

UNIVERSITE DU MAINE
Faculté des Sciences

UMR CNRS 6120
*Polymères, Colloïdes,
Interfaces*

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

<p>Comportement sous grandes déformations de gouttelettes de polymères dans une matrice newtonienne</p>
--

par

Souad Assighaou

Soutenue publiquement le 25 Octobre 2006 devant le jury composé de :

Monsieur R. MULLER (ECPM - ULP Strasbourg)	Rapporteur
Monsieur P. CASSAGNAU (LMPB - Lyon)	Rapporteur
Madame E. PEUVREL-DISDIER (CEMEF - Mines Paris)	Examineur
Monsieur J-F. PALIERNE (ENS - Lyon)	Examineur
Monsieur C. VERDIER (SPECTRO - Grenoble)	Examineur
Monsieur L. BENYAHIA (PCI - Le Mans)	Directeur de thèse
Monsieur J-F. TASSIN (PCI - Le Mans)	Directeur de thèse

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (UMR 6120) de l'Université du Maine, dans le cadre d'une bourse de thèse de la région Pays de la Loire, sous la direction de Messieurs Jean-François Tassin et Lazhar Benyahia .

Merci à Monsieur René MULLER, professeur au ECPM - ULP (Strasbourg) et à Monsieur Philippe CASSAGNAU, directeur de recherche au LMPB (Lyon) d'avoir examiné ce travail en tant que rapporteurs. Ainsi que Monsieur Claude VERDIER, Directeur de Recherche au SPECTRO (Grenoble) pour avoir présidé le jury de thèse. Je tiens également à remercier Madame Edith PEUVREL-DISDIER, chargée de recherche au CEMEF (Mines Paris) et Monsieur Jean-François PALIERNE, chargé de recherche à l'ENS (Lyon) pour avoir aimablement accepté d'être membre du jury de thèse.

Merci à Monsieur Jean-François Tassin, mon directeur de thèse, Professeur au laboratoire PCI, sans qui je n'aurais certainement pas obtenu de financement, ni de monitorat, et n'aurais donc pu mener à bien ce travail.

Je tiens plus particulièrement à remercier Monsieur Lazhar Benyahia, maître de conférence HDR au laboratoire PCI, d'avoir encadré ce travail de thèse. Les remerciements exprimés ici ne seront jamais à la hauteur de ton implication dans ce travail de thèse. Merci Lazhar pour ton soutien sans faille, ta disponibilité, ton dynamisme et ta bonne humeur.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Pierre Busnel, Rretraité de son état, ainsi que Monsieur Gérard Guévelou pour la SEC et l'aide apportée à l'organisation des travaux pratiques. Je remercie également Madame Gwénael Le Du-Pavy, ingénieur de recherche CNRS au laboratoire PCI, pour le développement de l'appareil de cisaillement contrarotatif.

Je tiens à associer à ces remerciements l'ensemble des membres du laboratoire PCI, et plus particulièrement Madame Danielle Choplin pour les tâches administratives et Monsieur Jean-Luc Monéger, qui a le don de réparer presque tout ce que l'on casse ! Je n'oublie pas non plus la petite nouvelle, Anita Loiseau.

Enfin mes remerciements vont aux thésards du laboratoire pour les très bons moments passés aussi bien au laboratoire qu'à l'extérieur : Anthony, Vétéran défenseur de la recherche industrielle, Soraya toujours prête à rendre service (merci de m'avoir accueillie chez Toi),

Frédéric, le briseur des coeurs, Ji, notre karatéka, Sujin l'Indian lover, Aissam éternel incompris et Abdelkader.

Je remercie également les membres de ma famille et de ma future belle famille pour leurs encouragements constants.

Enfin mes pensées les plus tendres vont à l'homme de ma vie, Lionel, pour ses relectures assidues, son soutien et sa patience. C'est avec beaucoup de plaisir que je lui dédie cette thèse.

Sommaire

Chapitre I : Introduction et état de l'art

I.1.	Grandeurs adimensionnelles.....	2
I.2.	Dispositifs dédiés à l'observation d'une goutte sous déformation -----	5
I.2.1.	Dispositifs commerciaux utilisés pour l'observation de gouttes sous cisaillement -----	6
La cellule de cisaillement Linkam © -----		6
Dispositifs adaptés sur des rhéomètres -----		7
I.2.2.	Dispositifs dédiés à l'observation et l'étude de déformation de gouttes sous cisaillement -----	8
Dispositifs de cisaillement en translation -----		8
Dispositifs en cisaillement -----		13
I.2.3.	Dispositif à conception particulière-----	15
Dispositif à 4 rouleaux-----		15
Dispositif hybride -----		16
I.3.	Gouttes sous déformation dans la littérature -----	16
I.3.1.	Comportement d'une goutte dans un écoulement stationnaire -----	16
Fluides newtoniens-----		16
Effet de la viscoélasticité-----		21
I.3.2.	Relaxation de forme d'une goutte déformée-----	22
Tension interfaciale et temps de relaxation terminal -----		23
Comportement viscoélastique -----		24
Equation de relaxation terminale-----		25
Angle d'orientation de la goutte dans un test de relaxation-----		26
Dimensions principales de la goutte déformée dans un test de relaxation -----		26
Mécanismes d'une goutte en relaxation -----		27
Influence de la viscoélasticité sur la relaxation -----		29
I.3.3.	Rupture de la goutte -----	30
I.3.4.	Déformation d'une goutte sous oscillations-----	33
I.4.	Conclusion et plan du manuscrit -----	34

Chapitre II : Développement d'un appareil de cisaillement contrarotatif à PCI

II.1.	Principe du dispositif expérimental.....	37
II.2.	Montage global -----	39
II.2.1.	Géométrie -----	39
II.2.2.	Moteurs -----	40
II.2.3.	Réglages en position -----	42
II.2.4.	Dispositif optique-----	42
II.3.	Les différents modes de cisaillement -----	43
II.3.1.	Relaxation -----	43
II.3.2.	Cisaillement continu -----	45
II.3.3.	Oscillation -----	45
II.3.4.	Algorithme d'asservissement du module oscillation-----	46
II.4.	Principe du traitement d'images-----	48
II.5.	Phase de validation -----	51
II.5.1.	Vérification du mouvement des moteurs -----	51
II.5.2.	Validation sur une expérience de relaxation -----	53
II.6.	Conclusion-----	59

