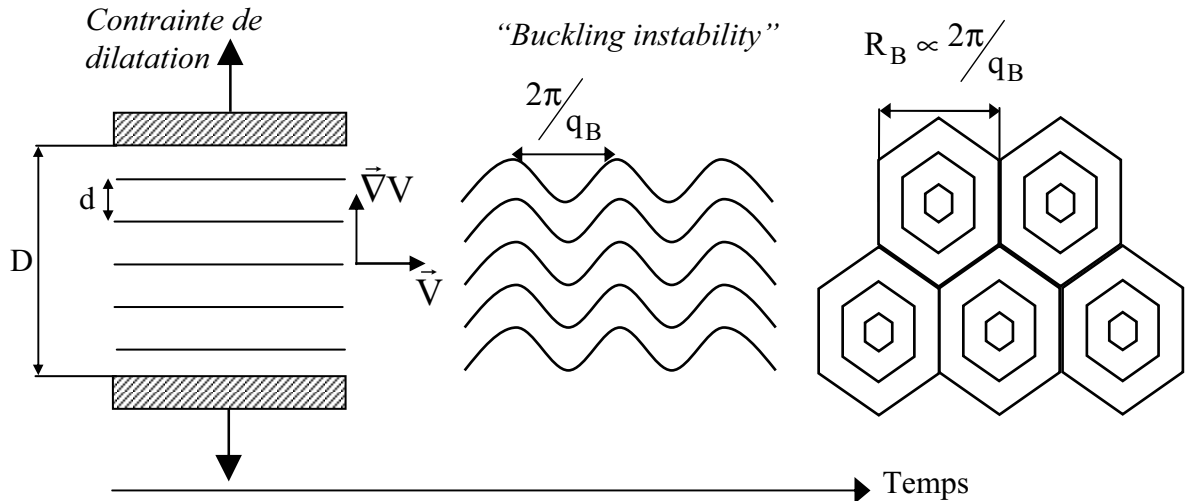


Figure II.7 : Représentations schématisées du scénario « d'instabilité de buckling » adapté de la référence [9].

Nous poursuivons en réalisant une étude systématique de q_e en fonction de l'entrefer D de la cellule, et du pas smectique d de la phase lamellaire du système à l'huile (Fig. II.8 Fig. II.9).

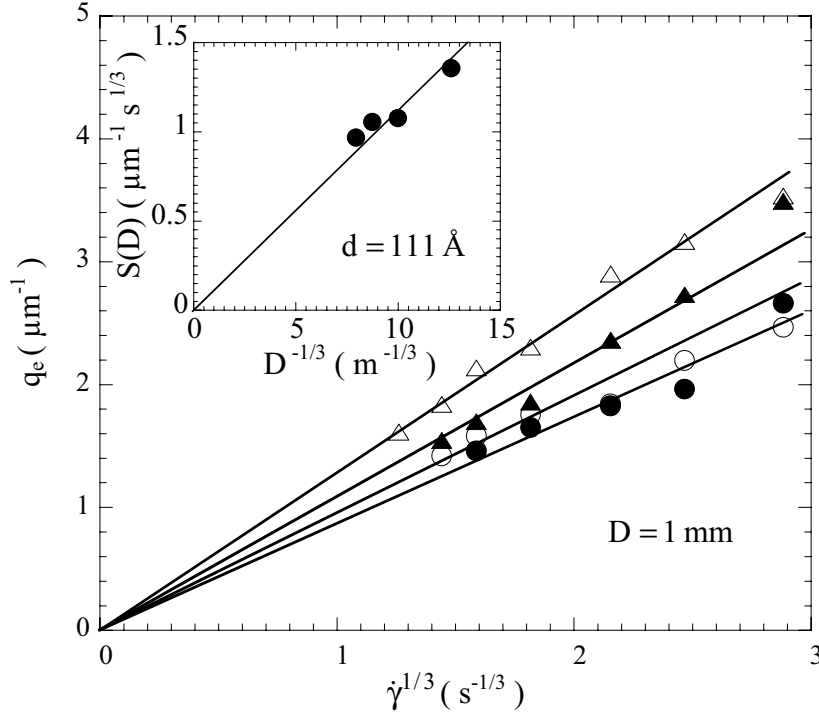


Figure II.8 : Evolution de q_e en fonction de $\dot{\gamma}^{1/3}$ pour $D = 1 \text{ mm}$ et différentes valeurs de d : (●) $d = 73 \text{ \AA}$, (○) $d = 89 \text{ \AA}$, (▲) $d = 111 \text{ \AA}$ et (△) $d = 159 \text{ \AA}$. En insert: Variation de la pente $S(D)$ versus $D^{-1/3}$ pour $d = 111 \text{ \AA}$ et différentes valeurs de D . Cette pente correspond au meilleur ajustement linéaire: $q_e = S(D)\dot{\gamma}^{1/3}$. La ligne pleine est associée au meilleur ajustement linéaire: $S(D) = (0.112 \pm 0.004)D^{-1/3}$.

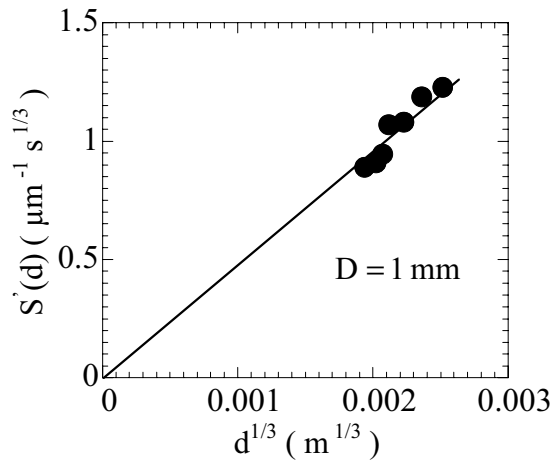


Figure II.9 : Variation de la pente $S'(d)$ versus $d^{1/3}$ pour $D = 1 \text{ mm}$ et différentes valeurs de d . Cette pente correspond au meilleur ajustement linéaire: $q_e = S'(d)\dot{\gamma}^{1/3}$ (cf. Fig. II.8). La ligne pleine est associée au meilleur ajustement linéaire: $S'(d) = (479.1 \pm 8.5)d^{1/3}$.

Nous déterminons ainsi les variations de q_e en fonction de ces deux paramètres et obtenons

finalement : $q_e = p \left(\frac{d}{D} \right)^{1/3} \dot{\gamma}^{1/3}$, avec $p \approx 50 \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{1/3}$ (Fig. II.10). Ce résultat est encore

consistant avec l'expression trouvé par Z-G pour q_B .

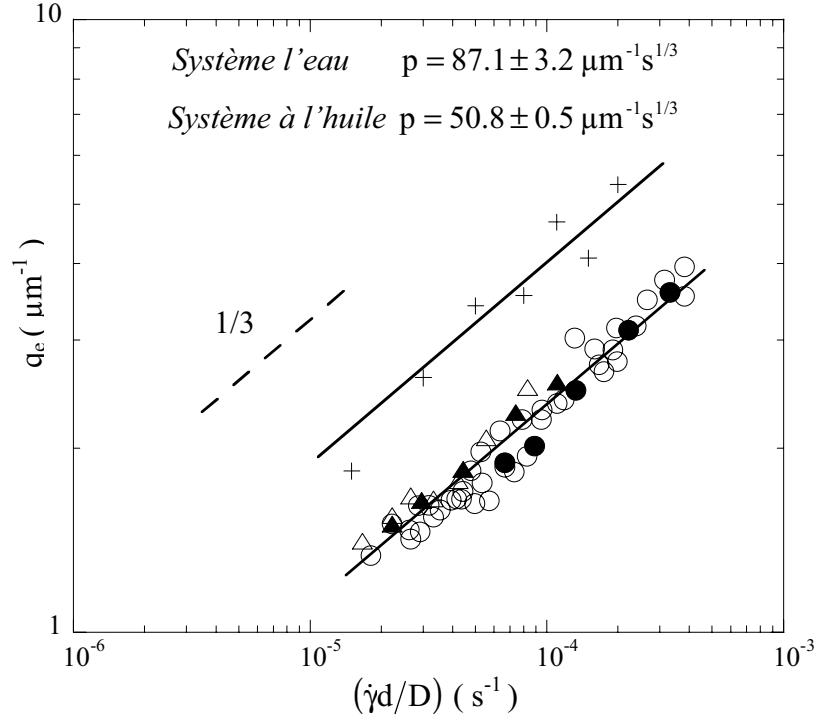


Figure II.10 : Représentation en échelle double logarithmique de l'évolution de q_e en fonction de $(\dot{\gamma}d/D)$ pour des valeurs différentes de d et D . Pour le système à l'huile: (O) $D = 1 \text{ mm}$ et les valeurs de d sont 73, 83, 89, 102, 111, 131 et 159 Å, $d = 111 \text{ Å}$ et (●) $D = 0.5 \text{ mm}$, (▲) $D = 1.5 \text{ mm}$ et (△) $D = 2 \text{ mm}$. Pour le système à l'eau (+), les valeurs sont: $D = 1 \text{ mm}$ et $S = 1.4 \text{ wt. \%}$. Les meilleurs ajustements en lois de puissance sont: $q_e = (50.8 \pm 0.5)(\dot{\gamma}d/D)^{1/3}$ pour la phase inverse et $q_e = (87.1 \pm 3.2)(\dot{\gamma}d/D)^{1/3}$ pour la phase directe.

Cependant, un ajustement numérique correct entre ces prédictions théoriques et nos résultats

expérimentaux (*i.e.* $p \approx 2.6 \left(\frac{\eta}{\kappa} \right)^{1/3}$) nécessite dans les deux systèmes étudiés, le système à

l'eau ($d \approx 120 \text{ Å}$, $p \approx 87 \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{1/3}$) et le système à l'huile ($p \approx 50 \mu\text{m}^{-1}\text{s}^{1/3}$) (voir Fig. II.10), d'utiliser des valeurs de viscosité, η , dans l'équation (2) de l'ordre de 10 à 100 Pas. De telles

valeurs sont nettement supérieures à la viscosité du solvant. Nous pouvons toutefois remarquer que des divergences de cette nature sont évoquées dans la plupart des théories précédemment citées (§ II.1) et que ceci peut être probablement relié à l'existence de défauts de dislocations dans l'échantillon.

II.3.4 Un processus à déformation contrôlé :

Nos observations montrent que la formation des vésicules multilamellaires résulte d'un processus à déformation imposée, comme le temps t_e , correspondant à l'apparition de la texture MLVs varie comme l'inverse du cisaillement appliqué : $t_e \propto 1/\dot{\gamma}^\beta$, avec $\beta \approx 1$ (Fig. II.11).

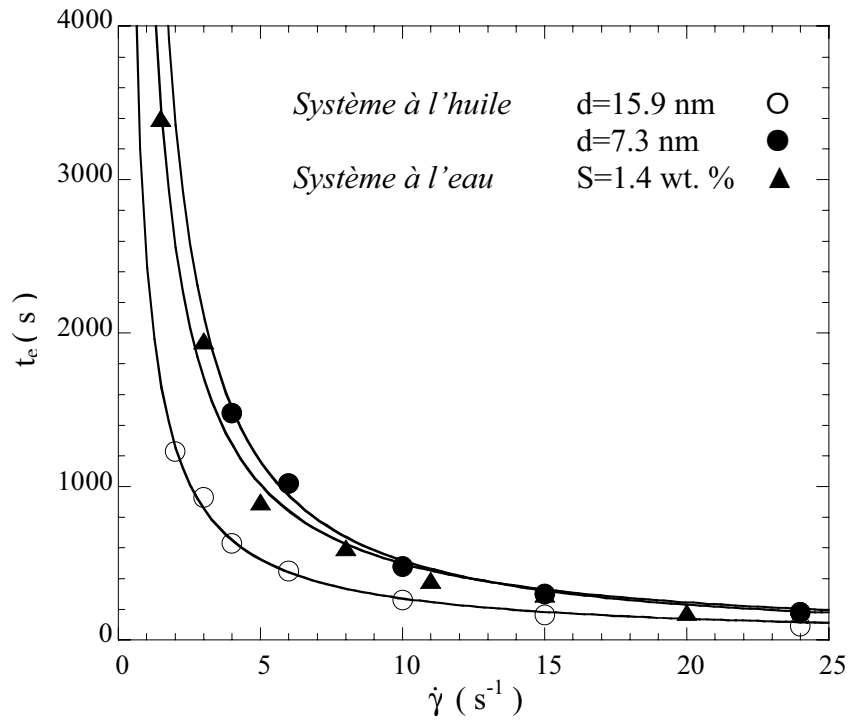


Figure II.11 : Variation de t_e en fonction de $\dot{\gamma}$. Pour les deux systèmes, l'entrefer vaut $D = 1$ mm. Les lignes pleines correspondent au meilleur ajustement par une loi de puissance: $t_e \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$. Pour le système à l'huile, nous trouvons: $t_e = (2452 \pm 140.1)\dot{\gamma}^{-(0.96 \pm 0.05)}$ pour $d = 159 \text{ \AA}$ (○) et $t_e = (7617.8 \pm 710.2)\dot{\gamma}^{-(1.16 \pm 0.08)}$ pour $d = 73 \text{ \AA}$ (●). Pour le système à l'eau: $t_e = (5244.6 \pm 140.1)\dot{\gamma}^{-(1.02 \pm 0.06)}$ pour $S = 1.4$ wt. % (▲).

Dans l'idée de confirmer ce point, nous étudions la variation de la conductivité v au cours du temps durant la cinétique de formation. La figure II.12 montre l'évolution temporelle de la

conductivité mesurée dans la direction de l'écoulement \vec{V} après que différentes valeurs de cisaillement soit appliqué à la phase lamellaire (système à l'huile) initialement au repos. Notons que la mesure de la conductivité est une information parfaitement pertinente puisque reliée à la densité de défauts dans la phase et aux orientations des couches smectiques respectivement à la direction de l'écoulement [28]. Toutefois, modéliser ses variations transitoires reste un vrai challenge. Néanmoins, nous remarquons que si l'on substitue au temps en axe X, Fig. II.12, la déformation subie par l'échantillon, l'ensemble des courbes expérimentales tombent sur une seule courbe maîtresse (voir l'insert Fig.II.12).

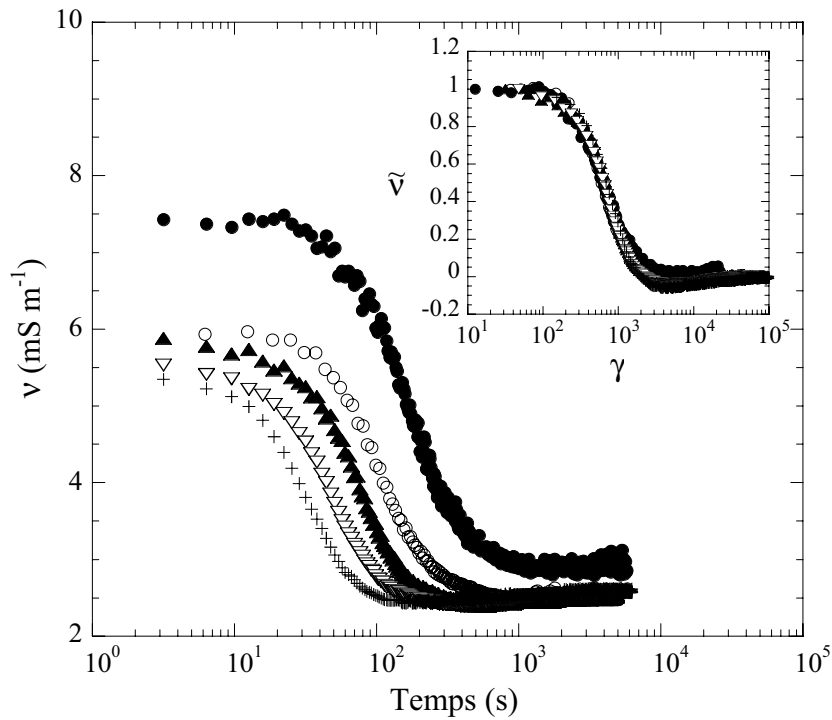


Figure II.12 : Evolution temporelle de la conductivité v mesurée dans la direction \vec{V} après qu'un cisaillement constant soit appliqué à $t=0 \text{ s}$ à une phase L_{α} inverse dont la composition est de 14.05 wt. % de SDS, 14.17 wt. % de pentanol, 50 wt. % de dodécane et 21.78 wt. % d'eau ($d = 111 \text{ \AA}$). Les valeurs des différents cisaillements appliqués sont: $\dot{\gamma} = 4 \text{ s}^{-1}$ (●), $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ (○), $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ (▲), $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$ (▽) et $\dot{\gamma} = 24 \text{ s}^{-1}$ (+). En insert: Courbe maîtresse, évolution de la conductivité renormalisée $\tilde{v} = \left[\frac{(v(t) - v(\infty))}{(v(0) - v(\infty))} \right]$ en fonction de la déformation : $\gamma = \dot{\gamma} t$.

En conséquence, la déformation est sans nul doute le paramètre clé gouvernant la formation des MLVs lorsque un cisaillement constant est appliqué à la phase L_{α} . Pour les deux systèmes, la déformation critique, $\gamma_e = \dot{\gamma} t_e$, nécessaire à l'apparition de la structure des MLVs est très grande, typiquement quelques milliers.

Une étude systématique de γ_e réalisée pour le système à l'huile montre que cette déformation ne dépend pas de l'entrefer de la cellule D (Fig. II.13), et varie grossièrement comme l'inverse de la distance smectique d (voir l'insert Fig. II.14). Cette variation suggère que $\gamma_e = L/d$ où L est une distance caractéristique du système indépendante de D et de d , et de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Cet ordre de magnitude est typiquement ce que l'on s'attend à obtenir pour le petit défaut de concentricité inhérent à l'usinage au tour des cylindres de la cellule de cisaillement ou dû à une rugosité des parois de cellule.

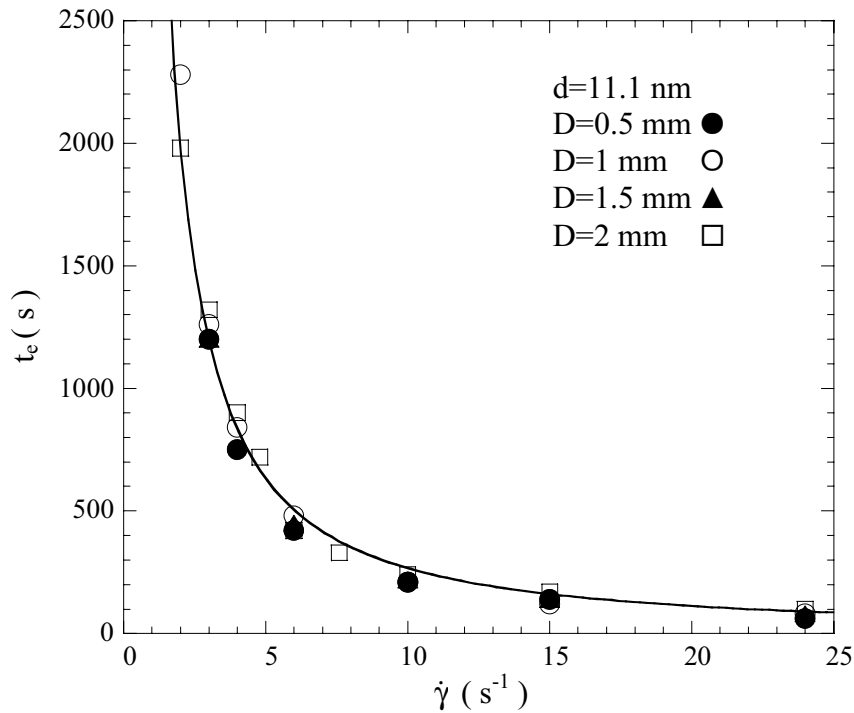


Figure II.13 : Evolution de t_e en fonction de $\dot{\gamma}$ pour le système à l'huile avec $d = 11.1 \text{ \AA}$ et différentes valeurs de l'entrefer: $D = 0.5 \text{ mm}$ (●), $D = 1 \text{ mm}$ (○), $D = 1.5 \text{ mm}$ (▲) et $D = 2 \text{ mm}$ (□). La ligne pleine correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance (pour $D = 2 \text{ mm}$): $t_e \propto \dot{\gamma}^{-\beta}$ est $t_e = (4807.1 \pm 296.7)\dot{\gamma}^{-(1.24 \pm 0.06)}$.

Une question importante est soulevée par ces résultats : est ce la déformation où le nombre de tour le paramètre pertinent dans la formation des MLVs ?

Afin d'élucider ce point, nous effectuons la même expérience avec deux cellules de Couette pour lesquelles l'entrefer est de 1 mm mais possédant des rayons de cylindres extérieurs (rotors) de valeurs différentes : $R_{\text{ex}}^{\text{I}} = 16 \text{ mm}$ et $R_{\text{ex}}^{\text{II}} = 26 \text{ mm}$. Pour ces deux cellules, construites avec les mêmes conditions d'usinage, la valeur de la déformation critique conduisant à la formation des vésicules multilamellaires est identique, alors que le nombre de rotation est différent (Fig. II.15).

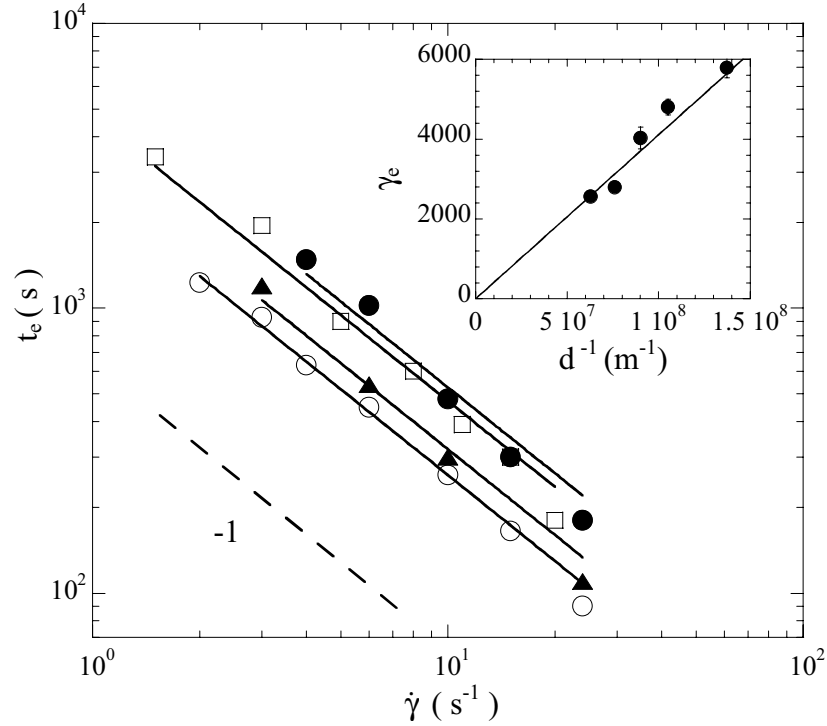


Figure II.14 : Evolution de t_e en fonction de $\dot{\gamma}$ (système à l'huile) pour différentes valeurs de d et pour $D = 1 \text{ mm}$. Les lignes pleines sont associées au meilleur ajustement: $t_e = \frac{\gamma_e}{\dot{\gamma}}$.

Nous déterminons respectivement pour le système à l'huile: $t_e = (5781.6 \pm 242.4)/\dot{\gamma}$ pour $d = 73 \text{ \AA}$ (●), $t_e = (3482.7 \pm 122.1)/\dot{\gamma}$ pour $d = 83 \text{ \AA}$ (▲) et $t_e = (2562.7 \pm 57.7)/\dot{\gamma}$ pour $d = 159 \text{ \AA}$ (○). Dans le cas du système à l'eau ($S = 1.4 \text{ wt. \%}$), $t_e = (5166.3 \pm 153.2)/\dot{\gamma}$. En insert : variation la déformation critique γ_e avec le pas smectique d :

$$\gamma_e = \frac{L}{d} = \frac{(41.1 \pm 0.7) \mu\text{m}}{d}$$

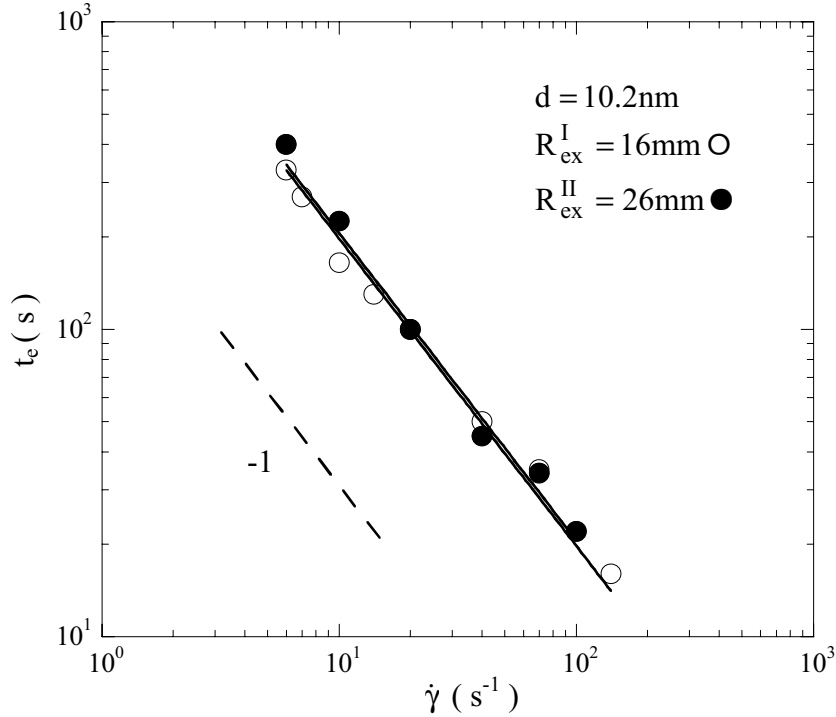


Figure II.15 : Variation de t_e en fonction de $\dot{\gamma}$ pour différentes valeurs de R_{ex} , le rayon du rotor, et $D = 1\text{ mm}$. La phase lamellaire est composée de 15.1 wt. % de SDS, 14.55 wt. % de pentanol, 47 wt. % de dodécane et 23.35 wt. % d'eau ($d = 102\text{ \AA}$). Les lignes pleines correspondent au meilleur ajustement par la loi de puissance : $t_e = \frac{\gamma_e}{\dot{\gamma}}$. Nous trouvons, $t_e = (1976 \pm 107)/\dot{\gamma}$ pour $R_{ex}^I = 16\text{mm}$ (O) et $t_e = (2057 \pm 138)/\dot{\gamma}$ pour $R_{ex}^II = 26\text{mm}$ (●). La ligne en tiret (pente -1) est un guide pour l'œil.

Enfin, la formation, à cisaillement imposé, de la structure MLVs dans les phases L_α stabilisées par des interactions d'ondulation est le résultat d'un processus contrôlé par la déformation subie par l'échantillon, se produisant de manière homogène dans la cellule de cisaillement à un vecteur d'onde q_e bien défini. L'étude systématique de q_e en fonction des paramètres de l'expérience, le cisaillement $\dot{\gamma}$, l'entrefer de la cellule D et le pas smectique d suggère que la formation des vésicules multilamellaires résulte d'une instabilité primaire d'ondulation comme pressenti dans les théories.

II.3.5 Contrainte imposée :

Nous venons d'étudier la formation de vésicules multilamellaires à cisaillement imposé : la transition dynamique 1/2 (Lamelles/MLVs) dans le plan $(\phi, \dot{\gamma})$. Diat *et al.* ont également établi le diagramme d'orientation du système quaternaire (*système à l'huile*) dans le plan (ϕ, σ) , où σ est la contrainte appliquée [4b]. Ainsi, ces auteurs reportent que cette transition peut être caractérisée par une coexistence des états 1 et 2 pour certaines valeurs du pas smectique. Ces natures différentes de la transition 1/2 dépendant du paramètre de contrôle motivent donc une étude de la formation des vésicules multilamellaires lorsque la contrainte est imposée.

II.3.6 Procédure expérimentale :

Les phases lamellaires sont laissées au repos plusieurs semaines avant utilisation de façon à s'assurer de leur état d'équilibre.

La solution est introduite dans la cellule de Couette du rhéomètre. Cette cellule étant transparente, nous pouvons donc suivre l'évolution temporelle de la figure de diffusion de lumière pendant l'expérience. Toutefois, cette cellule n'est pas adaptée de façon formelle à la DLPA : le laser traverse en effet l'entrefer par deux fois, ce qui se traduit par une anisotropie de la figure de diffusion. La figure II.16 représente le protocole expérimental. Nous appliquons à la phase lamellaire un créneau de contrainte d'une valeur nulle à une valeur σ conduisant à la formation de vésicules multilamellaires (état 2), l'origine des temps des cinétiques de formation de MLVs est cette mise en écoulement à σ . Nous suivons alors l'évolution temporelle du cisaillement $\dot{\gamma}$ et de la figure de diffusion obtenue en DLPA.

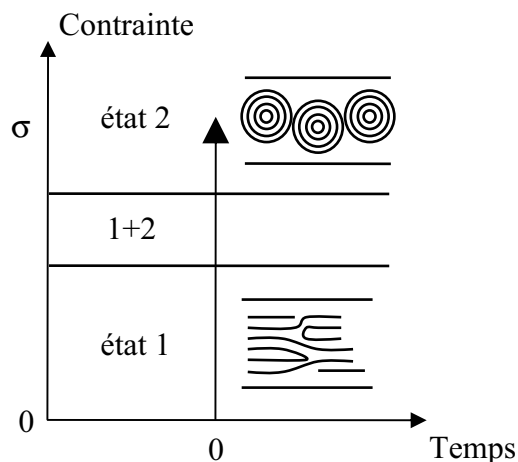


Figure II.16 : Représentation schématique de la procédure expérimentale utilisée lors de la formation de vésicules multilamellaires à contrainte imposée.

II.3.7 Cinétique de formation :

Nous suivons la cinétique de formation des MLVs à contrainte imposée pour le système à l'huile (*cf.* § II.3.5). La figure II.17a montre l'évolution temporelle de la figure de diffusion de lumière et de la texture obtenue en microscopie optique lorsqu'une contrainte constante σ est appliquée à la phase L_α .

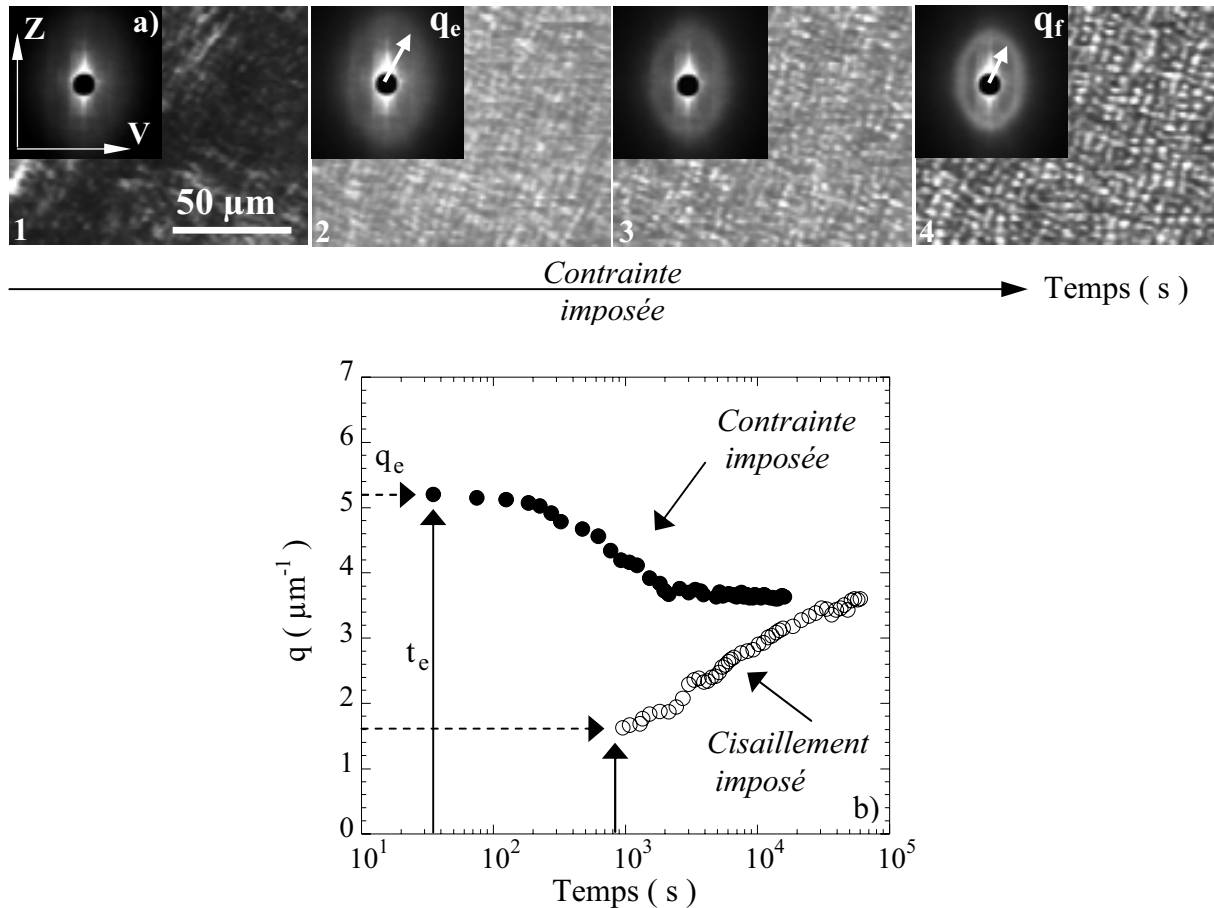


Figure II.17 : a) Observations obtenues en microscopie optique entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) pour une phase L_α à l'huile, lorsqu'une contrainte constante est appliquée à $t = 0$ s : 1) $t = 15$ s, 2) $t = 35$ s, 3) $t = 600$ s 4) $t = 16500$ s ($\sigma = 9$ Pa). En insert : évolution temporelle des figures de diffusion de lumière durant la cinétique. b) Variation correspondante de la position du pic de Bragg q en fonction du temps (●). Les symboles vides (○) correspondent à l'application du cisaillement obtenue à l'état stationnaire pour $\sigma = 9$ Pa : $\dot{\gamma} = 4.6$ s $^{-1}$. Le système est constitué de 12.34 wt. % d' SDS, 13.54 wt. % de pentanol, 55 wt. % de dodécane et de 19.12 wt. % d'eau ($d = 131$ Å).

Les premières observations expérimentales concordent avec les mesures effectuées à cisaillement imposé. En effet, une forte diffusion de lumière aux petits angles, légèrement allongée dans le sens de la vorticité (voir insert Fig. II.17a.1), est observée aux temps courts de la cinétique de formation. De même, après un temps $t = t_e$, un anneau de diffusion apparaît soudainement à un vecteur d'onde fini $q = q_e$ (insert Fig. II.17a.2) dénotant l'apparition d'une longueur d'onde caractéristique dans l'échantillon.

En revanche, contrairement à la formation des MLVs à cisaillement imposé, cet anneau se déplace alors continûment *vers les petits vecteurs d'ondes* (Fig. II.17b) afin d'atteindre sa position finale $q = q_f$, caractéristique de la texture oignon à l'état d'équilibre (inserts Fig. II.17a.4). L'échantillon observé entre polariseur croisé pour $t < t_e$ révèle une texture très similaire à celle correspondant à la phase lamellaire avant la mise en écoulement (Fig. II.17a.1). D'une manière identique à l'étude effectuée lorsque le cisaillement est appliqué, les observations effectuées à $t = t_e$ et $t > t_e$ révèlent une modulation homogène de l'indice optique laissant apparaître une texture qui ressemble beaucoup à celle obtenue à l'état stationnaire (Fig. II.17a.2 et Fig. II.4a.4): une texture spécifique à une assemblée formée de MLVs monodisperses en phase compacte.

En conséquence, lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle, nos observations suggèrent que la formation des vésicules multilamellaires impliquerait toujours une *instabilité hydrodynamique* des membranes.

Nous pouvons dégager de ces premiers résultats expérimentaux deux différences notables qui semblent résulter de la nature du paramètre hors équilibre employé. Lorsque la contrainte est appliquée, l'émergence de la structure se produit aux grands vecteurs d'ondes, la valeur de q décroissant par la suite afin d'atteindre l'état d'équilibre. De même, nous remarquons également que les temps mis en jeu à contrainte imposée (t_e et le temps caractéristique de relaxation vers l'état stationnaire) sont clairement plus grands lorsque le cisaillement est appliqué (voir Fig. II.17b).

II.3.8 Etude de la structure émergente :

Nous effectuons une étude systématique, en fonction du pas smectique d et de la contrainte appliquée, de la taille d'apparition de la structure R_e correspondant au vecteur d'onde émergeant q_e , reliés par la relation : $R_e = 2\pi/q_e$ (Fig. II.18).

La taille R_e semble varier comme l'inverse de la contrainte appliquée : $R_e \propto 1/\sigma$. Une telle variation de la taille des vésicules multilamellaires pourrait être interprétée en se basant sur l'approche de Van der Linden *et al.* [16a]. En effet, ces auteurs suggèrent que la taille R des MLVs, dans le régime stationnaire, varie comme $R \approx \chi_{\text{eff}}/\sigma$. Dans cette relation, σ est la contrainte visqueuse et $\chi_{\text{eff}} = \sqrt{K\bar{B}}$ une tension de surface effective traduisant le coût de déformation d'une vésicule multilamellaire. En introduisant dans cette pseudo tension de surface les valeurs de K et \bar{B} (cf. § II.3.3), la taille des MLVs varie comme $R \propto \frac{1}{\sigma} d^{-2}$.

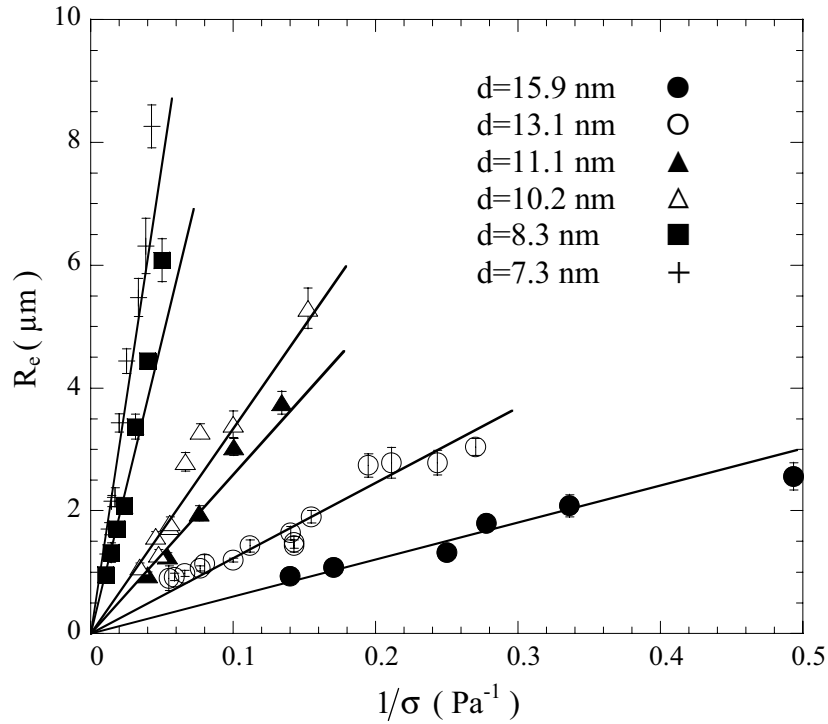


Figure II.18 : Evolution de la taille caractéristique R_e en fonction de l'inverse de la contrainte appliquée σ pour différentes valeurs du pas smectique d : (+) $d = 73 \text{ \AA}$, (■) $d = 83 \text{ \AA}$, (Δ) $d = 102 \text{ \AA}$, (\blacktriangle) $d = 111 \text{ \AA}$, (O) $d = 131 \text{ \AA}$ et (\bullet) $d = 159 \text{ \AA}$. Les lignes pleines sont associées au meilleur ajustement linéaire : $R_e = S(d) \frac{1}{\sigma}$.

Nous déterminons expérimentalement l'évolution la taille d'apparition R_e en fonction du pas smectique de la phase lamellaire : $R_e \propto \frac{1}{\sigma} d^{-\alpha}$ avec $\alpha \approx 4$ (Fig. II.19). Cette longueur

caractéristique dépend donc très fortement de la distance smectique et nous ne pouvons pas expliquer ses variations en terme de tension de surface effective.

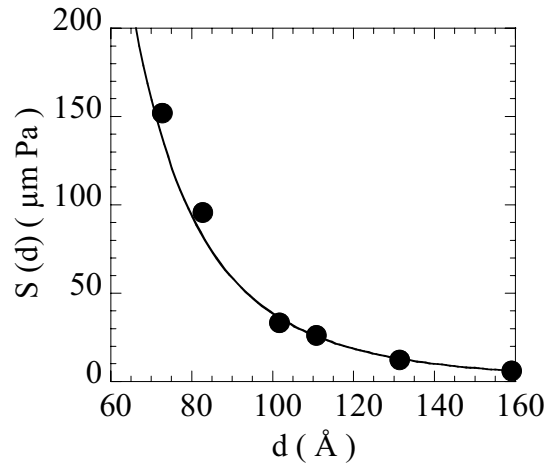


Figure II.19 : Variation de la pente $S(d)$ en fonction de d . Cette pente est obtenue de l'ajustement linéaire : $R_e = S(d) \frac{1}{\sigma}$. La ligne pleine correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance : $S(d) \propto d^{-\alpha}$ avec $\alpha = (3.99 \pm 0.03)$.

II.3.9 Signature rhéologique ; quel est le paramètre pertinent ? :

Nous poursuivons l'étude de la formation des MLVs par l'analyse de la réponse rhéologique obtenue lors de la cinétique.

La figure II.20 représente l'évolution temporelle du cisaillement lors de la cinétique de formation des MLVs lorsque le créneau de contrainte est appliqué. Nous observons aux temps courts une augmentation du cisaillement mesuré : l'échantillon se rhéofluidifie. Le cisaillement atteint une valeur maximale $\dot{\gamma}_d$, puis décroît afin d'atteindre le régime stationnaire : l'échantillon se rhéoépaissit. Ce type de comportement a déjà été observé par Bergenholtz et Wagner lors de l'étude de la texture oignon du système AOT/Eau salée [13]. La valeur du cisaillement de dépassement $\dot{\gamma}_d$ semble croître avec la contrainte appliquée (voir Fig. II.20). Pour des faibles valeurs de la contrainte, nous remarquons un phénomène déjà observé par P. Olmsted [30] : deux valeurs du cisaillement de dépassement, deux « bosses » dans l'évolution temporelle du cisaillement. Le temps caractéristique auquel intervient le cisaillement de dépassement ne semble pas dépendre de la contrainte appliquée. Ce temps est très court ($t_d \approx 1$ s) et l'on peut se demander si ce phénomène n'est simplement pas relié à

une réponse mécanique du rhéomètre lorsque le créneau de contrainte est effectué à $t = 0$ s. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé la même expérience en utilisant un fluide Newtonien : une huile de silicone de viscosité $\eta = 50$ mPas à $T = 25$ °C (voir insert Fig. II.20). Nous n'observons pas le phénomène de dépassement pour ce type de fluide. L'existence d'un cisaillement de dépassement semble donc étroitement liée à un changement dans la microstructure du fluide.