Chapitre III : Matériaux

III.1.	Synthèse des polyuréthanes -----	61
III.1.1.	Mécanisme de la réaction chimique-----	61
	Attaque directe d'un OH sur la fonction NCO :-----	61
	Addition nucléophile avec formation d'un complexe intermédiaire : -----	62
III.1.2.	Réactions secondaires-----	62
	Addition d'un isocyanate sur un autre isocyanate-----	63
	Addition d'un isocyanate sur le polyuréthane -----	63

Réaction entre 3 isocyanates-----	63
Addition de l'eau sur un isocyanate -----	64
III.1.3. Caractérisation des précurseurs-----	64
Structure chimique, masses molaires et fonctionnalité-----	65
Le rapport stœchiométrique-----	67
Mode opératoire -----	68
III.2. Caractérisation -----	68
III.2.1. Etude de la distribution des agrégats de PU par SEC-----	68
Présentation des chromatogrammes -----	69
III.2.2. Rhéologie des polyols et des PU -----	72
Courbes d'écoulement à l'équilibre-----	72
Régime dynamique -----	74
III.2.3. Caractérisation des PDMS -----	76
III.3. Conclusion-----	78

Chapitre IV : Déformation et relaxation d'une goutte

IV.1. Formes de la goutte en cours de relaxation-----	79
IV.1.1. Faibles déformations-----	80
IV.1.2. Grandes déformations-----	83
IV.2. Angle-----	85
IV.3. Axe L -----	86
IV.3.1. Comportement général-----	86
IV.3.2. Lois d'évolution des deux temps de relaxation, τ_1 et τ_2 -----	87
IV.3.3. Taux d'étirement λ_{L0} , à l'application de la déformation-----	88
IV.3.4. Courbes maîtresses de relaxation de forme de goutte-----	92
IV.3.5. Modèle de relaxation de L-----	94
IV.4. Interprétation-----	97
IV.4.1. Surfaces normalisées-----	97
IV.4.2. Courbures-----	99

Forme cylindrique aux extrémités sphériques :-----	99
Forme ellipsoïdale-----	102
Comparaison des courbures entre ellipsoïde et cylindre -----	105
Les deux modes de relaxation de l'axe L -----	106
IV.5. Axes B et W -----	108
IV.6. Conclusion-----	111

Chapitre V : Cisaillement sinusoïdal de large amplitude

V.1. Présentation des résultats -----	113
V.1.1. Expérience-----	113
V.1.2. Comportement général-----	114
V.1.3. Angle-----	118
V.2. Interprétation et modélisation -----	124
V.2.1. Mécanismes d'écoulement d'une goutte soumise à des LAOS-----	124
V.2.2. Axe L -----	126
Modèle-----	128
Cas des grandes déformations -----	130
Cas des petites déformations-----	132
Effet de γ_0 , f et K sur p_L -----	133
Effets de γ_0 , f et K sur ΔL -----	135
Effets de γ_0 , f et de K sur t_c -----	137
V.2.3. Axe B -----	138
Effets de γ_0 et K sur p_B -----	140
V.2.4. Axe W -----	141
V.3. Conclusion-----	143

Chapitre VI : Influence de la structure du polymère de la goutte sur sa déformation

VI.1. Système -----	145
VI.1.1. SEC des polyuréthanes -----	145
VI.1.2. Rhéologie des PU -----	146
VI.2. Résultats en relaxation -----	148
VI.3. Résultats en LAOS -----	153
VI.3.1. Angle-----	154
VI.3.2. Axes-----	155
VI.4. Interprétation -----	158
VI.5. Conclusion -----	160

Conclusion générale et perspectives

Annexes

<i>Annexe I : détermination des paramètres de l'ellipse par la méthode des moments d'inertie</i> -	164
<i>Annexe II : Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique</i> -----	165
<i>Annexe III : Rhéologie</i> -----	168
<i>Annexe IV : Mesure de tension interfaciale par la méthode de goutte pendante</i> -----	172
<i>Annexe V : Aire normalisée de goutte</i> -----	174
<i>Annexe VI : Courbures de la forme ellipsoïdale</i> -----	177

Bibliographie

Chapitre I.

Introduction et état de l'art

Les mélanges de polymères ont connu un essor considérable ces dernières années. Ils représentent une solution intéressante pour la demande croissante de nouveaux matériaux, avec des propriétés plus performantes. Pour obtenir un nouveau matériau aux propriétés bien définies, il est en effet plus simple et moins coûteux de mélanger deux polymères présentant chacun une partie des propriétés désirées que de synthétiser une nouvelle molécule.

Il subsiste cependant un inconvénient incontournable : la plupart des polymères sont immiscibles, et ce pour des raisons thermodynamiques. En effet, pour minimiser l'énergie interfaciale du mélange due à la tension interfaciale Γ , qui caractérise l'affinité entre les phases du mélange, le polymère constituant la phase dispersée doit minimiser l'aire interfaciale. Pour cela, dans le cas des faibles concentrations la phase dispersée se présentera sous forme de gouttes sphériques, car cette forme présente le rapport surface/volume le plus petit.

Les propriétés de tels systèmes (mécaniques, optiques...) dépendent bien évidemment des propriétés des deux constituants mais également de la morphologie obtenue lors du mélange et son évolution pendant l'application. Si on considère les propriétés mécaniques et rhéologiques, la première étape dans la compréhension de ce type de mélange passe par l'étude de la réponse sous une déformation donnée d'une entité élémentaire constituant le matériau.

Nous nous sommes intéressés à la configuration la plus simple où l'on considère une goutte d'un polymère A isolée dans une matrice d'un polymères B, avec A et B non miscibles. L'objectif est de pouvoir relier le comportement rhéologique du mélange à sa morphologie, en extrapolant les observations de l'évolution géométrique de la goutte pendant sa déformation.

Il est sans rappeler que la littérature dans ce domaine est très abondante et ne cesse de s'accroître. Nous nous sommes limités, dans cette analyse bibliographique brève, uniquement aux principaux résultats, théoriques et expérimentaux, concernant les mécanismes de déformation, de rupture et de relaxation d'une goutte isolée dans une matrice d'un autre polymère.

En particulier, nous allons rappeler les différentes grandeurs adimensionnelles habituellement considérées puis nous passerons en revue les différents appareils spécifiques ayant servi à ces études. Nous dériverons, par la suite, les différents modes de sollicitations et déformation (en cisaillement uniquement) et les résultats admis dans la littérature. Finalement,

nous allons souligner l'effet de la rhéologie des liquides employés sur la morphologie de la goutte déformée.

I.1. Grandeurs adimensionnelles

Taylor [1, 2] peut être considéré comme le pionnier dans ce domaine avec ses expériences en cisaillement et en élongation d'une goutte d'un liquide newtonien dans un autre liquide newtonien immiscible. Il utilisa une phase dispersée suffisamment diluée pour que le comportement d'une particule ne soit pas influencé par une autre.

De manière générale, au repos une goutte isolée dans une matrice d'un autre polymère est une sphère car c'est la configuration où le rapport aire interfaciale/volume est le plus faible.

Si on applique une déformation loin de la goutte, l'écoulement de la matrice engendre la déformation de la goutte dont la forme n'est plus isotrope et qui va s'orienter d'un angle θ par rapport à la direction de l'écoulement (figure I.1). Dans la limite des faibles déformations, la goutte déformée est généralement considérée comme un ellipsoïde dont L est sa dimension principale, B le premier axe mineur dans le plan vitesse/gradient de cisaillement et W le deuxième axe mineur dans le plan vitesse/vorticité.

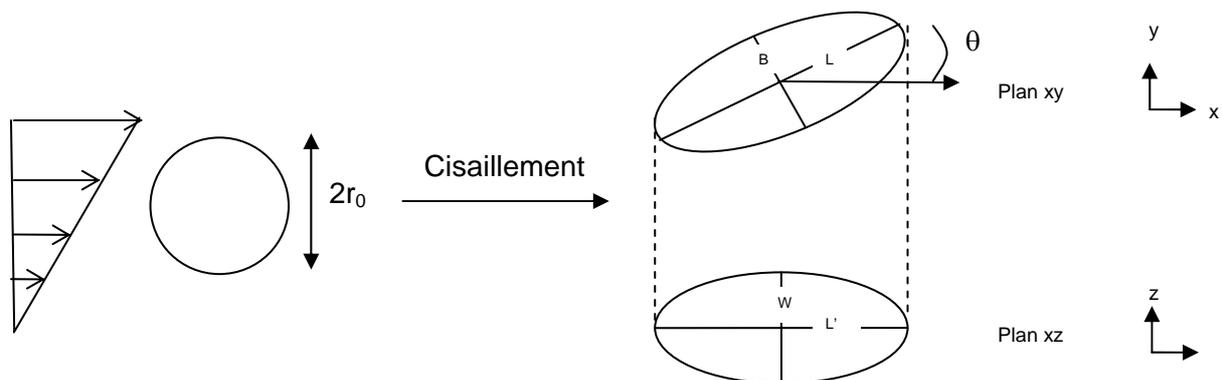


figure I. 1. Schéma de l'évolution de morphologie d'une goutte sous cisaillement dans les deux plans principaux d'observation et les dimensions caractéristiques.

L'équation cartésienne de l'ellipsoïde s'écrirait sous la forme :

$$\frac{x^2}{\left(\frac{L}{2}\right)^2} + \frac{y^2}{\left(\frac{B}{2}\right)^2} + \frac{z^2}{\left(\frac{W}{2}\right)^2} = 1 \quad (\text{I. 1})$$

Pour caractériser l'anisotropie de la goutte déformée, Taylor [1, 2] a introduit un paramètre sans dimension D :

$$D = \frac{L-B}{L+B} \quad (\text{I. 2})$$

D est compris entre 0 (petites déformations) et 1 pour les grandes déformations. On peut aussi définir le taux d'allongement λ qui dans le cas de l'axe L s'écrirait :

$$\lambda_L = L/2r_0 \quad (\text{I. 3})$$

$\ln(\lambda_L)$ représentent alors la déformation de Henky, qui serait plus pertinente à considérer quand la déformation devient importante.

Si l'effet de la gravitation est négligeable et le nombre de Reynolds (R_e) est faible :

$$R_e = \frac{\rho_g \dot{\gamma} r_0^2}{\eta_m} \quad (\text{I. 4})$$

alors la déformation de la goutte et sa rupture dans l'écoulement sont contrôlées par deux nombres additionnels : le nombre capillaire (Ca) et le rapport de viscosités (K) de la phase dispersée sur la matrice.

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_d r_0}{\Gamma} \quad (\text{I. 5})$$

$$K = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (\text{I. 6})$$

avec

ρ_g : masse volumique de la phase dispersée en g.L^{-1} ,

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement en s^{-1} ,

r_0 : rayon de la goutte en m,

η_d et η_m : respectivement, viscosité de la goutte et de la matrice en Pa.s,

Γ : tension interfaciale en N.m^{-1} .

Pour des fluides viscoélastiques, certains auteurs ont proposé d'observer le rapport d'élasticités, K' [3] :

$$K' = \frac{\lambda_D}{\lambda_M} \quad (I. 7)$$

où λ_D et λ_M représentent respectivement le temps de relaxation de la phase dispersée et de la matrice.

Le nombre capillaire (Ca) représente ainsi le rapport des contraintes visqueuses ($\eta \dot{\gamma}$) qui tendent à déformer la phase dispersée, et des forces interfaciales (Γ/r_0) qui tendent à résister à cette déformation en maintenant la forme sphérique des particules. La forme d'équilibre de la goutte sera donc le résultat de la compétition entre ces deux contraintes.

Dans le cas de cisaillement oscillatoire, on peut également définir un nombre capillaire apparent (Ca_{osc}), où l'en replacerait le taux de cisaillement dans l'expression de (Ca) par un taux de cisaillement apparent ($2\pi f\gamma_0$) :

$$Ca_{osc} = \frac{\eta_m r_0 2\pi f \gamma_0}{\Gamma} \quad (I. 8)$$

où f représente la fréquence des oscillations et γ_0 l'amplitude de la déformation.

Si la déformation imposée est très importante de telle sorte que la goutte suit inévitablement la déformation de la matrice, on parle alors de déformation affine. Dans ces conditions, les dimensions caractéristiques de la goutte dépendent de l'hypothèse émise sur l'approximation de sa forme et de la déformation γ appliquée.