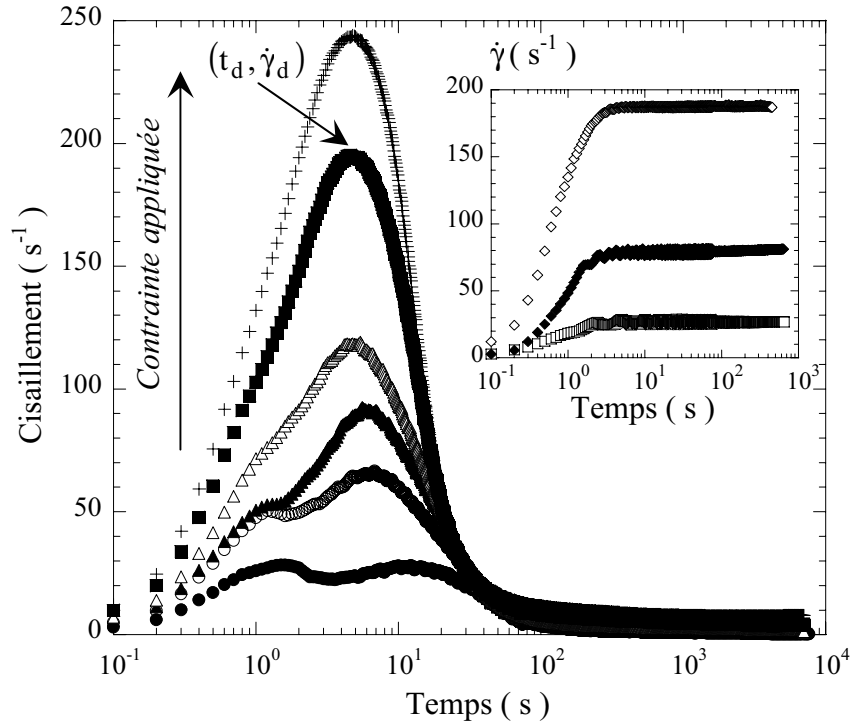


Figure II.20 : Evolution temporelle du cisaillement mesuré lorsqu'une contrainte est appliquée à la phase L_α à $t = 0$ s. Les symboles correspondent aux différentes contraintes : (●) $\sigma = 2$ Pa, (○) $\sigma = 3$ Pa, (▲) $\sigma = 3.6$ Pa, (△) $\sigma = 4$ Pa, (■) $\sigma = 5.9$ Pa et (+) $\sigma = 7.1$ Pa. Le système est constitué de 10.62 wt.% d'SDS, 12.91 wt.% de pentanol, 60 wt.% de dodécane et de 16.47 wt.% d'eau ($d = 159$ Å). En insert : évolution temporelle du cisaillement lorsqu'un créneau de contrainte est imposé à une huile de silicone (viscosité $\eta = 50$ mPas à $T = 20$ °C): (□) $\sigma = 1$ Pa, (◆) $\sigma = 3$ Pa et (◇) $\sigma = 7$ Pa.

Nous réalisons une étude systématique du cisaillement de dépassement en fonction de d (Fig. II.21). Nous déterminons que $\dot{\gamma}_d$ augmente avec la contrainte appliquée pour un pas smectique donné et semble varier comme $\dot{\gamma}_d \propto \sigma^A$, avec $A \approx 3/2$.

De même, nous notons que pour une contrainte donnée, la valeur de $\dot{\gamma}_d$, varie très fortement avec le pas smectique.

Une question importante peut alors être posée : la grandeur pilotant la variation de la taille lors de la formation des vésicules multilamellaires est-elle uniquement la variable hors équilibre?

En effet, lorsque le cisaillement est imposé, le rotor étant le cylindre extérieur, la taille de la structure MLVs décroît depuis sa valeur initiale R_e pour atteindre le régime stationnaire. Au contraire, lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle, le rotor étant le cylindre intérieur, cette taille croît pour relaxer vers l'état stationnaire. Cette différence pourrait donc être simplement le fruit du changement de configuration de cellule.

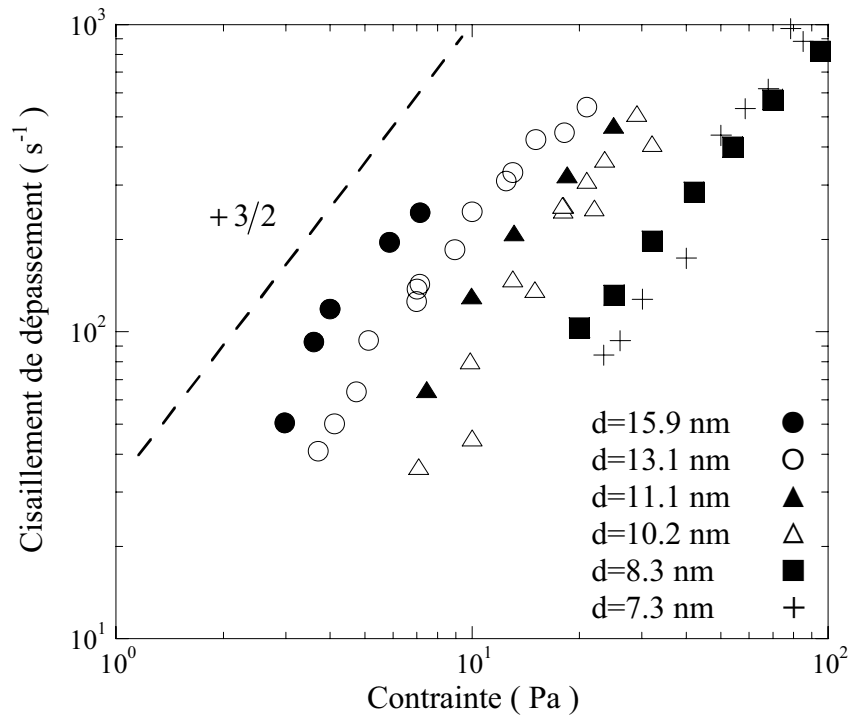


Figure II.21 : Evolution du cisaillement de dépassement $\dot{\gamma}_d$ en fonction de la contrainte appliquée σ pour différentes valeurs du pas smectique d : (+) $d = 73 \text{ \AA}$, (■) $d = 83 \text{ \AA}$, (Δ) $d = 102 \text{ \AA}$, (\blacktriangle) $d = 111 \text{ \AA}$, (O) $d = 131 \text{ \AA}$ et (●) $d = 159 \text{ \AA}$. La ligne en tiret (pente $3/2$) et un guide pour l'œil.

Afin de vérifier si la configuration des cellules joue un rôle dans la génération des MLVs, nous accomplissons des expériences de formation (Fig. II.22) d'une part (i) à cisaillement appliqué et d'autre part (ii) à contrainte imposée sur une même cellule de Couette (rhéomètre TA Instruments AR1000) pour laquelle le rotor est le cylindre intérieur (entrefer

$D = 0.7$ mm, rayon du rotor $R_{in} = 24$ mm). Le cisaillement appliqué dans la première expérience est celui que nous mesurons à l'état stationnaire de MLVs obtenu lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle. Nous obtenons les mêmes résultats que précédemment : dans le premier cas (i), la taille décroît au cours du temps afin d'atteindre le régime stationnaire alors qu'elle croît dans le deuxième cas (ii) (insert Fig. II.22). Nos résultats expérimentaux montrent ainsi, que la variable hors équilibre imposée est le pilote de la variation de taille lors de la cinétique de formation des MLVs.

De plus, si nous avons constaté que le temps de formation des vésicules multilamellaires à cisaillement imposé (*cf.* Fig. II.15) est indépendant de la taille de la cellule de Couette, nous remarquons, en revanche, qu'un deuxième temps, caractéristique de la relaxation de la structure vers l'état stationnaire semble être d'autant plus court que la cellule d'écoulement est petite (comparer les Fig. II.17b et insert Fig.II.22).

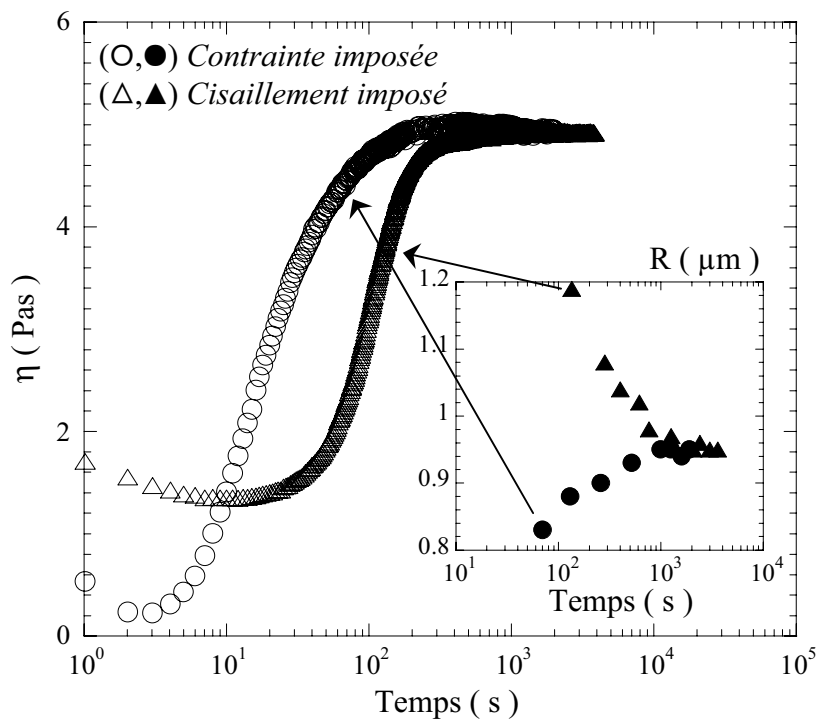


Figure II.22 : Evolution temporelle de la viscosité mesurée lorsqu'une contrainte (O) ou un cisaillement (Δ) constant est appliqué à la phase L_α à $t = 0$ s. En insert : variation correspondante de la taille $R = 2\pi/q$ au cours du temps durant les cinétiques de formation à contrainte (●) et à cisaillement (▲) imposés. Nous appliquons le cisaillement (Δ, \blacktriangle) mesuré à l'état stationnaire lorsque la contrainte est imposée. Le système est constitué de 12.34 wt. % d' SDS, 13.54 wt. % de pentanol, 55 wt. % de dodécane et de 19.12 wt. % d'eau ($d = 131 \text{ \AA}$).

L'apparition de la structure MLVs se produit à t_e , lorsque l'échantillon se rhéoépaissit ($t_e \gg t_d$) (voir Fig. II.22). Nous étudions les variations de t_e et de γ_e , la déformation subie par l'échantillon à t_e , en fonction de la contrainte appliquée et pour différentes valeurs du pas smectique (Fig. II.23). Notons qu'il est très difficile de décrire de manière claire les variations de t_e et de donc de γ_e en fonction de σ . En effet, contrairement aux mesures effectuées à cisaillement imposé, le laser traverse deux fois la cellule de d'écoulement lorsque la contrainte est appliquée. Ceci a pour conséquence, d'une part une anisotropie dans la figure de diffusion dans le sens de la vorticité, et d'autre une forte altération du contraste de l'anneau de diffusion. S'il est aisé de relever la taille initiale de l'anneau qui subsiste quelques dizaines de secondes à la même taille (voir Fig. II.17b), il est par contre difficile de mesurer précisément le temps d'apparition de la structure à contrainte imposée. Une façon de caractériser ce temps plus aisément sera sûrement de mesurer l'évolution de la conductivité dans le sens de la vitesse. Nous pouvons cependant remarquer que le temps t_e semble décroître avec la contrainte appliquée (Fig. II.23a). De même, pour une contrainte donnée, ce dernier paraît diminuer lorsque la distance smectique augmente. Enfin, il est ardu de définir précisément si la déformation γ_e subie par l'échantillon à t_e est une constante de la contrainte appliquée ou non (Fig. II.23b).

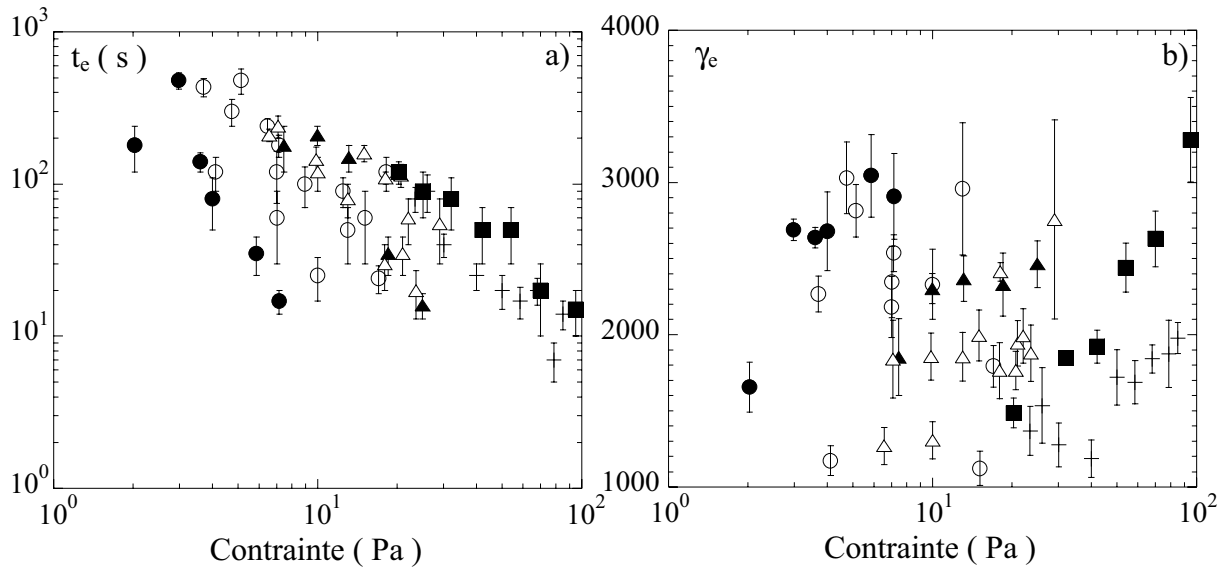


Figure II.23 : a) Evolution du temps d'apparition de la structure t_e en fonction de la contrainte appliquée σ et b)  volution de la déformation γ_e subie par l'échantillon à t_e en fonction de σ . Les différentes valeurs du pas smectique sont : (+) $d = 73 \text{ \AA}$, (■) $d = 83 \text{ \AA}$, (Δ) $d = 102 \text{ \AA}$, (\blacktriangle) $d = 111 \text{ \AA}$, (O) $d = 131 \text{ \AA}$ et (\bullet) $d = 159 \text{ \AA}$.

Afin de poursuivre la discussion concernant le mécanisme de formation des MLVs lorsque la contrainte est appliquée, nous tentons de construire un travail total W_T fourni à l'échantillon pour former les vésicules multilamellaires à t_e : $W_T = 2\pi R_{in} H \sigma \gamma_e D$ (4). Dans cette relation, $2\pi R_{in} H \sigma$ représente la force appliquée sur l'échantillon, H étant la hauteur de fluide cisailé, et $\gamma_e D$, le déplacement total effectué à $t = t_e$. La Figure II.24 représente l'évolution de W_T en fonction de la taille d'apparition de la structure de MLVs, R_e . Le travail total semble varier comme l'inverse de la taille initiale : $W_T \propto 1/R_e$.

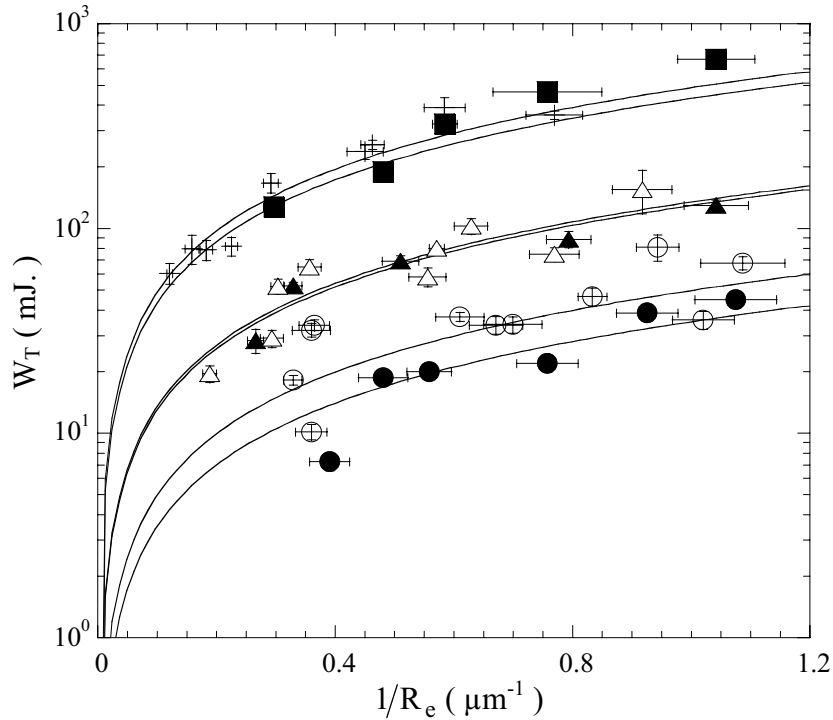


Figure II.24 : Représentation semi-log de l'évolution du travail total fourni W_T en fonction de l'inverse de la taille initiale R_e . Les symboles représentent différentes valeurs du pas smectique d : (+) $d = 73 \text{ \AA}$, (■) $d = 83 \text{ \AA}$, (Δ) $d = 102 \text{ \AA}$, (\blacktriangle) $d = 111 \text{ \AA}$, (\circ) $d = 131 \text{ \AA}$ et (\bullet) $d = 159 \text{ \AA}$. Les lignes pleines correspondent au meilleur ajustement linéaire :

$$W_T = S'(d) \frac{1}{R_e}.$$

Nous pouvons décrire W_T comme la somme des contributions du travail visqueux W_V dissipé dans l'échantillon et des travaux élastiques et de tension de surface, respectivement W_E et W_{TS} , fournis pour produire les vésicules de taille R_e . Nous développons les travaux

W_E et W_{TS} d'une part en terme d'apport élastique, $W_E = n_e \frac{4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})}{d} R_e$ (5), et d'autre

part en fonction de la tension de surface effective : $W_{TS} = n_e 4\pi\chi_{\text{eff}} R_e^2$ (6). Dans ces équations, n_e représente le nombre de vésicules possédant une taille R_e à $t = t_e$; la fraction volumique de vésicules étant égale à 100%, ce nombre peut être écrit en première approximation comme $n_e = V/R_e^3$, avec V le volume de l'échantillon cisailé : $V = 4 \text{ cm}^3$.

Les expressions (5) et (6) deviennent alors respectivement : $W_E = \frac{4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})V}{d} / R_e^2$ et

$W_{TS} = 4\pi\chi_{\text{eff}} V/R_e$. Lorsque la taille d'apparition R_e est supérieure à une taille critique $R_c = \frac{(2\kappa + \bar{\kappa})}{d\chi_{\text{eff}}}$, le travail de surface W_{TS} supplante alors le travail élastique W_E . Nous

pouvons estimer cette taille critique, avec $(2\kappa + \bar{\kappa}) \approx k_B T$ et $\chi_{\text{eff}} \approx k_B T/d^2$: elle est de l'ordre de quelques fois la distance smectique d . Ainsi, compte tenu des tailles R_e mises en jeu dans nos expériences, seules les contributions de tension de surface et visqueuses sont à prendre à considération.

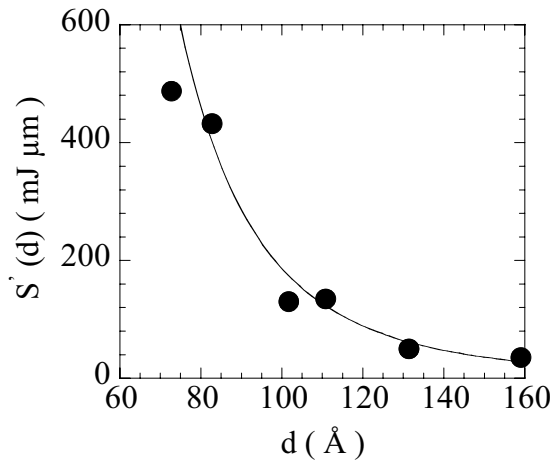


Figure II.25: Variation de la pente $S'(d)$ en fonction de d . Cette pente est obtenue de l'ajustement linéaire : $W_T = S'(d) \frac{1}{R_e}$. La ligne pleine correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance : $S'(d) \propto d^{-\beta}$ avec $\beta = (4.05 \pm 0.03)$.

Comparons les ordres de grandeurs des facteurs du travail total W_T ($\propto 1/R_e$) et du travail de tension de surface W_{TS} ($\propto 1/R_e$). Le premier facteur correspond à la pente $S'(d)$ obtenue de

Chapitre II : Formation de Vésicules Multilamellaires

l'ajustement linéaire $W_T = S'(d)/R_e$: $S'(d) \approx 10 - 100 \text{ mJ}\mu\text{m}$ (voir Fig. II.25). Nous estimons alors le facteur de W_{TS} : $4\pi\chi_{\text{eff}} V \approx 0.1 - 1 \text{ mJ}\mu\text{m}$. Le travail de tension de surface traduisant le coût énergétique fourni pour déformer les vésicules est donc de plusieurs ordres de grandeurs inférieur au travail total fourni.

Finalement, les contributions élastiques et de tension de surface semblent négligeables devant le travail visqueux W_V . La quasi-intégralité du travail fourni est donc dissipé de manière visqueuse, et le travail visqueux varie comme l'inverse de la taille d'apparition de la structure : $W_T \approx W_V \propto 1/R_e$.

II.4 Conclusion :

Nous avons montré que la formation de la structure MLVs par la mise en écoulement de la phase lamellaire, stabilisée par des interactions d'ondulation, se produit de manière homogène dans la cellule d'écoulement à un vecteur d'onde q_e bien défini et semble être le résultat d'une instabilité hydrodynamique.

Nous avons déterminé que la formation à cisaillement imposé est le résultat d'un mécanisme contrôlé par la déformation subie par l'échantillon. De plus, l'étude systématique de q_e en fonction des paramètres de l'expérience, le cisaillement $\dot{\gamma}$, l'entrefer de la cellule D et le pas smectique d suggère que la structuration en vésicules multilamellaires résulte d'une instabilité primaire d'ondulation comme pressenti dans les théories. L'apparition de la structure MLVs serait donc le fruit d'une instabilité hydrodynamique gardant la mémoire de l'instabilité primaire d'ondulation des couches smectiques.

Nous avons également étudié la cinétique de formation de vésicules multilamellaires lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle. Nous avons ainsi montré des similitudes entre les deux expériences : la structuration s'effectue aussi de manière homogène dans la cellule d'écoulement pour une taille initiale finie, $R_e = 2\pi/q_e$, qui varie comme l'inverse de la contrainte appliquée. En revanche, le mécanisme de formation à contrainte imposée semble plus subtil qu'à cisaillement appliqué, et les difficultés expérimentales ne nous permettent pas pour l'instant de préciser si le processus est contrôlé par la déformation ou non. Cependant, nous suggérons dans cette deuxième partie que le mécanisme de structuration des vésicules multilamellaires pourrait être gouverné par le travail total fourni à l'échantillon.

Notons également, qu'il n'existe pas, hélas, de pistes théoriques concernant la formation de MLVs lorsque la contrainte est appliquée ; ceci est probablement dû à la difficulté d'imposer la contrainte plutôt que le cisaillement dans de telles théories [30].

Une étude de l'évolution temporelle de la conductivité lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle est envisagée. Nous pourrions ainsi éclaircir les points restés obscurs lors des expériences à contrainte appliquée tels les variations du temps t_e et donc de la déformation γ_e en fonction de la contrainte.

De même, le système AOT/Eau salée offre la possibilité de contrôler la valeur de la constante élastique de courbure gaussienne, $\bar{\kappa}$, en changeant la salinité de la phase. Une étude en cours de la formation des MLVs en fonction de la salinité permettra également de

Chapitre II : Formation de Vésicules Multilamellaires

déterminer une éventuelle influence de $\bar{\kappa}$ sur les mécanismes de formation (cisaillement et contrainte imposés).

Références du chapitre II :

- [1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [2] A. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** 6119 (1997).
- [3] S. T. Milner et M. E. Cates, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 1856 (1989) ; J. Yamamoto et H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **74** 932 (1995) ; R. Bruinsma et Y. Rabin, *Phys. Rev. A*, **45** 994 (1992).
- [4a] O. Diat, et D. Roux, *J. Phys. II (France)* **3** 9 (1993) ; O. Diat, F. Nallet et D. Roux, *J. Phys. II (France)* **3** 1427 (1993).
- [4b] D. Roux, F. Nallet et O. Diat, *Europhys. Lett.*, **24** 53 (1993) ; O. Diat, « *Effet du cisaillement sur les phases lyotropes : phases lamellaires et phases éponges* ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1993).
- [5] T. Hashimoto, K. Matsuzaka, E. Moses et A. Onuki, *Phys. Rev. Lett.*, **74** 126 (1995) ; *Phys. Rev. E*, **56** 6970 (1997) ; G. Cristobal, J. Rouch, P. Panizza et T. Narayanan, *Phys. Rev. E*, **64** 011505 (2001).
- [6] P. Ostwald et M. Kléman, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **43** L-411 (1983).
- [7] P. Ostwald et S. I. Ben-Abraham, *J. Phys. (Paris)*, **43** 1193 (1982).
- [8] A.S. Wunenburger, A. Colin, T. Colin et D. Roux, *Eur. Phys. J. E*, **2** 277 (2000).
- [9] A. G. Zilman et R. Granek, *Eur. Phys. J. B*, **11** 593 (1999).
- [10] S. Marlow et P. Olmsted, *Eur. Phys. J. E*, **8** 485 (2002).
- [11] O. Dhez, F. Nallet et O. Diat, *Europhys. Lett.*, **55** 821 (2001).
- [12] R. Weigel, J. Lauger, W. Richtering et P. Lindner, *J. Phys. II France*, **6** 529 (1996).
- [13] J. Bergenholtz et N. J. Wagner, *Langmuir*, **12** 3122 (1996). G. Fritz, N. J. Wagner et E. W. Kaler, *Langmuir* **19** 8709 (2003).
- [14] J. Zipfel, J. Berghausen, P. Lindner et W. Richtering, *J. Phys. Chem. B*, **103** 2841 (1999).
- [15] K. Mortensen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6** 140 (2001).
- [16a] E. Van der Linden, W. T. Hogervorst et H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **12** 3127 (1996).
- [16b] E. Van Der Linden et J. H. Droge, *Physica A*, **193** 439 (1993).
- [17] A. Léon, D. Bonn, J. Meunier, A. Al-Kahwaji, O. Greffier et H. Kellay, *Phys. Rev. Lett.*, **84** 1335 (2000).
- [18] J. Zipfel, F. Nettesheim, P. Lindner, T. D. Le, U. Olsson et W. Richtering, *Europhys. Lett*, **53** 335 (2001).

- [19] F. Nettesheim, J. Zipfel, U. Olsson, F. Renth, P. Lindner et W. Richtering, *Langmuir*, **19** 3603 (2003).
- [20] J. Yamamoto et H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **74** 932 (1995).
- [21] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **33a**, 305 (1978).
- [22] O. Gosh et C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **91** 4528 (1987).
- [23] E. Freyssingeas, F. Nallet et D. Roux, *Langmuir*, **12** 6028 (1996).
- [24] D. Roux et A.-M. Bellocq, *Physics of amphiphiles*, V. Degiorgio, M. Corti Eds. (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [25] E. Freyssingeas, « *Diffusion du rayonnement par des phases de membranes : phases lamellaires, phases éponges* ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (1994).
- [26] L. Soubiran, C. Coulon, P. Sierro et D. Roux, *Europhys. Lett.*, **31** 243 (1995).
- [27] J. I. Escalante et H. Hoffmann, *J. Phys. Condens. Mater.*, **12** 438 (2000).
- [28] P. Panizza, L. Soubiran, C. Coulon et D. Roux, *Phys. Rev. E*, **64** 021502 (2001).
- [29] F. Nallet, D. Roux et S. T. Milner, *J. Phys. (Paris)* **51**, 2333 (1990).
- [30] P. Olmsted, *communication privée*.
- * L. Courbin, J.-P. Delville, J. Rouch et P. Panizza, *Phys. Rev. Lett.* **89** 148305 (2002).

Chapitre III
Etats Stationnaires

III.1 Introduction :

En conséquence de leur auto assemblage en solution, les molécules de tensioactifs peuvent engendrer des phases de membranes comme les phases éponges (L_3) et les phases lamellaires (L_α) [1] (Fig. III.1). Dans la phase lamellaire, les bicouches de surfactants sont séparées par le solvant et forment un empilement périodique dont la distance de répétition et la normale aux couches sont respectivement le pas smectique d et le vecteur \bar{n} (voir insert Fig. III.1). En revanche, dans la phase éponge, ces mêmes membranes sont connectées de façon aléatoire et séparent l'espace en deux sous volumes équivalents ; la distance caractéristique dans la phase L_3 est la taille moyenne des pores ζ (insert Fig.III.1). Comme ces phases de membranes sont constituées de surfaces de grandes dimensions dans l'espace, de forts couplages avec la mise en écoulement sont alors observés.

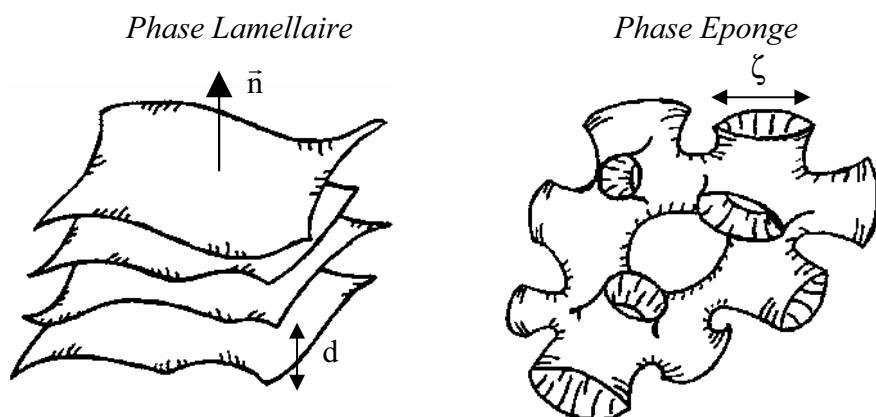


Figure III.1 : Représentation schématique d'une phase lamellaire (distance smectique d et vecteur normal aux couches \bar{n}) et d'une phases éponge (taille des pores ζ).

Sous écoulement de cisaillement, trois différents états stationnaires sont généralement rencontrés dans la phase L_α (Fig.III.2a), résultant de son comportement non Newtonien [2].

Aux très faibles cisaillements, typiquement $\dot{\gamma} \leq 1 \text{ s}^{-1}$, les lamelles sont majoritairement dirigées avec leur normale \bar{n} parallèle à la direction du gradient de vitesse $\vec{\nabla}V$. Cette orientation est communément appelée l'orientation « c » (état 1). Pour les cisaillements intermédiaires, $\dot{\gamma} \approx 1 - 100 \text{ s}^{-1}$, les membranes s'enroulent sur elles-mêmes. On observe alors une nouveau régime (état 2), une assemblée constituées de vésicules multilamellaires monodisperses (MLVs) en phase compactes : la texture « oignon » [2-6]. Pour des

cisaillements supérieurs, $\dot{\gamma} \approx 10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$, ces vésicules, à leur tour instables sous écoulement, se déroulent et laissent place à une nouvelle organisation planaire des lamelles (état 3). Dans ce troisième régime stationnaire, les membranes sont orientées avec leur normale soit dans la direction du gradient de vitesse (orientation « c », $\vec{n} // \vec{\nabla}V$) soit parallèle à la direction de la vorticité \vec{Z} (orientation « a », $\vec{n} // \vec{Z}$) suivant la phase L_α utilisée. Ces diff erents régimes stationnaires, correspondant à diff erentes organisations des membranes dans l'espace, sont séparés par des transitions dynamiques dont la nature est très étroitement liée à la variable dynamique (cisaillement ou contrainte) employée [2,7]. Nous avons par ailleurs étudié dans le chapitre précédant la formation de la structure MLVs (Fig. II.2b, transition dynamique 1/2) obtenue par la mise en écoulement d'une phase L_α stabilisée par interaction d'ondulation. Nous y avons également évoqués la notion de *diagramme d'orientation*.

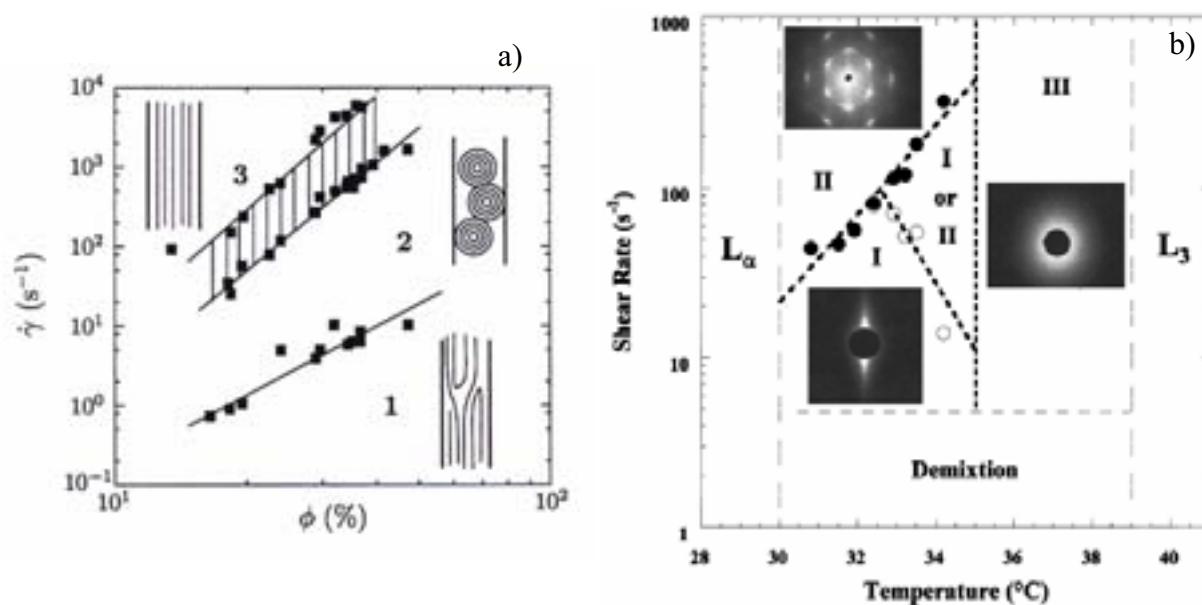


Figure III.2 : Exemples de diagrammes hors équilibre : a) Diagramme d'orientation de la phase lamellaire SDS, pentanol, eau et dodécane dans le plan $(\phi, \dot{\gamma})$ ou ϕ est la fraction volumique de membrane [2]. b) Diagramme de cisaillement pour le mélange de phase L_α / L_3 du système SDS, octanol et eau salée dans le plan $(T, \dot{\gamma})$, ou T est la température [8].

On reporte dans ce type de diagrammes les diff erentes structures stationnaires induites par la mise en écoulement en fonction de la variable dynamique de contrôle (contrainte ou taux de cisaillement) et d'un paramètre thermodynamique pertinent comme, par exemple, la

température, la fraction volumique de membrane ou la salinité [2,8-10]. Les phases éponges sont des fluides Newtoniens qui peuvent également présenter un couplage à l'écoulement et éventuellement se transformer pour de très grands cisaillements en phase lamellaire [11-13].

Le coût énergétique nécessaire à la création d'interfaces entre les deux phases de membranes lamellaires et éponges est très faible : la tension de surface est de l'ordre de $\chi \approx 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}$ [14]. Considérons un mélange de phases L_α/L_3 sous écoulement. Il existe une compétition entre la thermodynamique qui tend à une séparation de phase macroscopique entre deux mono domaines L_α et L_3 et le cisaillement qui favorise la fragmentation de ces domaines. La faible tension de surface favorise donc la création d'interfaces même pour de faibles taux de cisaillement. C'est la raison pour laquelle, ce type de mélange en séparation de phase est un candidat de choix pour étudier le couplage Structure/Ecoulement pour un mélange de phases Newtonienne/non Newtonienne. On peut alors se demander si la notion de diagramme d'orientation peut être étendue à ce type de fluide.

La réponse a récemment été apportée par G. Cristobal *et al.* [8] qui ont étudié l'effet de l'écoulement sur un tel mélange L_α/L_3 constitué de lauryl sulfate de sodium (SDS), d'octanol et d'eau salée (la fraction massique de sel est $S = 2 \text{ wt. \%}$). Au dessus d'un cisaillement critique, ils ont montré l'absence de séparation de phase macroscopique, et l'existence de différents états stationnaires séparés par des transitions dynamiques hors équilibre (Fig. III.2b). Ils ont en particulier mis en évidence dans ce mélange de phases, un phénomène de bistabilité structurelle entre des gouttelettes multilamellaires organisées en structure cristalline (état II) et des rubans multilamellaires (état I, « *elongated structures* », ES) immergés dans la matrice éponge [15].

Afin de démontrer l'universalité d'un tel phénomène, nous allons étudier l'effet de l'écoulement dans un mélange de phase L_α/L_3 différent. Nous allons montrer que nous obtenons également des états stationnaires séparés par des transitions dynamiques et nous établirons un diagramme hors équilibre pour cette solution diphasique. Nous allons déterminer l'influence de la fraction volumique de phase lamellaire, ϕL_α , sur la topologie des différents régimes stationnaires rencontrés. Nous allons en particulier montrer l'existence, (i) dans les régions riches en phase lamellaire, d'une transition hors équilibre entre une structure « vitreuse » et cristalline constituées d'une assemblée de gouttelettes multilamellaires monodisperses et (ii) dans les zones pauvres en phase lamellaire, d'un état constitué de longues structures allongées dans le sens de l'écoulement (ES).

III.2 Système expérimental :

III.2.1 Fluide étudié :

Nous utilisons le mélange pseudo binaire AOT/Eau salée (Fig. III.3a) préparé pour des fractions massiques (*i.e.* wt. %) en AOT et en eau salée respectivement égales à 20 wt. % et 80 wt. %. Le diagramme de phase à l'équilibre, publié par Gosh et Miller [16], est présenté en détail au chapitre I.

A $T = 25^\circ\text{C}$, le diagramme de phase de ce système présente un domaine de phase lamellaire pour les faibles salinités ($S < 1.5$ wt. %) tandis qu'une région de phase éponge est observée pour les hautes salinités ($S > 2$ wt. %) (voir Fig.III.3a). Pour les salinités intermédiaires, 1.5 wt. % $< S < 2$ wt. %, le système est une coexistence de phase L_α / L_3 . Une fois préparée, les échantillons sont laissés au repos plusieurs semaines avant utilisation afin d'atteindre leur état d'équilibre thermodynamique. Pour étudier l'effet de l'écoulement sur ce système, nous fixerons dans un premier temps la température à $T = 25^\circ\text{C}$ et nous changerons la salinité puis nous étudierons une solution dont la salinité est $S = 1.6$ wt. % et ferons varier la température.

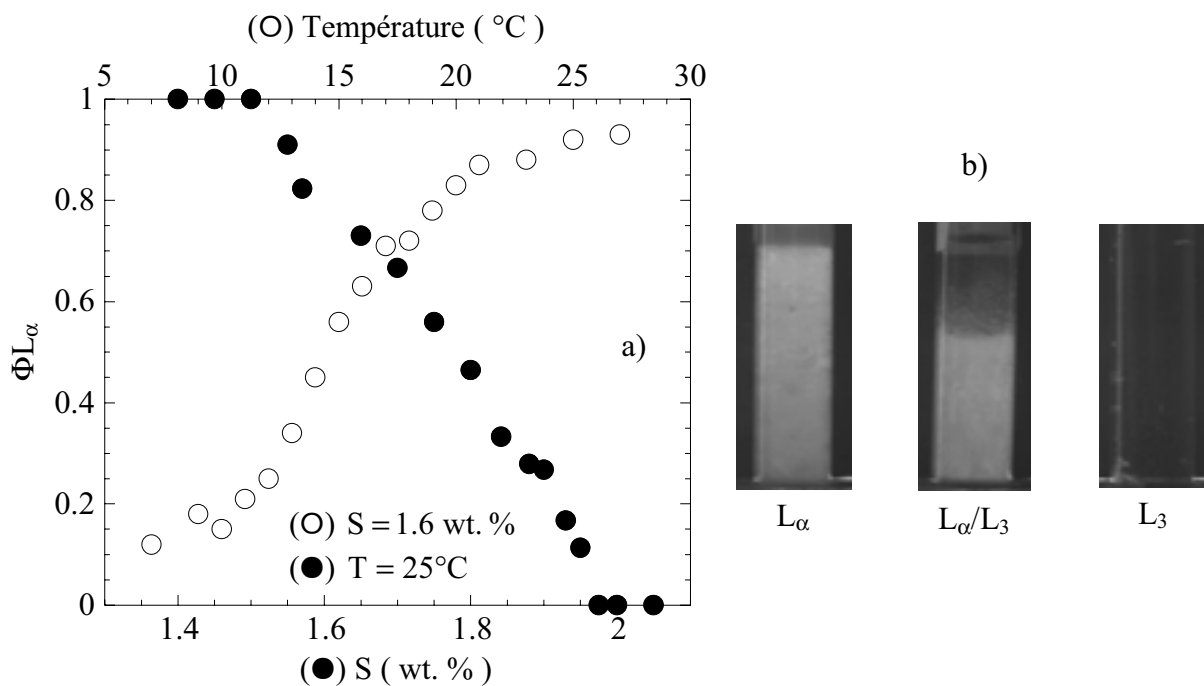


Figure III.3 : a) Evolution à l'équilibre de ϕ_{L_α} en fonction de la salinité S ((●), $T = 25^\circ\text{C}$) et en fonction de la température T ((○) $S = 1.6$ wt. %). b) Visualisations entre polariseurs croisés de tubes contenant des échantillons préparés pour différentes valeurs de S .

Du fait de la différence de densité entre les deux phases de membranes une interface macroscopique apparaît alors, et la mesure de la fraction volumique de phase lamellaire biréfringente, ϕL_α , est effectuée par l'observation de la position de cette interface (voir Fig. III.3b). La température est fixée à l'aide d'un bain de thermostation qui permet de la réguler avec une précision de 0.1°C .

Dans ce système, la constante élastique de courbure gaussienne, $\bar{\kappa}$, dépend très fortement de la salinité S et de la température T . Les variations de ϕL_α en fonction de la température et de la salinité présentées dans la figure III.3, nous indiquent que la valeur de $\bar{\kappa}$ augmente si l'on diminue T ou si l'on augmente S . Au contraire, la courbure moyenne, $\kappa \approx 3 k_B T$ [17], ne dépend pas de la salinité ($k_B T$ est l'énergie thermique).

III.2.2 Dispositif expérimental :

Les techniques utilisées sont la Diffusion de Lumière, de Neutrons et de rayons X aux Petits Angles (respectivement SALS ou DLPA, SANS, SAXS), la microscopie optique et des mesures rhéologiques (une description complète en est fournie dans le chapitre I).

La DLPA est effectuée à cisaillement imposé grâce à une cellule de Couette transparente, construite au laboratoire. Le cylindre intérieur de la cellule est fixe (stator), la valeur de son rayon est $R_{in} = 25$ mm. Le cylindre extérieur (le rotor de rayon R_{ex}) tourne à une vitesse angulaire ω constante. La température de la cellule est fixée à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ via un bain de thermostation. La largeur de l'entrefer, $D = R_{ex} - R_{in}$, dans lequel le fluide est introduit est fixée à $D = 1$ mm. Un laser polarisé circulairement (He-Ne, $\lambda = 632.8\text{nm}$ dans le vide) sonde l'échantillon suivant la direction du gradient de vitesse en traversant une seule fois l'entrefer de la cellule. La figure de diffusion correspondant à la lumière diffusée dans le plan vitesse-vorticité (\vec{V}, \vec{Z}) est digitalisée par une caméra CCD et enregistrée sur un ordinateur pour analyse.

Les expériences de SAXS et SANS sous écoulement de Couette sont respectivement réalisées sur la ligne ID02 de l'ESRF, à Grenoble en collaboration avec T. Narayanan et sur la ligne PAXY du LLB (CEA, Saclay) avec L. Noirez. Ces expériences peuvent être effectuées soit en configuration radiale (*cf.* DLPA, informations dans le plan (\vec{V}, \vec{Z})), soit en configuration tangentielle (plan (\vec{V}, \vec{Z})) par simple translation de la cellule de Couette par rapport au faisceau de neutrons ou de rayon X.

Les observations microscopiques sont réalisées soit en prélevant l'échantillon et en l'observant en microscopie optique entre polariseurs croisés, soit effectuées in situ à l'aide d'un Rhéoscope (société ThermoHaake, Allemagne) utilisant une cellule cône/plan (microscopie DIC ou entre polariseurs croisés). Le rayon et l'angle de cette cellule ont respectivement pour valeur : $R = 35 \text{ mm}$ et $\alpha = 1^\circ$.

Les expériences à contrainte imposée sont réalisées avec le rhéomètre SR5 de la société Rheometrics. Les paramètres de la cellule utilisée (géométrie Couette-Mooney) sont : entrefer $D = 0.7 \text{ mm}$ et rayon intérieur (rotor) $R_{\text{in}} = 14 \text{ mm}$. Notons que cette cellule est transparente, nous pouvons donc également effectuer des mesures de diffusion de lumière lorsque la contrainte appliquée.

III.3 Résultats :

III.3.1 Influence de la salinité :

III.3.1.1 Basses salinités, phase lamellaire :

Nous préparons des solutions pour des valeurs faibles de la salinité S ($1.2 \text{ wt. \%} < S < 1.5 \text{ wt. \%}$). Les solutions sont laissées au repos plusieurs semaines et les phases lamellaires obtenues sous soumises à un écoulement de cisaillement, la température dans ces expériences est fixée à $T = 25^\circ\text{C}$.