Forme de la goutte	$\lambda_L = \frac{L}{2r_0}$	$\lambda_B = \frac{B}{2r_0}$	$\lambda_W = \frac{W}{2r_0}$
Cylindre	$\sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2}\sqrt{4 + \gamma^2}}$	$\sqrt{\frac{2}{3\lambda_L}}$	$\sqrt{\frac{2}{3\lambda_L}}$
Sphéroïde	$\sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2}\sqrt{4 + \gamma^2}}$	$\sqrt{\frac{1}{\lambda_L}}$	$\sqrt{\frac{1}{\lambda_L}}$
Ellipsoïde	$\sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2}\sqrt{4 + \gamma^2}}$	$\frac{1}{\lambda_L}$	1

Table I. 1. Expressions analytiques des longueurs adimensionnelles de la goutte dans le modèle affine suivant la forme de la goutte considérée [4].

Toujours dans les conditions d'une déformation affine, l'angle (θ) d'orientation de la goutte donnée par la relation ci-dessous [4]:

$$\theta_{\text{affine}} = \frac{1}{2} \cot^{-1} \left(\frac{\gamma}{2} \right) \quad (\text{I. 9})$$

Quelle que soit l'approximation faite sur la forme de la goutte, les expressions de θ et L restent inchangées. Les différences s'observent pour B et W [4]. Ainsi l'angle diminue avec γ [5] et tend vers $\pi/4$ pour γ tendant vers 0. On peut remarquer que l'orientation de la goutte est indépendante de r_0 [6].

I.2. Dispositifs dédiés à l'observation d'une goutte sous déformation

Relier la morphologie de la goutte déformée à sa rhéologie passe donc par son observation. On peut procéder de différentes façons : par des mesures indirectes basées essentiellement sur de la diffusion de lumière 2D [7] ou par des observations directes. Dans ce dernier cas, et c'est la voie que nous avons choisie, on peut soit déformer la goutte avant de figer sa morphologie dans un état donné (par un jet d'azote liquide par exemple) et l'analyser par la suite [8], ou soit observer le développement de la morphologie de la goutte en temps réel. Les observations in situ offrent l'avantage de remonter à la dynamique de déformation ou de relaxation qui ne peut être obtenue par des mesures ou observations ex situ. Nous allons décrire dans cette partie les principaux dispositifs adoptés par certains auteurs tout en se limitons aux écoulements en cisaillement.

Quelque soit le dispositif adopté, il est nécessaire de réunir quelques conditions géométriques et optiques particulières pour pouvoir visualiser la morphologie de la goutte ou du mélange de polymères. La matrice doit être transparente. Dans le cas où les deux phases sont transparentes, les indices de réfraction respectifs doivent être suffisamment différents pour générer un bon contraste lors des observations. Leur différence de densité doit également être faible, pour pallier aux phénomènes de sédimentation à l'échelle temporelle de l'expérience. Enfin pour minimiser les effets des parois, Chan et Leal [9] ont montré que le rayon de la goutte devait être inférieur au dixième de la valeur de h . Cette valeur h représente la distance la plus faible du centre de masse de la goutte à la paroi. De ces constatations préliminaires, on s'aperçoit de la difficulté à définir un système modèle goutte/matrice pour ce type d'étude. Il est également

nécessaire de disposer d'un appareil permettant de contrôler la déformation, couplé avec un système de visualisation performant.

I.2.1. Dispositifs commerciaux utilisés pour l'observation de gouttes sous cisaillement

De nombreuses équipes ont choisi de ne pas développer leur propre appareillage mais d'étudier la déformation d'une goutte immergée dans une matrice à l'aide d'appareillages disponibles dans le commerce. En particulier, il existe une cellule de cisaillement disponible dans le commerce (Linkam Scientific Instrument CSS-450 - Cambridge) où les plateaux de la géométrie sont en verre et permet donc de visualiser sous cisaillement. Une autre façon d'y arriver, plus économiques aussi, est d'adapter des géométries transparentes sur des rhéomètres existants.

La cellule de cisaillement Linkam ©

Le dispositif est constitué de deux plateaux parallèles en quartz dont le plus petit, celui du dessus, mesure 15 mm de rayon. La goutte immergée dans la matrice est emprisonnée entre ces deux plateaux. Le plateau inférieur est en mouvement à l'aide d'un moteur pas à pas, tandis que le plateau supérieur reste fixe. La transparence du système permet l'éclairage par le bas et l'observation par le haut de l'échantillon. Le contrôle de l'entrefer, du cisaillement, et de la température se fait à l'aide d'un ordinateur. L'entrefer peut varier de 5 à 2500 μm et la température de -50 à 450°C selon le mode de thermostatisation. On peut également choisir d'appliquer un cisaillement constant ou des oscillations. Les $\dot{\gamma}$ possibles varient entre 0,003 et 7500 s^{-1} et les fréquences praticables se limitent à la gamme 0,1-9,9 Hz avec des amplitudes allant de 0,001 à 400 . La cellule Linkam est prévue pour être montée sur un microscope optique. Si ce dernier est équipé d'une camera CCD, on peut alors acquérir les images qui, par la suite, serviront à l'analyse des phénomènes observés. Différents auteurs ont déjà publié des travaux effectués sur ce dispositif. On peut citer par exemple Wannaborworn [10] pour des observations pratiquées en mode oscillatoire de gouttes de PDMS dans du PIB. Derayl et Cassagneau [11] ont choisi de travailler en mode écoulement à $\dot{\gamma}$ constant où ils ont montré la possibilité de d'obtenir des fibres relativement fines est calibrées à partir de gouttes de copolymère d'éthylène et d'acétate de

vinyle dans une matrice de PDMS. En effet, une fois la morphologie désirée est atteinte, la température est changée provoquant la cristallisation des fibres.

Cependant, l'observation du système sur la cellule de Linkam est uniquement possible suivant la direction du gradient de vitesse, on ne peut donc accéder à l'orientation de la goutte. Par ailleurs, comme un seul plateau est animé d'un mouvement de rotation, la goutte, ou l'objet observé, sortira inévitablement du champ de vision.

Dispositifs adaptés sur des rhéomètres

L'idée est d'adapter sur des rhéomètres existants des géométries transparentes qui permettraient la visualisation de la goutte sous déformation. Plusieurs exemples existent dans la littérature sur différentes géométries. Pour la géométrie cône/plan, on peut citer par exemple les travaux de Tsakalos et al [12]. Les auteurs ont utilisé un rhéomètre Instron 3250 avec une géométrie cône-plan transparente (angle 2.4° , diamètre 40 mm). Le fluide en cisaillement est observé sur un moniteur via un microscope optique équipé d'une caméra CCD. Le microscope est monté sur une platine de translation XY pour autoriser un positionnement précis. Les observations se sont effectuées dans le plan vitesse/vorticité. Cette géométrie est sans doute la mieux appropriée pour les mesures de rhéologie car le taux de cisaillement est constant dans tout l'échantillon, cependant, elle n'est pas très adaptée pour des visualisations directes car le confinement des gouttelettes dans l'entrefer est difficilement inévitable vue la taille des entrefer dans ce type de géométries (maximum 150 μm au niveau de la troncature du cône).

La géométrie plan/plan est peut être plus pratique pour des observations sous déformation de gouttelettes même si l'on sait pertinemment que le taux de cisaillement n'est pas uniforme dans l'échantillon. Les exemples sont donc plus nombreux dans la littérature. Mighri et al [3, 13], ont utilisé deux disques parallèles transparents (diamètre de 50 mm et entrefer de 2 mm) en plexiglas monté sur un rhéogoniomètre de Weissenberg R-18. Ils ont particulièrement étudié l'effet de l'élasticité du système, par l'utilisation d'un fluide Boger, sur les conditions critiques de rupture de gouttes dont les diamètres étaient compris entre 0,4 à 0,8 mm. Les observations se sont effectuées dans le plan vitesse/vorticité grâce un système vidéo (caméra + zoom).

La troisième géométrie, dite de Couette, a également été largement utilisée dans la littérature. Dès 1985 [14] Elmendorp et al [14] ont utilisé cette géométrie pour mettre en évidence l'influence de la viscoélasticité sur la déformation et la rupture de gouttes sur des mélanges de polymères. L'installation de type Couette utilisée est un cylindre intérieur en pyrex dont la rotation est assurée par le bras d'entraînement du rhéogoniomètre (Weissenberg). Le cylindre intérieur est monté sur la tête de torsion du rhéogoniomètre. Le comportement de la goutte, lors du cisaillement, et les propriétés rhéologiques de la matrice peuvent ainsi être mesurés simultanément.

La quantité de matière nécessaire pour ce type de géométrie est relativement importante, d'autant plus qu'il est presque exclu d'utiliser des produits très visqueux. Malgré tout, les géométries de Couette offrent la possibilité d'avoir un cisaillement plus homogène à condition que l'entrefer soit mince. Malheureusement, les différents dispositifs de la littérature ne satisfont pas tous cette condition.

I.2.2. Dispositifs dédiés à l'observation et l'étude de déformation de gouttes sous cisaillement

L'ensemble de dispositifs basés sur la modification de rhéomètres présente le même inconvénient : la goutte, irrémédiablement entraînée par l'écoulement, n'est pas figée dans le champ d'observation. Pour y remédier, il faut prévoir un dispositif où les deux parties qui constituent la géométrie puissent être animées d'un mouvement de manière indépendante ou asservie ce qui permettrait de garder l'objet dans le champ d'observation. Le principe est simple : il faut que la vitesse de l'écoulement au centre de masse de la goutte soit nulle. Une autre solution consiste à suivre la goutte dans l'écoulement si une seule partie de la géométrie est animée. On peut distinguer deux sortes de conception : celles où l'on met en œuvre un mouvement de translation et celles où les auteurs ont choisi de travailler en rotation.

Dispositifs de cisaillement en translation

- Dispositif à rouleaux ou "Taylor's machine"

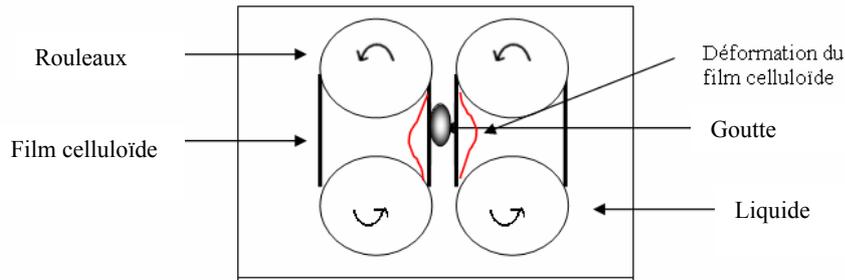


figure I. 2. Dispositif expérimental de Taylor.

Taylor [1] est considéré comme le pionnier dans l'étude de gouttelettes sous déformation. Dès 1932, il publia ses premiers travaux dans le domaine en se servant d'un dispositif de cisaillement où les parois de cisaillement étaient des films celluloïds (supports de pellicules photos). Ce dispositif est composé de quatre rouleaux entraînant les films celluloïds (figure I.2) à vitesse constante et en sens opposé. Le mécanisme est plongé dans un bac rempli d'un fluide constituant la matrice. Une goutte d'un autre fluide est placée entre les bandes. Les rouleaux mis en rotation, entraînent la déformation de la goutte et les observations s'effectuent dans le plan du gradient de vitesse.

Outre le problème d'asservissement, le dispositif présentait ses limites surtout pour des gouttes de fortes viscosités. En effet, les perturbations de l'écoulement autour de la gouttelette, peu déformée, vont générer des contraintes normales importantes. Par conséquent, le film se déforme. Ce dispositif est donc exclusivement dédié à l'étude de liquides de faibles viscosités.

Récemment, Birkhofer et al [15] se sont inspiré du dispositif de Taylor [1, 2] en l'améliorant considérablement (figure I.3).

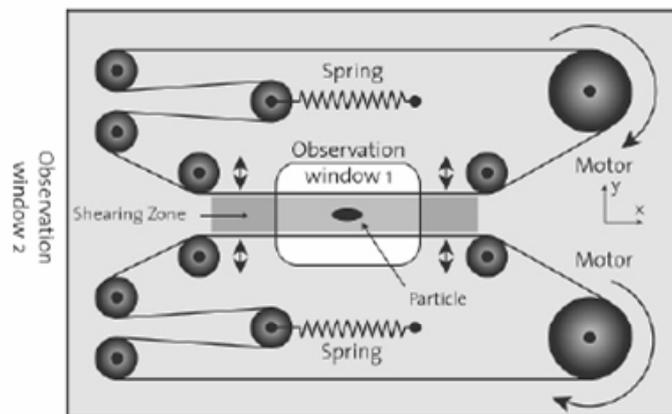


figure I. 3. Dispositif expérimental de Birkhofer.