Comme montré par Diat et Roux [2], puis plus tard par d'autres auteurs [3-6], les phases lamellaires peuvent devenir instables sous écoulement au dessus d'un cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ de l'ordre de quelques s^{-1} . Les lamelles s'enroulent alors et forment une assemblée constituée de vésicules multilamellaires en phase compacte de tailles micrométriques : la texture oignon. Pour un cisaillement donné, $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$, la distribution de la taille de ces vésicules est très étroite et la taille moyenne est contrôlée par la valeur de $\dot{\gamma}$.

Afin de caractériser le régime stationnaire de la texture oignon en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ et de la salinité S , nous utilisons la DLPA, la microscopie optique et la rhéologie. En accord avec les résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédant, lorsque un cisaillement $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$ est imposé à la phase lamellaire, on observe l'apparition d'un anneau de diffusion de lumière. Après un régime transitoire pouvant être très long, typiquement plusieurs heures, cet anneau atteint sa position stationnaire. La présence d'une telle figure de diffusion de lumière indique clairement la présence d'une structure de taille micrométrique induite par le cisaillement dans la solution. Les observations effectuées en microscopie

optique entre polariseurs croisés nous permettent d'identifier cette structure comme étant la texture oignon (voir Fig. III.4a). L'isotropie de la figure de diffusion indique une organisation en structure vitreuse de l'assemblée de MLVs. En effet, des expériences de cryofracture [18] révèlent que cette structure consiste en une assemblée de monodomains aléatoirement orientés et dont la taille est de l'ordre de quelques tailles de vésicules, à l'intérieur desquels les vésicules polyédriques présentent un empilement périodique (voir Fig. I.13).

La mesure de la position de l'anneau détermine le vecteur d'onde de diffusion q_{\max} qui est relié à la taille R des vésicules multilamellaires par la relation $R = 2\pi/q_{\max}$ (voir Fig.4). Cette taille moyenne R décroît continûment d'une dizaine à une fraction de micromètres en augmentant la valeur du cisaillement (Fig. III.5). Pour toutes les solutions préparées, nous observons que R croît très fortement avec la salinité S , et varie avec $\dot{\gamma}$ suivant la relation $R \propto \dot{\gamma}^\alpha$ dans laquelle $\alpha \approx -0.5$ (voir Fig. III.5) Une telle valeur de l'exposant α a été observé dans des systèmes lamellaires différents [2,19,20], et semble être la conséquence d'un comportement universel de la texture oignon.

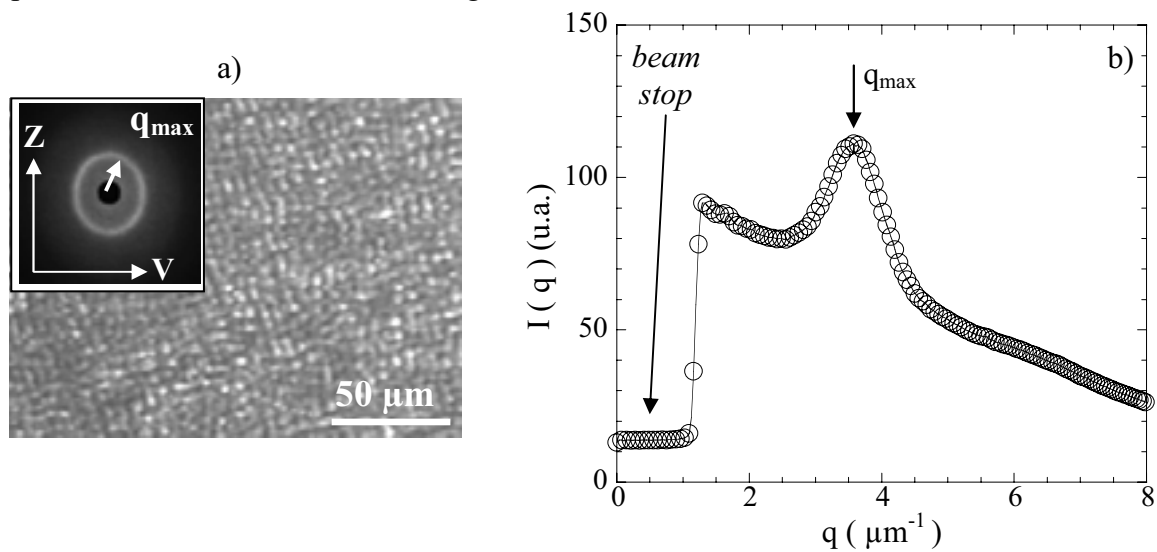


Figure III.4 : a) Texture oignon observée en microscopie entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) et anneau de diffusion de lumière correspondant. b) spectre de regroupement isotrope $I(q)$, la position de l'anneau de diffusion définit la valeur du vecteur d'onde q_{\max} . Les valeurs du cisaillement appliqué et de la salinité sont $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ et $S = 1.4 \text{ wt. \%}$.

D'après Diat *et al.* [2], la taille R des vésicules à l'état stationnaire résulte d'une balance entre la force visqueuse générée par l'écoulement $4\pi R^2 \eta \dot{\gamma}$ et la force élastique

$4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})/d$, ou d et η représentent respectivement la distance smectique et la viscosité de la solution. Ce modèle mène à la relation $R \approx \sqrt{(2\kappa + \bar{\kappa})/(\eta\dot{\gamma}d)}$ (1), dont la dépendance avec le cisaillement, $\dot{\gamma}^{-1/2}$, est en parfait accord avec les observations expérimentales si l'on suppose que la solution est Newtonienne (*i.e.* la viscosité η est constante).

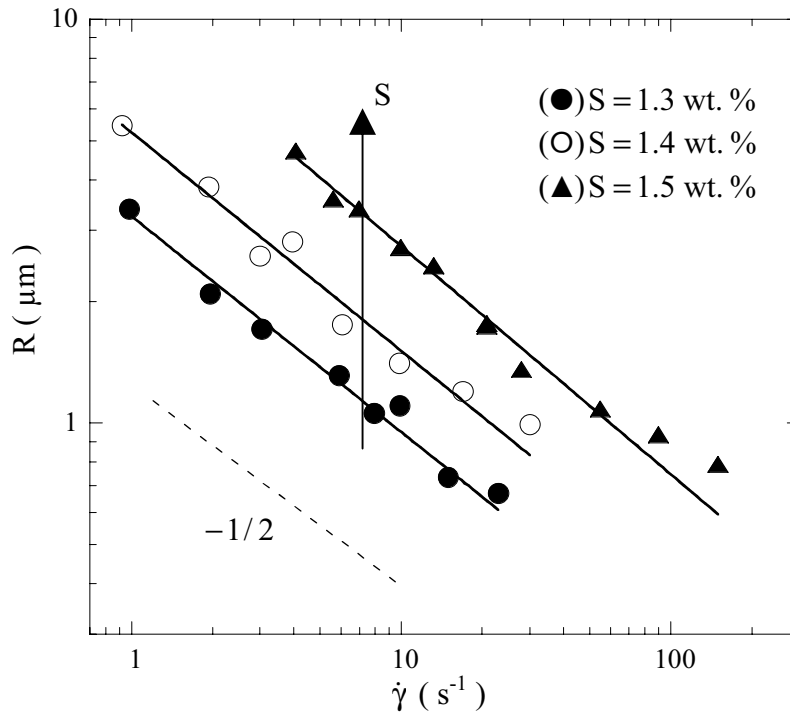


Figure III.5 : Evolution, en représentation log-log, de la taille des vésicules R en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$, obtenue des mesures de DLPA. Les différents symboles correspondent aux différentes valeurs de la salinité des solutions : $S = 1.3$ wt. % (●), $S = 1.4$ wt. % (○) et $S = 1.5$ wt. % (▲). Les lignes pleines sont associées au meilleur ajustement par une loi de puissance $R \propto \dot{\gamma}^\alpha$: Nous déterminons respectivement, $R = 3.25\dot{\gamma}^{-(0.53 \pm 0.03)}$, $R = 5.24\dot{\gamma}^{-(0.54 \pm 0.03)}$ et $R = 10.07\dot{\gamma}^{-(0.55 \pm 0.02)}$. La ligne en pointillés est un guide pour l'œil et a une pente $-1/2$.

Afin d'éclaircir le point concernant la viscosité, nous mesurons avec notre rhéomètre à contrainte imposée, la viscosité η de la texture oignon à l'état stationnaire, en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$. La figure III.6 représente cette signature rhéologique. Nous déterminons que la solution est rhéofluidifiante et sa viscosité η varie comme $\eta \propto \dot{\gamma}^{-\nu}$, avec $\nu \approx 0.75 \pm 0.05$. D'autres auteurs ont obtenu la même valeur de cet exposant ν dans des systèmes lamellaires différents [21-23]. Cette valeur est cohérente avec $\nu = 0.8$, une valeur déterminée par Kléman

et al. [24], en utilisant une analogie avec le fluage des métaux et des alliages [25]. Si, maintenant, nous insérons cette viscosité ($\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.75}$) dans l'expression (1), le comportement que nous obtenons pour la variation de la taille, $R \propto \dot{\gamma}^{-0.12}$, n'est plus en accord avec les observations expérimentales. En revanche, si dans l'équation (1), nous substituons la viscosité de la solution par celle du solvant, une dépendance correcte de la taille en fonction du cisaillement, $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$, est alors obtenue.

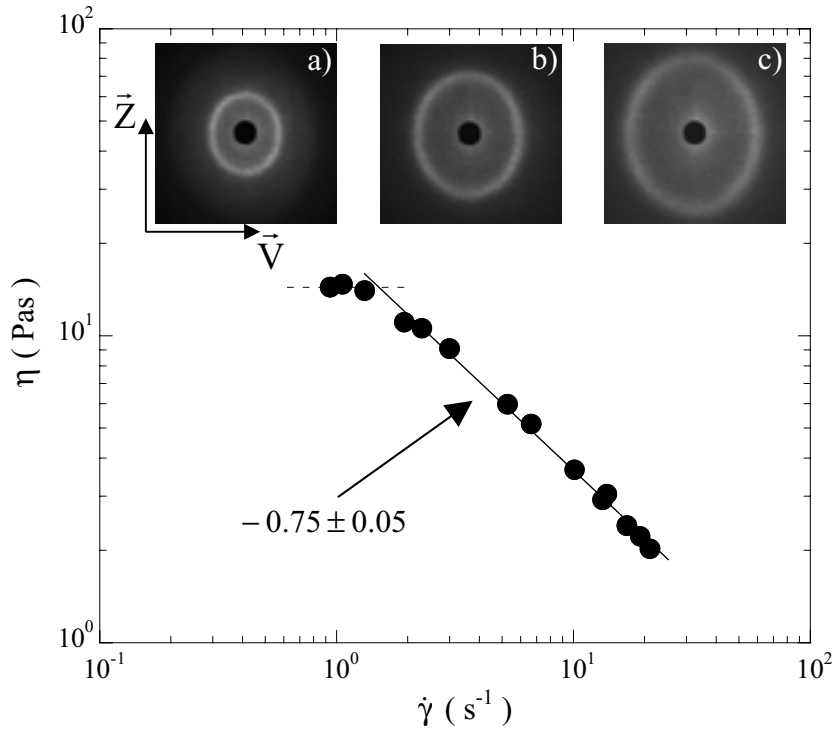


Figure III.6 : Variation de η , la viscosité mesurée à l'état stationnaire en fonction de $\dot{\gamma}$ pour une valeur de la salinité $S = 1.4$ wt. %. La ligne pleine correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance dans la région MLVs: $\eta = 18.33\dot{\gamma}^{-(0.75 \pm 0.05)}$. En insert : évolution de la figure de diffusion de lumière obtenue en DLPA pour différentes valeurs du cisaillement appliqué, a) $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 17 \text{ s}^{-1}$ et c) $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$.

Afin de déterminer un ordre de grandeur de la taille théorique obtenue de (1), nous utilisons $d \approx 10^{-8} \text{ m}$, $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, $(2\kappa + \bar{\kappa}) \approx k_B T$ et pour η , la viscosité du solvant (*i.e.* $\eta = 10^{-3} \text{ Pas}$). En remplaçant alors ces grandeurs dans l'équation (1), nous obtenons une valeur de la taille théorique, $R \approx 6 \mu\text{m}$, qui est concorde avec la taille mesurée. Malheureusement, dans ce cas, une limitation du modèle concerne les variations de la taille

R avec le pas smectique d . En effet, l'étude systématique réalisée par Diat *et al.* [2], montre que, $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2} d^{-2}$, tandis que la relation théorique (1) mène à une dépendance de la taille en $d^{-1/2}$. En dépit de cette limitation, le modèle rend pourtant bien compte quantitativement de (i) l'augmentation de R avec la salinité S (voir Fig. III.5), comme le coût énergétique nécessaire à une membrane plate pour former une vésicule, $E = 4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})$, croît lorsque l'on s'approche du domaine de la phase éponge (*i.e.* lorsque S augmente) et (ii) la diminution de la taille R quand la viscosité du solvant est augmentée. Une tentative différente d'explication des variations de R avec $\dot{\gamma}$ a été proposée par Van der Linden *et al.* [26]. Suivant l'approche de Taylor [27], utilisée pour les émulsions diluées, ces auteurs suggèrent au contraire que la taille varie comme $R \approx \chi_{\text{eff}}/\sigma$, relation dans laquelle ils incluent respectivement $\chi_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ et $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, la pseudo tension de surface nécessaire pour déformer une vésicule multilamellaire [28] et la contrainte visqueuse. Malencontreusement, la variation de la taille à l'état stationnaire, $R \propto \dot{\gamma}^{-0.25}$, prédite par leur modèle n'est pas cohérente avec les résultats expérimentaux observés à cisaillement imposé. En conclusion, la variation de la taille de la structure MLVs à l'état stationnaire avec le cisaillement semble universelle à la texture oignon, mais reste encore pour l'instant inexpliquée.

III.3.1.2 Salinités intermédiaires, mélange diphasique lamellaire/éponge:

Nous allons voir qu'il est également possible d'obtenir des vésicules multilamellaires en soumettant à un écoulement une solution préparée dans le domaine de coexistence de phase L_α/L_3 [8,19]. Nous préparons donc des solutions pour des valeurs de la salinité S intermédiaires, $1.51 \text{ wt. \%} < S < 1.68 \text{ wt. \%}$, et la température est fixée à $T = 25^\circ\text{C}$. Les solutions obtenues sont des mélanges riches en phase lamellaire : $0.7 \leq \phi_{L_\alpha} \leq 0.9$ (voir Fig.III.3).

Afin d'étudier l'effet de la mise en écoulement d'un tel mélange en séparation de phase, il est nécessaire de définir un chemin réactionnel permettant de s'affranchir de l'interface macroscopique apparaissant entre les deux phases de membranes (*cf.* §III.2.1). Nous suivons une procédure initialement introduite par Mason et Bibette [29] pour préparer des émulsions monodisperses. Ainsi, nous agitons tout d'abord fortement la solution (*i.e.* nous effectuons « un pré-mélange ») jusqu'à l'obtention d'un mélange macroscopiquement homogène qui est alors introduit dans la cellule de Couette.

Nous appliquons en premier lieu une contrainte constante sur le mélange diphasique. Après un régime transitoire durant quelques minutes, un anneau de diffusion de la lumière apparaît sur l'écran (voir Fig. III.7). Une telle figure de diffusion indique clairement l'émergence d'une structure micrométrique dans la solution induite par la mise en écoulement. La taille de cet anneau évolue alors jusqu'à atteindre la valeur de sa position stationnaire.

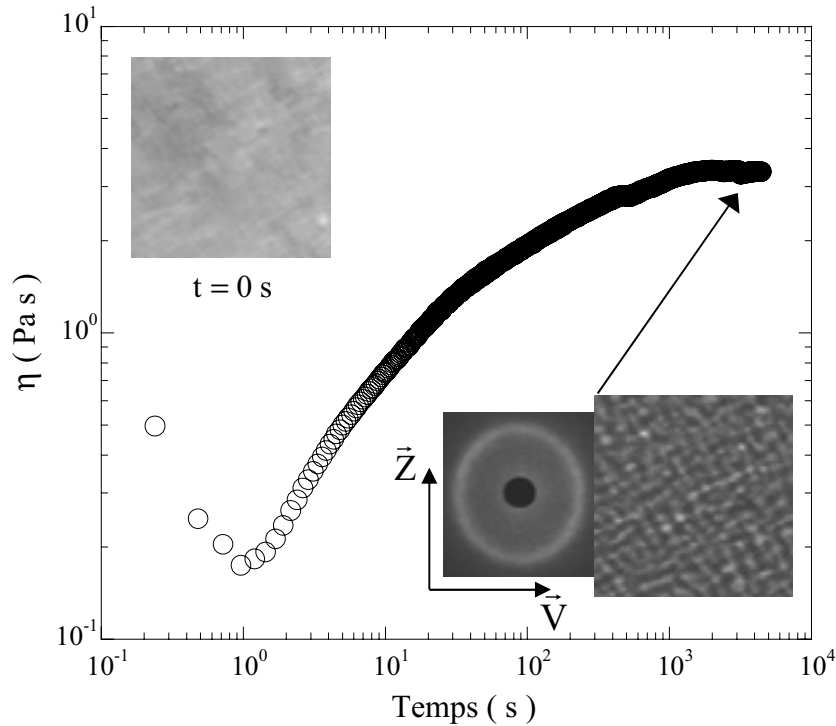


Figure III.7 : Evolution temporelle de la viscosité après qu'une contrainte $\sigma = 27$ Pa soit appliquée au mélange de phases L_α/L_3 , la valeur de la salinité est $S = 1.6$ wt. %. Insert : textures observées entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) du pré-mélange L_α/L_3 et de l'état final induit par la mise en écoulement. L'anneau de diffusion de lumière correspond à cet état stationnaire.

Nous obtenons donc un régime stationnaire, caractérisé par un anneau de diffusion pour le mélange de phases L_α/L_3 . Si l'écoulement est stoppé, l'anneau persiste à la même taille indiquant que la structure engendrée est métastable. Lorsque l'on observe cette structure entre polariseurs croisés (voir insert Fig. III.7), elle est très similaire à la texture oignon obtenue par le cisaillement de la phase L_α : elle consiste également en une assemblée de vésicules monodisperses en phase compacte. Une telle texture qui avait déjà été observée dans une autre coexistence de phases L_α/L_3 est consistante avec des vésicules multilamellaires immergées dans la matrice éponge [8]. Une confirmation d'une telle hypothèse nécessite des expériences

de SANS ou SAXS sous écoulement car une transition L_3 vers L_α peut se produire dans certains systèmes sous écoulement [11]. A cause du très faible contraste électronique entre l'AOT et l'eau et de la forte diffusion de la cellule de Couette aux petits angles, les expériences de SAXS sous écoulements sont difficiles à réaliser pour ce système. Cependant, des expériences préliminaires de SANS montrent qu'une telle transition induite par le cisaillement ne se produit pas dans ces mélanges L_α/L_3 lorsque l'eau est remplacée par de l'eau lourde (D_2O).

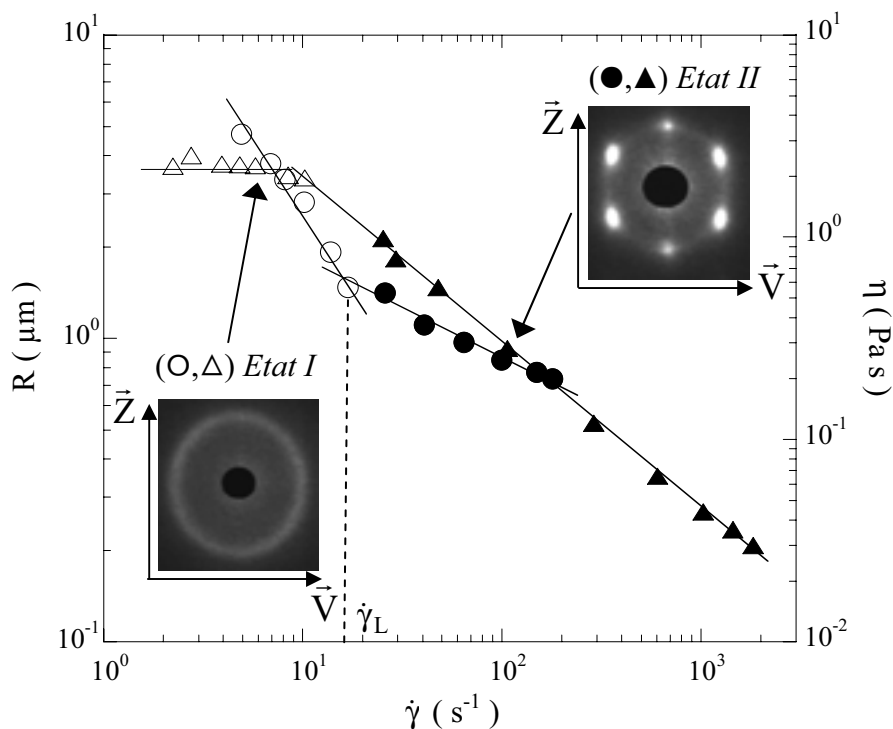


Figure III.8 : Variation de la viscosité $\eta(\Delta, \blacktriangle)$ et de la taille $R(O, \bullet)$ des gouttelettes à l'état stationnaire en fonction de $\dot{\gamma}$. La rhéologie et la DLPA sont effectuées sur deux cellules de Couette différentes. Par suite, notons que la transition I-II se produit pour deux valeurs de $\dot{\gamma}_L$ légèrement différentes. En insert : figures de diffusion de lumière observées dans l'état I (Δ, O) et dans l'état II (\blacktriangle, \bullet).

Le fait que les vésicules multilamellaires soient immergées dans la phase éponge implique que ϕ , leur fraction volumique n'est plus égale à 100% comme dans la texture oignon, mais est fixée par la fraction volumique en membranes : $\phi = \phi L_\alpha$. En conséquence, si la longueur caractéristique, $\xi = 2\pi/q_{max}$, mesurée en diffusion de la lumière concorde toujours avec la distance entre deux gouttelettes multilamellaires voisines, elle ne correspond plus à la taille

R de ces gouttelettes comme dans la texture oignon. Néanmoins, lorsque $\phi = \phi L_\alpha > 0.63$, les gouttelettes doivent se déformer et finalement devenir des polyèdres. En négligeant les bords de Plateau, en considérant pour simplifier l'approche des gouttelettes cubiques et en supposant que toute la phase lamellaire se transforme en gouttelettes, nous pouvons écrire que $\phi \approx (R/\xi)^3$, et donc que $R \approx \xi\phi^{1/3}$ [19]. Comme $\phi L_\alpha > 0.63$, nous obtenons $R \approx \xi$; la taille des gouttelettes multilamellaires peut donc être directement déterminée des mesures de ξ en DLPA.

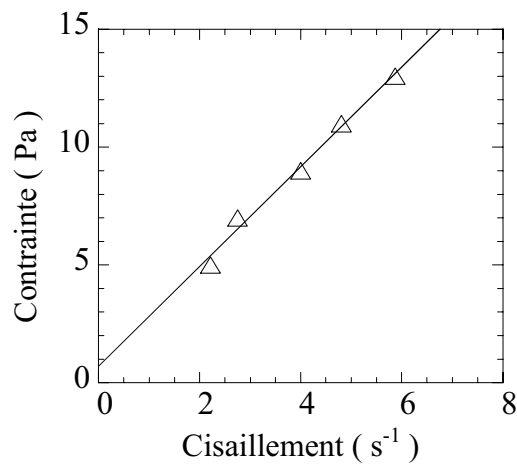


Figure III.9 : Evolution de la contrainte en fonction du cisaillement pour les faibles valeurs de $\dot{\gamma}$ dans l'état I. La ligne correspond au meilleur ajustement linéaire, $\sigma = \sigma_y + \eta_I \dot{\gamma}$, où $\sigma_y = 0.7$ Pa et $\eta_I = 2.11$ Pa.s.

Les résultats expérimentaux indiquent que la taille de l'anneau à l'état stationnaire croît lorsque l'on augmente le cisaillement ce qui prouve que la taille des gouttelettes multilamellaires décroît comme dans le cas de la texture oignon. En revanche, contrairement à cette texture, la taille R varie comme $\dot{\gamma}^{-1}$ et non comme $\dot{\gamma}^{-1/2}$ (voir Fig. III.8). Par suite, le mécanisme physique qui fixe la taille à l'état stationnaire est différent de celui mis en jeu dans la texture oignon. Afin de comprendre une telle dissimilitude, nous pouvons remarquer que, contrairement aux textures oignons qui sont rhéofluidifiantes, la structure obtenue du cisaillement du mélange L_α/L_3 est quasi-Newtonienne (Fig. III.8). Un tel comportement rhéologique est vraiment surprenant si l'on considère que la fraction volumique de gouttelettes est au-delà de la valeur d'empilement compact. Cependant, l'existence d'une contrainte seuil ne peut pas être complètement écartée comme nous n'avons pas sondé la signature rhéologique pour les très bas cisaillements. Toutefois, en extrapolant nos données

aux cisaillements nuls (voir Fig. III.9), nous remarquons que la valeur d'une éventuelle contrainte seuil σ_y est négligeable devant les valeurs de la contrainte appliquée (*i.e.* $\sigma \approx \eta\dot{\gamma}$), probablement grâce à la valeur très faible de la tension de surface, χ , entre les phases de membranes L_α et L_3 .

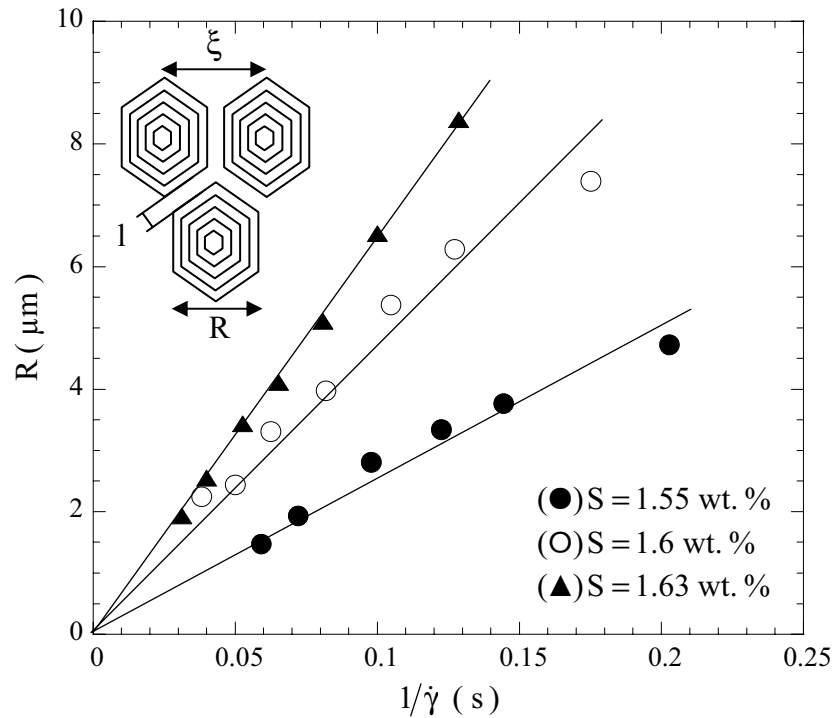


Figure III.10 : Evolution de la taille R des gouttelettes dans l'état I en fonction de l'inverse du cisaillement appliqué. Les données proviennent des mesures de DLPA. Les lignes sont associées au meilleur ajustement linéaire : $R \propto 1/\dot{\gamma}$. Les différents symboles correspondent à différentes valeurs de la salinité S : $S = 1.55$ wt. % (●) avec $R = (25.3 \pm 0.9)/\dot{\gamma}$, $S = 1.6$ wt. % (○) avec $R = (46.9 \pm 1.8)/\dot{\gamma}$ et $S = 1.63$ wt. % (▲) avec $R = (64.6 \pm 0.5)/\dot{\gamma}$.

La combinaison des résultats expérimentaux obtenus en DLPA et en rhéologie montre que la taille des gouttelettes à l'état stationnaire ($R \propto \dot{\gamma}^{-1}$, voir Fig. III.10) résulte d'une balance mécanique entre la contrainte visqueuse $\eta\dot{\gamma}$ et la pression de Laplace χ/R ce qui conduit à la relation bien connue de Taylor [27] : $R = \chi/\sigma = \chi/\eta\dot{\gamma}$ (2). Notons qu'il est surprenant de trouver ce résultat obtenu par Taylor dans le cas d'émulsions dilués pour cette assemblée de gouttelettes smectiques pour laquelle $\phi_{L_\alpha} > 0.63$. En remplaçant dans l'expression (2), la valeur de la viscosité mesurée nous obtenons une estimation de la valeur de la tension de

surface entre les phases L_α et L_3 qui est de l'ordre de 10^{-5} Nm^{-1} . Cette valeur est en très bon accord avec une analyse simple et purement dimensionnelle, $\chi \approx k_B T / L^2$, ainsi qu'avec des mesures effectuées par d'autres auteurs [12,30]. Dans ce régime, cela confirme donc que la taille des gouttelettes à l'état stationnaire est stabilisée non pas par l'élasticité de la phase lamellaire, mais par la tension de surface des deux phases en coexistence. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant si l'on compare le coût énergétique élastique de formation d'une gouttelette multilamellaire $E_{\text{élas}} = 4\pi(2\kappa + \bar{\kappa})R/d$ au coût en énergie $E_{\text{surf}} = 4\pi R^2\chi$ pour la déformer. Au dessus d'une taille critique, $R^* \approx (2\kappa + \bar{\kappa})/(\chi d)$ (3), la tension de surface doit supplanter l'énergie élastique et par conséquent accomplir la balance mécanique avec la contrainte visqueuse. Afin de confirmer ce point, comparons l'ordre de grandeur de la taille R^* avec les tailles mesurées. En prenant pour la somme des modules élastiques une valeur de l'ordre de $k_B T$, $d \approx 10^{-8} \text{ m}$, pour le pas smectique et $\chi \approx 10^{-5} \text{ Nm}^{-1}$, pour la tension de surface, nous obtenons alors $R^* \approx 0.1 \mu\text{m}$. Cette valeur est bien plus petite que les tailles micrométriques que nous mesurons en diffusion de la lumière.

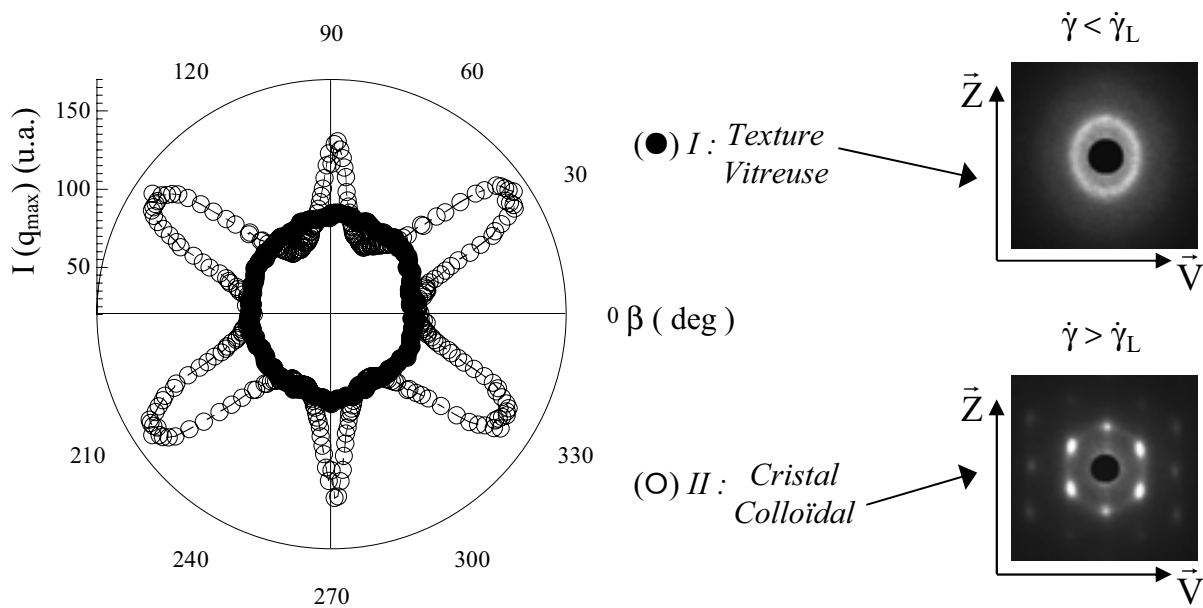


Figure III.11 : Evolution angulaire de l'intensité de diffusion dans les états stationnaires I (●, $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_L$) et II (○, $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_L$), et figures de diffusion de lumière associées à ces deux régimes. Dans cette représentation angulaire, la texture vitreuse est caractérisée par un anneau tandis que six pics correspondent au cristal colloïdal. On remarque la perte d'intensité dans les deux pics situés dans la direction de la vorticité ($\beta = 90^\circ$ et $\beta = 270^\circ$).

Poursuivons l'étude de ces solutions sous écoulement. Au dessus d'un cisaillement critique, $\dot{\gamma}_L \approx 20 \text{ s}^{-1}$, une modulation se produit dans le profil de l'intensité de l'anneau de diffusion et l'on observe l'émergence de six pics de Bragg, ce qui indique l'apparition d'un ordre de position à grande échelle entre les gouttelettes (voir Fig. III.8 et Fig. III.11). Ce phénomène présente des similitudes avec une transition vers un état ordonné induite par l'écoulement, connue sous le nom de « *layering effect* » ou transition de feuillette.

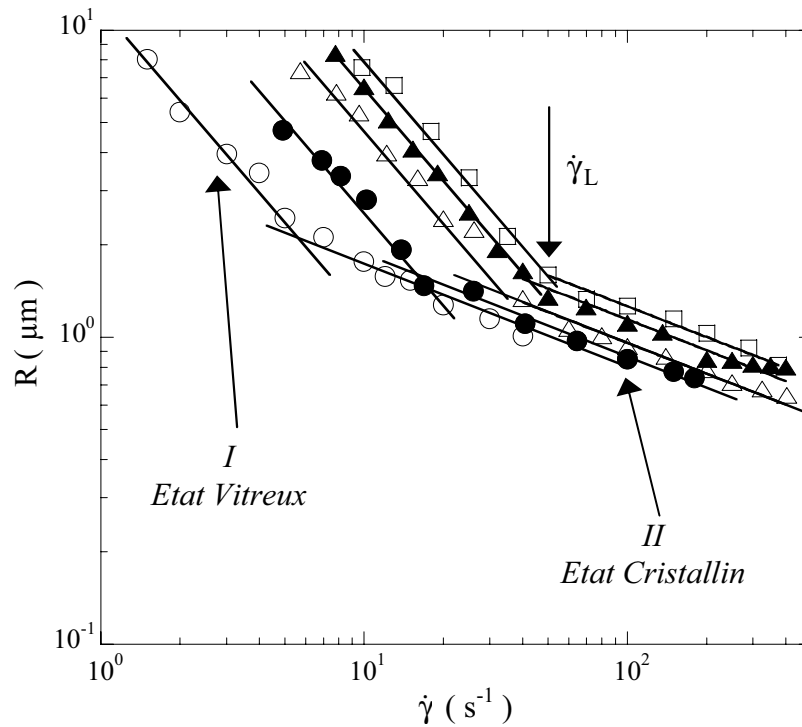


Figure III.12 : Représentation en échelle log-log de la variation de la taille R des gouttelettes en fonction du cisaillement $\dot{\gamma}$ pour différentes valeurs de S . Les données sont extraites des expériences de DLPA. Les différents symboles correspondent à $S = 1.51 \text{ wt.}\%$ (O), $S = 1.55 \text{ wt.}\%$ (●), $S = 1.6 \text{ wt.}\%$ (Δ), $S = 1.63 \text{ wt.}\%$ (▲) et $S = 1.65 \text{ wt.}\%$ (□). Les lignes pleines sont associées aux meilleurs ajustements par une loi de puissance : dans l'état I, $R \propto \dot{\gamma}^{-1}$, et dans l'état II, $R \propto \dot{\gamma}^{-1/3}$.

Cet effet de feuillette a été observé lors de la mise en écoulement de suspensions colloïdales de sphères dures [31] et plus récemment dans des phases lamellaires [32,33]. Dans le plan vitesse-vorticité (*i.e.* le plan (\vec{v}, \vec{z})), les gouttelettes en phase compacte s'organisent sur un réseau triangulaire et par conséquent présentent une configuration hexagonale [32]. Sous écoulement, un phénomène semble récurrent à l'état feuillette : les deux pics de Bragg dans la

direction \vec{Z} apparaissent moins bien définis que les quatre autres (voir Fig. III.11). Cette perte de corrélation dans la direction de la vorticité peut être attribuée à un mouvement de zigzag entre des plans glissant adjacents [31]. Dans ce régime, la taille des gouttelettes et la viscosité varient respectivement comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/3}$ et $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.85}$ (voir Fig. III.8 et Fig. III.12). La variation de R en fonction de $\dot{\gamma}$ semble universelle aux transitions vers un état ordonné d'assemblées de gouttelettes multilamellaires monodisperses puisque une telle loi d'échelle a déjà été observée dans une phase lamellaire [33]. Comme nous le montrons dans la figure III.12, la valeur $\dot{\gamma}_L$ caractérisant la transition *ordre/désordre* dépend très fortement de la salinité. L'origine physique de cette transition reste pour l'instant inexplic  ue dans les deux systèmes. Nous pouvons toutefois remarquer que ce phénomène se produit, pour le mélange L_α/L_3 , lorsque l'épaisseur du film entre deux gouttelettes adjacentes, $l \approx \xi - R \approx R(1 - \phi^{1/3})/\phi^{1/3}$, devient de l'ordre de quelques centaines à, une longueur typiquement de l'ordre de quelques fois la taille des pores, ζ , de la phase éponge. Ce fait suggère fortement que la transition est gouvernée par un confinement de la phase L_3 .

L'étude de la signature rhéologique de ces mélanges L_α/L_3 pour des contraintes appliquées supérieures mène à l'observation d'un troisième régime stationnaire, l'  tat III (Fig. III.13).

Ce régime est caractérisé par un trait de diffusion de lumière dans la direction de la vorticité \vec{Z} , la solution semble alors quasi-Newtonienne (voir Fig. III.13a). Si l'écoulement est stoppé, la figure de diffusion disparaît instantanément, ce qui indique que la structure induite par le cisaillement ne subsiste pas si l'apport en énergie mécanique est interrompu. La texture relaxée observée entre polariseurs croisés consiste en un réseau de coniques focales séparées par des domaines éponges (Fig. III.13b). La figure de diffusion obtenue en DLPA qui est similaire à celle de la « string-phase » observée par Hashimoto *et al.* dans des mélanges de polymères [34], montre que l'  tat III est constitué dans l'espace réel de structures allongées (« *elongated structures* », ES) dans le sens de la vitesse \vec{V} . Toutefois, pour caractériser la nature exacte de ces structures allongées, il est nécessaire de réaliser des expériences de SANS ou de SAXS. La transition II-III est discontinue à contrainte imposée : elle se produit avec un saut de viscosité (*i.e.* saut de cisaillement, voir Fig. III.13a). En revanche, lorsque le cisaillement est imposé, nous observons une coexistence du trait de diffusion et des six pics de Bragg (*i.e.* coexistence II+III, insert Fig. III.13a).

Lors de cette coexistence structurelle, nous n'observons pas l'apparition de bandes horizontales dans la cellule de Couette et de plus, la figure de diffusion de lumière reste

inchangée lorsque le faisceau laser sonde l'échantillon suivant la direction de la vorticité. Nous pouvons donc penser que le système se sépare alors dans la direction du gradient de vitesse, $\vec{\nabla}V$, en deux bandes de cisaillements locaux distincts. Au sein de chacune de ces bandes séparant l'entrefer de la cellule, la structure de l'échantillon correspondrait alors respectivement à celle de l'état II et de l'état III. Lorsque le cisaillement est le paramètre de contrôle, l'état III n'est ainsi observable que pour des valeurs appliquées supérieures à $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$.

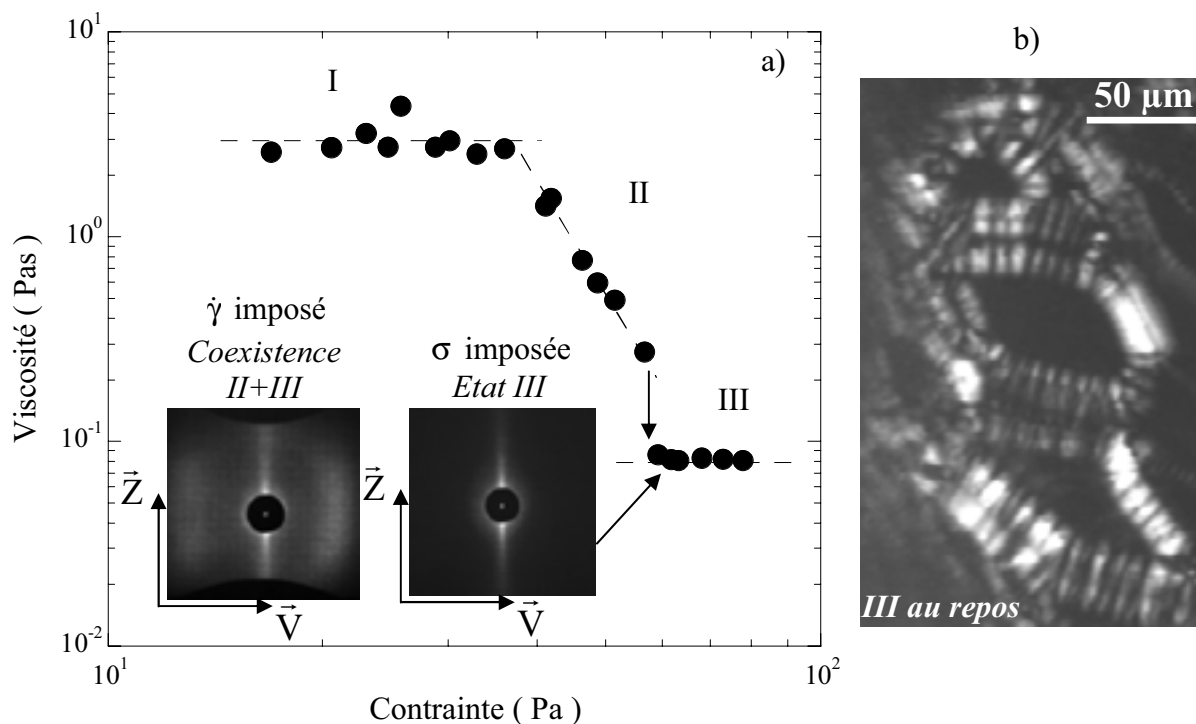


Fig.III.13 : a) Evolution de la viscosité η stationnaire du mélange de phases L_{α}/L_3 en fonction de la contrainte appliquée. La salinité de la solution est égale à $S = 1.56 \text{ wt. \%}$. La réponse est quasi-Newtonienne dans les états I et III et rhéofluidifiante dans le régime II. Les lignes en pointillées sont un guide pour l'œil. En insert : figures de diffusion observées respectivement lors de la coexistence des états II et III (cisaillement imposé, $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$), dans l'état III (contrainte imposée, $\sigma = 77 \text{ Pa}$). b) Observation entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) de la texture relaxée de l'état III lorsque l'écoulement est stoppé (contrainte de préparation, $\sigma = 77 \text{ Pa}$).

Nous allons maintenant montrer que le mélange diphasique L_{α}/L_3 , préparé pour des salinités S supérieures (*i.e.* pour des valeurs de ϕL_{α} inférieures), peut présenter des

comportements sous écoulement plus complexes. Ainsi, pour une valeur de la salinité $S = 1.68 \text{ wt. \%}$, nous montrons l'existence de trois états stationnaires distincts et d'un phénomène de bistabilité structurelle entre deux de ces régimes (Fig. III.14).

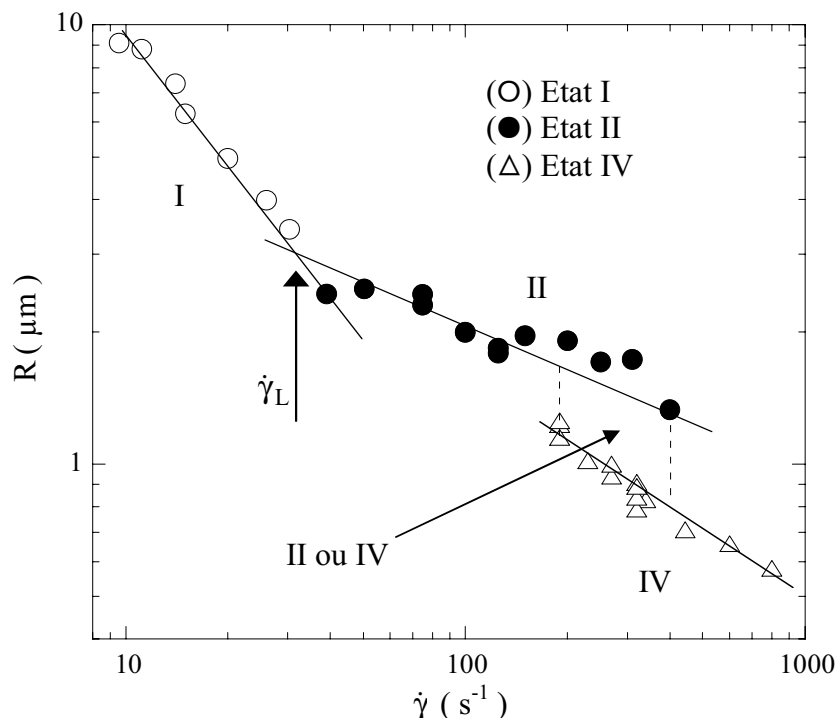


Fig. III.14 : Evolution de la taille R des gouttelettes à l'état stationnaire en fonction de $\dot{\gamma}$. La salinité de la solution est $S = 1.68 \text{ wt. \%}$. Les lignes pleines correspondent aux meilleurs ajustements par une loi de puissance dans les différents états stationnaires : état I (O) avec $R = (95.27 \pm 2.59)\dot{\gamma}^{-1}$, état II (●) avec $R = (9.6 \pm 0.3)\dot{\gamma}^{-1/3}$ et état IV (Δ) avec $R = (15.93 \pm 0.24)\dot{\gamma}^{-1/2}$. Notons l'existence d'un domaine de bistabilité entre les état II et IV pour les cisaillements intermédiaires ($190 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 400 \text{ s}^{-1}$).

Ces trois états stationnaires sont facilement identifiables car la variation de la taille R des gouttelettes en fonction du cisaillement est différente dans ces régimes. Aux bas cisaillements, la figure de diffusion de lumière est un anneau et la taille des gouttelettes varie comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1}$. Ainsi, nous retrouvons les *gouttelettes de Taylor en phase compacte* (cf. état I). En revanche, contrairement aux résultats obtenues pour les salinités intermédiaires inférieures, au dessus d'un cisaillement critique, $\dot{\gamma}_L \approx 30 \text{ s}^{-1}$, deux autres régimes sont ici observés. Ces deux autres états stationnaires sont caractérisés par l'apparition de six pics de Bragg qui traduisent une organisation cristalline des gouttelettes. Au dessus de $\dot{\gamma}_L$, nous retrouvons

l'état feuilleté (cf. état II) dans lequel la taille varie comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/3}$, tandis que pour des cisaillements supérieurs ($\dot{\gamma} > 190 \text{ s}^{-1}$), nous observons une troisième branche stationnaire dans laquelle la taille R des gouttelettes semble varier comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$ (état IV). La transition II-IV présente un comportement hystérétique pour des cisaillements compris entre 190 s^{-1} et 400 s^{-1} (voir Fig. III.14). Ces résultats expérimentaux présagent des comportements plus complexes comme nous le verrons dans le chapitre V, où nous montrerons pour des salinités supérieures que la taille des gouttelettes peut devenir *une fonction périodique du temps*.

Enfin, discutons de l'origine des distributions de tailles très étroites des gouttelettes que nous observons expérimentalement dans notre système. Suivons pour cela le raisonnement de Mason et Bibette utilisé pour les émulsions [35], et comparons la taille de l'entrefer de la cellule D à une épaisseur de plan de fracture, ℓ_F . Présupposons que notre système de gouttelettes en phase compacte résiste plastiquement à l'écoulement jusqu'à ce que la contrainte appliquée au matériau dépasse la contrainte seuil σ_y . Supposons alors, qu'il s'écoule à l'intérieur d'un plan de fracture d'épaisseur ℓ_F qui se développe entre des sections dans lesquelles le matériau ne s'écoule pas (*i.e.* contrainte en dessous de σ_y), nous pouvons alors écrire : $\ell_F \approx D \eta \dot{\gamma} / \sigma_y$ (4). Pour la gamme des cisaillements appliqués nous avons $\eta \dot{\gamma} \gg \sigma_y$, l'expression (4) conduit à $\ell_F \gg D$ et ainsi à un écoulement homogène dans l'entrefer de la cellule. Par suite, toutes les gouttelettes sont cisailées et fragmentées pour une même valeur du cisaillement appliquée.

III.3.1.3 Vers un diagramme d'orientation:

Finalement, nous reportons l'ensemble de nos résultats expérimentaux dans un diagramme d'orientation que nous établissons dans le plan $(S, \dot{\gamma})$, par exemple (Fig. III.15).

Dans ce diagramme d'orientation, l'état I correspond aux gouttelettes multilamellaires immergées dans la matrice éponge dont la taille R varie comme l'inverse du cisaillement appliqué. La figure obtenue en DLPA pour cette texture vitreuse est un anneau de diffusion. L'état II pour lequel nous observons une modulation dans le profil radial de l'intensité en diffusion de lumière et l'émergence de six pics de Bragg correspond à une organisation cristalline des gouttelettes (transition de feuilletage), la taille des gouttelettes varie alors

comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/3}$. L'apparition d'un trait de diffusion de lumière dans le sens de la vorticité indique que l'  tat III est constitué de structures allongées dans le sens de l'écoulement du matériau. Enfin, l'  tat IV qui est également caractérisé par six pics de Bragg en diffusion de lumière correspond également à un régime cristallin dans lequel la taille R varie comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$. Notons l'existence, d'une part d'un domaine de *coexistence structurelle* II+III, ce qui implique probablement l'apparition de bandes dans l'entrefer de la cellule de cisaillement, et d'autre part une zone de *bistabilité structurelle* entre les deux régimes cristallins II et IV pour lesquels la taille des gouttelettes varie différemment avec le cisaillement appliqué. Enfin, nous reportons dans ce diagramme en salinité un domaine *d'  tats oscillants*, dans lequel la taille des gouttelettes peut devenir une *fonction temporelle périodique*. Nous présenterons en détail ces résultats lors du chapitre V. L'existence de ces   tats oscillants se traduit dans la figure III.15 par la dégénérescence de l'  tat IV en deux sous   tats IV.1 (bas cisaillements) et IV.2 (hauts cisaillements), deux régimes pour lesquels la taille des gouttelettes varie comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$.

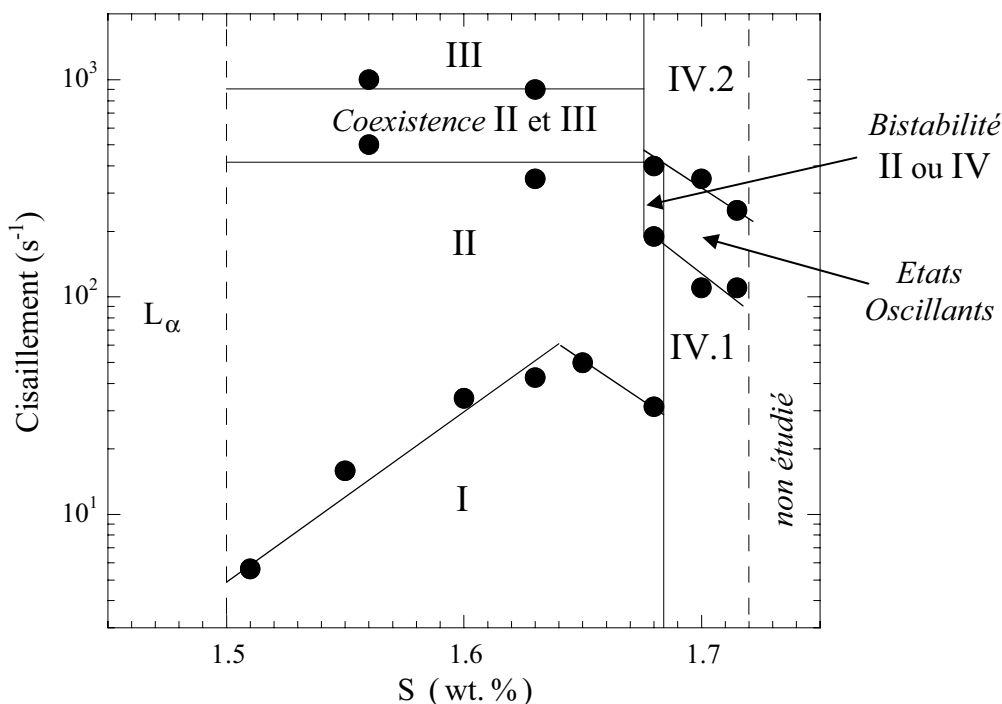


Fig. III.15 : Diagramme d'orientation établi dans le plan $(S, \dot{\gamma})$ pour le système AOT/Eau salée. Les données associées aux *  tats oscillants* ($S = 1.7$ wt. %) sont extraites des mesures de DLPA relatives au chapitre V (voir Fig. V.3). L'étude est bornée à une valeur limite de la salinité, $S = 1.72$ wt. %, au dessus de laquelle le contraste en DLPA est trop faible.

III.3.2 Le rôle de la température :

Nous avons étudié dans le paragraphe précédant l'influence de la salinité lors de la mise en écoulement du système AOT/Eau salée. Nous savons (voir Fig. III.3) que la fraction volumique en phase lamellaire de ce système, pour une valeur de la salinité S fixée, dépend de la température appliquée. La richesse du diagramme hors équilibre établi dans le plan $(S, \dot{\gamma})$ (cf. Fig. III.15) motive donc également une étude en fonction de la température appliquée au système. Ainsi, nous montrons dans la figure III.16, pour une valeur du cisaillement et de la salinité donnés, que la taille caractéristique R des gouttelettes multilamellaires évolue très sensiblement lorsque la température appliquée au fluide est modifiée.

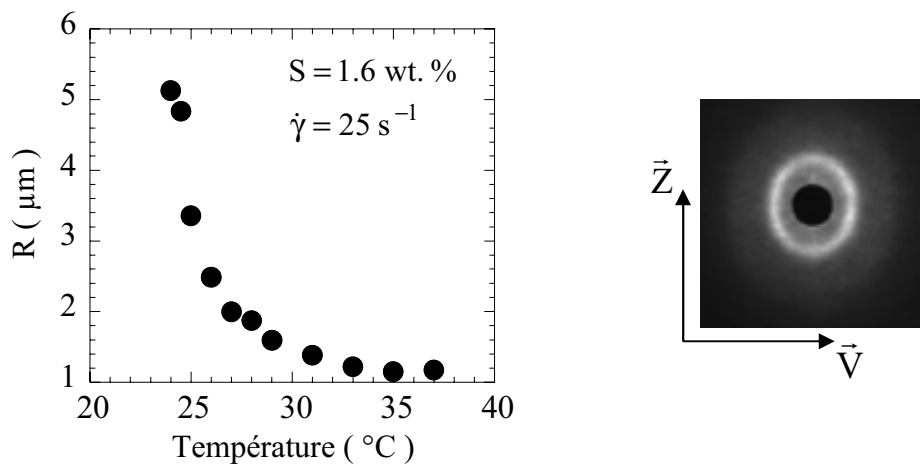


Figure III.16 : Evolution caractéristique de la taille R des gouttelettes en fonction de la température, la signature en diffusion de lumière est un anneau de diffusion. La salinité de la solution et le cisaillement appliqué sont respectivement $S = 1.6 \text{ wt. \%}$ et $\dot{\gamma} = 25 \text{ s}^{-1}$.

Lors de cette étude en fonction de la température, nous fixons la salinité du système à une valeur $S = 1.6 \text{ wt. \%}$. La température du fluide sous écoulement est contrôlée à l'aide d'un bain de thermostation ayant une précision égale à $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.2.1 Basses températures:

Nous étudions dans un premier temps l'effet de la mise en écoulement du système AOT/Eau salée pour des basses températures ($T < 18^\circ\text{C}$).

Pour les très basses températures, $T < 10^\circ\text{C}$, la fraction volumique de phase lamellaire est inférieure à 10% (voir Fig. III.3). La signature rhéologique du système est alors Newtonienne

(Fig. III.17). Nous déterminons ainsi la valeur de la viscosité de la phase éponge : $\eta_{L_3} \approx 30$ mPas.

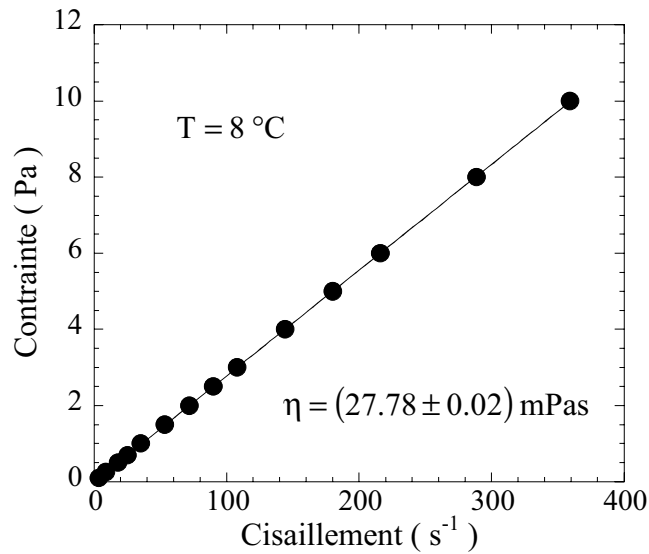


Figure III.17 : Variation de la contrainte en fonction du cisaillement à l'état stationnaire pour une température appliquée égale à $T = 8$ °C . L'échantillon est Newtonien et sa viscosité est égale à $\eta = (27.78 \pm 0.02)$ mPas .

Pour les températures supérieures, $13^{\circ}\text{C} < T < 18^{\circ}\text{C}$, un trait de diffusion de lumière le long de la direction de la vorticité \vec{Z} est observé en DLPA (Fig. III.18).

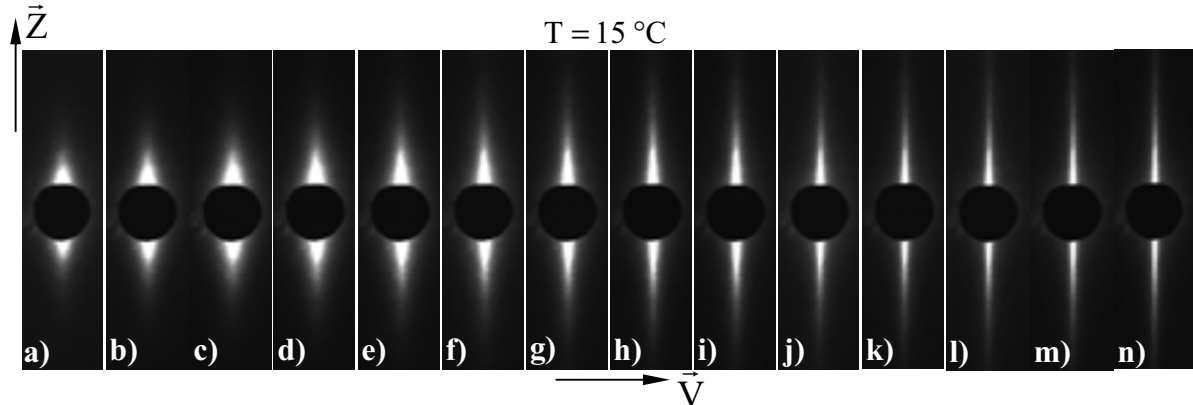


Figure III.18 : Figures de diffusion de lumière obtenue en DLPA pour différents cisaillements appliqués et une température $T = 15$ °C . Les valeurs des cisaillements sont : a) $\dot{\gamma} = 21 s^{-1}$, b) $\dot{\gamma} = 35 s^{-1}$, c) $\dot{\gamma} = 50 s^{-1}$, d) $\dot{\gamma} = 70 s^{-1}$, e) $\dot{\gamma} = 100 s^{-1}$, f) $\dot{\gamma} = 140 s^{-1}$, g) $\dot{\gamma} = 200 s^{-1}$, h) $\dot{\gamma} = 300 s^{-1}$, i) $\dot{\gamma} = 400 s^{-1}$, j) $\dot{\gamma} = 520 s^{-1}$, k) $\dot{\gamma} = 700 s^{-1}$, l) $\dot{\gamma} = 800 s^{-1}$, m) $\dot{\gamma} = 900 s^{-1}$ et n) $\dot{\gamma} = 1000 s^{-1}$.

Un régime stationnaire caractérisé par un trait de diffusion de la lumière a déjà été observé lors de l'étude en salinité (cf.  tat III). Une telle figure de diffusion est similaire à celle,

communément appelée « string phase », visualisée pour la première fois par Hashimoto *et al.* [34] lors de la mise en écoulement de mélanges de polymères. Ce trait de diffusion révèle l'existence dans l'espace réel de structures allongées dans le sens de l'écoulement (direction de la vitesse \vec{V}).

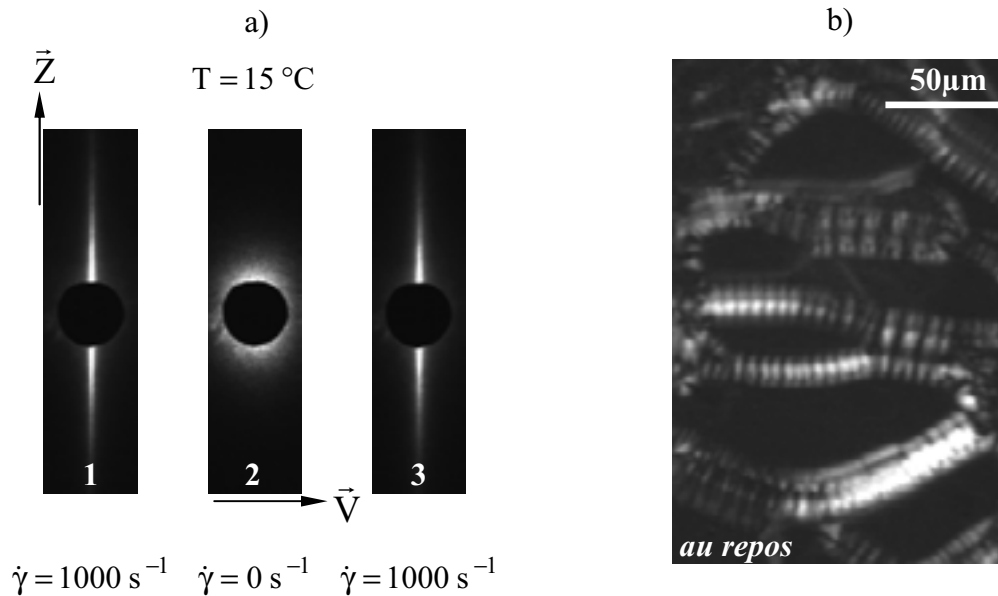


Figure III.19 : a) (1) Figure de diffusion de lumière obtenue pour $T = 15\text{ °C}$ et un cisaillement imposé égal à $\dot{\gamma} = 1000\text{ s}^{-1}$. (2) A l'arrêt, ($\dot{\gamma} = 0\text{ s}^{-1}$), le trait de diffusion disparaît. (3) Figure de diffusion de lumière observée après la reprise de l'écoulement ($t = 2\text{ s}$) pour une même valeur du cisaillement appliqué : $\dot{\gamma} = 1000\text{ s}^{-1}$. b) Observation entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) de la texture correspondante au repos.

Nous appellerons par la suite cet état stationnaire, l'état III. Pour une température donnée, si le cisaillement est augmenté, ce trait de diffusion de lumière devient de plus en plus fin ce qui indique que la distance caractéristique de la structure formée devient de plus en plus grande dans le sens de l'écoulement (voir Fig. III.18). Ces structures allongées ne sont pas stables si l'on stoppe l'écoulement, le trait de diffusion de lumière disparaît alors presque instantanément (Fig. III.19a.2). Toutefois, lorsque l'écoulement est rétabli, ces structures se reforment très rapidement, typiquement avec un temps caractéristique de l'ordre de la seconde (Fig. III.19a.3).

Contrairement à la texture des rubans multilamellaires [15] visualisée au repos, nous n'observons pas de grosses vésicules multilamellaires immergées dans la matrice éponge. En revanche, comme dans le cas de l'état III obtenu lors de l'étude en salinité (Fig. III.13b), la

texture au repos de ces objets observée entre polariseurs croisés consiste en un réseau constitué de coniques focales séparées par des domaines de phase éponge (Fig. III.19b). Ces résultats suggèrent que ces structures allongées ne correspondent pas à des tubes [9,36] ou des rubans multilamellaires [15]. De plus, l'étude de la réponse rhéologique en fonction de la température et de la contrainte appliquées au système montre que l'échantillon dans l'état III est rhéofluidifiant (Fig. III.20). Ainsi, la viscosité à l'état stationnaire varie comme $\eta \propto \sigma^\alpha$, avec $\alpha \approx -0.7$, alors qu'elle est quasi-Newtonienne dans le cas de la phase de rubans multilamellaires (voir Fig. III.20). Nous remarquons également que pour une contrainte donnée, la viscosité dans l'état III croît avec la température.

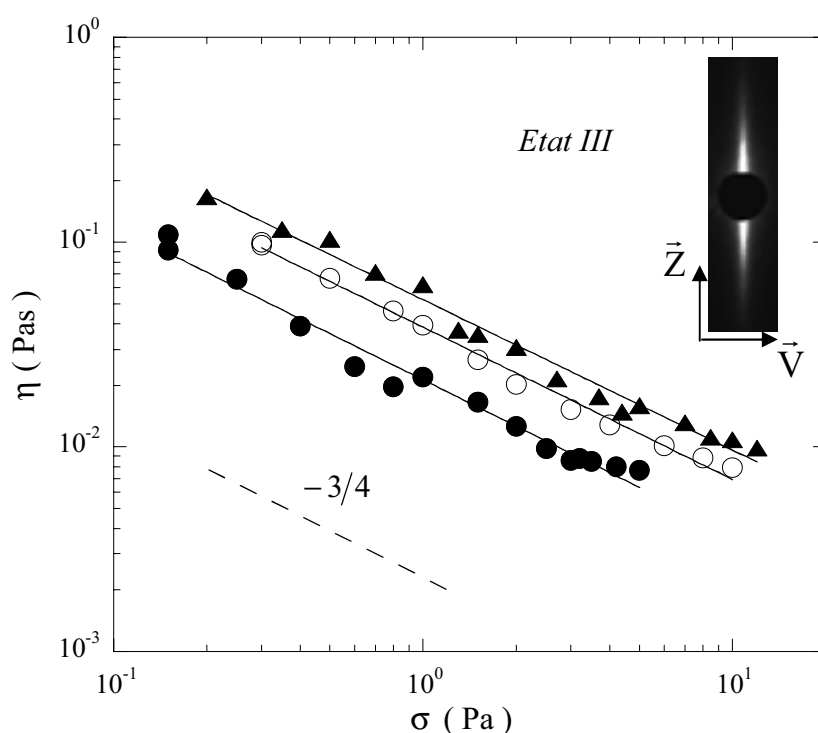


Fig.III.20 : a) Evolution de la viscosité η stationnaire en fonction de la contrainte appliquée. Les différents symboles correspondent aux différentes valeurs de la température : $T = 15\text{ °C}$ (●), $T = 17\text{ °C}$ (○) et $T = 17.6\text{ °C}$ (▲). Les lignes pleines sont associées au meilleur ajustement par une loi de puissance $\eta \propto \sigma^\alpha$: Nous déterminons respectivement, $\eta = 0.021\sigma^{-0.75}$, $\eta = 0.038\sigma^{-0.74}$ et $\eta = 0.052\sigma^{-0.73}$. La ligne en pointillés est un guide pour l'œil et a une pente $-3/4$. En insert : Figure de diffusion de lumière obtenue en DLPA.

Nous étudions à présent la cinétique de relaxation de ces structures lors de l'arrêt de l'écoulement. Cette étude est effectuée en microscopie à contraste interférentiel (DIC) réalisée

in situ. Lors de cette étude à contrainte imposée en géométrie cône-plan, nous suivons l'évolution de la viscosité du fluide jusqu'à l'établissement du régime stationnaire, puis nous stoppons l'écoulement pour visualiser la relaxation de la structure vers son état au repos (Fig. III.21).

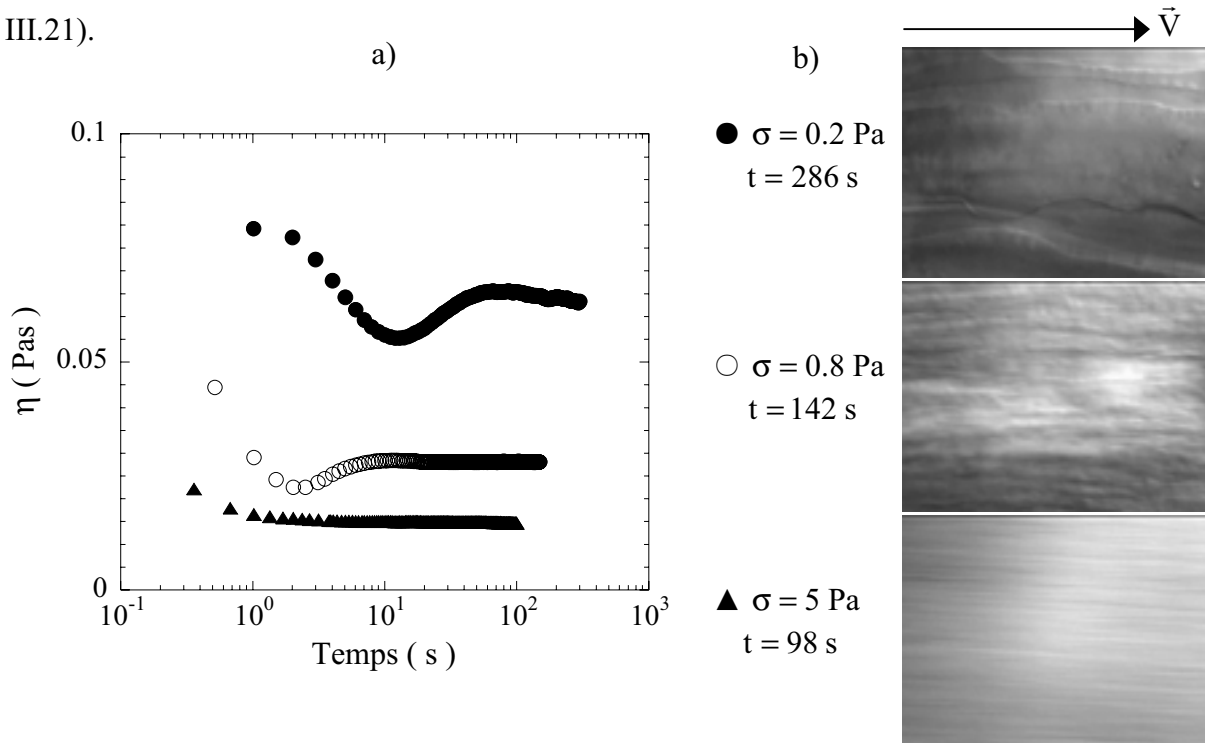


Fig.III.21 : a) Evolution temporelle de la viscosité jusqu'à l'état stationnaire pour différentes contraintes appliquées. La température est fixée à une valeur $T = 14$ °C. Les différents symboles correspondent aux différentes contraintes imposées : (●) $\sigma = 0.2$ Pa, (○) $\sigma = 0.8$ Pa et (▲) $\sigma = 5$ Pa .b) Observation en microscopie in situ (grossissement $\times 20$) de la texture stationnaire avant l'arrêt de l'écoulement. La taille des images est : $230 \mu\text{m} \times 170 \mu\text{m}$.

Nous observons ainsi que cette structure allongée dans le sens de la vitesse est instable à l'arrêt de l'écoulement. La structure relaxe alors vers son état d'équilibre (typiquement en quelques centaines de secondes) et laisse alors place à une assemblée de domaines dont la dimension caractéristique est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres (Fig. III.22a). Cette texture au repos est identique à celle observée entre polariseurs croisés (Fig. III.19b). Elle consiste en un réseau de coniques focales séparées par des domaines de phases éponges dont la taille caractéristique semble diminuer avec la valeur de la contrainte appliquée (Fig. III.22b). Nous remarquons également que les gouttelettes de phase éponge obtenues à l'équilibre (structure au repos) ne sont pas sphériques mais présentent une forme inhabituelle (voir Fig. III.22b). L'équilibre entre les deux phases isotrope (L_3) et anisotrope (L_α)

constituées des mêmes membranes peut en effet se traduire par un phénomène d'épitaxie conduisant de telles formes de gouttelettes [37,38]. Les membranes peuvent ainsi présenter un angle préférentiel avec l'interface L_α/L_3 . La valeur de cet angle est déterminé par la relation de raccord entre le pas smectique de la phase L_α et la distance caractéristique de la phase L_3 permettant d'assurer la continuité des membranes à travers l'interface.

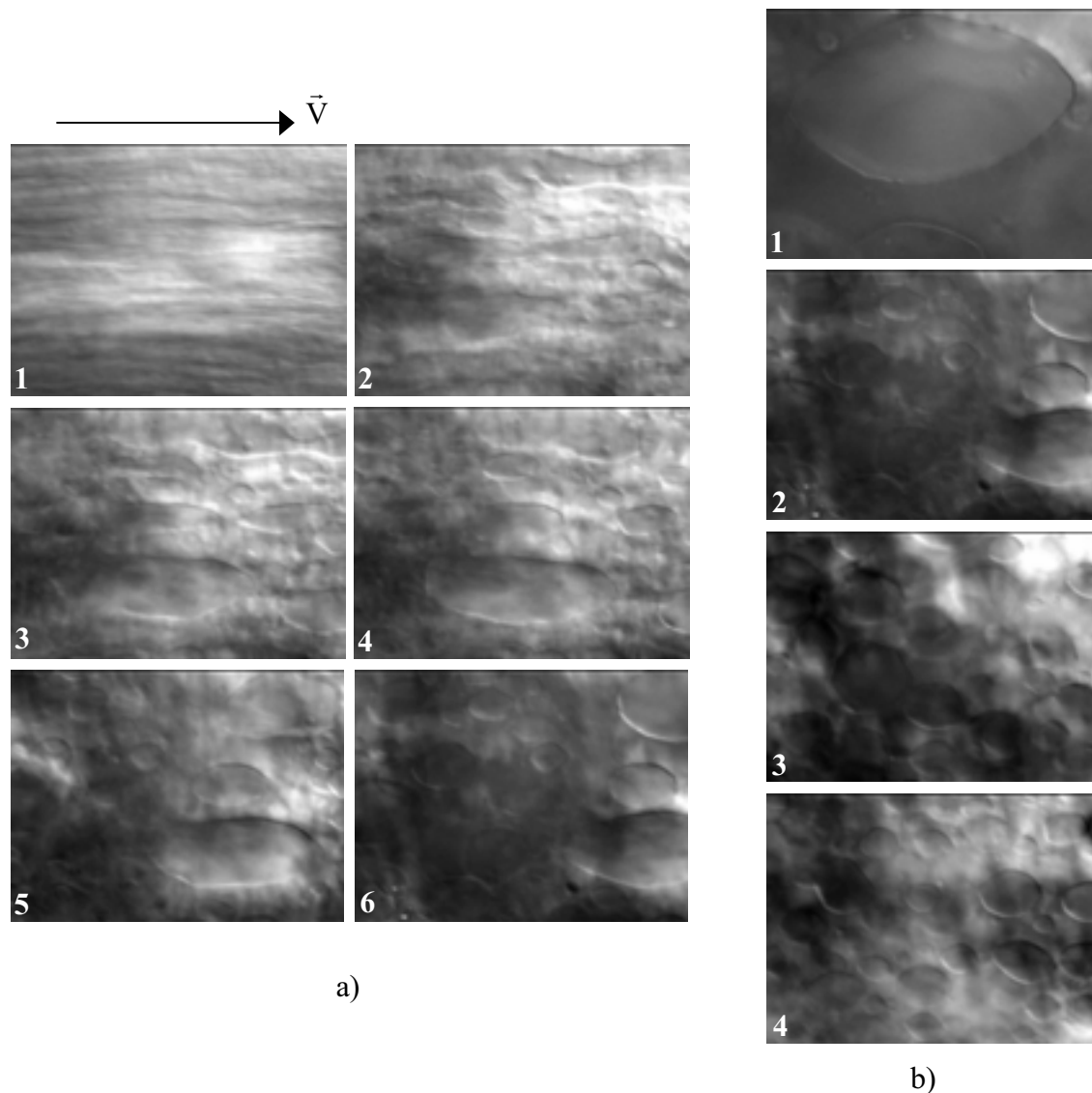


Fig.III.22 : a) Observation en microscopie in situ de l'évolution de la texture lors la cinétique de relaxation des structures allongées. La contrainte de préparation est $\sigma = 0.8$ Pa et l'arrêt de l'écoulement est effectué à $t = 150$ s. 1) texture à l'état stationnaire, $t = 142$ s, 2) $t = 159$ s, 3) $t = 167$ s, 4) $t = 174$ s, 5) $t = 205$ s et 6) texture au repos, $t = 298$ s. b) Observation de la texture au repos pour différentes valeurs de la contrainte de préparation : 1) $\sigma = 0.2$ Pa, 2) $\sigma = 0.8$ Pa, 3) $\sigma = 2$ Pa et 4) $\sigma = 5$ Pa. Les valeurs du grossissement et de la taille des images sont respectivement : $\times 20$ et $230 \mu\text{m} \times 170 \mu\text{m}$.

La figure III.23 représente l'allure caractéristique du profil de l'intensité de diffusion de lumière dans les directions de la vorticité ($q_V = 0$) et de la vitesse de l'écoulement ($q_Z = 0$). Bien qu'il soit difficile d'établir de façon quantitative la dimension caractéristique des structures allongées dans le sens de la vitesse, pouvons considérer que cette taille croît lorsque nous augmentons le cisaillement appliqué car le trait de diffusion devient alors de plus en plus fin. En revanche, nous pouvons tenter d'évaluer la dimension des structures dans le sens de la vorticité. Ainsi, dans une première approche nous tentons d'ajuster les spectres d'intensité obtenus dans la direction de la \vec{Z} par une fonction Lorentzienne du type : $I(q_V = 0) = I_\infty + I_0 / (1 + (qL_Z)^2)$ (5).

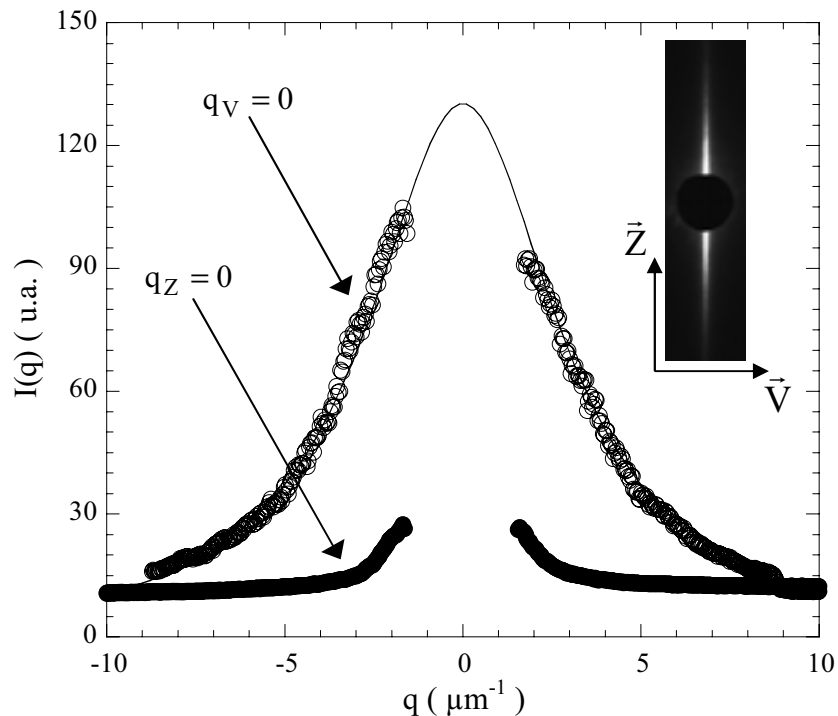


Fig.III.23 : Evolution du profil radial de l'intensité $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q . Les valeurs de la température et du cisaillement appliqués sont respectivement : $T = 15^\circ\text{C}$ et $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$. Les deux symboles sont associés aux regroupements d'intensité dans la direction de la vitesse et de la vorticité : (●) $q_Z = 0$ et (○) $q_V = 0$. La ligne pleine correspond au meilleur ajustement de l'intensité $I(q_V = 0)$ par une fonction Lorentzienne : $I(q_V = 0) = 2.21 + 132.41 / (1 + (0.307q)^2)$. En insert : trait de diffusion de lumière correspondant obtenu en DLPA.

Dans l'expression (5) la dimension L_Z correspond à la distance caractéristique des structures allongées dans le sens de la vorticité dont une estimation est obtenue par l'ajustement linéaire de la représentation de Zimm du profil d'intensité (voir Fig. III.24).

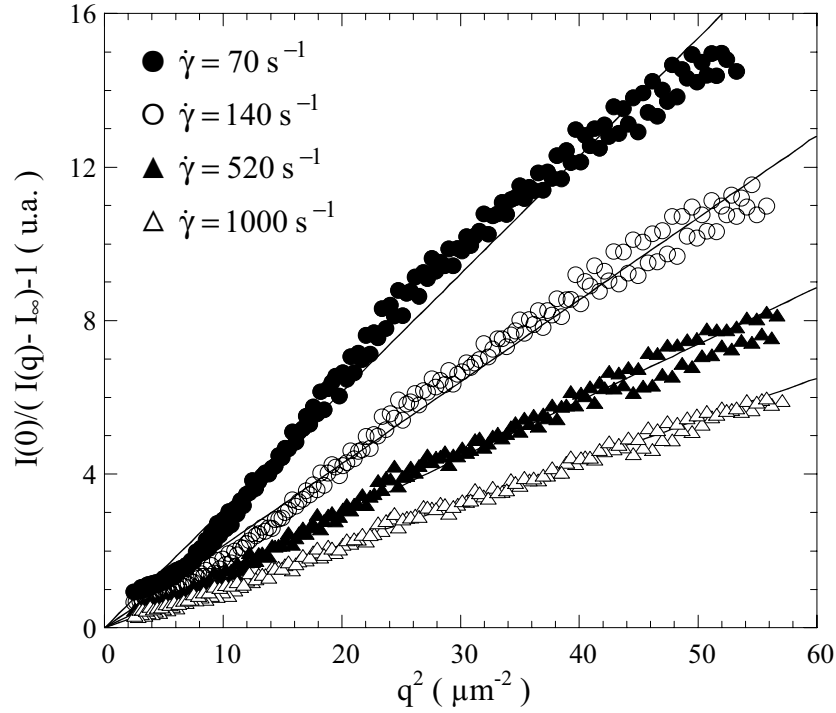


Fig.III.24 : Représentation de Zimm de l'intensité diffusée dans la direction $q_V = 0$. Les différents symboles sont associés aux différentes valeurs du cisaillement appliqué : (●) $\dot{\gamma} = 70 \text{ s}^{-1}$, (○) $\dot{\gamma} = 140 \text{ s}^{-1}$, (▲) $\dot{\gamma} = 520 \text{ s}^{-1}$ et (△) $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$. Les lignes pleines correspondent au meilleur ajustement linéaire : $\tilde{I}(q) = I(0)/(I(q_V = 0) - I(\infty)) - 1 \propto q^2$. Nous déterminons respectivement : $\tilde{I}(q) = (0.554q)^2$, $\tilde{I}(q) = (0.4622q)^2$, $\tilde{I}(q) = (0.3843q)^2$ et $\tilde{I}(q) = (0.307q)^2$.

Contrairement à la distance caractéristique de la structure dans le sens de l'écoulement qui semble augmenter avec le cisaillement appliqué, nous constatons que la dimension L_Z semble décroître avec ce cisaillement (Fig. III.25). Cette taille caractéristique est de l'ordre de quelques fractions de micromètres.

Les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles (SANS et SAXS) nous permettent d'obtenir des informations d'une part sur l'orientation relative des membranes sous écoulement et d'autre part sur les dimensions caractéristiques du fluide à l'échelle du nanomètre. Notons que pour les expériences de SANS, l'eau est remplacée par

de l'eau lourde ce qui a pour effet de décaler les transitions observées à l'équilibre entre les deux phases de membranes. Le système est préparé pour une salinité égale à $S = 1.38$ wt. %, la fraction volumique de phase lamellaire correspondante est égale à 0.7 pour $T = 25^\circ\text{C}$. La cellule de Couette utilisée au LLB est transparente, et l'utilisation d'un faisceau laser permet de s'assurer que la signature en DLPA est un trait de diffusion.

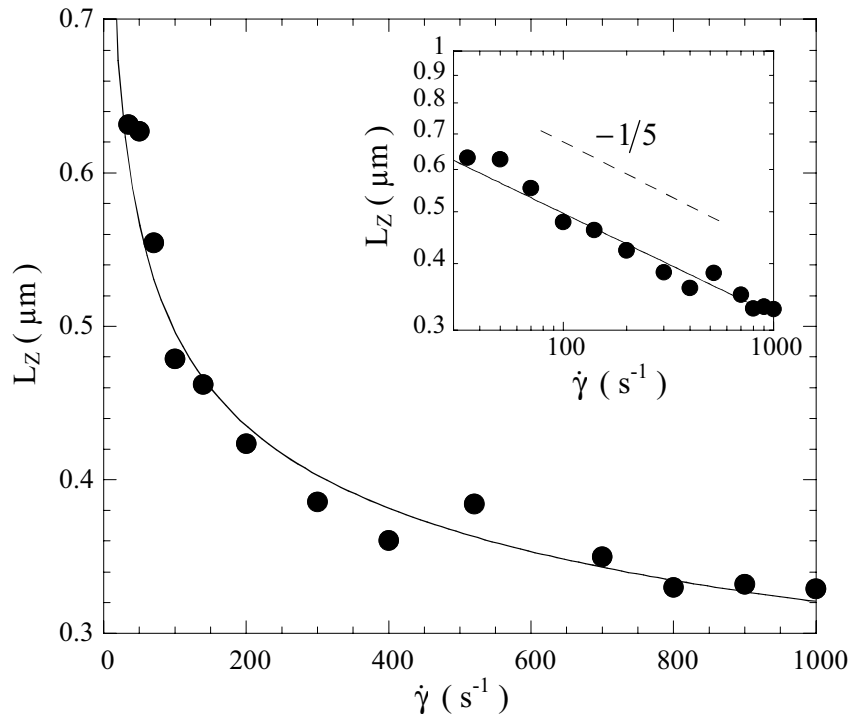


Fig.III.25 : Variation de L_Z , la dimension caractéristique dans la direction \vec{Z} des structures allongées obtenue dans l'état III en fonction du cisaillement appliqué. Cette taille est extraite de l'ajustement linéaire de la représentation de Zimm de l'intensité et décroît avec le cisaillement appliqué. En insert : représentation en échelle log-log de cette évolution. La ligne continue est associée à l'ajustement par une loi de puissance : $L_Z = (1.192 \pm 0.003)\dot{\gamma}^{-(0.1901 \pm 0.0004)}$. La ligne en pointillé est un guide pour l'œil et possède une pente $-1/5$.

Nous présentons dans la figure III.26 les spectres de diffusion de neutrons pour les configurations radiales (plan (\vec{V}, \vec{Z})) et tangentielles (plan $(\vec{V}\vec{V}, \vec{Z})$) obtenus dans l'état III. Nous observons un anneau de diffusion aux petits angles qui correspond à la phase L_3 et une diffusion anisotrope aux plus grands angles due à la phase L_α . Ainsi, nous déterminons dans ce régime que les membranes constituant la phase lamellaire sont majoritairement orientée en

« a » (cf. §III.1) bien que le spectre en configuration tangentielle révèle qu'une fraction des lamelles ont leur vecteur directeur dans la direction du gradient de vitesse (*i.e.* orientation « c »). Les spectres de regroupements isotropes de l'intensité dévoilent alors deux pics de diffusion : la bosse de corrélation de la phase éponge et le pic de diffusion de la phase lamellaire (Fig. III.27). Nous déduisons de ces spectres les valeurs de la taille moyenne des pores dans la phase L_3 , $\zeta = 2\pi/q_{L_3}$, et du pas smectique de la phase lamellaire, $d = 2\pi/q_{L_\alpha}$: $d = 95 \text{ \AA}$ et $\zeta = 153 \text{ \AA}$ (voir Fig. III.27).