L'appareil est constitué d'une cellule de cisaillement, de deux caméras CCD, un contrôleur pour les moteurs pilotés par ordinateur et pour maintenir la goutte dans le champ d'observation, ils ont développé un logiciel pour détecter la position de la goutte lors de son déplacement qui sert à asservir la vitesse des moteurs. Ce nouveau dispositif permet l'observation tridimensionnelle de la goutte grâce à deux caméras CCD positionnée à 90° l'une de l'autre. Il permet d'étudier la déformation d'une goutte dans différents types d'écoulements comme un cisaillement simple ou des oscillations.

➤ Dispositif de Yamane et al [5]

En 1998, Yamane et al [5] développèrent un appareil dédié à l'étude de la relaxation de gouttes newtoniennes dans une matrice newtonienne. Le dispositif est constitué de deux plateaux horizontaux parallèles en verre séparés d'un entrefer fixé à 2,1 mm (figure I.4). Les côtés de la géométrie sont également en verre. La goutte est ainsi observée suivant le gradient de vitesse et la vorticité. On peut donc accéder aux trois dimensions de l'ellipse (L, B et W) et à son orientation par rapport à l'écoulement (θ). Les essais se déroulèrent à une température ambiante de 23°C .

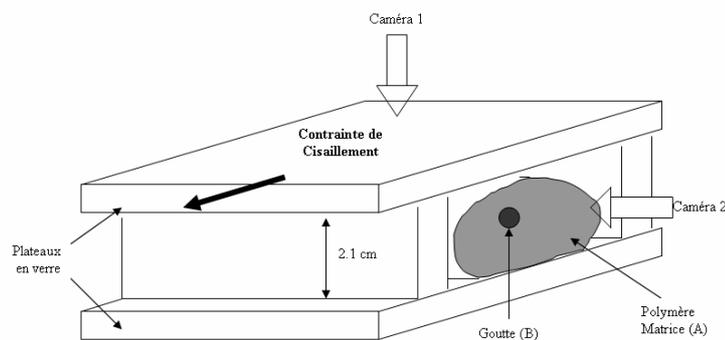


figure I. 4. Dispositif expérimental de cisaillement en translation (plan/plan) de Yamane et al.

Le système est conçu avec un seul plateau qui est mis en mouvement et qui applique le champ de déformation à la goutte. La goutte ne peut donc être conservé fixe dans le champ d'observation.

Le déplacement est obtenu par une action manuelle directe sur la plaque dans une plage comprise entre 100 et 500 %. La valeur de la déformation est définie par la distance parcourue

par le plateau, et est vérifiée par l'observation du déplacement de fines particules de silice dispersées dans la matrice.

Le temps nécessaire pour appliquer la déformation dépend de l'amplitude de celle-ci. Pour atteindre un γ de 5, un temps de 0,3 seconde est nécessaire contre 0,1 s pour une déformation de 1. En toute rigueur, on ne peut donc pas parler de déformation instantanée, d'autant plus que le déplacement est appliqué manuellement, ce qui peut entraîner une certaine variabilité dans la reproductibilité des résultats.

A l'aide d'une micro-seringue, une goutte de 0,1 à 0,2 μ L de volume est injectée dans la matrice. Une fois que l'ensemble de l'échantillon est placé entre les deux plateaux, les visualisations peuvent commencer.

Le système d'observation utilisé pour suivre la déformation et la relaxation de la goutte est constitué d'un microscope stéréo relié à une caméra vidéo. L'enregistrement est actionné manuellement avant l'application de la déformation et ce, jusqu'à la relaxation complète de la goutte.

➤ Dispositif de Guido [16, 17]

Guido [16, 17] a développé deux installations différentes et interchangeable qui permettent d'observer la déformation de la goutte suivant deux directions (gradient de vitesse et vorticité), ce qui permet d'accéder aux trois axes de l'ellipse et à son orientation dans l'écoulement.

Le premier montage (figure I.5 a) est composé de deux plateaux en verre de forme parallélépipédique (100 mm x 5 mm x 5 mm). Les deux plateaux sont fixés sur deux plaques en verre. Le tout est fixé sur un socle rigide dans lequel une fente a été réalisée pour l'observation de la goutte. L'échantillon peut alors être observé suivant l'axe de la vorticité. Le dispositif permettant d'observer la goutte suivant le gradient de vitesse est plus classique (figure I.5 b). Il est composé de deux plateaux parallèles en verre (100 mm x 50 mm x 6 mm), collés là aussi sur un socle rigide dans lequel une fente a été réalisée pour les observations. Le parallélisme des deux plateaux a été réalisé en exploitant la réflexion d'un faisceau laser sur les surfaces des plateaux. La régulation de température n'a pas été prévue et les mesures s'effectuaient à

température ambiante. Néanmoins, la température du système est mesurée par une sonde thermocouple immergée dans la matrice.

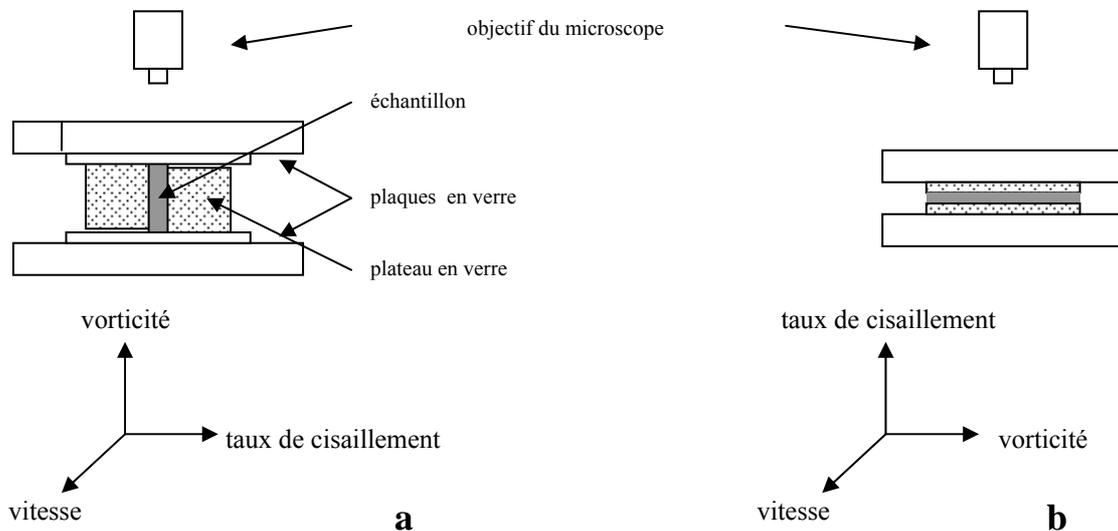


figure I. 5. Schéma du dispositif expérimental de Guido.

Un des plateaux est déplacé (l'autre reste fixe) à l'aide de deux platines de translation équipée de moteurs pas à pas contrôlés par un ordinateur. L'étendue du déplacement est de 100 mm avec une résolution de $5\mu\text{m}$. Les moteurs utilisés pour contrôler le mouvement des plateaux ont des vitesses variant de 0,0084 à 30 mm/s. Avec un entrefer fixé soit à 0,5 mm ou 1 mm, le taux de cisaillement varie de 0,03 à $0,5\text{ s}^{-1}$.

Des gouttes de l'ordre de $15\mu\text{m}$ au minimum, sont placées entre les deux plaques de verre par une micro-seringue. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope en mode transmission équipé d'une caméra monochromatique (Kp-ME1, Hitachi) CCD (coupled device video camera) munie d'un focus automatique. Le microscope (Microscope : axioscop FS, Zeiss) est lui-même monté sur une platine de translation motorisée afin de suivre la goutte pendant le cisaillement. L'acquisition des images se fait à l'aide d'une carte d'acquisition 8 bits (Data Translation) commandée par le logiciel Global Lab Image. Le contraste a été amélioré en ajustant le gain et l'offset de la caméra avant la numérisation. L'effet de flou dû au mouvement qui a été évalué en comparant les images prises au 1/50 et 1/1000 s, est négligeable.

Dispositifs en cisaillement

La première façon pour observer une goutte sous déformation, pas forcément la plus simple, est de déformer la goutte dans un champ de cisaillement provoqué par la rotation d'un mobile (souvent un cylindre) est de suivre la goutte dans sa déformation. Bentley et Leal [18] ont par exemple exploité cette idée dans les années 80 en utilisant un Couette. Pour des raisons d'acquisition de données et de suivi de la goutte, la gamme de taux de cisaillement se limitait à 300 s^{-1} . Les observations sont obtenues dans le plan vitesse/vorticité.

L'autre façon de faire, est d'opérer dans un écoulement de cisaillement où les deux parties de la géométrie sont animées d'un mouvement rotatif en sens opposé. Les dispositifs présents dans la littérature sont essentiellement conçus pour des géométries de Couette. Un seul exemple, à notre connaissance mettait en oeuvre une géométrie plan/plan tout en assurant la régulation de température c'est celui développé par Lewitt et Makosko [19].

➤ Dispositifs de cisaillement contrarotatifs plan/plan

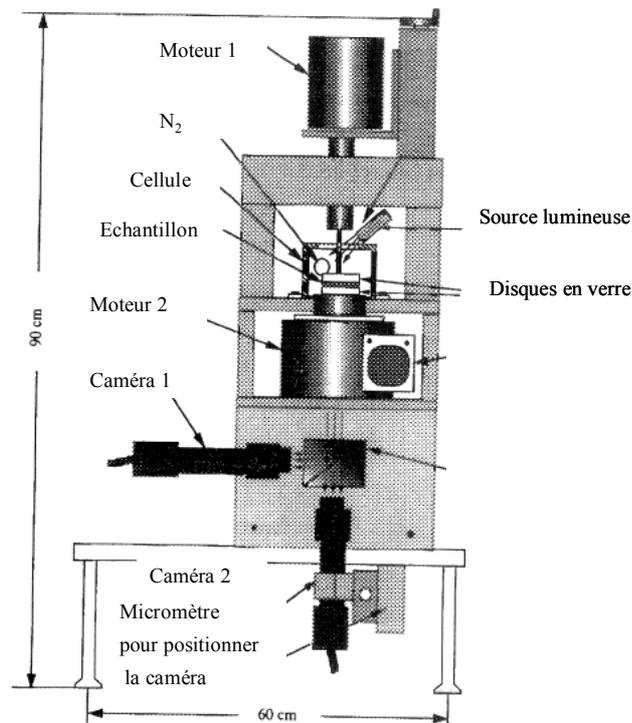


figure I. 6. Schéma du dispositif expérimental de Levitt et Macosko.

L'appareil conçu par Lewitt et Makosko [19] était dans le cadre d'un travail visant à comprendre l'effet des contraintes normales dans la relaxation des mélanges de polymères,

lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement continu. Une fibre de polymère est emprisonnée entre deux disques d'un autre polymère immiscible. L'ensemble est placé entre deux disques en verre mis en rotation par deux moteurs pilotés indépendamment. Une enceinte thermique permet de passer de la température ambiante à 350°C. Enfin une caméra sert au repérage de la goutte et une autre à visualiser la projection plane de la goutte. Grâce à cette projection, il est possible de calculer les déformations subies par la goutte tant que la goutte ne sorte pas du champ de vision de la caméra ce qui limitait les déformations à 600 % au maximum (figure I.6).

➤ Dispositifs de cisaillement contrarotatifs avec cellule de Couette

Les exemples de montage sont plus nombreux pour ce type de géométrie. Comas-Cardona et al [20, 21] ont développé un appareillage composé de deux cylindres emboîtés l'un dans l'autre et pilotés par deux moteurs. En faisant tourner les deux moteurs en sens opposé, la goutte se trouve maintenue dans le champ d'observation (figure I.7). Une caméra, équipée d'un objectif de microscope, est placée au dessus de l'entrefer permettant ainsi de visualiser le plan vitesse/gradient de vitesse. Cependant, la température n'est pas contrôlée et le dimensionnement des cylindres ne garantit pas l'application d'un gradient de cisaillement uniforme vu la taille de l'entrefer en regard des rayons des cylindres. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un taux de cisaillement de $0,3 \text{ s}^{-1}$ uniquement.