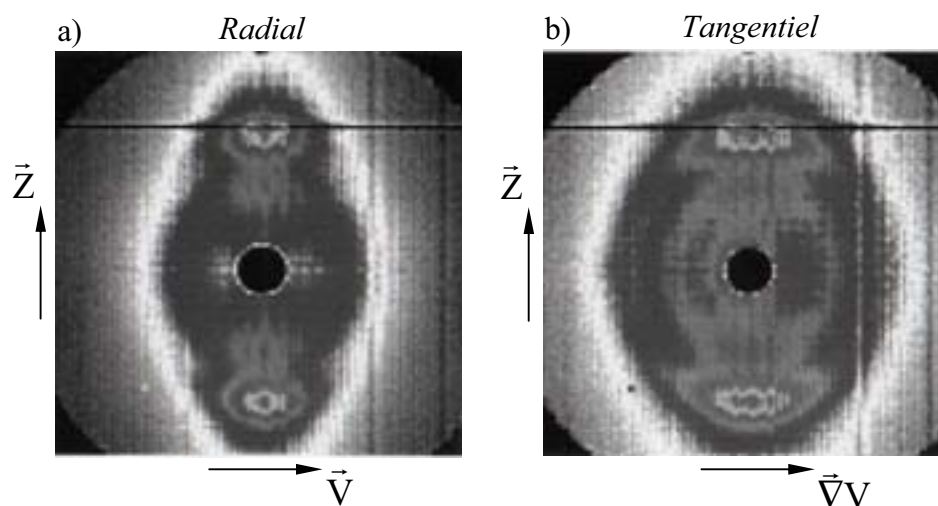


Fig.III.26 : Spectres de diffusion de neutrons dans l'état III. a) configuration radiale et b) configuration tangentielle. La salinité de la solution, la température et la valeur du cisaillement appliqué sont respectivement : $S = 1.38 \text{ wt. \%}$, $T = 19^\circ\text{C}$ et $\dot{\gamma} = 7 \text{ s}^{-1}$.

Dans le cas des expériences de SAXS, la salinité de la solution est $S = 1.68 \text{ wt. \%}$. Une expérience préliminaire de diffusion de la lumière nous permet de déterminer qu'un trait de diffusion de lumière caractéristique de l'état III est également observable pour cette solution aux basses températures appliquées. Les spectres de diffusion de rayons X établis dans les deux configurations radiales (Fig.III.28a) et tangentielles (Fig.III.28b) confirment les orientations principales des membranes de la phase lamellaire déduites des résultats de diffusion de neutrons dans cet état III. Nous observons ainsi, comme pour les expériences de SANS, une orientation préférentielle des membranes en « a » tandis qu'une fraction des lamelles est orientée en « c » (Fig. III.28a et Fig. III.29a). La détermination des vecteurs d'onde de diffusion, q_{L_3} et q_{L_α} , associés respectivement à la bosse de corrélation de la phase

L_3 et au pic de diffusion de la phase L_α permet la mesure de la taille ζ et de la distance smectique d ; nous trouvons respectivement : $d = 96 \text{ \AA}$ et $\zeta = 165 \text{ \AA}$.

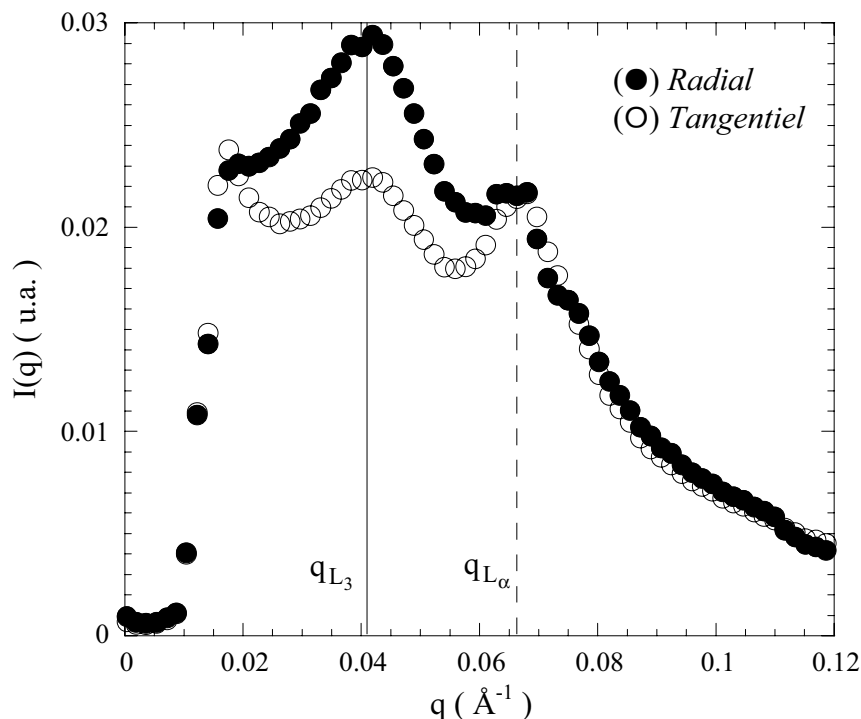


Fig.III.27 : Spectres de regroupement isotrope de l'intensité $I(q)$ de neutrons diffusés dans les configurations radiales (●) et tangentielles (○). Les lignes pleines et en pointillés mettent en évidence respectivement les vecteurs d'onde de diffusion q_{L_3} de la phase L_3 et q_{L_α} associé à la phase L_α . Ces spectres correspondent aux figures de diffusion de la Fig. III.26.

A l'aide des résultats de diffusion de rayons X dans les configurations radiales et tangentielles, nous pouvons déterminer l'orientation de chacune des phases de membranes en coexistence de façon indépendante. L'orientation de la phase éponge est toujours isotrope sous écoulement (voir Fig. III.28a1 et Fig. III.28b1). En revanche, nous avons établi que l'orientation de la phase lamellaire est fortement anisotrope. La plupart des membranes sont orientées dans la direction de la vorticité.

Tentons d'obtenir une information quantitative de cette anisotropie. L'intensité du pic de la phase lamellaire dans une direction donnée de l'espace est reliée à la concentration de membranes qui satisfait la condition de Bragg. La proportion des lamelles de phase L_α orientées dans les plans (\vec{V}, \vec{Z}) et $(\vec{V}\vec{V}, \vec{Z})$ est donc déterminée en comparant l'intensité du pic de Bragg correspondant dans les différentes directions. En configuration radiale, nous

déterminons que le rapport des intensités des pics de Bragg, I_Z et I_V , dans les directions \vec{Z} et \vec{V} est égal à $I_Z/I_V \approx 90$ (Fig. III.28a2). De même, en configuration tangentielle, nous trouvons $I_Z/I_{\vec{V}V} \approx 11$, avec I_Z et $I_{\vec{V}V}$ les intensités des pics de Bragg de la phase L_α respectivement dans les directions \vec{Z} et $\vec{V}V$ (Fig. III.28b2). Finalement, dans cet état III, nous avons pu déterminer l'orientation des membranes de la phase L_α dans l'espace ; pour une lamelle orientée en « b », 90 sont orientées en « a » et environ 8 en « c ».

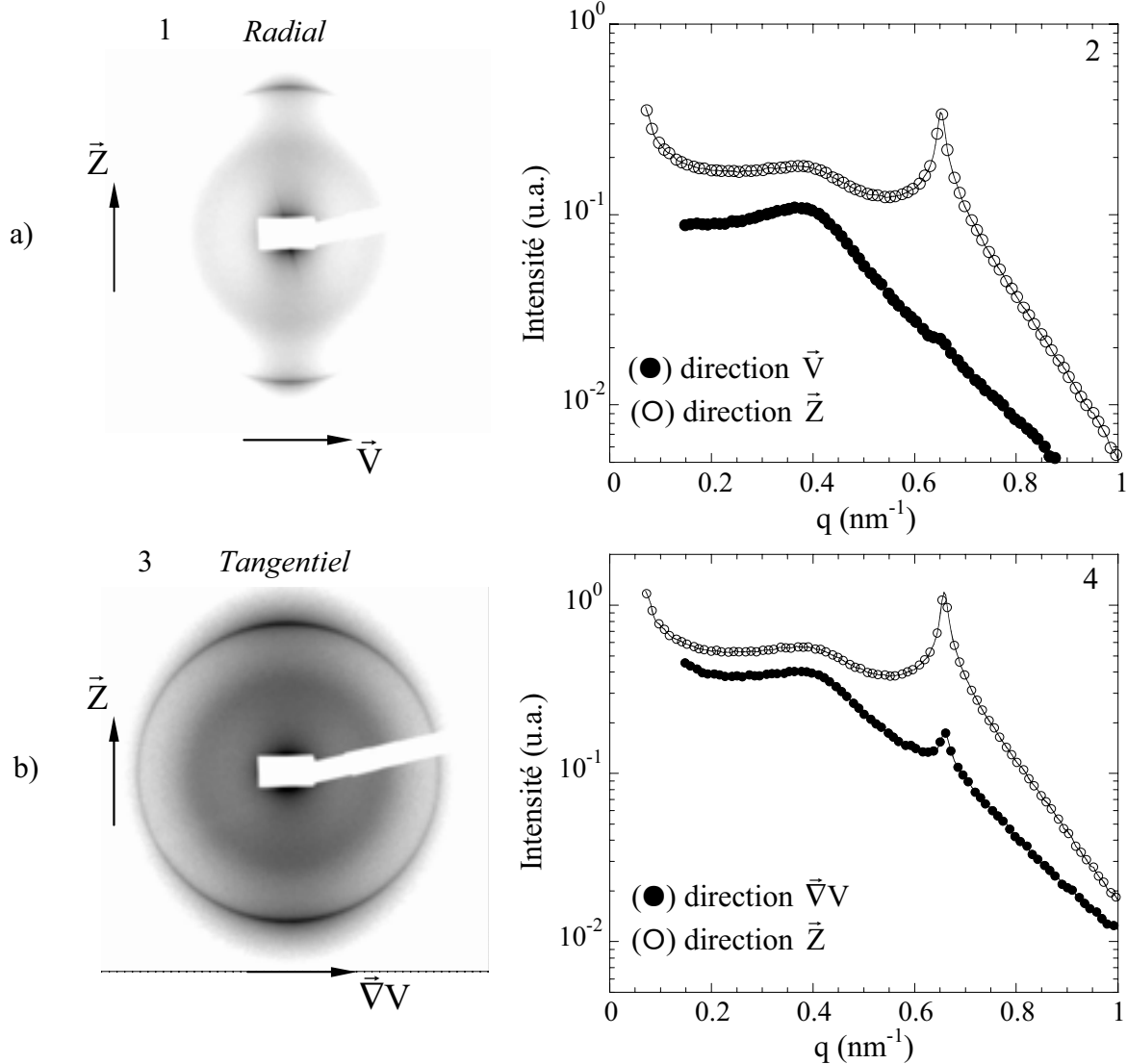


Fig.III.28 : Spectres de diffusion de rayons X . a) configuration radiale. 1) figure de diffusion et 2), regroupement de l'intensité diffusée dans les directions de la vitesse (●) et de la vorticité (○) . b) configuration tangentielle. 1) figure de diffusion et 2), regroupement de l'intensité diffusée dans les directions du gradient de vitesse (●) et de la vorticité (○). La salinité de la solution, la température et la valeur du cisaillement appliqués sont respectivement : $S = 1.68$ wt. %, $T = 15^\circ\text{C}$ et $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

III.3.2.2 Hautes températures:

Nous poursuivons l'étude de l'effet de l'écoulement du mélange de phases L_α/L_3 pour des températures supérieures ($T > 20^\circ\text{C}$) et une valeur de la salinité du système fixe ($S = 1.6 \text{ wt. } \%$).

En premier lieu, nous allons étudier la réponse du système lorsque nous effectuons une trempe depuis les basses vers les hautes températures. Pour cela, nous appliquons au fluide une contrainte constante, $\sigma = 1.3 \text{ Pa}$, et fixons la température à une valeur $T_1 = 17^\circ\text{C}$; nous préparons ainsi le fluide dans l'état III. Nous effectuons alors la trempe en température de T_1 vers $T_2 = 27^\circ\text{C}$. La figure III.29 représente l'évolution temporelle de la viscosité du fluide sous écoulement lorsqu'une telle trempe est réalisée.

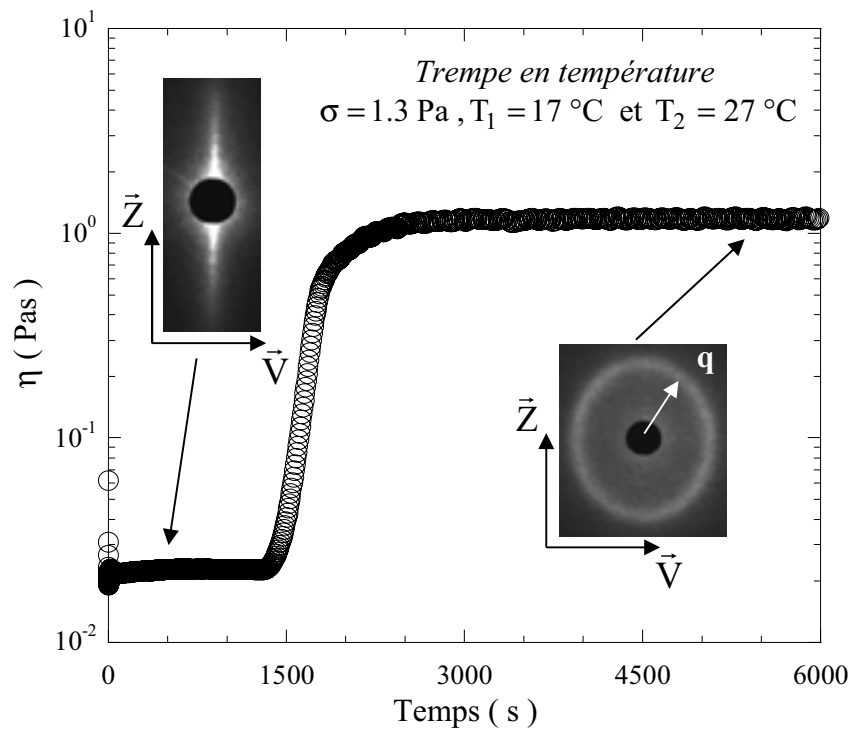


Fig.III.29 : Evolution temporelle de la viscosité lors d'une trempe en température de $T_1 = 17^\circ\text{C}$ vers $T_2 = 27^\circ\text{C}$. La contrainte appliquée est constante : $\sigma = 1.3 \text{ Pa}$.

La valeur de la viscosité varie sur deux ordres de grandeur jusqu'à atteindre un nouvel état stationnaire plus visqueux caractérisé en DLPA par un anneau de diffusion de la lumière positionné un vecteur d'onde q donné (voir insert Fig. III.29). L'apparition de cet anneau indique un changement dans la structure du fluide et l'existence d'une longueur d'onde caractéristique R de l'ordre du micromètre dont la valeur est déterminée par la relation

$R = 2\pi/q$. Un régime stationnaire caractérisé par un anneau de diffusion de la lumière a déjà été observé lors de l'étude de l'influence de la salinité (*cf.* état I, voir §III.3.1.2). La structure du fluide dans cet état consiste en une assemblée de gouttelettes multilamellaires immergées dans la phase éponge. L'isotropie de l'anneau indique qu'il n'existe pas d'ordre de position à grande échelle entre les gouttelettes de taille caractéristique R . Nous étudions alors l'évolution de cette figure de diffusion de la lumière en fonction du cisaillement appliqué pour une température donnée, $T = 27\text{ °C}$ (Fig. III.30). Nous observons que la position de l'anneau de diffusion croît continûment avec le cisaillement ce qui démontre que la taille R diminue.

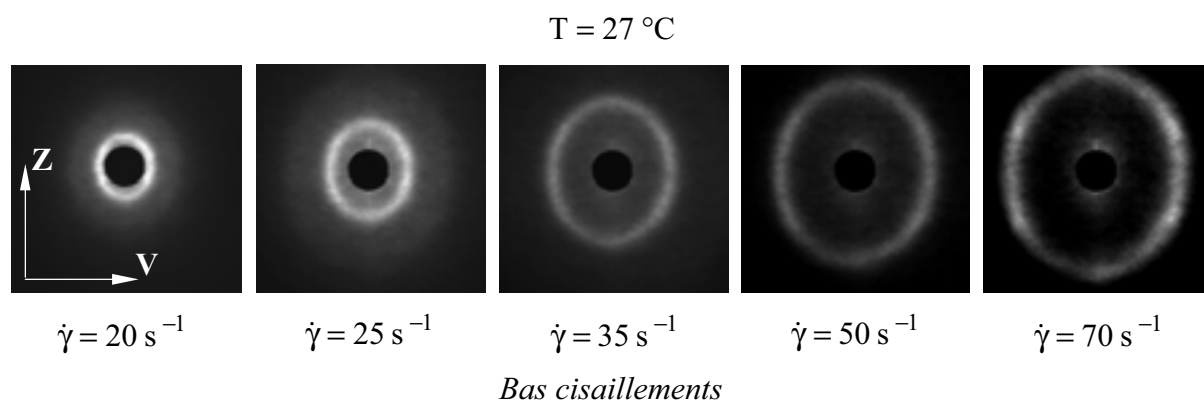


Figure III.30 : Figures de diffusion de lumière obtenue en DLPA pour des bas cisaillements appliqués et une température $T = 27\text{ °C}$. Les valeurs des cisaillements sont indiquées sur la figure.

Au dessus d'un cisaillement critique, $\dot{\gamma}_L \approx 70\text{ s}^{-1}$, nous observons l'émergence de six pics de diffusion de la lumière sur l'anneau de diffusion (Fig. III.31).

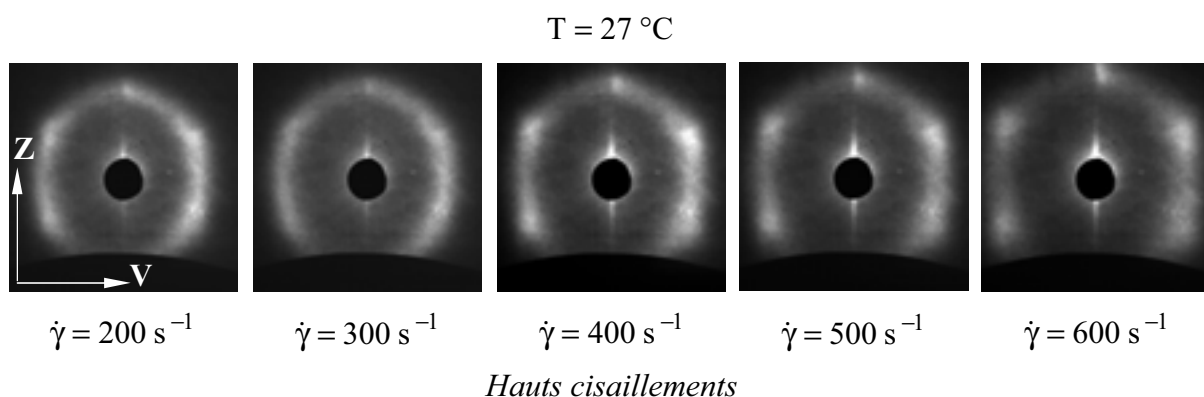


Figure III.31 : Figures de diffusion de lumière obtenue en DLPA pour des hauts cisaillements appliqués et une température $T = 27\text{ °C}$. Les valeurs des cisaillements sont indiquées sur la figure.

Cette transition hors équilibre, déjà observée lors de l'étude en salinité, mène à un régime stationnaire dans lequel il existe une corrélation à grande échelle dans la position des gouttelettes multilamellaires dans le plan (\vec{V}, \vec{Z}) (cf. état II, voir §III.3.1.2). Lorsque le cisaillement est augmenté, nous observons également en DLPA que le vecteur d'onde de diffusion croît (*i.e.* la taille caractéristique R décroît) (Fig. III.31). Au-delà d'une valeur du cisaillement appliqué, $\dot{\gamma} \approx 400 \text{ s}^{-1}$, nous observons l'apparition d'un trait de diffusion de lumière dans la direction \vec{Z} qui coexiste avec les six pics de Bragg (voir Fig. III.31). Une telle figure de diffusion de la lumière implique une coexistence de structure à cisaillement imposé entre la structure cristalline des gouttelettes multilamellaires (pics de Bragg) et des structures allongées dans la direction \vec{V} (trait de diffusion). Comme nous l'avons remarqué basse température (Fig. III.19), ces structures allongées caractérisées en DLPA par un trait de diffusion de la lumière ne subsistent pas à l'arrêt de l'écoulement (Fig. III.32).

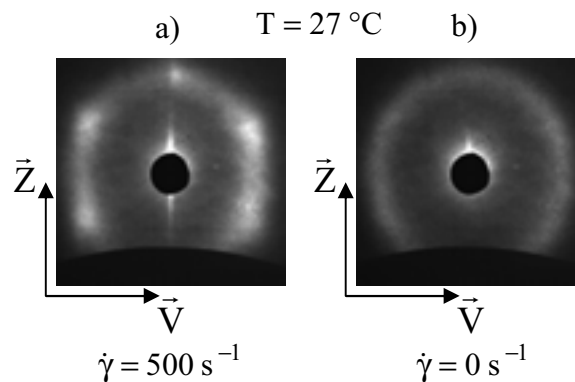


Figure III.32 : a) figure de diffusion de lumière obtenue pour du cisaillement appliqué égal à $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$. b) arrêt de l'écoulement : $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$. La température est fixée à $T = 27 \text{ °C}$.

Les mesures de rhéologie (Fig. III.33) corroborent également les résultats obtenus lors de l'étude du système en fonction de la salinité. Aux basses contraintes appliquées, nous observons l'état I pour lequel la réponse du fluide est quasi-Newtonienne. Pour les contraintes imposées supérieures, l'état II est observé. Dans ce régime, l'échantillon devient fortement rhéofluidifiant et sa viscosité varie comme $\eta \propto \sigma^{-5}$ (*i.e.* comme $\dot{\gamma}^{-0.85}$) (voir Fig. III.33). Si la contrainte est de nouveau augmentée, les pics de Bragg disparaissent et un trait de diffusion de lumière apparaît dans la direction de la vorticité \vec{Z} (état III). La structure cristalline des gouttelettes multilamellaires est donc instable aux hautes contraintes, une transition hors équilibre mène alors à la formation de structures allongées dans le sens de l'écoulement (direction \vec{V}).

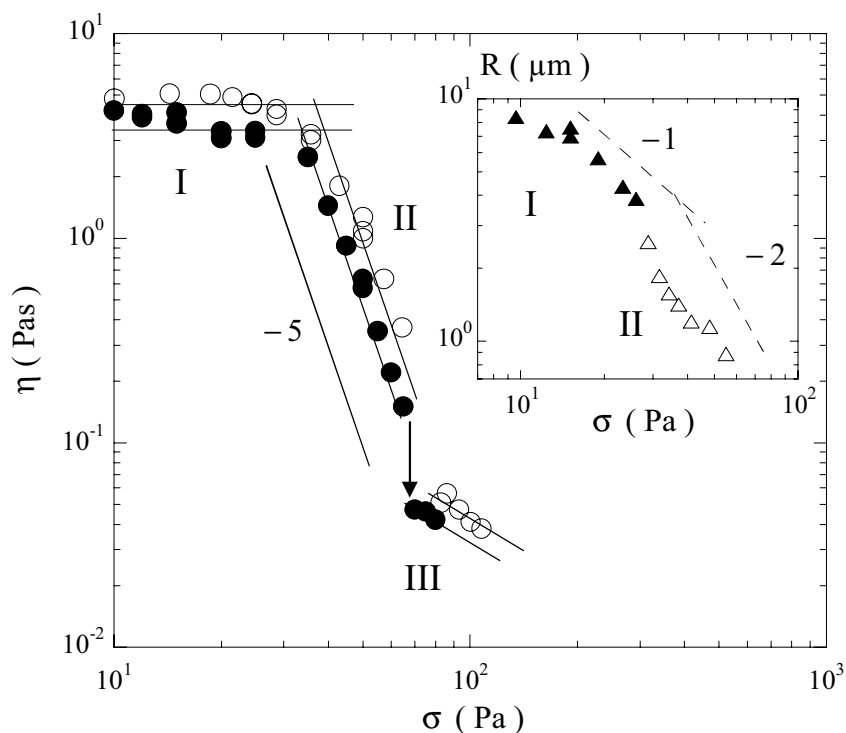


Fig.III.33 : Evolution de la viscosité η stationnaire du mélange de phases L_α/L_3 en fonction de la contrainte appliquée. Les différents symboles correspondent aux différentes valeurs de la température : (●) $T = 23\text{ °C}$ et (○) $T = 30\text{ °C}$. En insert : variation de la taille caractéristique R en fonction de la contrainte σ dans les état I (▲) et II (△) pour une température $T = 27\text{ °C}$. Les lignes continues et en pointillés sont des guides pour l'œil dont les pentes sont indiquées sur la figure.

Nous avons déjà remarqué dans le paragraphe III.3.1.2, lors de l'étude du système fonction de la salinité, que la nature de cette transition hors équilibre II-III (état cristallin-structures allongées) dépend fortement de la variable dynamique imposée (contrainte ou cisaillement). Dans le cas des expériences à contrainte imposée, elle se produit via une discontinuité de la viscosité (voir Fig. III.33). En revanche, lorsque nous appliquons le cisaillement, une coexistence entre le trait de diffusion et les pics de Bragg peut être observée en DLPA (Fig. III.31). De ce fait, nous pouvons affirmer que la transition II-III à cisaillement imposé présente dans l'espace direct une coexistence entre les deux structures. Cela indique également que lorsque le cisaillement appliqué est augmenté, la formation de la structure III se produit via la croissance de bandes constituées de l'état III dans des domaines d'état II. Pourtant, nous n'observons pas de bandes horizontales dans la cellule de Couette. De plus, si nous translatons le laser suivant la direction verticale (\vec{Z}), la figure de diffusion observée

(coexistence trait vertical et six pics de Bragg) reste inchangée. En conséquence, les bandes de cisaillement doivent être positionnées dans l'entrefer de la cellule de Couette. Suivant la classification de Olmsted [7], cette transition est caractéristique d'une "A-1 common stress phase separation".

L'insert de la figure III.33 représente les variations de la taille stationnaires R en fonction de la contrainte appliquée σ . Les deux régimes I et II sont alors identifiables : a basse contrainte (état I), R varie comme σ^{-1} (i.e. comme $\dot{\gamma}^{-1}$) tandis qu'à haute contrainte (état II), la taille varie comme σ^{-2} (i.e. comme $\dot{\gamma}^{-1/3}$). Ces résultats sont ainsi en parfait accords avec ceux observés dans le paragraphe III.3.1.2. Dans l'état I, la taille des gouttelettes résulte d'une compétition entre la tension superficielle entre les deux phases de membranes et la contrainte visqueuse. Enfin, la variation de la taille des gouttelettes (en phase compacte) obtenue dans l'état II ($R \propto \sigma^{-2}$) est très similaire à celle obtenue par Diat *et al.* [2] pour les vésicules multilamellaires formées dans la phase lamellaire du système quaternaire constitué de SDS, de pentanol, d'eau et de dodécane.

III.3.2.3 Températures intermédiaires, bistabilité structurelle:

Pour les températures intermédiaires, $18^\circ\text{C} < T < 20^\circ\text{C}$, la réponse du mélange diphasique L_α/L_3 peut présenter des comportements plus riches.

Dans un premier temps, nous fixons la température à une valeur $T = 18.8^\circ\text{C}$ et suivons les variations temporelles de la viscosité ainsi que la signature en diffusion de lumière pour une contrainte appliquée constante, $\sigma = 4 \text{ Pa}$. La figure III.34 représente l'allure typique de la cinétique obtenue. Elle est caractéristique d'une bistabilité structurelle [8,9] entre les états I et III. Nous présentons dans la figure III.35 l'évolution de la viscosité de la solution en fonction de la contrainte appliquée pour ces températures intermédiaires. Les résultats expérimentaux montrent deux branches stationnaires séparées par une boucle d'hystérésis. Aux basses contraintes, $\sigma < 0.5 \text{ Pa}$, l'état I est observé. La réponse rhéologique est alors quasi-Newtonienne et la signature en diffusion de la lumière est un anneau (voir Fig. III.35). Aux plus hautes contraintes, $\sigma > 5 \text{ Pa}$, nous observons un trait de diffusion de la lumière dans le sens de la vorticité \vec{Z} caractéristique de l'état III ; la solution est alors rhéofuidifiante et sa viscosité varie comme $\eta \propto \sigma^{-0.7}$. L'existence d'une bistabilité structurelle entre l'assemblée visqueuse constituée de gouttelettes multilamellaires (état I) et la celle peu visqueuse formée

de structures allongées dans le sens de l'écoulement (état III) conduit à deux valeurs distinctes possibles de la viscosité pour les contraintes appliquées intermédiaires ($0.5 \text{ Pa} < \sigma < 5 \text{ Pa}$).

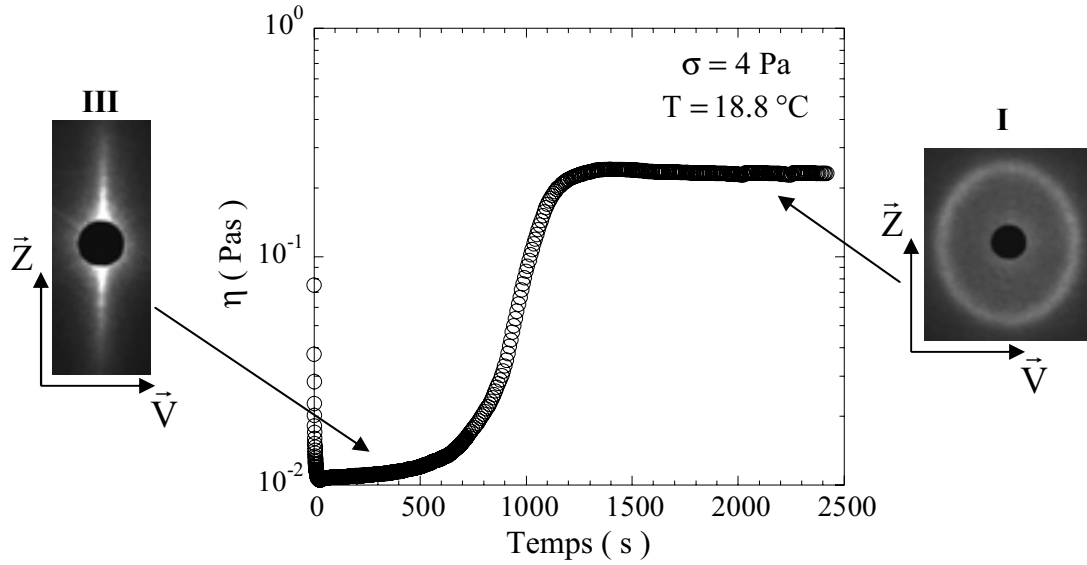


Fig.III.34 : Evolution temporelle de la viscosité pour une contrainte appliquée et une température respectivement égales à : $\sigma = 4 \text{ Pa}$ et $T = 18.8 \text{ °C}$.

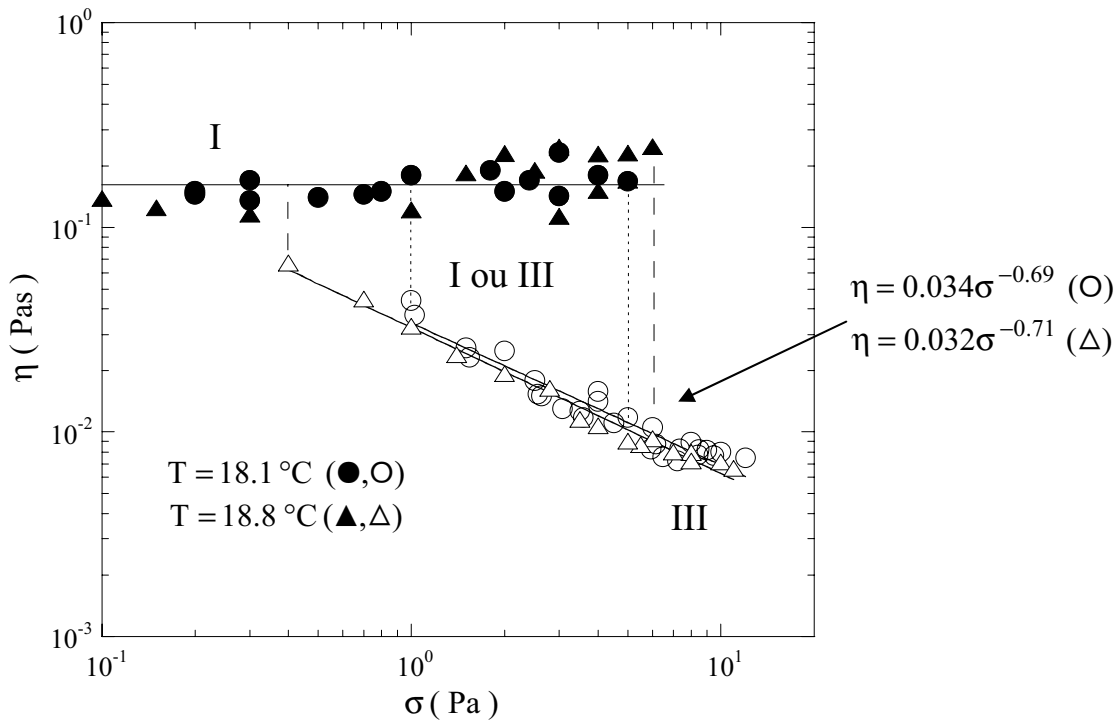


Fig.III.35 : Evolution de la viscosité η stationnaire en fonction de la contrainte appliquée pour des températures intermédiaires fixées: (●,○) $T = 18.1 \text{ °C}$ et (▲,△) $T = 18.8 \text{ °C}$. La réponse du fluide dans l'état I (●,▲) est quasi Newtonienne tandis qu'elle est rhéofluidifiante dans l'état III (○,△). Les lignes en pointillés représentent la zone bistable. Les lignes continues sont associées aux meilleurs ajustements de la viscosité par une loi de puissance, $\eta \propto \sigma^\alpha$, comme indiqué sur la figure.

III.3.2.4 Diagramme d'orientation:

Finalement, nous reportons dans la figure III.36 nos résultats expérimentaux dans un diagramme d'orientation que nous établissons par exemple dans le plan (T, σ) .

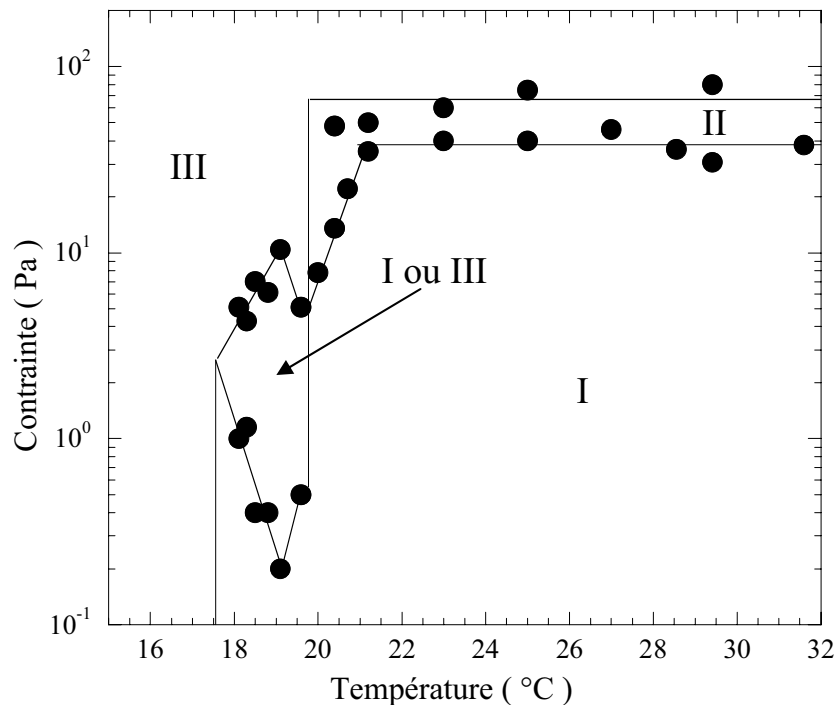


Fig. III.36 : Diagramme d'orientation du système AOT/Eau salée établi dans le plan (T, σ) .

Dans ce diagramme d'orientation, l'état I correspond à l'assemblée de gouttelettes multilamellaires immergées dans la matrice éponge dont la taille R varie comme l'inverse de la contrainte appliquée. La figure obtenue en DLPA pour cette texture vitreuse est un anneau de diffusion. L'état II pour lequel six pics de Bragg émergent sur l'anneau de diffusion correspond à une organisation cristalline des gouttelettes (transition de feuilletage), la taille des gouttelettes varie alors comme $R \propto \sigma^{-2}$. La signature en DLPA de l'état III qui est constitué de structures allongées dans le sens de l'écoulement est un trait de diffusion de la lumière. Notons l'existence, pour les températures intermédiaires, d'un domaine de *bistabilité structurelle* entre l'état I et l'état III.

III.4 Conclusion :

Nous avons entrepris une étude systématique du système AOT/eau salée sous écoulement en fonction de la température et de la salinité du fluide.

Nous avons tout d'abord étudié l'effet du cisaillement sur la phase lamellaire de ce système et retrouvé des résultats établis pour la première fois par Diat *et al.* [2]. Le cisaillement engendre la formation d'une assemblée de vésicules multilamellaires monodisperses en phase compacte : la texture oignon. La taille des vésicules formées varie comme l'inverse de la racine carrée du cisaillement appliqué et résulte d'une compétition entre le coût élastique de création d'une vésicule et la force visqueuse. Nous avons également mis en évidence l'influence de la constante élastique $\bar{\kappa}$ sur la taille stationnaire des vésicules : cette taille R croît lorsque $\bar{\kappa}$ augmente (*i.e.* lorsque la salinité S du fluide augmente).

Nous avons alors réalisé l'étude de la mise en l'écoulement du mélange diphasique L_α/L_3 de ce système. Nous obtenons également des états stationnaires séparés par des transitions dynamiques. En changeant d'une part la salinité du fluide et d'autre part sa température, nous avons déterminé l'influence de la fraction volumique de phase lamellaire, ϕL_α , sur les différents régimes stationnaires rencontrés. Nous avons en particulier mis en évidence, dans les régions riches en phase lamellaire, l'existence d'un état stationnaire (*état I*) constitué d'une assemblée vitreuse de gouttelettes multilamellaires et monodisperses immergées dans la matrice éponge. La taille stationnaire des gouttelettes résulte dans ce régime d'une compétition entre la tension superficielle et la contrainte visqueuse. Lorsque le cisaillement (*i.e.* la contrainte) est augmenté, nous observons un nouvel état stationnaire (*état II*) dans lequel les gouttelettes smectiques possèdent un ordre de position à grande échelle. Enfin, dans les zones pauvres en phase lamellaire, et à très haut cisaillement, nous observons l'apparition d'un troisième régime stationnaire de faible viscosité, *l'état III*, constitué de longues structures allongées dans le sens de l'écoulement. Les diffusions de neutrons et de rayons X aux petits angles nous ont permis de déterminer l'orientation relative des membranes de chacune des phases en coexistence dans cet état dont la texture au repos consiste en un réseau constitué de coniques focales séparées par des domaines de phase éponge.

Enfin, nous avons reporté les différents changements structuraux observés expérimentalement dans deux diagrammes d'orientation. Ces diagrammes hors équilibre ont respectivement été établis dans les plans (salinité, cisaillement) et (température, contrainte). Notons spécialement l'existence, à contrainte imposée, d'une bistabilité structurelle (I ou III) entre l'assemblée vitreuse de gouttelettes smectiques et les domaines allongés dans la direction de la vitesse.

Nous avons également soulevé l'importance du choix de la variable dynamique (contrainte ou cisaillement) qui contrôle la nature de la transition II-III se produisant via un saut de viscosité à contrainte imposée tandis qu'une coexistence structurelle (II+III) est observée lorsque le cisaillement est appliqué.

Remarquons finalement que l'existence d'états stationnaires séparés par des transitions dynamiques ainsi que leur nature topologique (gouttelettes multilamellaires ou structures allongées, ES) semble universelle aux mélanges de phases L_α/L_3 sous écoulement.

Toutefois, de façon surprenante, la nature des structures allongées ainsi que leur domaine de stabilité vis-à-vis des gouttelettes multilamellaires semblent être totalement différents. En effet, dans le cas du système pseudo ternaire SDS/Octanol/Eau salée, G. Cristobal *et al.* [8] ont montré que ces structures allongées, observées pour des faibles taux de cisaillement appliqués, sont des rubans multilamellaires qui deviennent instables pour les plus hauts cisaillements. Une transition rhéoépaississante conduit alors à la formation des gouttelettes multilamellaires. En revanche, dans le cas du système AOT/Eau salé, nous avons montré que les gouttelettes multilamellaires se transforment en structure allongées lorsque la contrainte est augmentée via une transition rhéofluidifiante. Ce point nécessite une étude approfondie afin de comprendre les mécanismes à l'origine de cette transition.

Références du chapitre III :

- [1] Voir par exemple “*Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*”, édité par W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul et D. Roux (Springer Verlag, New York) (1994).
- [2] O. Diat et D. Roux, *J. Phys. II (France)* **3** 9 (1993); O. Diat, F. Nallet et D. Roux, *J. Phys. II (France)*, **3** 1427 (1993).
- [3] J. Berghenoltz et N. J. Wagner, *Langmuir*, **12** 3122 (1996).
- [4] J. Berghausen, J. Zipfel, P. Lindner et W. Richtering, *Europhys. Lett.*, **43** 683 (1998).
- [5] J. I. Escalante et H. Hoffman, *J. Phys. Condens. Matter A*, **12** 438 (2000).
- [6] K. Mortensen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6** 140 (2001).
- [7] P. D. Olmsted, *Europhys. Lett.*, **48** 339 (1999).
- [8] G. Cristobal, J. Rouch, A. Colin et P. Panizza, *Phys. Rev. E*, **62** 3871 (2000).
- [9] P. Panizza, P. Archambault et D. Roux, *J. Phys. II (France)*, **5** 303 (1995).
- [10] Voir par exemple “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*” (Oxford University Press, New York, 1999) par R. G. Larson.
- [11] M. E. Cates et S. T. Milner, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 1856 (1989).
- [12] H. F. Majhoub, C. Bourgaux, P. Sergot et M. Kléman, *Phys. Rev. Lett.*, **81** 2076 (1998).
- [13] P. D. Butler, L. Porcar, W. A. Hamilton et C.G Warr, *Phys. Rev. Lett.*, **88** 059601 (2002).
- [14] Estimation réalisée par une analyse purement dimensionnelle, $\chi \approx k_B T / L^2$, où $k_B T$ est l'énergie thermique et L , une longueur caractéristique du mélange L_α / L_3 de l'ordre au moins de la distance smectique d .
- [15] G. Cristobal, J. Rouch, P. Panizza et T. Narayanan, *Phys. Rev. E*, **64** 011505 (2001).
- [16] O. Gosh et C.A. Miller, *J. Phys. Chem.* **91** 4528, (1987).
- [17] E. Freyssingeas, F. Nallet et D. Roux, *Langmuir*, **12**, 6028 (1996).
- [18] T. Gulik-Krzywicki, J.-C. Dedieu, D. Roux, C. Degert et R. Laviersanne, *Langmuir* **12** 4668 (1996).
- [19] L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch et P. Panizza, *Europhys. Lett.*, **55** 880 (2001).
- [20] S. Müller, C. Börschig, W. Gronski, C. Schmidt et D. Roux, *Langmuir*, **15** 7558 (1999).
- [21] O. Robles-Vasquez, S. Corona-Galvan, J. F. A. Soltero et J. E. Puig, *J. Colloid Interface Sci.*, **160** 65 (1993).
- [22] D. Roux, F. Nallet et O. Diat, *Europhys. Lett.*, **24** 53 (1993).
- [23] C. Meyer, S. Asnascios, C. Bourgaux et M. Kleman, *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, **332** 531 (1999).

- [24] C. Meyer, S. Asnascios, C. Bourgaux et M. Kleman, *Rheol. Acta*, **39** 223 (2000).
- [25] J. P. Poirier, “*Creep of Crystals High Temperature: Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals*” (Cambridge University Press, Cambridge) (1985).
- [26] E. Van der Linden, W. T. Hogervorst et H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **12** 3127 (1996).
- [27] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **146** 501 (1934).
- [28] E. Van Der Linden et J. H. Droge, *Physica A*, **193** 439 (1993).
- [29] T.G. Mason et J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.*, **77** 3881 (1996).
- [30] O. D. Lavrentovich, C. Quillet et M. Kleman, *J. Phys. Chem. B*, **101** 420 (1997).
- [31] B. J. Ackerson et N. A. Clark, *Phys. Rev. A*, **30** 906 (1984).
- [32] O. Diat, D. Roux et F. Nallet, *Phys. Rev. E*, **51** 3296 (1995).
- [33] P. Sierro et D. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, **78** 1496 (1997); voir également: P. Sierro, “*Effet du cisaillement sur la phase lamellaire du système quaternaire : Octanol/SDS/eau/NaCl*”, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, (1995).
- [34] T. Hashimoto, K. Matsuzaka, E. Moses et A. Onuki, *Phys. Rev. Lett.*, **74** 126 (1995).
- [35] T. G. Mason et J. Bibette, *Langmuir*, **13** 4600 (1997).
- [36] J. Zipfel, F. Nettesheim, P. Lindner, T. D. Le, U. Olsson et W. Richtering, *Europhys. Lett.* **53** 335 (2001).
- [37] C. Blanc, *Phys. Rev. E*, **64** 011702 (2001).
- [38] C. Quilliet, C. Blanc et M. Kléman, *Phys. Rev. Lett.* **77** 522 (1996).

Chapitre IV
Formation et Fragmentation
de Gouttelettes Smectiques*

Introduction :

Nous avons étudié dans le chapitre précédant l'effet de la mise en écoulement du mélange diphasique lamellaire/éponge (L_α/L_3) du système AOT/eau salée. En particulier, nous avons montré l'existence d'un régime stationnaire constitué d'une assemblée de gouttelettes multilamellaires monodisperses immergées dans la matrice éponge.

La première partie de ce chapitre découle de la question suivante : *comment se forment les gouttelettes smectiques sous écoulement [1]?*

La formation des vésicules multilamellaires obtenues par le cisaillement de la phase lamellaire a été étudiée lors du chapitre II. En utilisant la diffusion de la lumière et la microscopie optique, nous allons montrer que le mécanisme physique à l'origine de la formation des gouttelettes smectiques présente des similitudes avec le processus gouvernant l'apparition de la texture oignon. Ainsi, la formation des gouttelettes se produit via un processus homogène dans la cellule de cisaillement pour un vecteur d'onde bien défini $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$. De plus, ce mécanisme est contrôlé par la déformation subie par l'échantillon. Ces résultats semblent indiquer que, comme dans le cas de la texture oignon, la formation des gouttelettes multilamellaires soit gouvernée par une instabilité primaire d'ondulation des couches smectiques.

La seconde partie de ce quatrième chapitre résulte de la question qui suit : *comment se fragmentent les gouttelettes smectiques sous écoulement [2]?*

Depuis les travaux pionniers de Taylor, la plupart des études relatives à la fragmentation de gouttes sous écoulement se sont limitées au cas de gouttelettes newtoniennes diluées. La rupture s'effectue lorsque le nombre capillaire dépasse une valeur critique. Alors, quel que soit le processus physique mis en jeu entraînant la rupture des gouttelettes, il implique un allongement des gouttelettes en de longs filaments instables. Toutefois en pratique, la fraction volumique des gouttelettes est importante et de plus celles-ci possèdent très souvent des degrés internes de liberté susceptibles de modifier la nature des mécanismes de rupture. Ainsi, nous allons montrer dans le cas de l'assemblée des gouttelettes multilamellaires l'existence d'un nouveau mécanisme de rupture ne nécessitant aucune élongation préalable des gouttelettes. L'origine de ce mécanisme qui est contrôlé par la déformation est probablement gouvernée par une instabilité de la structure interne multilamellaire des gouttelettes. Notons que le résultat expérimental que nous obtenons est vraiment très surprenant. En effet, la

Chapitre IV : Formation et Fragmentation de Gouttelettes Smectiques

variation du mode émergeant de la fragmentation des gouttelettes avec le cisaillement semble similaire avec celle obtenue du mode de formation de l'assemblée des gouttelettes smectiques. Ceci est très étonnant si l'on considère que le cisaillement n'est pas ressenti à l'intérieur des gouttelettes.

* [1] L. Courbin, R. Pons, J. Rouch et P. Panizza, *Europhys. Lett.* **61**, 275 (2003).

[2] L. Courbin, W. Engl et P. Panizza, *Phys. Rev. E* **69** 061508 (2004).

How do closed-compact multi-lamellar droplets form under shear flow? A possible mechanism

L. COURBIN¹, R. PONS^{1,2}, J. ROUCH¹ and P. PANIZZA^{1(*)}

¹ *Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, UMR 5798
Université Bordeaux I - 351 Cours de la Libération, 33400 Talence, France*

² *Departament de Tecnologia de Tensioactius, CID/CSIC
Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain*

(received 5 August 2002; accepted in final form 28 October 2002)

PACS. 83.60.Rs – Shear rate-dependent structure (shear thinning and shear thickening).

PACS. 82.70.-y – Disperse systems; complex fluids.

PACS. 61.30.Eb – Experimental determinations of smectic, nematic, cholesteric, and other structures.

Abstract. – The formation of closed-compact multi-lamellar droplets obtained upon shearing both a lamellar phase (L_α) and a two-phase-separated lamellar-sponge (L_α - L_3) mixture is investigated as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$, using small-angle light scattering (SALS) and cross-polarized optical microscopy. In both systems the formation of droplets occurs homogeneously in the cell at a well-defined wave vector $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$ via a *strain-controlled* process. These results suggest that the formation of droplets may be monitored in both systems by a buckling instability of the lamellae as predicted from a recent theory.

Introduction. – Large effort has been devoted to characterize the effect of shear flow on lyotropic lamellar (L_α) phases [1–4], and in particular to elucidate the mechanism of the formation of multi-lamellar droplets (MLVs, referred to in the literature as the “onion texture”), obtained upon shearing such phases [5–8]. A few years ago, inspired by the work of Ostwald *et al.* on smectic-A phases [9,10], Diat and Roux have conjectured that the transition to onions is triggered by a buckling (or undulation) instability [3]. According to them, this instability occurs because the gap spacing cell is not uniform in the experiment. At rest (*i.e.* without any shear flow), the existence of dislocations accommodates the spatial variation in the gap cell by permitting a change in the number of layers. At low shear rates, these dislocations can move with the mean flow whereas at higher shear rates they cannot follow it. This is believed to give rise to an effective dilative strain perpendicular to the layer, leading first to a buckling instability, likely followed by a secondary process leading to onion formation. A theory along these lines has been put forth a few years ago [11]. More recently, based on the coupling between the thermal undulations of the membrane and the flow, another buckling scenario which exists even at uniform gap spacing has been suggested by Zilman and Granek [12]. According to these authors, the suppression by the flow of the short-wavelength membrane undulations generates an effective lateral pressure leading to a buckling instability similar to that obtained

(*) E-mail: ppanizza@cribx1.u-bordeaux.fr

by dilative strain. The instability threshold predicted by this theory is in good agreement with experimental data provided that the viscosity of solvent is replaced by that of the L_α phase. Because of its resistance to the flow, the buckling pattern, once it has developed, is believed to become unstable in its turn. The lamellae are likely rolling up to form vesicles (onions) which can flow more easily. Bergholtz and Wagner [5] and Zipfel *et al.* [6] have shown that the formation of onions in a Couette cell is strain-controlled, but they have not identified the exact nature of this mechanism. On the other hand, Léon *et al.* conclude that the shear-induced gelation they observed in a very dilute lamellar system occurs in a cone-plate cell via a nucleation process [7], a result which seems in contradiction with theoretical expectations [3,11,12]. Very recently, on a quaternary lamellar system stabilized by undulation interactions, we have shown that the formation of onions occurs homogeneously in the cell at a well-defined wave vector q_e via a *strain-controlled process*. A systematic study of q_e with experimental parameters [13] has revealed striking similarities with the most unstable wave vector of the buckling instability [12]: $q_B = a(\frac{d\eta}{D\kappa})^{1/3}\dot{\gamma}^{1/3}$, where d is the smectic distance, D the gap spacing, κ the bending modulus, η the viscosity, $\dot{\gamma}$ the shear rate, and a is a numerical constant.

The aim of this paper is to investigate and compare the mechanism of formation of closed-compact multi-lamellar droplets in lamellar phases (L_α) and in the L_α -rich region of phase-separated lamellar-sponge (L_α - L_3) mixtures made of AOT and brine. Let us emphasize that the size selection of the droplets is very different in the two cases. In L_α phases, it is governed by a balance between elastic and viscous stresses, whereas in (L_α - L_3) mixtures it results from a balance between surface tension and viscous stress (so-called Taylor's droplets) [14]. Besides, the droplet volume fraction in (L_α - L_3) phase-separated mixtures is not always 100% as for lamellar systems, but is fixed by the L_α volume fraction.

Experimental system. – We study a pseudobinary mixture made of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) and brine (sodium chloride). Gosh and Miller have already published in detail the whole equilibrium phase diagram of this system [15]. At 25 °C, for low salinities ($S = 14$ g/l), flat bilayers stack upon each other and a lamellar phase (L_α) is observed. At high salinities ($S > 20$ g/l), the bilayers interconnect randomly and form a Newtonian bi-continuous phase referred to in the literature as sponge phase (or L_3 phase) [16]. For intermediate salinities, coexistence between L_α and L_3 phases is found. The effect of shear flow has been widely studied in this system. In the L_α region of this system, it results in the formation of a closed-compact assembly of multi-lamellar vesicles referred to in the literature as the “onion texture” [1,5,8,13]. These vesicles are mono-disperse and their size, which likely results from a balance between elastic and viscous stresses, varies as $\dot{\gamma}^{-1/2}$ [3,5,14]. Multi-lamellar droplets can also be prepared by shearing the two (L_α - L_3) phase-separated system in its L_α -rich region [14]. In this two-phase region, the droplet volume fraction is fixed by the volume fraction of the (L_α) phase and is not always 100% as for the “onion texture”. Very surprisingly, above close packing, the size R of these monodisperse droplets varies according to Taylor's prediction made for dilute emulsions [17]: $R \approx \sigma/\eta\dot{\gamma}$ (where σ and η are, respectively, the surface tension and the shear viscosity).

SALS scattering experiments under shear flow are performed in the velocity/vorticity plane (\vec{V}, \vec{Z}) with a home-made transparent Couette cell, that has been previously described [14]. Briefly, a circularly polarized He-Ne laser beam (wavelength is $\lambda = 632.8$ nm in vacuum) passes through the cell along the shear gradient direction and probes the sample in only one of the gaps.

Lamellar phase. – To investigate the formation of MLVs in the L_α phase region of the system, we prepared a solution made of 20% wt. AOT (99% purity from Fluka) and 80% wt. brine

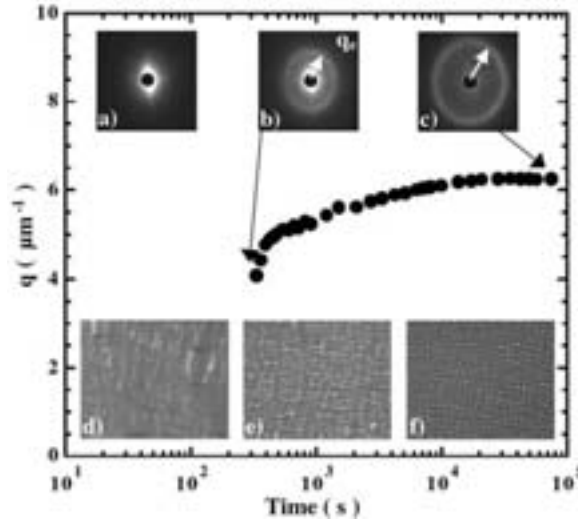


Fig. 1 – Variation of the position of the Bragg peak, q , as a function of time observed in SALS after a shear rate of $\dot{\gamma} = 15 \text{ s}^{-1}$ has been applied to a lamellar phase made of 20% wt. AOT and 80% wt. brine ($S = 14 \text{ g/l}$). Insets: SALS patterns observed on the screen in the (\vec{V}, \vec{Z}) -plane and cross-polarized microscopy images: (a, d) $t = 100 \text{ s}$, (b, e) $t = t_e = 550 \text{ s}$, and (c, f) $t = 56500 \text{ s}$ after the steady state is reached; the origin of time is taken once the shear is applied.

($S = 14 \text{ g/l}$). Once prepared, this phase is left at rest for a month to ensure thermodynamic equilibrium. It is then introduced into the Couette cell and sheared at a constant shear rate $\dot{\gamma}$, in order to form the MLVs. Figure 1 shows the evolution of the SALS pattern observed after $\dot{\gamma}$ is applied. We first observe an enhancement of the SALS pattern at small angles, slightly elongated in the vorticity direction, and after a well-defined time delay, t_e , the sudden emergence at a finite wave vector $q = q_e$ of a scattering ring (fig. 1b). When the shear rate is stopped, this ring persists with same q for a few hours, indicating that the micrometric shear-induced structure is meta-stable. Using this property, a few drops of the sample can be removed from the Couette cell and placed between two glass slides for optical-microscopy visualization. Observations made between crossed polarizers at t_e reveal a homogeneous modulation of the optical index in the whole cell (fig. 1e), corresponding to an onion texture. Upon a further shearing, the scattering ring moves towards larger wave vectors until it reaches its final position, $q = q_f \propto \dot{\gamma}^{1/2}$, characteristic of the steady-state onion structure (figs. 1c, f), indicating that the initial MLVs peel off until a mechanical balance is reached. When the flow is stopped before t_e , the texture is very similar to the one observed prior to shearing, namely no disperse vesicles are visible (fig. 1d). In agreement with our previous observations on the quaternary system [13], we find that $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$ and that the value of the strain at t_e , given by $\gamma_e = t_e \cdot \dot{\gamma}$, is a constant (fig. 2). These results show clearly that the formation of onions is a *strain-controlled* process occurring homogeneously in the cell at a well-defined wave vector q_e . The value of the critical strain necessary to form onion is large. Experimentally, one gets $\gamma_e \approx 5000$ which is similar to the value found for the quaternary system where $\gamma_e \approx 3500$ for $d \approx 100 \text{ \AA}$ [13]. Here also, the scaling $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$ is consistent with the prediction derived by Zilman and Granek for the most unstable wave vector of the buckling instability [12]. To check whether the order of magnitude of q_e is consistent with their prediction, *i.e.* $q_B = a \left(\frac{d\eta}{D\kappa} \right)^{1/3} \dot{\gamma}^{1/3}$, we used as numerical values for $d \approx 120 \text{ \AA}$, $D = 1 \text{ nm}$, $\eta \approx 10 \text{ Pa s}$, $\kappa \approx 3k_B T$ [18] and $a = 2.6$ and compare the numerical

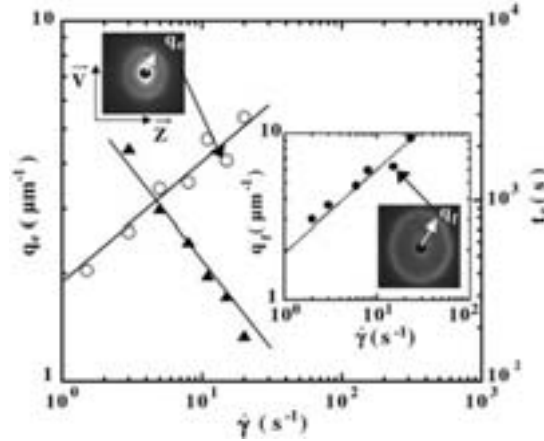


Fig. 2 – Variation of the position of the initial Bragg peak, q_e (\circ) and the time delay, t_e (\blacktriangle) observed in SALS as a function of the applied shear rate. Inset: shown is q_f (\bullet) as a function of $\dot{\gamma}$. The solid lines correspond to the best power law fits: $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$, $t_e \propto \dot{\gamma}^{-1}$ and $q_f \propto \dot{\gamma}^{1/2}$. The system is identical to that of fig. 1.

value of $s = a(\frac{d\eta}{D\kappa})^{1/3}$ with the slope of the curve q_e vs. $(\dot{\gamma})^{1/3}$ depicted in fig. 2. The values of s derived from the theory ($s \approx 0.6 \mu\text{m s}^{-1/3}$) and from the slope of the curve ($s \approx 1.9 \mu\text{m s}^{-1/3}$) are of the same order of magnitude. These results suggest therefore that the mechanism of onion formation in lamellar phases is universal and triggered by the buckling instability.

Lamellar and sponge phase coexistence region. – We prepare solutions in the two-phase (L_α - L_3) region with 20% wt. AOT and 80% wt. brine ($S = 16 \text{ g/l}$) corresponding to $\phi_{L_\alpha} = 82\%$ (where ϕ_{L_α} is the volume fraction of the L_α phase) at $T = 25^\circ\text{C}$. After leaving the solutions at rest for a few weeks, a macroscopic interface between the two phases is observed and its position in the cell allows us to determine ϕ_{L_α} . To study the effect of shear flow on this two-phase fluid, we first stir it gently in order to obtain a macroscopic homogeneous mixture. Then, we pour the mixture into the transparent cell and shear it at a constant $\dot{\gamma}$. For this system, we have already shown the existence of two steady states under shear flow. At low shear rates, we observed a glassy assembly made of mono-disperse multi-lamellar droplets immersed in the L_3 matrix whose size $R \propto 1/\dot{\gamma}$ is controlled by surface tension (Taylor's droplets [14]). Above a critical shear rate, $\dot{\gamma}_c = 18 \text{ s}^{-1}$, a transition to a colloidal mono-crystal (evidenced by the emergence of six Bragg peaks in the SALS pattern) occurs, leading to a different scaling $R \approx \dot{\gamma}^{-1/3}$ [14]. Figure 3 shows the evolution of the SALS pattern after the shear flow has been applied. As for the L_α system, we first observe an anisotropic enhancement of the scattered intensity at small angles. After a time delay t_e , a ring also emerges suddenly at $q = q_e$ (fig. 3b) and persists with same radius for a few tens of minutes if $\dot{\gamma}$ is stopped. At t_e , a homogeneous modulation of the optical index (fig. 3f), similar to that of an onion texture, can be observed under optical microscope. The variations of $q_e = \pi/R_e$ and of t_e with $\dot{\gamma}$ are identical to what we observe for the L_α system (fig. 4), namely: $t_e \propto 1/\dot{\gamma}$ and $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$. These observations indicate that the *strain-controlled* process at the origin of the formation of MLVs in L_α phases takes also likely place in the lamellar domains of the two-phase mixture upon shearing. Although the two systems we studied are very different, let us emphasize that the formation of MLVs seems in both case well described by the buckling scenario of Zilman and Granek. This result may suggest a possible universality of the phenomenon.

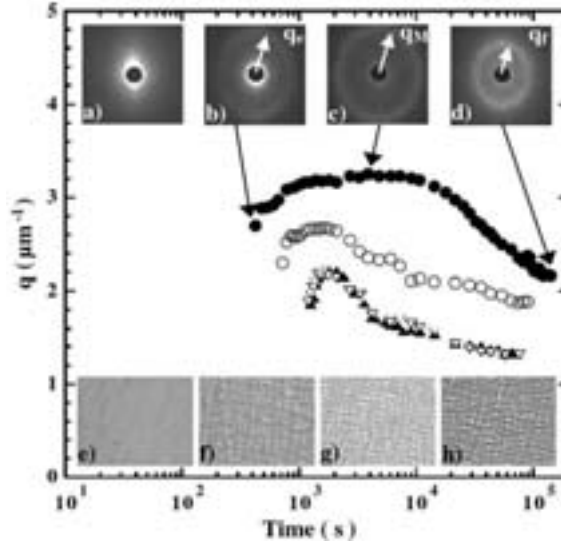


Fig. 3 – Variation of the size of the Bragg peak q with time after applying different shear rates to the premixed L_α/L_3 mixture ($S = 16$ g/l): $\dot{\gamma} = 5$ s $^{-1}$ (\blacktriangle) and (∇), $\dot{\gamma} = 8$ s $^{-1}$ (\circ), and $\dot{\gamma} = 12$ s $^{-1}$ (\bullet). Insets: SALS patterns observed in the (\vec{V}, \vec{Z}) -plane at different time t and corresponding images obtained between crossed polarizers: (a, e) $t = 90$ s, (b, f) $t = t_e = 450$ s, (c, g) $t = 3900$ s and (d, h) $t = 115200$ s; the origin of time is taken once the shear is applied.

As for the L_α system, the initial radius of the MLVs in the L_α domains of the $L_\alpha-L_3$ mixture, which is fixed by $R_e = \pi/q_e$, does not satisfy a mechanical balance. Therefore, when the shear flow is pursued at $\dot{\gamma}$, the size of the droplets changes continuously in order to reach equilibrium. However, contrary to L_α systems, this process presents two steps (see fig. 3): first,

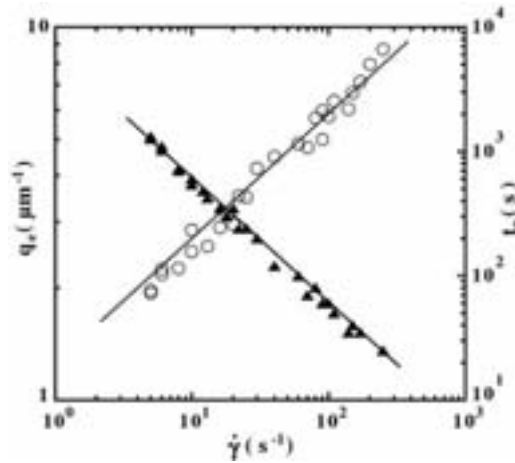


Fig. 4 – Variation of the emergence time, t_e (\blacktriangle) and the initial Bragg peak, q_e (Δ) as a function of $\dot{\gamma}$. The best power law fits give, respectively, $t_e \propto 6150/\dot{\gamma}$ and $q_e \propto \dot{\gamma}^{1/3}$. The system is the L_α/L_3 mixture ($S = 16$ g/l).

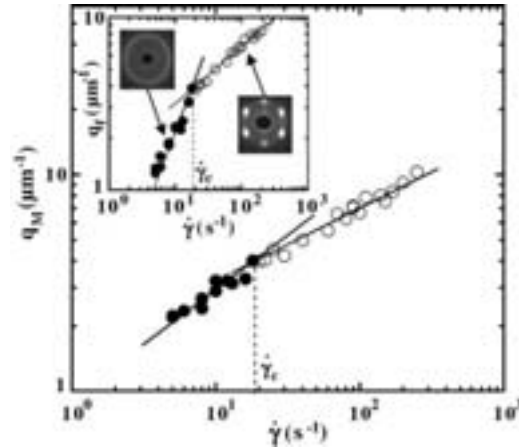


Fig. 5 – Variation of q_M and q_f (see inset) with the applied shear rate. The symbols \circ and \bullet represent, respectively, data for $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$ and for $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c$. The system is identical to that of figs. 3 and 4.

the wave vector q characterizing the scattering ring increases to a pseudo-steady-state value q_M and then it decreases until it reaches its final size, q_f , corresponding to the closed-compact Taylor's droplets steady state. In agreement with our previous results [14], we observe that q_f varies as $\dot{\gamma}$ below $\dot{\gamma}_c$, and as $\dot{\gamma}^{1/3}$ above it (see inset of fig. 5), whereas q_M scales as $\dot{\gamma}^{1/2}$ below $\dot{\gamma}_c$, and as $\dot{\gamma}^{1/3}$ above it (fig. 5). Very surprisingly, for $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c$ the variation of q_M with $\dot{\gamma}$ is identical to the scaling observed for the steady-state onion textures obtained upon shearing the L_α phases. This result suggests that once the initial MLVs are formed in the L_α domains, their size R decreases, as for L_α systems, until elastic and viscous stresses balance each other (*i.e.* $R_M = \pi/q_M \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$). Within this picture, the surface tension between L_α and L_3 phases does not play a significant part and therefore, at this intermediate stage, the L_3 phase likely lies outside the L_α domains. Contrary to the behaviour observed in L_α phases, what can explain the further increase of the droplet size? Indeed, once the droplets have reached this intermediate stage, the L_3 phase must intercalate between these droplets since we know that for $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_c$, the steady-state droplets are immersed in the L_3 phase [14]. During this slow process, the surface tension adds up to the elastic force applied on the droplets. As a result, the droplet size increases continuously until a balance between surface tension (which overcomes elasticity) and viscous stress is reached: $R_f \approx \sigma/\eta\dot{\gamma}$ [14]. This scenario raises an important question. Namely, what is the origin of the pressure gradient triggering the L_3 phase between MLVs inside the L_α domains?

As a final comment, our results show that the mechanism of formation of closed-compact multi-lamellar droplets under shear flow in a Couette cell seems to be universal in both L_α phases and L_α/L_3 two-phase mixtures. This mechanism results from a strain-controlled process occurring homogeneously in the cell at a finite wave vector q_e . The variation of q_e with the parameters of the experiments suggests that the buckling instability controls the initial droplet size as expected by the theory.

* * *

It is a pleasure to thank T. DOUAR and M. WINCKERT for technical assistance. This work was supported by the Conseil Régional d'Aquitaine (CTP grant No. 980209202).

REFERENCES

- [1] RAMASWAMY S., *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 112.
- [2] BRUISMA R. and RABIN Y., *Phys. Rev. A*, **45** (1992) 994.
- [3] DIAT O., NALLET F. and ROUX D., *J. Phys. II*, **3** (1993) 1427.
- [4] YAMAMOTO J. and TANAKA H., *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 932.
- [5] BERGENHOLTZ J. and WAGNER N. J., *Langmuir*, **12** (1996) 3122.
- [6] PANIZZA P., COLIN A., COULON C. and ROUX D., *Eur. J. Phys. B*, **4** (1998) 65.
- [7] LÉON A., BONN D., MEUNIER J., AL-KAHWAJI A., GREFFIER O. and KELLAY H., *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 1335.
- [8] ZIPFEL J., NETTESHEIM F., LINDNER P., LE T. D., OLSSON U. and RICHTERING W., *Europhys. Lett.*, **53** (2001) 335.
- [9] OSTWALD P. and KLÉMAN M., *J. Phys. (Paris) Lett.*, **43** (1983) L-411.
- [10] OSTWALD P. and BEN-ABRAHAM S. I., *J. Phys. (Paris)*, **43** (1982) 1193.
- [11] WUNENBURGER A. S., COLIN A., COLIN T. and ROUX D., *Eur. Phys. J. E*, **2** (2000) 277.
- [12] ZILMAN A. G. and GRANEK R., *Eur. Phys. J. B*, **11** (1999) 593.
- [13] COURBIN L., ROUCH J., DELVILLE J. P. and PANIZZA P., *Phy. Rev. Lett.*, **89** (2002) 148305.
- [14] COURBIN L., CRISTOBAL G., ROUCH J. and PANIZZA P., *Europhys. Lett.*, **55** (2001) 880.
- [15] GOSH O. and MILLER C. A., *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 258.
- [16] See, for instance, PORTE G., in *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*, edited by GELBART W. M., BEN-SHAUL A. and ROUX D. (Springer Verlag, New York) 1994.
- [17] TAYLOR G. I., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **146** (1934) 501.
- [18] FREYSSINGEAS E., NALLET F. and ROUX D., *Langmuir*, **12** (1996) 6028.

Can a Droplet Break-up under Flow without Elongating? Fragmentation of Smectic Monodisperse Droplets.

L. Courbin,^{*} W. Engl, and P. Panizza[†]
Centre de Physique Optique Moléculaire Hertzienne UMR 5798,
351 Cours de la Libération, 33400 Talence, FRANCE

(Dated: April 17, 2004)

We study the fragmentation under shear flow of smectic monodisperse droplets at high volume fraction. Using small angle light scattering and optical microscopy, we reveal the existence of a new break-up mechanism for which the droplets burst into daughter droplets of same size. Surprisingly, this fragmentation process which is *strain-controlled* and occurs homogeneously in the cell, does not require any transient elongation of the droplets. Systematic experiments as a function of the initial droplet size and the applied shear rate show that the rupture is triggered by an instability of the inner droplet structure.

PACS numbers: 83.50.Xa, 83.50.Ax, 82.70.Uv

Introduction: Dispersing two immiscible fluids requires mechanical mixing to rupture large droplets into smaller ones. The mechanism of fragmentation is therefore central to many industrial processes such as for instance painting, coating, emulsions; since the mean droplet size controls the properties of the final material [1]. For simplicity's sake, since the pioneering work of Taylor [2], most studies have focused on the deformation and break-up of isolated droplets at low Reynolds numbers. Under shear flow, the isolated droplet adopts an ellipsoidal shape at low flow strength. Rupture occurs when the capillary number defined as the ratio of viscous to capillary forces exceeds a critical value which depends on both, p , the viscosity ratio between dispersed and continuous phases and the nature of the flow [3–6]. At burst, the droplet draw ratio D , defined as the length required for break-up over the original droplet size is a function of p . For $p \leq 10^{-2}$, the droplet stretches continuously into long threads ($D \rightarrow \infty$) and breaks-up in quiescent or sheared flow due to the growth of capillary-wave instabilities [7], or other processes such as tip streaming [2–4, 8] or end pinching [9, 10]. For $10^{-2} \leq p \leq 2$, the droplet elongation is less pronounced but still important ($D \approx 3-4$) and break-up occurs by fracture, whereas for $p \geq 4$, the droplet deformation remains modest and no break-up is observed under shear flow.

However, in industrial processes, mechanical mixing usually involves high droplet volume fractions where both droplet break-up and coalescence may occur [11]. Besides, for a wide class of materials such as for instance polymer dispersed liquid crystals (PDLC), liquid crystal emulsions, multiple emulsions or multilamellar liposomes, the droplets present some internal hydrodynamic modes which may alter their response to deformation and burst. Yet, despite their importance, these two aspects remain still largely un-documented in the Literature.

In the present work, we investigate the fragmentation of smectic droplets under shear flow and report for the first time, on a rupture process which *does not require any droplet stretching*. This phenomenon occurs homogeneously in the cell: each initial droplet bursts out identically into daughter droplets of same size. We show that the origin of this new mechanism likely rises from an instability of inner lamellar structure of the droplets.

We study a pseudo-binary mixture made of 20 wt.% sodium bis(2-ethylhexyl) sulfo-succinate (AOT) and 80 wt.% brine with a sodium chloride content of $S=1.6$ wt.%. At $T = 25^\circ\text{C}$, the solution phase-separates into a lamellar (L_α) and a sponge (L_3) phase with 90% and 10% as respective volume fractions [12]. Although both coexisting phases are made of the same AOT bilayers, their long-range structure differs. In the birefringent L_α phase, the bilayers periodically stack along one direction with a smectic order, whereas in the isotropic L_3 phase, they randomly connect and divide space in two equivalent sub-volumes of solvent [13]. Under flow, this two-phase mixture is well known to form monodisperse multilamellar droplets immersed in the L_3 matrix. At low shear rates, one finds the so-called “Closed Compact Taylor’s Droplets” whose size varies as the inverse of shear rate, $\dot{\gamma}^{-1}$, and results from a mechanical balance between viscous stress and Laplace pressure [14]. Above a critical shear rate ($\dot{\gamma}_c \approx 25 \text{ s}^{-1}$), these droplets organize into a six fold colloidal crystal (see Fig. 1). Since the steady state droplets are monodisperse, this system offers therefore a unique way to investigate how in a close compact assembly made of smectic droplets, the fragmentation process depends on their initial size and on the applied shear rate. Moreover, because of the near optical index matching between both phases, the temporal variation of the mean droplet size under flow can directly be accessed by Small Angle static Light Scattering (SALS).

Experiments: Shear experiments are performed with a house-made Couette cell, consisting of two concentric glass cylinders with gap $e = 1$ mm. The inner cylinder, R_{in} , remains fixed while the outer one (radius $R_{out} = 16$ mm) rotates. The angular velocity of the rotor

^{*}Electronic address: l.courbin@cpmoh.u-bordeaux1.fr

[†]Electronic address: p.panizza@cpmoh.u-bordeaux1.fr

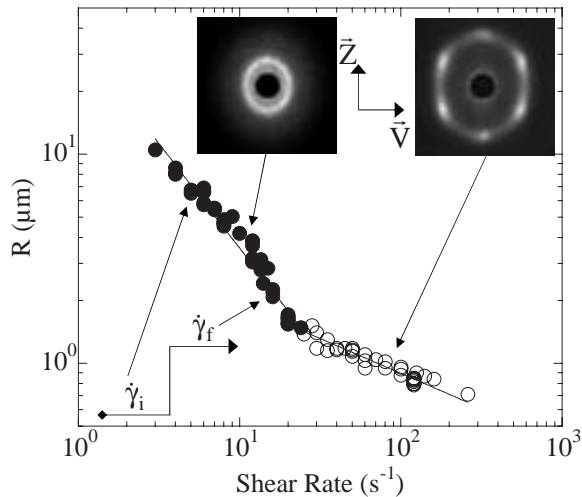


FIG. 1: Variation of steady droplet size with shear rate: glassy state (●) and colloidal crystal (○). Insets: shown are the SALS patterns in the (\mathbf{v}, \mathbf{z}) plane corresponding to the two distinct steady regimes, and a schematic representation of the applied shear step.

is controlled by a computer. A circularly polarized laser beam (He-Ne, $\lambda = 632.8$ nm in vacuum) passes through the cell in only one of the gap along ∇v , the shear gradient direction. The un-polarized light scattered in the velocity-vorticity plane, (\mathbf{v}, \mathbf{z}) , is observed on a screen and digitalized by means of CCD camera for frame acquisition.

Results: In order to study the fragmentation of droplets, we first prepare an initial steady state at constant shear rate $\dot{\gamma}_i$ and then increases abruptly the shear rate to a new value: $\dot{\gamma}_f$. Depending on the value of $\Delta\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_f - \dot{\gamma}_i$, the shear step change, two distinct kinetics processes can be distinguished (Fig. 2).

When $\Delta\dot{\gamma}$ is small, the radius of the scattering ring increases continuously to its final value (Fig. 3) indicating that the mean droplet size decreases. Microscopic observations between crossed polarizers reveal that: (1) this process occurs homogeneously in the cell and that (2) the size distribution remains very narrow throughout this kinetic process. These two observations prove that the number of layers for each initial droplets must decrease continuously. This may occur either by peeling if permeation is too slow or as suggested by Leibler et al. by release of matter (first solvent and then surfactant) from the center to the outside of droplets when permeation is faster [16, 17]. To clarify this point, a systematic investigation of this process as a function of experimental parameters is currently under way and will be published in a forthcoming paper. For now, in the present text, we will refer to this process as *continuous*.

When $\Delta\dot{\gamma}$ is larger, the evolution of the SALS pattern drastically differs (Fig. 4). First, the intensity of the initial scattering ring decreases and then after a well defined delay time t_r , a scattering ring suddenly emerges

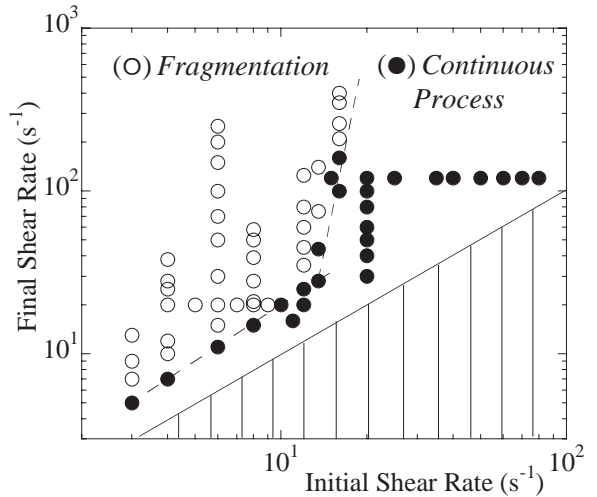


FIG. 2: Dynamical diagram representing the nature of the kinetic process as a function of $\dot{\gamma}_i$ and $\dot{\gamma}_f$: continuous (●), fragmentation (○). The striped area stands for $\dot{\gamma}_i \geq \dot{\gamma}_f$.

at a larger wave-vector $q = q_r$. Then, the position of this ring moves continuously towards larger wave-vector until it reaches its steady state value $q = q_f$. For $t \leq t_r$, in the whole shear cell, the texture exhibits a well defined modulation of the refractive index. This modulation which is identical to that observed at $t = 0$ s for the initial assembly made of monodisperse multilamellar droplets, indicates that the structure factor of the droplets does not change during this first step. Therefore, the turbidity enhancement of the solution and the intensity decrease of the SALS ring occurring for $t \leq t_r$ likely result from a modification of the optical contrast between the smectic droplets and the continuous medium (L_3 phase). This probably occur through release of water by the droplets [18, 19]. At $t \approx t_r$, the texture still presents a homogeneous modulation of the optical index in the whole cell. However, the characteristic wavelength of this modulation is much smaller, indicating that all initial droplets have fragmented into daughter droplets of quasi-identical size.

At this stage, one can definitely assert that this rupture process is very different from what is reported into on Literature [3–10] since *it does not involve any transient stretching of the initial droplets*. An excellent proof of this, is given in our time resolved SALS experiments by the absence of any large anisotropy of the scattering pattern. Thus contrary to what is observed in emulsions, we do not witness a vertical streak [21, 22] characteristic of the formation of transient long threads aligned along the flow direction. Note that a close look at our SALS patterns however reveals a small anisotropy of about 10 %. Nevertheless, if the same experiment is performed with a plate to plate cell no such effect is noticeable. The corresponding SALS pattern is an isotropic ring. This experimental fact clearly proves that the anisotropy observed

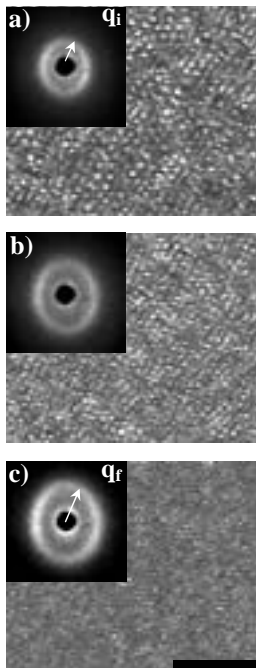


FIG. 3: Temporal evolution of the texture observed between crossed polarizers and of the corresponding SALS pattern in the (\mathbf{v}, \mathbf{z}) plane (insets), for a continuous process: (a) $t = 0$ s, (b) $t = 270$ s and (c) $t = 18000$ s. The origin of time corresponds to the change in the applied shear rate. The values of $\dot{\gamma}_i$ and $\dot{\gamma}_f$ are respectively $\dot{\gamma}_i = 8 \text{ s}^{-1}$ and $\dot{\gamma}_f = 15 \text{ s}^{-1}$. The length of the black bar stands for $50 \mu\text{m}$.

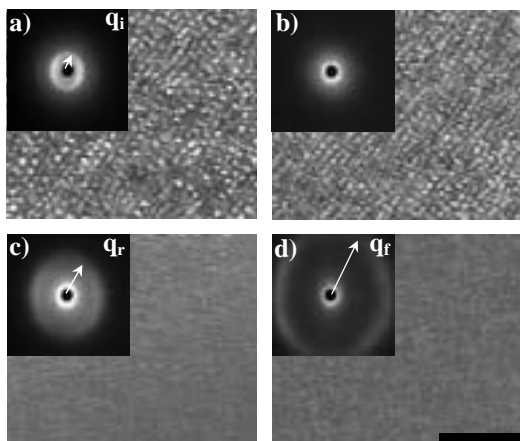


FIG. 4: Temporal evolution of the texture observed between crossed polarizers and of the corresponding SALS pattern in the (\mathbf{v}, \mathbf{z}) plane (insets), for a fragmentation process: (a) $t = 0$ s, (b) $t = 60$ s, (c) $t = 110$ s and (d) $t = 17000$ s. The origin of time corresponds to the change in the applied shear rate. The values of $\dot{\gamma}_i$ and $\dot{\gamma}_f$ are respectively $\dot{\gamma}_i = 8 \text{ s}^{-1}$ and $\dot{\gamma}_f = 50 \text{ s}^{-1}$. The length of the black bar stands for $50 \mu\text{m}$.

in Fig. 3 and Fig. 4 results from optical distortion due to our cylindrical Couette geometry and not from a flow effect. After the fragmentation has occurred, (*i.e.* for $t \geq t_r$), the mean droplet size decreases continuously towards its final value. Through this secondary process, the texture remains homogeneous in the cell and the droplet size distribution remains very narrow. These observations suggest that once the initial droplets have ruptured, the daughter droplets do not fragment any longer and relax to their final size according to the same *continuous process*, (*i.e.* peeling or slow matter release from the center to the outside droplets) that we have previously quoted.

In order to gain more insights on the exact nature of the fragmentation process, we perform a systematic study of the fragmentation time, t_r , and size R_r , as a function of the initial droplet size, R_i (Fig. 5) and of the final shear rate, $\dot{\gamma}_f$ (Fig. 6).

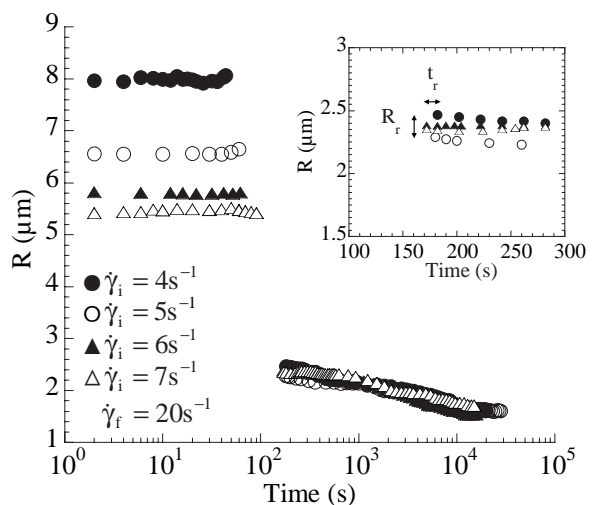


FIG. 5: Variation of the droplet size R with time for different values of the initial shear rates: $\dot{\gamma}_i = 4 \text{ s}^{-1}$ (\bullet), $\dot{\gamma}_i = 5 \text{ s}^{-1}$ (\circ), $\dot{\gamma}_i = 6 \text{ s}^{-1}$ (\blacktriangle), and $\dot{\gamma}_i = 7 \text{ s}^{-1}$ (\triangle). The values of the final shear rate and size are respectively $\dot{\gamma}_f = 20 \text{ s}^{-1}$ and $R_f \approx 1.6 \mu\text{m}$. One finds $R_r = (2.35 \pm 0.10) \mu\text{m}$ and $t_r = (175 \pm 5) \text{ s}$.

The rupture time t_r varies as $\dot{\gamma}_f^{-1}$, indicating that the fragmentation of droplets is a *strain controlled* process (Fig. 7). Surprisingly, the value of the critical rupture strain necessary for the initial droplets to rupture (*i.e.* $\gamma_r = \dot{\gamma}_f t_r \approx 4200$) is very large and independent of R_i (see Fig. 5). In other words, the droplet fragmentation occurs when the number of rotations of the rotor reaches the critical number $N_r \approx 42$, whatever the initial size is.

Now, let us focus on the value of the droplet size obtained after the fragmentation. It can roughly be estimated using SALS through the relation: $R_r = 2\pi/q_r$ [20]. Our results show that it does not depend on R_i (see Fig. 5) and varies with $\dot{\gamma}_f$ accordingly to $R_r \propto \dot{\gamma}_f^{-1/3}$ (see Fig. 7).

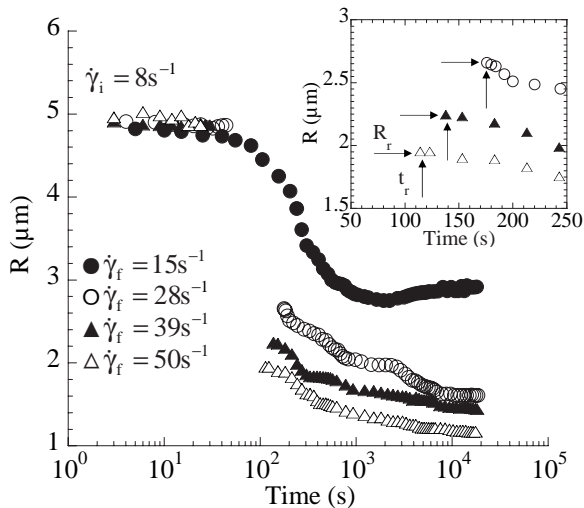


FIG. 6: Variation of the droplet size R with time for different values of the final shear rates: $\dot{\gamma}_f = 15 \text{ s}^{-1}$ (\bullet), $\dot{\gamma}_f = 28 \text{ s}^{-1}$ (\circ), $\dot{\gamma}_f = 39 \text{ s}^{-1}$ (\blacktriangle), and $\dot{\gamma}_f = 50 \text{ s}^{-1}$ (\triangle). The values of the initial shear rate and size are respectively $\dot{\gamma}_i = 8 \text{ s}^{-1}$ and $R_i \approx 4.8 \text{ }\mu\text{m}$.

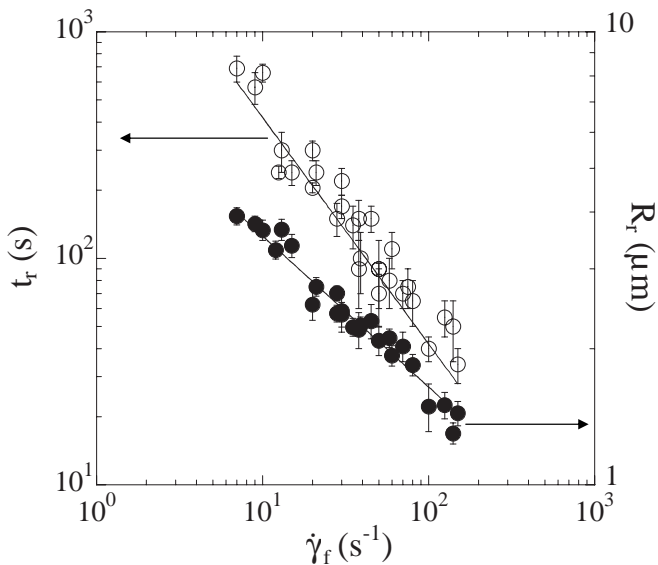


FIG. 7: Variation of the fragmentation time, t_r , and droplet size, R_r , as a function of $\dot{\gamma}_f$. The best power law fits give respectively, $t_r = (4186 \pm 95)/\dot{\gamma}_f$ and $R_r = (7.6 \pm 0.1)\dot{\gamma}_f^{-1/3}$.

This value is identical to the size of the initial droplets obtained when one shears the premixed L_α/L_3 two-phase mixture at $\dot{\gamma}_f$ (Fig. 8 and Fig. 9). In such an experiment, at $t = 0 \text{ s}$, the premixed mixture is introduced into the Couette cell and then sheared at $\dot{\gamma}_f$. As previously published [15], after a well defined delay time $t = t_{em}$, we observe in SALS the sudden emergence at q_{em} of a scattering ring which allows us to estimate the size, R_{em} , of the small monodisperse droplets that are formed. More-

over, both time t_{em} and t_r are comparable (see Fig. 7 and Fig. 9).

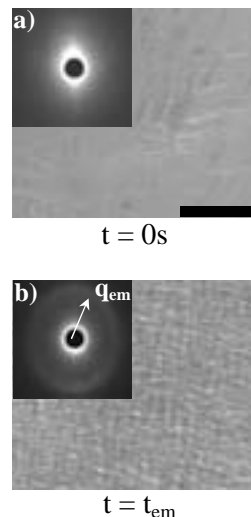


FIG. 8: Temporal evolution of the texture observed between crossed polarizers and of the corresponding SALS pattern in the (\mathbf{v}, \mathbf{z}) plane (insets), obtained upon shearing the L_α/L_3 mixture: (a) $t = 90 \text{ s}$, and (b) $t = t_{em} = 270 \text{ s}$. The origin of time is taken once the shear rate, $\dot{\gamma}_f = 12 \text{ s}^{-1}$, is applied. The length of the black bar stands for $50 \text{ }\mu\text{m}$.

Discussion: After reaching the critical strain, the initial droplets become unstable and burst into daughter droplets of quasi same size. Within this picture, it is therefore reasonable to think that the size after fragmentation corresponds to the most unstable wavelength Λ of an instability occurring within each initial droplets. Let us try to discuss a possible physical mechanism for this instability monitoring the fragmentation process. As revealed by the turbidity enhancement observed for $t \leq t_r$, water is likely released from the droplets due to the pressure increase resulting from the shear step. Such a phenomenon has already been observed in a few lamellar phases [18] and also been recently invoked to explain droplet size oscillations occurring in some L_α/L_3 two-phase mixtures [19]. As a result of this water release, the droplet volume changes whereas the number of surfactant molecules remains unchanged. Therefore, the droplets, which are now under stress, have to find a way to accommodate this new membrane excess area. This can be done by either (1) increasing the number of layers, or (2) by keeping the number of layers constant but (i) releasing surfactant molecules in the continuous phase or (ii) by buckling the membranes. Our experiment suggest that when the release of water is high enough, a buckling instability likely develop within each droplet leading further to its fragmentation (see Fig. 10).

We believe a similar mechanism occurs upon sonication, since large amplitude undulations in the bilayers of sonicated liposomes have been witnessed by Zasadzinski [23].

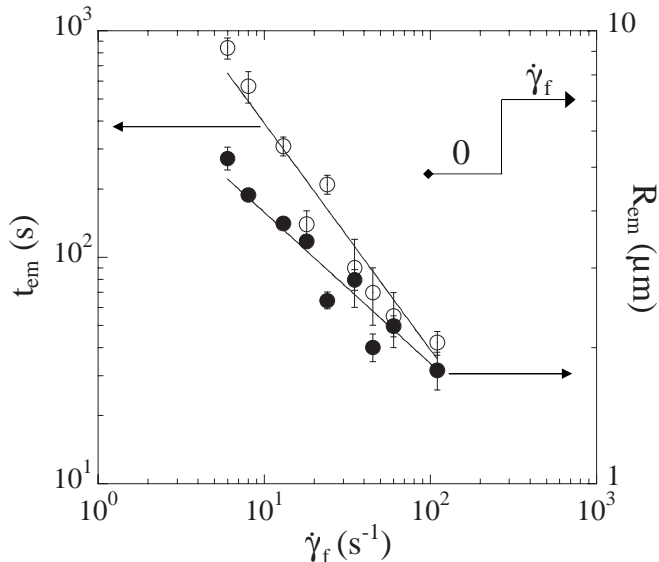


FIG. 9: Variation of the emergence time, t_{em} and droplet size, R_{em} , as a function of the shear rate, $\dot{\gamma}_f$, and a schematic representation of the applied shear step. The best power law fits give respectively, $t_{em} = (3912 \pm 181)/\dot{\gamma}_f$ and $R_{em} = (8.6 \pm 0.1)\dot{\gamma}_f^{-1/3}$.

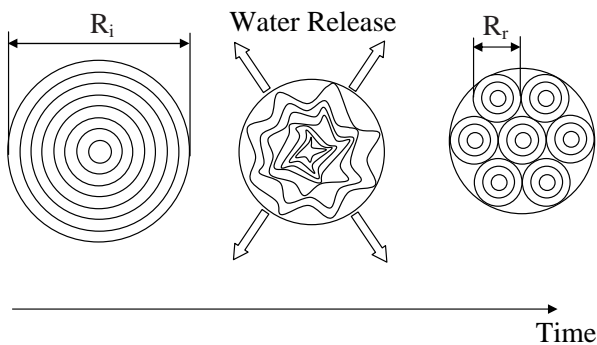


FIG. 10: Schematic representation of a possible scenario yielding to the fragmentation process

Now, our observations show that the variation of Λ with $\dot{\gamma}_f$ is similar to that observed for the most unstable wave-vector, q_{em} , monitoring the emergence of multilamellar vesicles upon shearing oriented lamellar phases [24]. We do not have an explanation for this similarity and for the fact that both phenomena are strain controlled. However, one can note that they both seem triggered by an excess surface area to accommodate although its origin differs. For oriented lamellar phases, the excess surface area originates from the suppression by the shear flow of the thermal undulations of the membranes as suggested by [25, 26] whereas herein, it results from the water release (*i.e.* compression) of the droplets.

Finally, let us analyze the dynamical diagram (see Fig. 2) which represents the nature of the rupturing pro-

cess (fragmentation or continuous) as a function of $\dot{\gamma}_i$ and $\dot{\gamma}_f$, now in terms of R_i and Λ (Fig. 11).

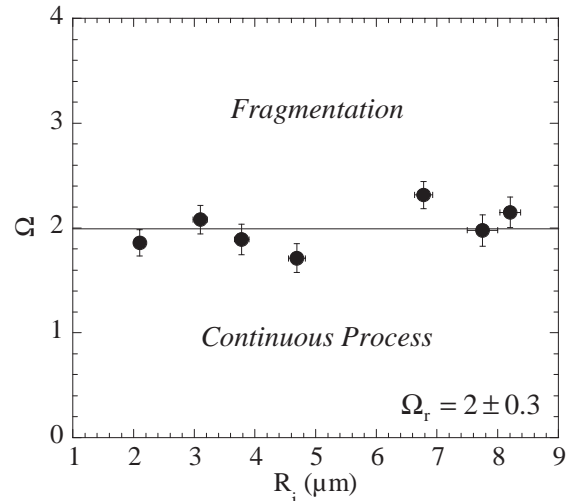


FIG. 11: Dynamical diagram written in terms of R_i and Λ .

As shown in this figure, the nature of the kinetics process is controlled by the ratio $\Omega = R_i/R_r = R_i/\Lambda$. When $\Omega \leq \Omega_r$, where $\Omega_r = 2$, the size of the initial droplets decreases continuously whereas for $\Omega \geq \Omega_r$, the droplets suddenly burst out. A criterion for droplet break-up (*i.e.* discontinuous process) to occur is therefore that the initial droplet size be at least twice larger than Λ (*i.e.* $\Omega = \Omega_r = 2$), the most unstable wavelength of the fragmentation instability. In other words, multilamellar droplets can never fragment in less than eight daughter droplets!

As a final comment, let us point out that our burst mechanism via lamellar buckling implies a compression induced release of water from the droplets. For isolated droplets, such pressure change in shear flow is intrinsically anisotropic and should result in elongation along the 45 deg direction to the flow, and compression along the 135 deg direction. Consequently, in our experiments where the droplets are closed compact, the absence of such elongation suggest that mechanical interaction between droplets play an essential role to the burst phenomenon. To conclude, we believe, this present work enlightens both the importance of the volume fraction and of the internal structure of droplets to understand their fragmentation under flow and therefore to also predict and control their final properties.

Acknowledgments

It is a pleasure to thank T. Bickel, A. Colin, D. Roux, F. Nallet, and A. Wurger for fruitful discussions and T. Douar and M. Winckert for technical assistance. CP-MOH is UMR 5798 of the CNRS, associated with University Bordeaux I. This work was supported by the Conseil

Régional d'Aquitaine (CTP grant No. 980209202).

- [1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, 1999).
- [2] G. I. Taylor, Proc. R. Soc. London, Ser. A **146**, 501 (1934).
- [3] H. P. Grace, Chem. Eng. Commun. **14**, 225 (1982).
- [4] W. Bartok and S. G. Mason, J. Coll. Sci. **14**, 13 (1959); P. D. Rumscheidt and S. G. Mason, J. Coll. Sci. **16**, 210 (1961).
- [5] B. G. Bentley and L. G. Leal, J. Fluid Mech. **167**, 241 (1986).
- [6] For a review see: J. M. Rallison, Ann. Rev. Fluid Chem. **16**, 45 (1984).
- [7] L. Rayleigh, Proc. London Math. Soc. **10**, 4 (1878).
- [8] S. Torza, R. G. Cox, and S. G. Mason, J. Colloid Interface Sci. **38**, 395 (1972).
- [9] H. A. Stone, B. J. Bentley, and L. G. Leal, J. Fluid Mech. **173**, 131 (1986).
- [10] H. A. Stone and L. G. Leal, J. Fluid Mech. **198**, 399 (1989).
- [11] J. Bibette, F. Leal Calderon, V. Schmitt, and P. Poulin, *Emulsion Science, Basics Principles, an Overview* (Springer Verlag, 2002); T. G. Mason and J. Bibette, Phys. Rev. Lett. **77**, 3481 (1996).
- [12] O. Gosh and C. A. Miller, J. Phys. Chem. **91**, 258 (1987).
- [13] D. Roux, C. Coulon, and M. E. Cates, J. Phys. Chem. **91**, 258 (1992).
- [14] L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch, and P. Panizza, Europhys. Lett. **55**, 880 (2001).
- [15] L. Courbin, R. Pons, J. Rouch, and P. Panizza, Europhys. Lett. **61**, 275 (2003).
- [16] J. Prost, S. Leibler, and D. Roux, unpublished results.
- [17] P. Panizza, A. Colin, C. Coulon, and D. Roux, Eur. Phys. J. B **4**, 65 (1998).
- [18] J. Leng, F. Nallet, and D. Roux, Eur. Phys. J. E **4**, 337 (2001).
- [19] L. Courbin, P. Panizza, and J.-B. Salmon, Phys. Rev. Lett. **92**, 018305 (2004).
- [20] L. Courbin, and P. Panizza, Phys. Rev. E **69**, 021504 (2004).
- [21] T. Hashimoto, K. Matsuzaka, E. Moses, and A. Onuki, Phys. Rev. Lett. **74**, 126 (1995).
- [22] C. Mabille, F. Leal Calderon, J. Bibette, and V. Schmitt, Europhys. Lett. **61**, 708 (2003);
- [23] J.-A.-N Zasadzinski, Biophys. J. **49**, 1119 (1986).
- [24] L. Courbin, J.-P. Delville, J. Rouch, and P. Panizza, Phys. Rev. Lett. **89**, 148305 (2002).
- [25] A. G. Zilman, and R. Granek, Eur. Phys. J. B **11**, 593 (1999).
- [26] S. W. Marlow, and P. D. Olmsted, Eur. Phys. J. E **8**, 485 (2002).

Chapitre V
*Vers des Etats Oscillants**

V.1 Introduction :

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié quelques transitions hors équilibre engendrées par le fort couplage entre la structure du fluide et l'écoulement [1,2]. Nous avons ainsi pu observer l'existence sous cisaillement d'états stationnaires (changements structuraux) séparés par des transitions dynamiques. Nous avons montré que la nature de la transition entre ces états stationnaires dépend fortement de la manière dont le fluide est porté hors équilibre : nature du paramètre de contrôle, contrainte ou cisaillement. La courbe d'écoulement, $\sigma(\eta, \dot{\gamma})$, peut alors comporter des zones pour lesquelles, $\partial\sigma/\partial\dot{\gamma} \leq 0$, l'écoulement laminaire du fluide devenant alors mécaniquement instable [3,4]. Ainsi, on reporte dans la littérature divers comportements dépendants du paramètre de contrôle. Il est alors possible de visualiser dans la cellule de cisaillement plusieurs bandes correspondant à des régions où le fluide est cisailé de façon homogène, mais différente [5], où d'observer l'existence de bi-stabilité structurelle [6]. La courbe d'écoulement du fluide correspondant à sa réponse rhéologique peut alors présenter dans ces zones un plateau de contrainte (ou de cisaillement) ou bien une discontinuité de la viscosité [5,6]. Le fluide subissant en permanence l'effet de l'écoulement, de l'énergie est apportée constamment au système et l'on s'attend à pouvoir observer des comportements plus riches comme, par exemple, des transitions hors équilibre conduisant à des états oscillants voire chaotiques. Ce point est entrevu dans la description de ces différents phénomènes en terme de transitions hors équilibre [7,8]. Toutefois, malgré un actuel très net engouement pour le sujet [9,10], on ne relève dans la littérature que peu de travaux expérimentaux reportant de tels phénomènes pour lesquels la structure même du fluide sous écoulement (donc sa réponse rhéologique) est une fonction temporelle périodique [11], voire chaotique [12]. De tels phénomènes ont toutefois été observés dans une grande variété de systèmes comme, les polymères cristaux liquides [7], des solution semi-diluées de micelles géantes [12] ou des phases de membranes [8,11,13]. On peut toutefois noter que les travaux théoriques traitant de ces phénomènes ne sont que rarement rattachés à des observations expérimentales.

Nous présentons ici l'observation d'états pour lesquels la taille des gouttelettes n'est plus stabilisée mais devient une *fonction périodique du temps*. Ces oscillations sont asymptotiques (elles ne correspondent pas à des états transitoires), de large amplitude et leur période est de plusieurs milliers de secondes. Nous présentons également un mécanisme possible permettant rendre compte de telles oscillations et développons modèle phénoménologique basé sur deux équations différentielles couplées qui reproduisent ces oscillations à l'aide d'un jeu de paramètres ajustables. Enfin, nous discutons des limites de ce

modèle, en particulier de la nécessité d'y inclure des termes traduisant les hétérogénéités spatiales observées expérimentalement.

V.2 Système expérimental :

V.2.1 Fluide étudié :

Nous utilisons le système pseudo binaire AOT/Eau salée dont le diagramme de phase à l'équilibre [14] a été décrit dans les chapitres précédents. Les fractions massiques (*i.e.* wt. %) en AOT et en eau salée sont respectivement de 20 wt. % et 80 wt. %. Nous préparons les solutions pour des salinités, S , intermédiaires ($1.5 \text{ wt. \%} \leq S \leq 2 \text{ wt. \%}$) de manière à nous placer dans la zone de coexistence lamellaire/éponge (L_α/L_3) du diagramme de phase à l'équilibre (Fig. V.1): $S = 1.7 \text{ wt. \%}$ et $S = 1.715 \text{ wt. \%}$.

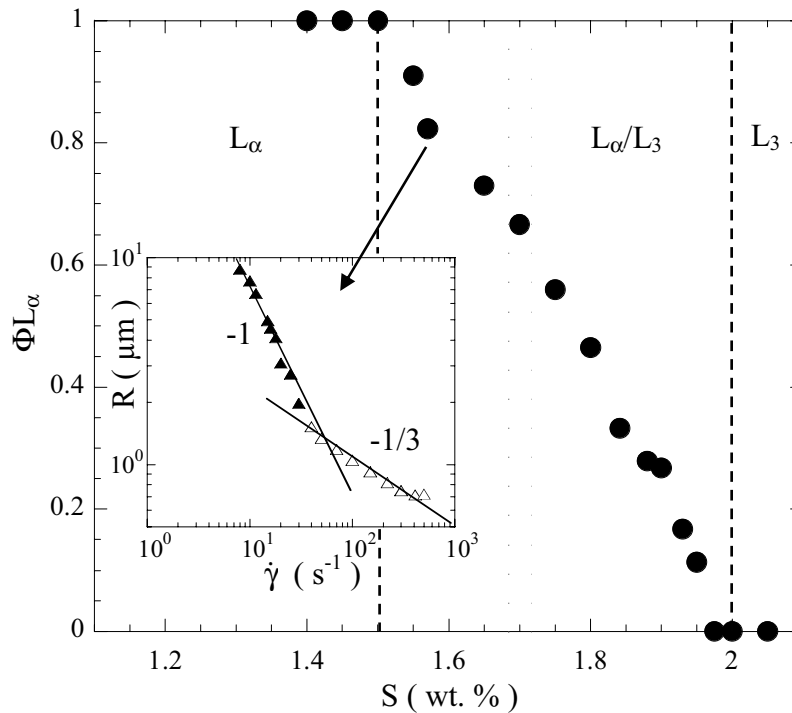


Figure V.1 : Diagramme de phase du système AOT (20 wt. %)/Eau salée (80 wt. %) en fonction de la salinité S et pour une température $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La région de coexistence L_α/L_3 se situe entre les deux lignes en tiret. En insert : variation de la taille des gouttelettes en fonction du cisaillement appliqué pour les basses salinités intermédiaires (*cf.* chapitre III): zone ovale grisée ($1.55 \text{ wt. \%} \leq S \leq 1.67 \text{ wt. \%}$). Les fluides utilisés dans ce chapitre sont préparés pour des salinités comprises dans la bande grisée ($S \approx 1.7 \text{ wt. \%}$).

Les solutions sont alors laissées au repos plusieurs semaines afin d'atteindre leur état d'équilibre. Du fait de la différence de masse volumique des deux phases de membranes, une interface macroscopique apparaît alors, ce qui nous permet de mesurer directement la fraction volumique de phase lamellaire, $\Phi_{L\alpha}$ dans le mélange. La température étant fixée à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, nous obtenons respectivement, $\Phi_{L\alpha} \approx 70\%$ pour $S = 1.7 \text{ wt. \%}$, et $\Phi_{L\alpha} \approx 65\%$ pour $S = 1.715 \text{ wt. \%}$.

V.2.2 Dispositif expérimental :

Les techniques que nous utilisons ici sont la Diffusion de Lumière aux Petits Angles (DLPA), des mesures rhéologiques, et la microscopie optique (pour une description détaillée des techniques, voir le chapitre I).

La DLPA, est effectuée à cisaillement imposé avec une cellule de Couette développée au laboratoire. Le cylindre intérieur de la cellule est fixe (stator), la valeur de son rayon est $R_{\text{in}} = 15 \text{ mm}$. Le cylindre extérieur (le rotor de rayon $R_{\text{ex}} = 16 \text{ mm}$) tourne à une vitesse angulaire ω constante. La valeur de l'entrefer est $D = R_{\text{ex}} - R_{\text{in}} = 1 \text{ mm}$. La température de la cellule est fixée à $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ via un bain de thermostatisation. Comme décrit précédemment (*cf.* chapitre I), un laser polarisé circulairement (He-Ne, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ dans le vide) sonde l'échantillon suivant la direction du gradient de vitesse en traversant une seule fois l'entrefer de la cellule. La figure de diffusion correspondant à la lumière diffusée dans le plan vitesse- vorticité (\vec{V}, \vec{Z}) est digitalisée par une caméra CCD et enregistrée sur un ordinateur pour analyse.

Les expériences à contrainte imposée (rhéologie) sont réalisées avec le rhéomètre SR5 de Rheometrics. Comme nous utilisons la cellule transparente construite au laboratoire (géométrie Couette-Mooney), nous pouvons également effectuer des mesures de diffusion de lumière lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle. Les paramètres de cette cellule sont : entrefer $D = 0.7 \text{ mm}$ et rayon intérieur (rotor) $R_{\text{in}} = 14 \text{ mm}$.

Afin de caractériser l'effet de l'écoulement sur le mélange diphasique L_α / L_3 , la solution est tout d'abord agitée de manière à s'affranchir de l'interface macroscopique. Nous obtenons ainsi un mélange macroscopiquement homogène que nous introduisons dans la cellule de Couette du rhéomètre soumettons à une contrainte σ constante.

V.3 Résultats :

V.3.1 Contrainte imposée et saut de viscosité :

Une fois le mélange introduit dans la cellule, nous suivons l'évolution temporelle des paramètres rhéologiques du fluide (cisaillement $\dot{\gamma}$ et viscosité η) et de la figure de diffusion de lumière. Comme observé pour ce même système préparé à des salinités différentes, après un régime transitoire pouvant durer plusieurs heures, nous atteignons un régime stationnaire (*i.e.* le cisaillement ne varie plus au cours du temps). Cet état stationnaire (voir Fig. V.2), que nous notons état I, est caractérisé en diffusion de lumière par une modulation du profil de l'intensité radiale présentant six pics de Bragg (voir les inserts Fig. V.3). Cet état est indépendant des conditions initiales et ne dépend que de la valeur de σ , la contrainte appliquée. Lorsque l'écoulement est stoppé, la même figure de diffusion persiste plusieurs dizaines de minutes à la même taille ce qui indique que cette structure formée par l'écoulement est métastable. Les observations effectuées en microscopie optique entre polariseurs croisés montrent que cette structure consiste en une assemblée de gouttelettes multilamellaires monodisperses en phase compacte baignant dans la matrice éponge (insert Fig. V.3). Nous retrouvons ainsi un résultat déjà observé précédemment (*cf.* chapitre III). La figure de diffusion correspond à la taille caractéristique de ces gouttelettes et la modulation du profil d'intensité indique l'existence d'un ordre hexagonal dans la position de ces gouttelettes. Nous établissons alors une courbe d'écoulement en augmentant la valeur de la contrainte appliquée (Fig V.2). La valeur du cisaillement varie alors avec la contrainte suivant la loi de puissance suivante : $\sigma \propto \dot{\gamma}^2$. L'échantillon est ainsi rhéofluidifiant car la viscosité dans cet état η décroît avec le cisaillement à l'état stationnaire: $\eta = A_1 \dot{\gamma}^{-1/2}$. De même, lorsque l'on augmente la valeur de la contrainte, la figure de diffusion devient de plus en plus grande. Ainsi, la taille, R , des gouttelettes diminue avec la contrainte appliquée, et donc avec le cisaillement obtenu à l'état stationnaire (voir insert Fig. V.2).

Pour une contrainte critique bien définie, $\sigma_c \approx 30$ Pa, une transition se produit. Elle est caractérisée par un saut, typiquement de une décade du cisaillement mesuré et sépare l'état I d'un autre régime stationnaire noté état II. Au dessus de cette transition, la figure de diffusion est également caractérisée par six pics de Bragg bien définis (insert Fig. V.3).

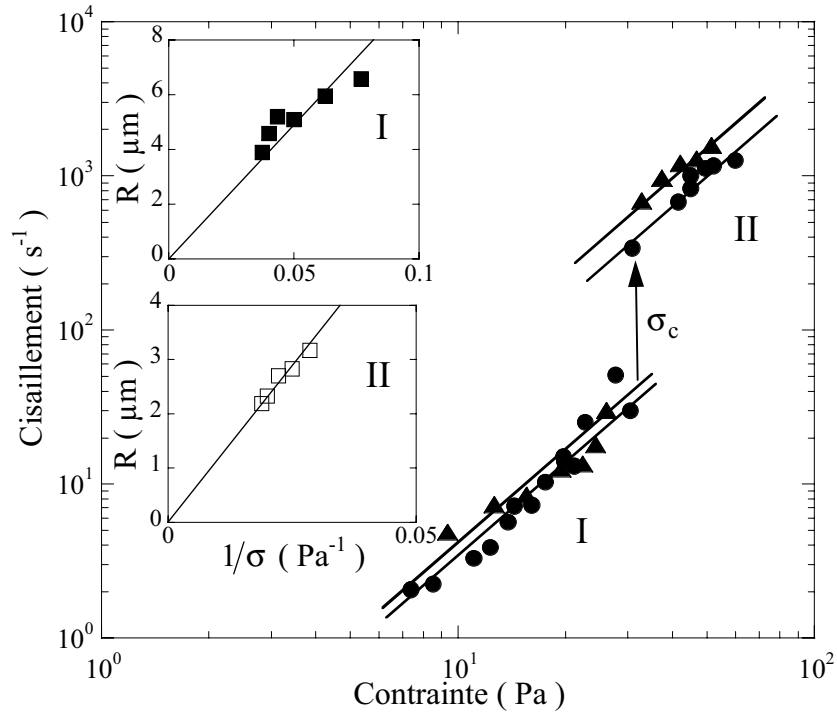


Figure V.2 : Cisaillement à l'état stationnaire en fonction de la contrainte appliquée ($T = 25^{\circ}\text{C}$) pour $S = 1.7 \text{ wt. \%}$ (●) et $S = 1.715 \text{ wt. \%}$ (▲). Les équations associées aux lignes continues sont (respectivement $S = 1.7 \text{ wt. \%}$ et $S = 1.715 \text{ wt. \%}$): $\dot{\gamma} = 0.042\sigma^2$ et $\dot{\gamma} = 0.035\sigma^2$ dans la région I, $\dot{\gamma} = 0.407\sigma^2$ et $\dot{\gamma} = 0.622\sigma^2$ dans la région II. Les viscosités correspondantes sont respectivement : $\eta = A_I\dot{\gamma}^{-1/2}$ avec $A_I = 5.309 \text{ Pa s}^{1/2}$ et $A_I = 4.864 \text{ Pa s}^{1/2}$, $A_{II} = 1.569 \text{ Pa s}^{1/2}$ et $A_{II} = 1.268 \text{ Pa s}^{1/2}$. En insert : variation de la taille des gouttelettes ($S = 1.715 \text{ wt. \%}$) à l'état stationnaire en fonction de $1/\sigma$ pour les régions I (■) et II (□). Les lignes correspondent aux ajustements linéaires $R \propto 1/\sigma$.

Au dessus de la contrainte critique, σ_c , le fluide est porté dans l'état II. Comme observé dans l'état I, l'échantillon dans cet état II est rhéofluidifiant, et sa viscosité varie comme $\eta = A_{II}\dot{\gamma}^{-1/2}$. Bien que ces deux régimes stationnaires présentent des comportements microscopiques (*cf.* inserts Fig. V.3) et rhéologiques tout à fait similaires, nous pouvons facilement les distinguer car la transition marquée par un saut de viscosité, est également caractérisée par une discontinuité de la figure de diffusion de lumière et donc de la taille des gouttelettes.

V.3.2 Cisaillement imposé et états oscillants:

Afin d'étudier la nature de la transition dynamique entre les régimes stationnaires I et II, nous réalisons la même expérience en changeant le paramètre de contrôle, et appliquons un cisaillement constant au fluide dans la cellule de Couette de DLPA. Nous reportons dans la figure V.3, la variation de la taille, R , des gouttelettes déduites des mesures de diffusion de lumière en fonction du cisaillement appliqué, $\dot{\gamma}$. Deux branches stationnaires, notées I et II, sont observées lorsque respectivement $\dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} \geq 300 \text{ s}^{-1}$. Ces deux régimes stationnaires correspondent à ceux observés lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle.

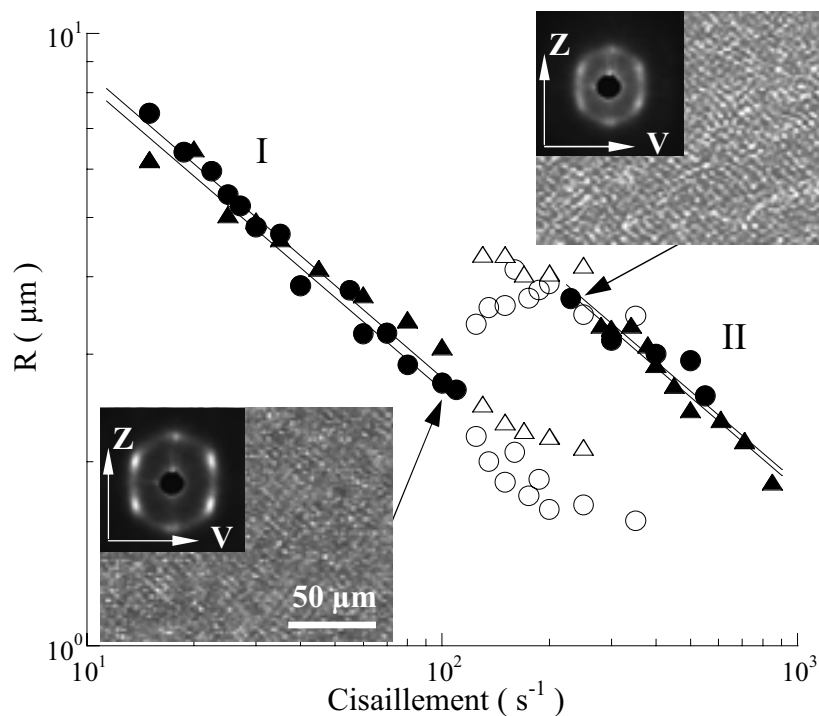


Figure V.3 : Variation de la taille R obtenue de la mesure de l'anneau de diffusion (DLPA) en fonction du cisaillement appliqué, $\dot{\gamma}$. Les cercles et les triangles correspondent respectivement aux salinités $S = 1.7 \text{ wt. } \%$ et $S = 1.715 \text{ wt. } \%$. Les symboles pleins (\bullet , \blacktriangle) sont associés à la taille dans les régimes stationnaires I et II, tandis que les symboles vides (\circ , \triangle) correspondent aux maxima et minima de taille dans l'état oscillant. Les lignes continues représentent les meilleurs ajustements (R versus $\dot{\gamma}$ dans les états I et II) pour les deux salinités, et possèdent des pentes $-1/2$. En insert : textures obtenues en microscopie optique entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) et anneaux de diffusion correspondants observés dans l'état I ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) et l'état II ($\dot{\gamma} = 230 \text{ s}^{-1}$).

A cisaillement imposé, la transition dynamique entre les deux branches stationnaires I et II est très différente de celle observée lorsque la contrainte est le paramètre de contrôle.

En effet, de façon très étonnante, pour les cisaillements intermédiaires (*i.e.* $100 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 300 \text{ s}^{-1}$) (Fig. V.3), nous observons un nouveau régime : *un états oscillant*.

Ainsi dans ce régime, la taille de la figure de diffusion oscille indéfiniment dans le temps, ce qui signifie que la taille des gouttelettes est devenue une *fonction périodique du temps*.

Dans l'état oscillant, pour un cisaillement donné, nous avons pu observer que ces oscillations ne subissent pas de variation d'amplitude ou de période pendant plus d'une semaine.

Toutefois, nous reportons ici des données enregistrées pendant un jour environ ($\approx 8 \cdot 10^4 \text{ s}$).

Au cours d'une oscillation, la taille de la gouttelette croît continûment et très lentement, la durée de ce processus étant typiquement de l'ordre de quelques milliers de secondes (voir Fig V.4 et Fig.V.5).

Soudainement, les gouttelettes se fragmentent en un nombre identique d'objets possédant la même taille : la figure de diffusion disparaît et en quelques dizaines de secondes la structure réapparaît aux petites tailles (*i.e.* grands angles de diffusion) (Fig. V.4c). Durant la croissance des gouttelettes, nous n'observons pas d'hétérogénéités spatiales, des bandes dans la cellule de cisaillement par exemple, dans le plan de visualisation (\vec{V}, \vec{Z}) . De même, lorsque le faisceau laser sondant la structure du fluide est déplacé dans la direction de la vorticité (\vec{Z}) , la taille de la figure de diffusion (et par conséquent la taille des objets) reste constante dans la cellule. Par contre, pendant la fragmentation des gouttelettes, nous observons une forte augmentation de la turbidité de la solution, la figure de diffusion disparaît et des bandes horizontales (*i.e.* suivant la direction de l'écoulement (\vec{V})) sont visualisées dans la cellule (Fig. V.6). Cette dynamique de bandes de vorticité pendant la fragmentation des gouttelettes semble très complexe. En effet, nous avons pu observer que la bande turbide se déplaçant dans la cellule de cisaillement pouvait se propager du bas vers le haut de la cellule ou l'inverse (voir Fig. V.6a et Fig. V.6b).

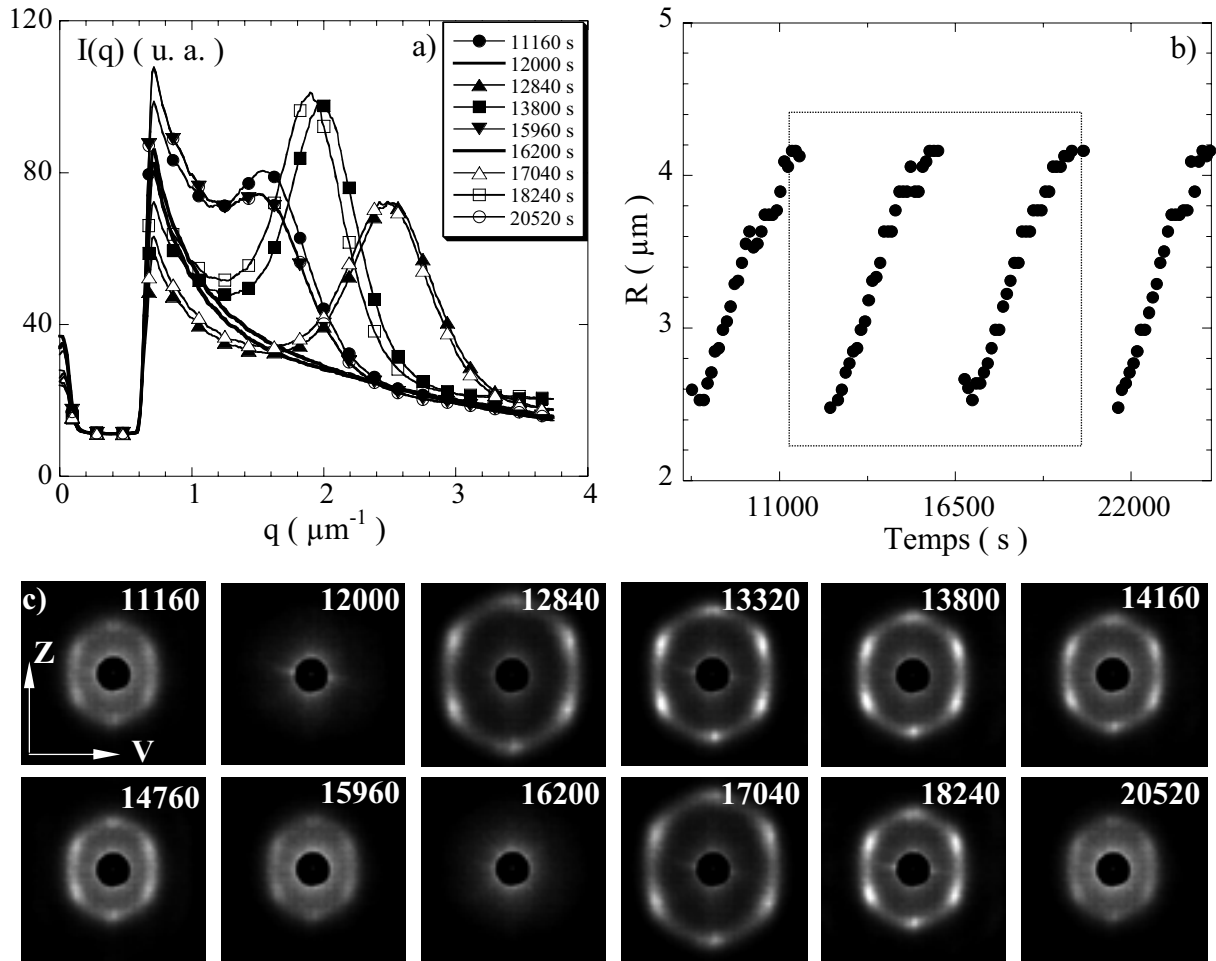


Figure V.4 : Evolution temporelle des grandeurs obtenues de la DLPA dans l'état oscillant pour $S = 1.715$ wt. % et $\dot{\gamma} = 130 \text{ s}^{-1}$: a) variation des spectres de regroupements isotropes de l'intensité $I(q)$, b) variation de la taille $R(t)$ des gouttelettes et c) évolution temporelles des figures de diffusion dans le plan (\vec{v}, \vec{Z}) .

Ces oscillations sont reproductibles, ne dépendent pas des conditions initiales mais simplement du cisaillement appliqué dans le régime oscillant. Nous pouvons en effet les observer que l'on augmente ou que l'on diminue le cisaillement dans ce régime. Nous les avons également visualisées pour différents paramètres de la cellule d'écoulement (entrefer et rayon).

Nous remarquons que la transition *I-Oscillations* se produit pour un cisaillement critique bien défini, $\dot{\gamma}_c \approx 100 \text{ s}^{-1}$, tandis que la transition *Oscillation-II* présente un comportement hystérétique pour des cisaillements compris entre 230 s^{-1} et 300 s^{-1} (voir Fig. V.3).

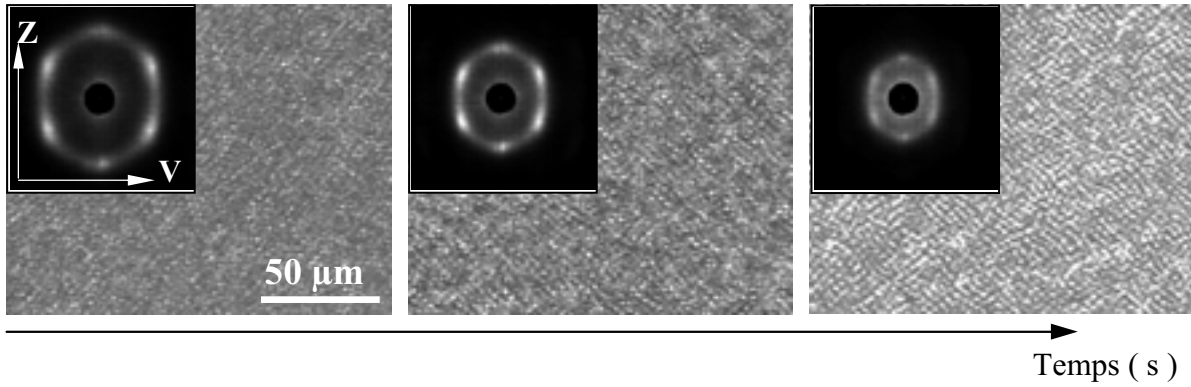


Figure V.5 : Evolution temporelle de la texture observée en microscopie optique entre polariseurs croisés (grossissement $\times 10$) et figures de diffusion correspondantes (en insert) durant la croissance continue des gouttelettes préparées dans l'état oscillant. Les valeurs du cisaillement appliqué et de la salinité sont respectivement $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$ et $S = 1.715 \text{ wt. \%}$.

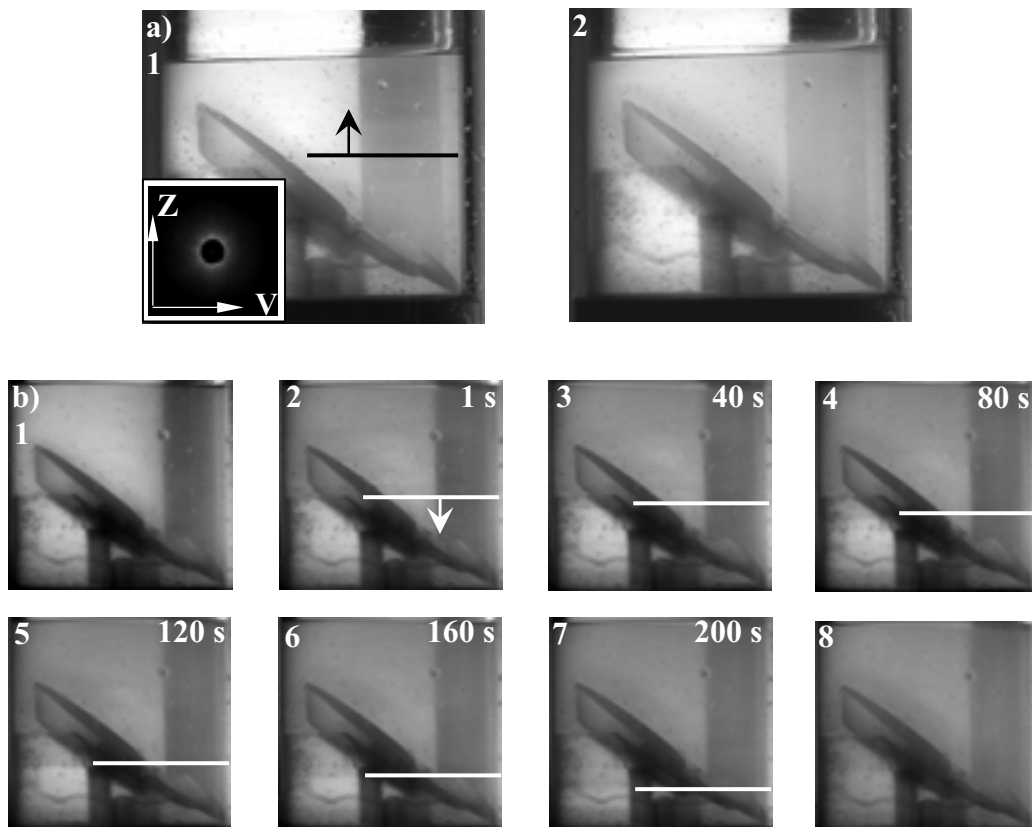


Figure V.6 : Visualisation de l'augmentation de la turbidité de la solution survenant dans la cellule de Couette lors de la fragmentation des gouttelettes. Une bande turbide horizontale est observée (a1 et b2) lors de la disparition de la figure de diffusion (insert a1) : a) la bande turbide se propage du bas vers le haut de la cellule, la valeur du cisaillement est $\dot{\gamma} = 125 \text{ s}^{-1}$, b) la bande turbide se déplace vers le bas de la cellule, le cisaillement est égal à $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$.

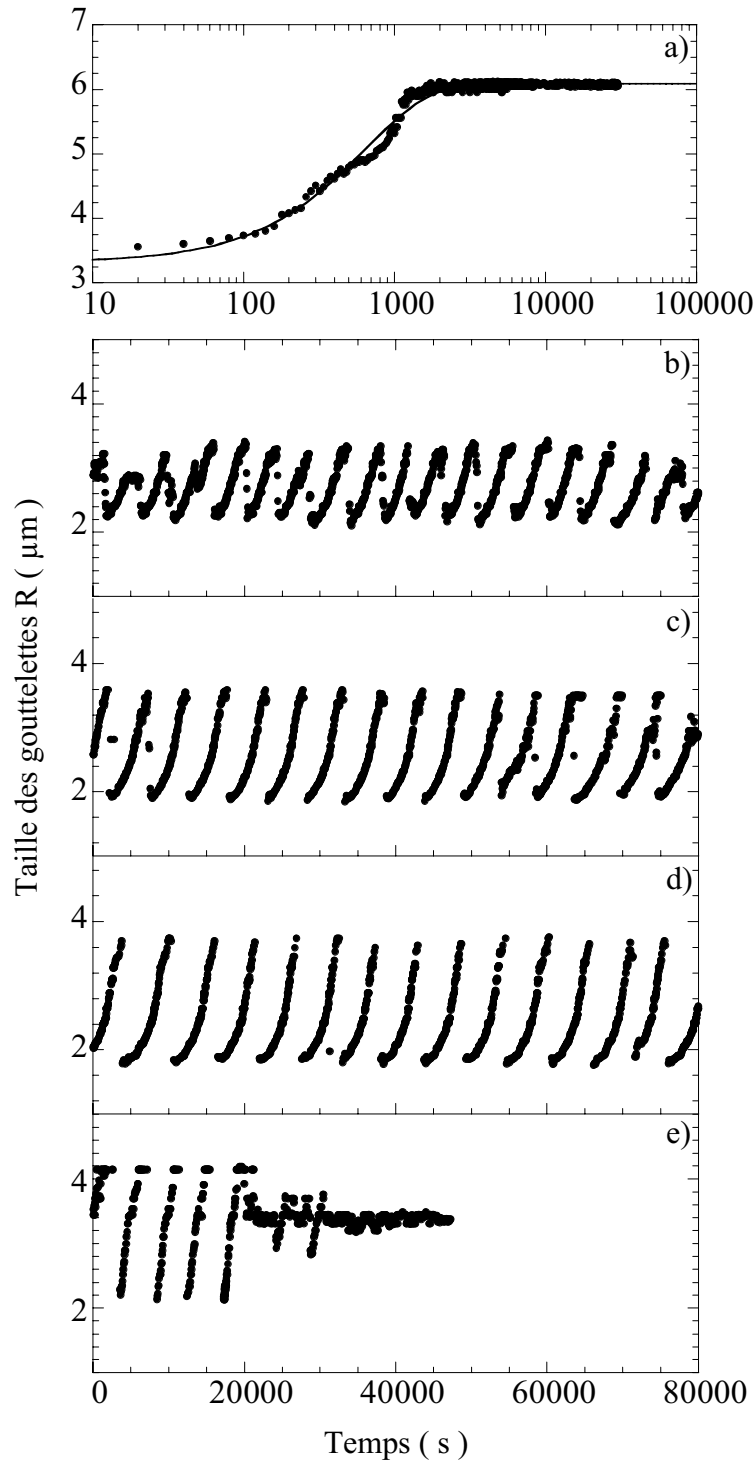


Figure V.7 : Evolution de la taille, R , des gouttelettes en fonction du temps, t : a) le cisaillement, $\dot{\gamma} = 23 \text{ s}^{-1}$, est appliqué à partir d'un cisaillement initial $\dot{\gamma} = 54 \text{ s}^{-1}$ (état I), l'équation reliée à la ligne continue est le meilleur ajustement utilisant une fonction mono exponentielle : $R = 6.08 - 2.75 \exp(-t/650)$, b) $\dot{\gamma} = 125 \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$, d) $\dot{\gamma} = 175 \text{ s}^{-1}$ (régime oscillant) et e) $\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$ pour $t < 20000\text{s}$ (oscillations) et $\dot{\gamma} = 280 \text{ s}^{-1}$ pour $t > 20000\text{s}$ (état II).

La période des oscillations observées, de quelques milliers de secondes, est de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à la période de rotation du rotor de la cellule (pour un taux de cisaillement de 100s^{-1} , un tour de rotor est effectué en environ 1s). Ceci écarte des mécanismes liés simplement à la périodicité du mouvement. De plus, elle varie de façon notable avec le cisaillement appliqué (Fig. V.7 et Fig.V.8b).

Nous remarquons ainsi que la période, et l'amplitude, des oscillations croissent avec le cisaillement appliqué jusqu'à une valeur proche de 200s^{-1} puis diminuent pour des valeurs du cisaillement plus importantes. Nous reportons ces données en fonction de l'écart au seuil $\Delta\dot{\gamma} = \dot{\gamma} - \dot{\gamma}_c$, la transition I-Oscillations se produisant pour $\Delta\dot{\gamma} > 0$ (Fig. V.8).

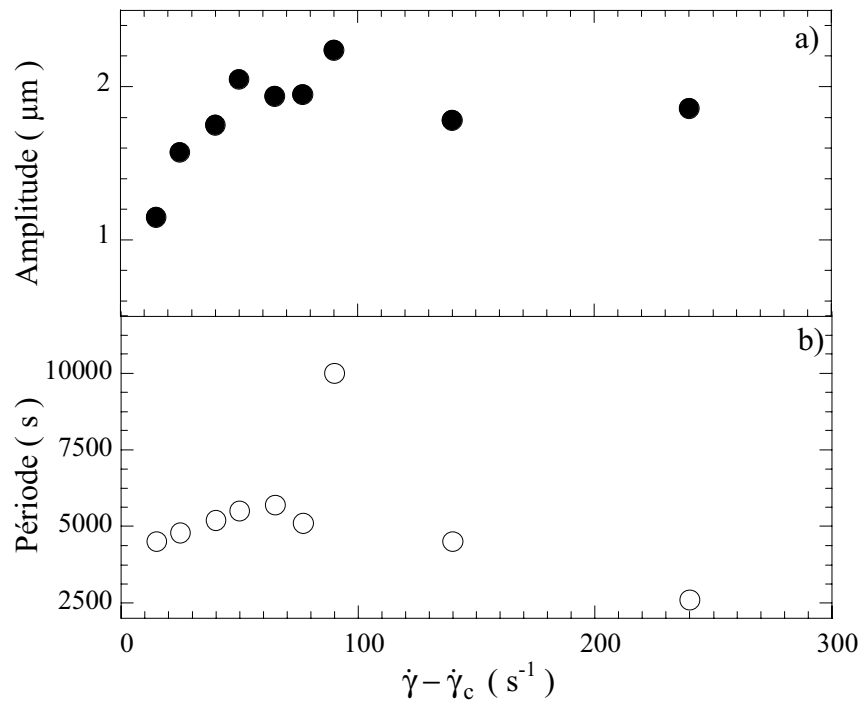


Figure V.8 : a) Evolution des caractéristiques spatiales (amplitude (●)) et temporelles (période (○)) des oscillations en fonction de l'écart au seuil : $\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_c$. La salinité de la solution est $S = 1.7 \text{ wt. } \%$. La transition I-Oscillations se produit pour un cisaillement critique : $\dot{\gamma}_c = 110 \text{ s}^{-1}$.

En conséquence, l'ensemble de nos observations expérimentales permet d'exclure quelconque artéfact, comme un possible couplage avec une perturbation externe, vibration du bâtiment, ou fluctuation de la température par d'exemple.

En effet, si nous avons observé que ces oscillations ne sont pas soumises dans le temps à des décalages en amplitude et période, une étude préliminaire montre que, au contraire, elles sont très sensibles au changement de la température appliquée (Fig. V.9).

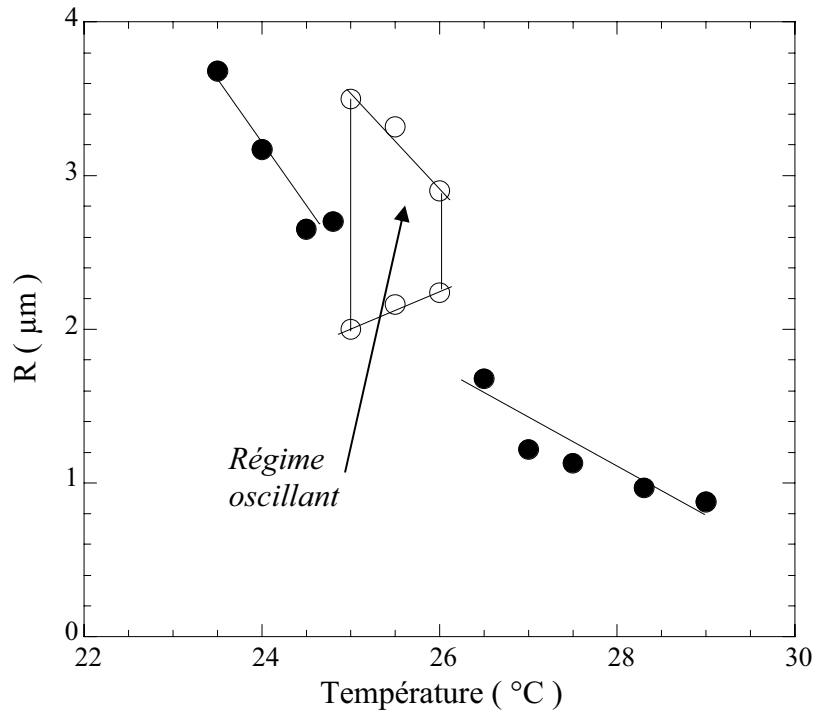


Figure V.9 : Evolution de la taille des gouttelettes R à l'état stationnaire (●) et dans le régime oscillant (○) en fonction de la température T . Les valeurs du cisaillement appliqué et de la salinité sont respectivement : $\dot{\gamma} = 190 \text{ s}^{-1}$ et $S = 1.69 \text{ wt. } \%$.

Finalement toutes ces observations expérimentales démontrent clairement que ces oscillations sont asymptotiques et correspondent à un processus de relaxation non linéaire lié à la physique intrinsèque de la transition I/II.

V.4 Discussion et simulations numériques:

V.4.1 Interprétations des résultats :

Nous présentons dans ce chapitre un phénomène très différent de la plupart des écoulements non stationnaires reportés jusqu'à présent dans la littérature. Notons par exemple que des oscillations de structure entre un état désordonné et un état ordonné ont été observées par A.-S. Wunenburger *et al.* dans le cas d'une phase lamellaire à contrainte imposée [12]. Dans ce chapitre, nous avons vu que nos observations mettent en jeu des oscillations de grande amplitude entre deux états structuraux différents (états I et II) : *la taille de la gouttelette oscille*. Afin de comprendre les mécanismes physiques gouvernant les oscillations nous allons tout d'abord étudier la transition I/II et examiner plus en détail les deux régimes stationnaires I et II. Pour ces deux régimes stationnaires, la taille R des gouttelettes varie comme $R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$ (Fig. V.3). Ce résultat nous rappelle celui observé dans le cas de la texture oignon obtenue en cisailant la phase lamellaire lyotrope. Toutefois, nous avons déterminé que la viscosité à l'état stationnaire varie également (branche I et II) comme $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$. Ces deux lois d'échelle suggèrent que la taille des gouttelettes, dans les deux régimes stationnaires résulte d'une compétition entre la tension de surface existant entre les deux phases de membranes et la contrainte visqueuse. En combinant ces deux relations, nous retrouvons le résultat bien connu, obtenu par Taylor [15] dans le cas des émulsions diluées : $R \approx \frac{\chi}{\eta \dot{\gamma}} = \frac{\chi}{\sigma}$ (1), avec χ la tension de surface. Nous pouvons alors estimer à partir des résultats de rhéologie (voir les inserts $R \propto \frac{\chi}{\sigma}$, Fig. V.2), la valeur de χ dans les branches I et II. Nous trouvons ainsi respectivement, $\chi_I = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ pour l'état I et $\chi_{II} = 11.51 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ pour l'état II. Ces deux quantités sont compatibles avec une analyse purement dimensionnelle, $\chi \approx \frac{k_B T}{l^2}$, où $k_B T$ est l'énergie thermique et l , une longueur de corrélation caractéristique du mélange L_α / L_3 (typiquement la distance smectique d de la phase L_α , ou la taille des pores ζ de la phase L_3) : $\chi \approx 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$ pour $l = 100 \text{ \AA}$. La transition I/II semble donc liée à une discontinuité de la tension de surface entre les phases de membranes. Nous pensons que les gouttelettes multilamellaires se compriment à la transition, ceci entraînant un « relargage » du solvant à l'extérieur des gouttes smectiques ayant pour conséquence de changer la tension de surface (*i.e.* la valeur de χ passe de χ_I à χ_{II}). Un tel phénomène de compression déjà

observé dans le cas des phases L_α [15] est compatible avec les sauts de viscosité et de taille observés lors de la transition I/II (le solvant s'échappant en l'extérieur entraîne une lubrification du fluide). Ainsi, il existe une contrainte critique, σ_c , au-dessus de laquelle les gouttelettes sont compressées et relarguent du solvant.

V.4.2 Vers un modèle théorique :

Afin de comprendre plus en détail un tel phénomène expérimental, nous cherchons à construire l'évolution, pilotée par la contrainte critique σ_c , d'un paramètre d'ordre ϕ , décrite par une transition de type hystérétique du premier ordre entre la région I (état non compressé, $\phi \approx 0$) et la région II (état compressé, $\phi \approx 1$). Nous choisissons de faire relaxer le paramètre ϕ vers l'état I ou II avec un temps caractéristique τ_1 et proposons de considérer, par exemple,

l'équation différentielle:
$$\partial_t \phi = -\frac{1}{\tau_1} \left(-\frac{\chi(\phi)/R - \sigma_c}{\sigma_c} - \alpha(2\phi - 1) + (2\phi - 1)^k \right) \quad (2)$$
 qui peut

décrire une telle évolution. Dans l'équation (2), le coefficient α permet de moduler l'amplitude de la zone bistable et k est la « raideur » de la transition. Le paramètre pilotant la transition non compressé/compressé est la différence entre la contrainte critique, σ_c , et la pression de Laplace, $\chi(\phi)/R$, au cœur de la gouttelette multilamellaire (premier terme de l'équation (2)). Ainsi, au voisinage de la transition, si l'on augmente le cisaillement, la taille R décroît sensiblement ($R \propto \dot{\gamma}^{-1/2}$). Ceci a pour conséquence d'augmenter la pression de Laplace χ/R qui devient supérieure à la valeur de σ_c , le solvant est alors expulsé de l'intérieur de la gouttelette. Ce relargage entraîne une diminution de la viscosité de l'échantillon et donc de la contrainte visqueuse, σ . La taille des gouttelettes augmente de nouveau (cf. équation (1) : $R \approx \chi/\sigma$) entraînant la diminution de la pression de Laplace qui repasse en dessous du seuil critique : σ_c . Il en résulte la réinjection du solvant dans les gouttelettes et le même mécanisme redémarre menant aux oscillations soutenues que nous observons. De plus, comme la perméation du solvant à travers la membrane est un processus très lent [17], un tel scénario pourrait rendre compte du grand temps caractéristique mis en jeu dans ces oscillations de taille. Dans une première approche simplifiée, nous considérons comme d'évolution temporelle $R(t)$ de la taille des gouttelettes, l'équation du premier ordre

$$\partial_t R = -\frac{1}{\tau_2} \left(R - \frac{\chi(\phi)}{\eta(\phi, \dot{\gamma})} \right) \quad (3)$$
 qui décrit de manière simple l'évolution de R observée à l'état

stationnaire : $\partial_t R = 0$, $R = \chi(\phi)/\eta(\phi, \dot{\gamma})\dot{\gamma}$. Nous disposons alors d'un modèle spatialement homogène basé sur le système des deux équations différentielles couplées $\{(2), (3)\}$.

V.4.3 Quelques simulations numériques :

Dans les équations (2) et (3), $\chi(\phi)$ et de $\eta(\phi, \dot{\gamma})$ sont exprimées en fonction du paramètre d'ordre ϕ : $\chi(\phi) = \chi_I(1-\phi) + \chi_{II}\phi$ et de même, $\eta(\phi, \dot{\gamma}) = A(\phi)\dot{\gamma}^{-1/2}$ avec $A(\phi) = A_I(1-\phi) + A_{II}\phi$. Les valeurs des coefficients A_I , A_{II} , χ_I , χ_{II} , σ_c et τ_2 sont déterminés à partir des résultats expérimentaux (Fig. V.2 et Fig. V.7).

Nous injectons dans le modèle les valeurs de ces coefficients : $A_I = 4.864 \text{ Pa.s}^{1/2}$, $A_{II} = 1.268 \text{ Pa.s}^{1/2}$, $\chi_I = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$, $\chi_{II} = 11.51 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1}$, $\sigma_c = 30 \text{ Pa}$, $\tau_2 = 650 \text{ s}$. Nous réduisons ainsi dans notre modèle les neuf coefficients initiaux à trois paramètres libres: α , k et τ_1 .

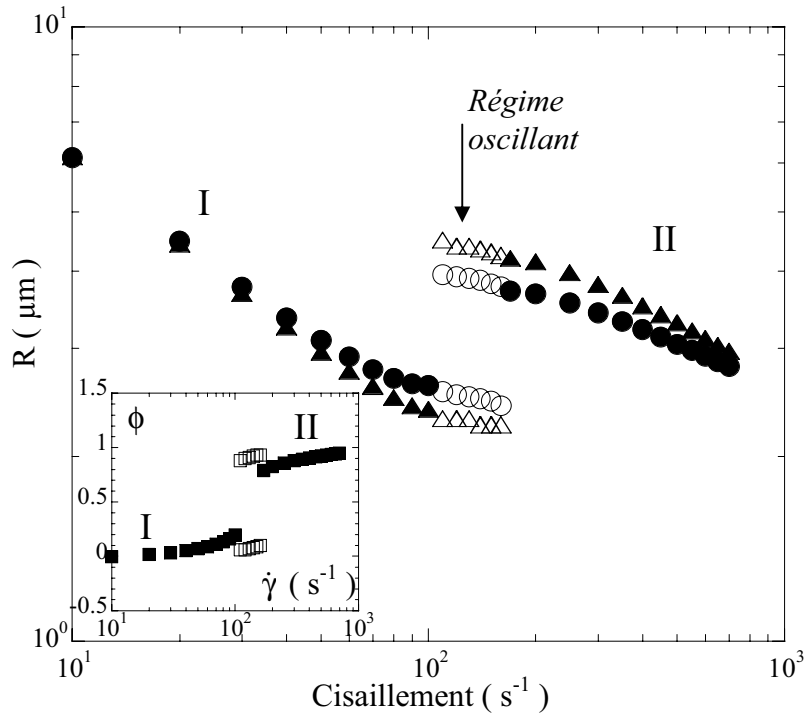


Figure V.10 : Evolution numérique de la taille, R , et du paramètre d'ordre ϕ (insert) en fonction du cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$. Les valeurs de k utilisées sont : $k = 3$ (cercles) et $k = 5$ (triangles et carrés). Les symboles pleins (\bullet , \blacktriangle , \blacksquare) sont associés aux états stationnaires I et II, tandis que les symboles vides (\circ , \triangle , \square) correspondent aux maxima et minima de taille et du paramètre d'ordre dans le régime oscillant. Les valeurs des paramètres libres sont : $\alpha = 0.5$ et $\tau_1 = 65 \text{ s}$.

En premier lieu, nous imposons numériquement le cisaillement. Nous retrouvons alors, avec le modèle simple présenté ici les deux branches stationnaires I et II observées expérimentalement (Fig. V.3) pour la taille des gouttelettes (Fig. V.10). De même, pour des cisaillements appliqués intermédiaires et pour certaines valeurs des trois paramètres libres restants, k , α et τ_1 , ce système différentiel peut également conduire à des oscillations de la taille des gouttelettes : *le régime oscillant* (Fig. V.10 et Fig. V.11).

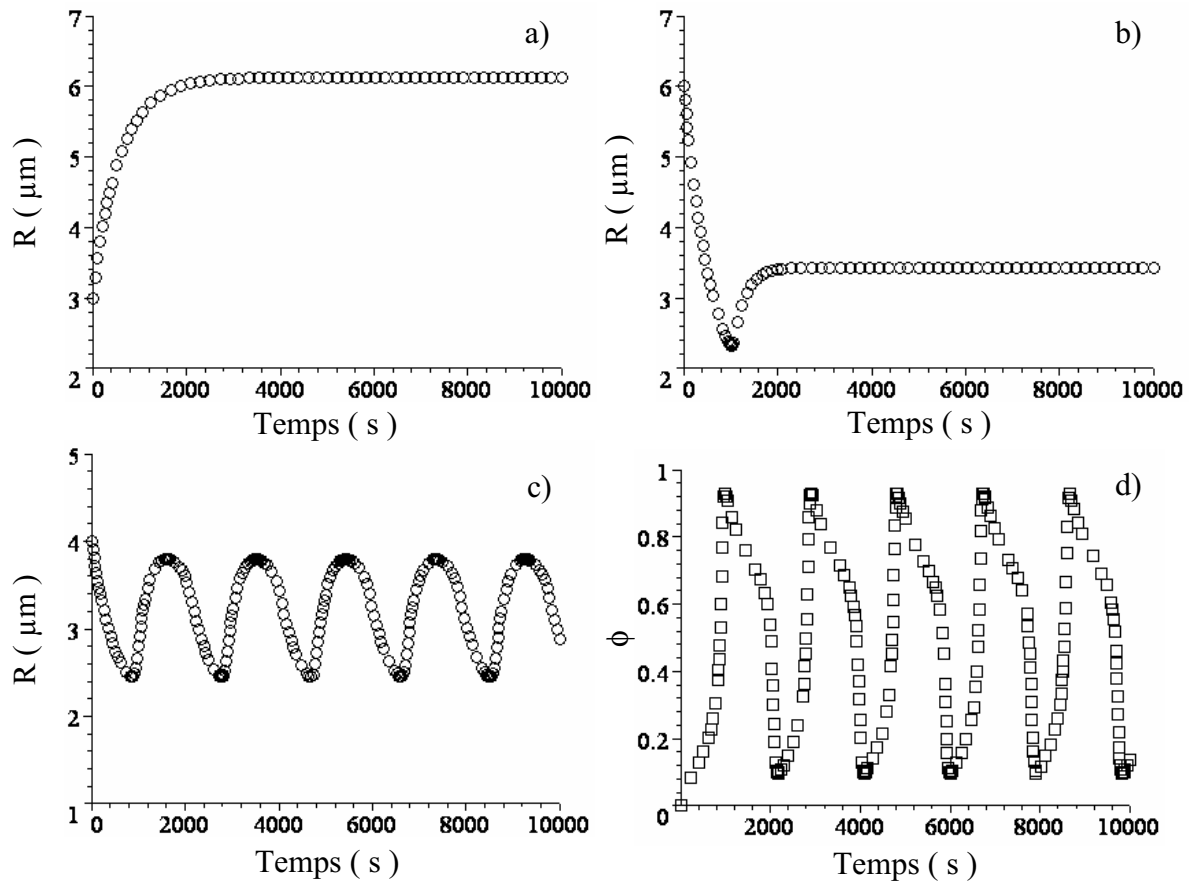


Figure V.11 : Evolutions temporelles numériques de la taille R et du paramètre d'ordre ϕ : a) le cisaillement appliqué est $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ (état I), les valeurs imposées de R et ϕ à l'origine du temps sont $R(t=0) = 3 \text{ }\mu\text{m}$ et $\phi(t=0) = 0$, b) la valeur du cisaillement est $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ (état II), $R(t=0) = 6 \text{ }\mu\text{m}$ et $\phi(t=0) = 0$, c) et d) variations de $R(t)$ (O) et $\phi(t)$ (\square), dans le régime oscillant : $\dot{\gamma} = 160 \text{ s}^{-1}$. Dans chaque cas, les valeurs des paramètres ajustables sont : $k = 3$, $\alpha = 0.5$ et $\tau_1 = 65\text{s}$.

Nous remarquons numériquement que la période des oscillations de taille de gouttelettes augmente avec le temps caractéristique τ_1 associé à ϕ (Fig. V.12a). Nous voyons aussi que lorsque ce temps devient grand devant celui relié à la relaxation de la taille τ_2 ($\tau_1 > \tau_2$), nous n'observons plus d'oscillations.

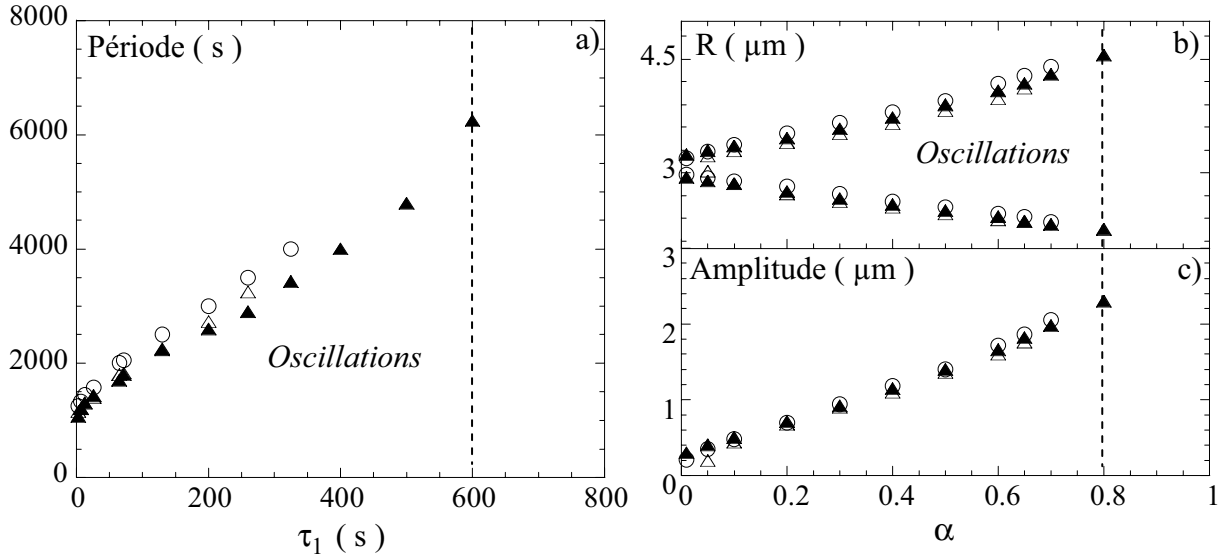


Figure V.12 : Evolution des caractéristiques temporelles et spatiales des oscillations numériques en fonction des paramètres libres τ_1 et α : a) variation de la période des oscillations en fonction de τ_1 (α est fixé à $\alpha = 0.5$), b) et c) respectivement, variation des maxima et minima de taille dans le régime oscillant et amplitude des oscillations correspondantes en fonction de α (τ_1 est fixé à $\tau_1 = 65$ s). Dans chaque cas, $k = 3$, et les symboles correspondent aux différentes valeurs du cisaillement appliqué : $\dot{\gamma} = 110 \text{ s}^{-1}$ (O), $\dot{\gamma} = 130 \text{ s}^{-1}$ (\blacktriangle) et $\dot{\gamma} = 150 \text{ s}^{-1}$ (\triangle).

L'étude de la gamme de cisaillement menant à des oscillations en fonction du paramètre α montre également que l'amplitude des oscillations augmente lorsque ce coefficient croît (voir Fig. V.12b).

En reprenant l'équation (3), nous pouvons changer de paramètre de contrôle, et ainsi appliquer numériquement la contrainte. L'équation devient $\partial_t R = -\frac{1}{\tau_2} \left(R - \frac{\chi(\phi)}{\sigma} \right)$ (4). Dans

le système différentiel $\{(2),(4)\}$, la contrainte est la variable imposée. Nous retrouvons également les résultats obtenus expérimentalement (Fig. V.2). En effet, nous observons de

nouveau les deux états stationnaires I et II (Fig. V.13 et insert Fig. V.13a) séparés par la transition I/II caractérisée par un saut de la taille de gouttelettes (voir insert Fig.V.13b). Ainsi, comme obtenu expérimentalement, lorsque la contrainte est appliquée numériquement, nous observons pas d'oscillations quel que soit le jeu de paramètre ajustable choisi.

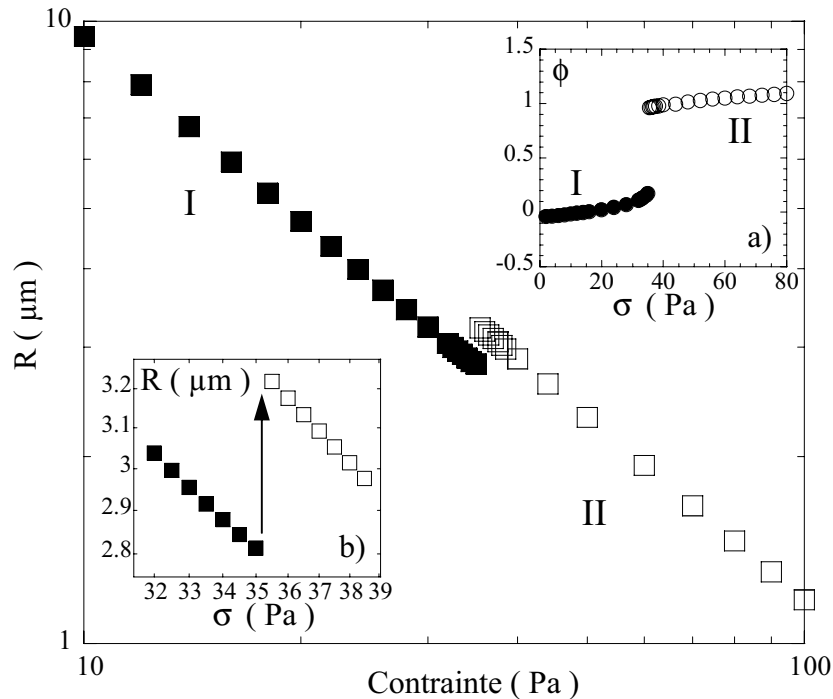


Figure V.13 : Evolution numérique de la taille, R , et du paramètre d'ordre ϕ (insert a)) en fonction de la contrainte appliquée σ . Les carrés et les cercles correspondent respectivement aux variations de taille et de paramètre d'ordre. Les symboles pleins (\bullet , \blacksquare) sont associés à l'états stationnaire I, tandis que les symboles vides (\circ , \square) correspondent à l'état stationnaire II. En insert b) : mise en exergue du saut de taille lors de la transition I/II. Les valeurs des paramètres libres sont : $\alpha = 0.5$, $\tau_1 = 65$ s et $k = 5$.

Enfin, comme cela a été énoncé en introduction, l'apparition de bandes transitoires pendant la rapide fragmentation des gouttelettes suggère qu'une description complète du mécanisme gouvernant des oscillations nécessiterait la construction d'un modèle incluant ces hétérogénéités spatiales : un système d'équations différentielles spatio-temporelles. De telles approches de modèles théoriques sont actuellement développées avec succès par certains auteurs et décrivent des écoulements présentant une dépendance spatio-temporelle dans les fluides complexes [9].

V.5 Conclusion :

Nous avons montré dans ce chapitre l'existence d'états oscillants de structure de grande amplitude pour lesquels la taille des gouttelettes est *une fonction périodique du temps*. Ces oscillations existent lorsque le cisaillement est appliqué et n'ont pas lieu si le paramètre de contrôle est la contrainte. Le moteur de ces oscillations est le changement induit par le cisaillement de la tension de surface entre les deux phases de membranes en coexistence : la phase lamellaire et la matrice éponge. Nous pensons, en conséquence qu'un tel mécanisme pourrait également être observé dans d'autres systèmes de fluides présentant des transitions induites par l'écoulement comme les solutions micellaires, les cristaux liquides, les polymères cristaux liquides...

Le modèle spatialement homogène présenté rend compte des phénomènes observés expérimentalement. Toutefois, l'apparition de bandes transitoires de turbidité lors des oscillations suggère un mécanisme plus complexe mettant en jeu un couplage spatio-temporel. Une description plus avancée du phénomène nécessiterait donc, par exemple, des mesures de la vitesse locale dans l'entrefer de la cellule ce qui permettrait d'inclure des termes spatiaux dans les équations.

Une étude en fonction de la température de ces oscillations de relaxation est actuellement en cours. En effet, dans ces oscillations à fort caractère « relaxionnel », nous soupçonnons le premier temps caractéristique (croissance continue des gouttelettes) d'être relié au temps de perméation du solvant à travers la membrane, lequel est couplé à la densité de défauts de la membrane fluide qui varie avec la température [17].

Enfin, comme remarque finale, il est à noter que l'une des raisons pour lesquelles il n'existe que peu de publications expérimentales traitant d'états oscillants est que les zones d'existence de telles oscillations sont très étroites en termes de paramètres thermodynamiques pertinents, comme la température ou la composition chimique. Le système présenté ici est en ce sens un système modèle qui moyennant un protocole expérimental aisé mène à des oscillations extrêmement reproductibles.

L'ensemble de ces observations expérimentales amène une dernière question : la taille des gouttelettes peut-elle présenter un comportement « *rhéochaotique* » [10]?

Références du chapitre V :

- [1] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [2] A. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 6119 (1997).
- [3] A. Spenley, M. E. Cates et T. C. B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 939 (1993) ; J.-F. Berret, D. C. Roux et G. Porte, *J. Phys. II*, **4**, 1261 (1994) ; V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse et D. Roux, *Langmuir*, **10**, 955 (1994) ; P. D. Olmsted et C. Y. D. Lu, *Phys. Rev. E*, **56**, 55 (1997).
- [4] V. Schmitt, C. M. Marques et F. Lequeux, *Phys. Rev. E*, **52**, 4009 (1995).
- [5] R. W. Mair et P. T. Callaghan, *Europhys. Lett.*, **36**, 719 (1996) ; M. M. Britton, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4930, (1997) ; S. Lerouge, J.-P. Decruppe et C. Humbert, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5457 (1998) ; J.-P. Decruppe, S. Lerouge et J. F. Berret, *Phys. Rev. E*, **63**, 022501 (2001) ; J. K. Dhont, *Phys. Rev. E*, **60**, 4534 (1999) ; C. Y. D. Lu, P. D. Olmsted et R. C. Ball, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 642 (2000) ; J.-F. Berret et G. Porte, *Phys. Rev. E*, **60**, 4268 (1998).
- [6] P. Panizza, P. Archambault et D. Roux, *J. Phys. II*, **5**, 303 (1995) ; D. Bonn, J. Meunier, O. Greffier, A. Al-Kahwaji et H. Kellay, *Phys. Rev. E*, **58**, 2115 (1998) ; G. Cristobal, A. Colin, J. Rouch et P. Panizza, *Phys. Rev. E*, **62**, 3871 (2000) ; *Phys. Rev. E* **64** 011505 (2001).
- [7] M. Grosso, R. Keunings, S. Crescitelli et P. L. Maffetonne, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3184 (2001) ; *Phys. Rev. Lett.* **90** 098304 (2003).
- [8] J.-B. Salmon, A. Colin et D. Roux, *Phys. Rev. E.*, **66**, 031505 (2002) ; J.-B. Salmon, “*Écoulement d’une phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétrie locale*”, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2003).
- [9] D. A. Head, A. Adjari et M. E. Cates, *Europhys. Lett.*, **57**, 120 (2002) ; *Phys. Rev. E*, **64**, 061509 (2001) ; G. Picard, A. Adjari, L. Bocquet et F. Lequeux, *Phys. Rev. E*, **66**, 051501 (2002).
- [10] M. E. Cates, D. A. Head et A. Adjari, *Phys. Rev. E*, **66**, 025202 (2002).
- [11] A.-S. Wunenburger, A. Colin, J. Leng, A. Arnéodo et D. Roux, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1374 (2001) ; A.-S. Wunenburger, « *Études des instabilités de texture induites par un écoulement de cisaillement dans les phases lamellaires lyotropes* », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2000) .
- [12] R. Bandyopadhyay et A. K. Sood, *Europhys. Lett.*, **56**, 447 (2001) ; R. Bandyopadhyay, G. Basappa et A. K. Sood, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2022 (2000).

[13] C. Meyer, « *Rhéologie et caractérisation de phases lamellaires, smectiques A, cholestériques et TGB de cristaux liquides, extension à l'étude des transitions de phase* », Thèse de l'Université de Paris VI (2001).

[14] O. Gosh et C. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **91** 4528 (1987).

[15] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **146**, 501 (1934).

[16] O. Diat, D. Roux et F. Nallet, *Phys. Rev. E* **51** 3296 (1995) ; P. Sierro et D. Roux, *Phys. Rev. Lett.* **78** 1496 (1997).

[17] J. Leng, F. Nallet et D. Roux, *Eur. Phys. J. E* **4** 77 (2001).

* L. Courbin, P. Panizza et J.-B. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* **92** 018305 (2004).

Publications

- L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch, et P. Panizza, *Europhys. Lett.*, **55** 680 (2001).
- L. Courbin, J. P. Delville, J. Rouch, et P. Panizza, *Phys. Rev. Lett.*, **89** 148305 (2002) ;
Virtual Journal of Bio. Phys. Research, **4** (7) (2002).
- L. Courbin, R. Pons, J. Rouch, et P. Panizza, *Europhys. Lett.*, **61** (2) 275 (2003).
- P. Panizza, L. Courbin, G. Cristobal, J. Rouch et T. Narayanan, *Physica A*, **322** 38 (2003).
- L. Courbin, J. B. Salmon et P. Panizza, *Phys. Rev. Lett.* **92** 018305 (2004).
- P. Panizza, L. Courbin et J. Rouch, à paraître dans « *Recent advances in Colloids and surface research* » (2004).
- L. Courbin et P. Panizza, *Phys. Rev. E* **69** 021504 (2004).
- L. Courbin, W. Engl et P. Panizza, *Phys. Rev. E* **69** 061508 (2004).

Conclusion Générale

A travers l'étude par différentes techniques de *rhéophysique* de l'effet de la mise en écoulement de phases de membranes, nous avons tenté dans ce travail de thèse de répondre à quelques questions restées ouvertes.

○ Des assemblées constituées de gouttelettes multilamellaires en phase compacte peuvent être formées par la mise en écoulement de la phase L_α (« *texture oignon* ») et de mélanges L_α/L_3 (« *gouttelettes de Taylor en phase compacte* »). Dans les deux cas, les vésicules sont monodisperses et leur taille stationnaire peut continûment être modifiée d'une fraction à quelques micromètres en changeant la valeur du cisaillement appliqué. Dans le cas de la phase L_α , la fraction volumique des vésicules est toujours 100%, tandis que pour les mélanges L_α/L_3 elle peut être ajustée de manière simple en changeant la fraction volumique de phase lamellaire. En conséquence, le mécanisme physique fixant la taille à l'état stationnaire est différent dans les deux cas. Ainsi, pour les mélanges de phases L_α/L_3 , la taille des gouttelettes résulte d'une compétition entre les forces capillaires et visqueuses. En revanche, la variation de la taille stationnaire de la texture oignon avec le cisaillement appliquée est encore mal comprise, en particulier ses variations avec la distance smectique d .

○ Nous avons montré dans les deux cas que la formation des vésicules à cisaillement imposé se produit de façon homogène dans la cellule de cisaillement pour un vecteur d'onde q_e , comme cela est attendu dans le cas d'une instabilité hydrodynamique. L'étude systématique des variations de q_e avec les paramètres expérimentaux accessibles (*i.e.* le cisaillement, la distance smectique et l'entrefer de la cellule) présente de fortes similitudes avec des théories récentes. Ainsi, ces résultats semblent indiquer que la formation des vésicules multilamellaires semble être le fruit d'une *instabilité primaire d'ondulation* des bicouches de tensioactifs sous cisaillement. Toutefois, l'existence d'une très grande valeur de la *déformation critique* nécessaire pour développer cette instabilité est très mystérieuse.

○ Par ailleurs, nous avons étudié la formation des vésicules multilamellaires lorsque la contrainte est le paramètre dynamique de contrôle. L'apparition de la structure s'effectue également de façon homogène dans la cellule d'écoulement pour une taille caractéristique finie, $R_e = 2\pi/q_e$, et résulte donc également d'une instabilité primaire. Bien que nous n'ayons pas pu identifier de manière précise le mécanisme physique à l'origine de la

formation des vésicules multilamellaires lorsque la contrainte est appliquée, nos résultats expérimentaux suggèrent que ce mécanisme pourrait être gouverné par le travail total fourni à l'échantillon.

Malgré les contributions expérimentales et théoriques de nombreux auteurs à l'étude de la formation des vésicules multilamellaires, une compréhension globale de ce phénomène n'existe pas encore. Il n'existe notamment pas encore de pistes théoriques traitant de la formation des MLVs lorsque la contrainte est le paramètre dynamique de contrôle. Un nouvel éclaircissement pourrait être apporté au niveau expérimental par l'étude systématique de la formation des MLVs (contrainte et cisaillement appliqués) en fonction de la salinité du système AOT/Eau salée. En effet, une telle étude permettrait de caractériser le rôle éventuel dans les mécanismes de formation de la constante de courbure gaussienne $\bar{\kappa}$ qui varie avec la salinité de la solution.

○ Par suite, nous avons mené l'étude des différents régimes stationnaires (changements structuraux) observés lors de la mise en écoulement du mélange de phases L_α/L_3 du système AOT/Eau salée. Nous avons mis en évidence l'existence (i) d'une transition hors équilibre entre une assemblée vitreuse et cristalline de gouttelettes multilamellaires immergées dans la matrice éponge et (ii) d'un régime stationnaire constitué de structures allongées dans le sens de l'écoulement. Nous avons reporté les différents changements structuraux rencontrés dans deux *diagrammes d'orientation* que nous avons établis dans les plans (salinité,cisaillement) et (température,contrainte). Nous avons montré que les transitions hors équilibre entre états stationnaires peuvent être de nature très distinctes selon la variable dynamique de contrôle et avons ainsi reporté l'existence de phénomènes comme, par exemple, de *bistabilité structurelle* ou de *coexistence structurelle* entre des structures différentes. Si l'existence de régimes stationnaires séparés par des transitions dynamiques et leur nature topologique (gouttelettes multilamellaires ou structures allongées) semblent universelles dans les mélanges diphasiques L_α/L_3 sous écoulement, le mécanisme physique gouvernant la transition entre ces deux structures reste un point mystérieux à éclaircir.

○ Nous avons également entrepris une étude à cisaillement imposé de la fragmentation des gouttelettes multilamellaires formées par la mise en écoulement du mélange de phases L_α/L_3 . Nous mettons en évidence un processus de rupture qui ne

nécessite *pas d'élongation préalable* des gouttelettes. Ce processus *contrôlé par la déformation* subie par l'échantillon semble résulter d'une *instabilité dans la structure interne multilamellaire* des gouttelettes smectiques. Nous avons étudié les variations du mode émergeant de la fragmentation des gouttelettes. Le résultat expérimental que nous obtenons est très étonnant : la variation de ce mode avec le cisaillement est très similaire à l'évolution de q_e le vecteur d'onde d'apparition de l'assemblée des gouttelettes multilamellaires lorsque le mélange L_α/L_3 est introduit et mis en écoulement dans la cellule de cisaillement. Nous avons souligné l'importance de la variable dynamique de contrôle dans les différents phénomènes que nous avons étudiés. Ainsi, une étude systématique de la fragmentation des gouttelettes multilamellaires à contrainte imposée pourrait mener à une meilleure compréhension du processus de rupture observé lorsque le cisaillement est appliqué.

○ Enfin, nous avons présenté l'observation d'états dans lesquels la taille des gouttelettes multilamellaires devient une *fonction temporelle périodique*. Ces oscillations de grande amplitude existent lorsque le cisaillement est le paramètre de contrôle mais n'ont pas lieu si la contrainte est imposée. Le mécanisme à l'origine des oscillations est le changement de la tension de surface entre les deux phases de membranes en coexistence, lamellaires et éponges. Nous avons développé un modèle spatialement homogène qui reproduit les phénomènes observés expérimentalement lorsque la contrainte ou le cisaillement est imposé. Cependant, l'existence de bandes transitoires qui apparaissent dans la cellule de cisaillement lors des oscillations implique un mécanisme plus complexe mettant en jeu un couplage spatio-temporel. Une étude du profil local de la vitesse du fluide dans l'entrefer de la cellule permettrait une description plus avancée de ce phénomène. De même, une étude de ce système en fonction de la température et de la fraction de membrane pourrait conduire à des comportements plus complexes et peut-être à une réponse chaotique de la taille des gouttelettes.

Notons finalement que l'assemblée de gouttelettes multilamellaires que nous avons étudié peut être considérée comme un système modèle de sphères molles dont la fraction volumique et l'élasticité peuvent être contrôlées de façon simple et indépendante en changeant respectivement la salinité de la solution et la distance smectique d . Il serait donc très intéressant de caractériser, par exemple, les propriétés viscoélastiques de ce type de matériau ou la coalescence de ces gouttelettes possédant une structure interne.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous étudions l'effet d'un écoulement de cisaillement sur des phases de membranes. Du fait de leurs grandes dimensions caractéristiques, ces fluides complexes sont susceptibles de présenter de forts couplages entre leur structure et l'écoulement. Des vésicules multilamellaires peuvent être obtenues par la mise en écoulement de la phase lamellaire ou d'un mélange de phases lamellaire/éponge. Dans le premier cas, (« Texture Oignon »), la taille des vésicules est contrôlée par l'élasticité, tandis que dans le second système, (« Gouttelettes de Taylor ») la taille moyenne résulte d'une compétition entre les forces visqueuse et capillaire. Malgré ces différences, nous montrons que dans les deux systèmes la formation des vésicules qui est contrôlée par la déformation subie par l'échantillon semble résulter d'une instabilité primaire d'ondulation des membranes sous écoulement. Nous étudions alors la fragmentation des gouttelettes de Taylor sous écoulement. Nous montrons que le processus de rupture qui ne nécessite pas d'élongation des gouttelettes semble gouverné par une instabilité de la structure interne des gouttelettes smectiques. Enfin, nous présentons l'observation expérimentale d'oscillations entretenues de la taille des gouttelettes qui devient alors une fonction temporelle périodique. Un mécanisme possible à l'origine de telles oscillations est discuté.

Mots clés

- Phase Lamellaire
- Phase éponge
- Rhéologie
- Ecoulement de Cisaillement
- Transitions hors équilibre
- Oscillations de Taille de Gouttelettes

Abstract

In this work, we investigate the effect of shear flow on membrane phases. Due to their large characteristic length scales, these complex fluids present strong couplings between their structure and the flow. Multilamellar vesicles can be formed upon shearing lamellar phases and lamellar/sponge mixtures. In the first case, (“Onion Texture”), the vesicle size is monitored by elasticity whereas in the second system, the mean size results from a balance between capillary and viscous forces (“Taylor’s Droplets”). However, despite these differences, in both systems we show that the formation of vesicles which is a strain controlled process seems monitored by a primary buckling instability of the lamellae under flow. Then, we study the fragmentation under flow of the Taylor’s droplets. We show that the rupture process which does not require any elongation of the droplets seems triggered by an instability of the inner structure droplet. Finally, experimental observations of droplet size sustained oscillations are reported. A possible mechanism for such kinds of oscillations is discussed.

Keywords

- Lamellar Phase
- Sponge Phase
- Rheology
- Shear Flow
- Out of Equilibrium Transitions
- Droplet Size Oscillations