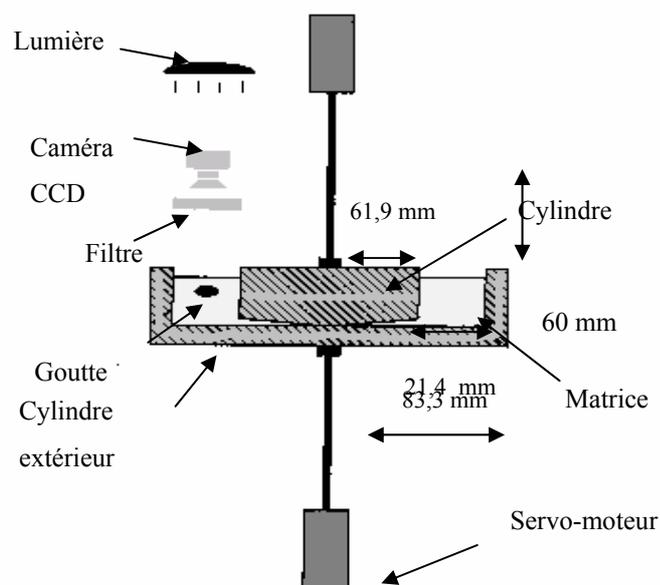


figure I. 7. Dispositif expérimental de Comas-Cardona.

Mighri et al [22] ont également développé un dispositif avec deux cylindres concentriques entraînés par deux moteurs indépendants. Le cylindre extérieur de 117 mm de diamètre intérieur, en quartz, se situe à 4 mm du cylindre intérieur pour une hauteur de 50 mm. L'observation de la déformation des gouttes (fluide de Boger [23]; 0.2-1 mm de diamètre) se fait à l'aide d'une caméra digitale haute résolution [3 CCD XL 1, Canon] avec un système grossissant.

I.2.3. Dispositif à conception particulière

Il existe dans la littérature d'autres types de dispositifs avec des conceptions hybrides combinant les idées ci-dessus, ou basés sur un mode d'écoulement plus complexe.

Dispositif à 4 rouleaux

Le dispositif est constitué de quatre rouleaux pilotés par ordinateur et plongés dans un fluide (figure I.8). Leurs rotations créent un champ de déformation à l'intérieur de ce fluide. Le pilotage des quatre moteurs permet de contrôler la position de la goutte. En contrôlant le sens de rotation des 4 rouleaux et leur vitesse, il est possible d'appliquer différents modes d'écoulement (cisaillement, élongation,...). Cette technique ne peut cependant être appliquée qu'à un fluide de faible viscosité. On peut citer par exemple les travaux de Bentley et Leal [18] conduits sur ce type d'appareillage.

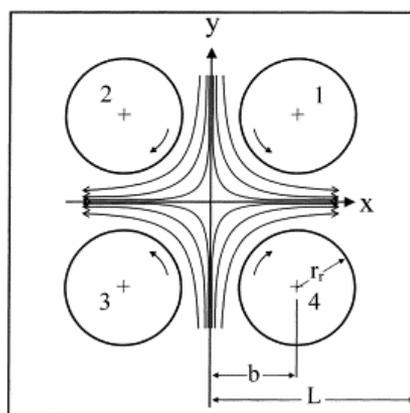


figure I. 8. Dispositif expérimental à quatre rouleaux.

Dispositif hybride

Riti et Navard [24] ont choisi d'adapter sur un rhéomètre (Instron 3250) un plateau tournant déposé sous la géométrie mobile de l'appareil. Le plateau est entraîné par un moteur indépendant. Pour garder la goutte dans le champ d'observation, les auteurs ont adapté une manette (Joystick) sur l'électronique de puissance pilotant le moteur, et manuellement, des pulsions brèves sont appliquées, si nécessaire, pour remettre la goutte dans le champ d'observation.

I.3. Gouttes sous déformation dans la littérature

Taylor [1, 2] est considéré comme le pionnier dans l'étude de déformation de gouttes isolées. Ses travaux portèrent sur le cisaillement et l'élongation d'une goutte d'un liquide newtonien immiscible dans un autre liquide newtonien. Il utilisa une phase dispersée suffisamment diluée pour que le comportement d'une particule ne soit pas influencé par une autre.

Depuis Taylor [1, 2], différents auteurs se sont intéressés à décrire la déformation de gouttes newtoniennes dans une matrice newtonienne aussi bien par des expériences ou des modèles théoriques. Ceux-ci sont très bien repris et résumés par Grace [25], Rallisson [26] et Stone [27], par exemple, pour les travaux antérieurs à 1994. Sans vouloir être exhaustifs, nous allons rappeler ici les principaux résultats de la littérature dans ce domaine.

I.3.1. Comportement d'une goutte dans un écoulement stationnaire

Fluides newtoniens

Dans son travail expérimental et de modélisation, Taylor [1, 2] a introduit l'effet du nombre capillaire Ca sur la déformation d'une goutte isolée dans un écoulement donné. Dans la limite des faibles déformations en écoulement stationnaire, la goutte déformée [1, 2] est un ellipsoïde dont l'axe majeur L est orienté avec un angle θ par rapport à la direction de la vitesse de

déformation (figure I.1). Dans le plan vitesse/ taux de cisaillement, le grand axe de l'ellipse L augmente et le petit axe B diminue proportionnellement avec le nombre capillaire. D'après Taylor, le troisième axe W ne subit aucune déformation et serait égale à $2r_0$, si on reste dans la cas des faibles déformations [1, 2].

Taylor proposa alors, une première expression analytique reliant le paramètre D et le nombre capillaire Ca dans deux situations limites. Si la tension interfaciale domine devant l'effet de la viscosité, la goutte s'oriente à 45° , et D suit la relation suivante :

$$D = Ca \frac{19K+16}{16K+16} \quad (\text{I. 10})$$

Dans le cas contraire ($K \gg 1$ et $Ca = 0$), la goutte s'oriente dans la direction de l'écoulement ($\theta = 0$) et D prend l'expression suivante :

$$D = \frac{5K}{4} \quad (\text{I. 11})$$

Cox [28], étendit la relation de Taylor pour tenir compte des cas intermédiaires non considérés par Taylor. Cette nouvelle relation reste valable pour les fluides newtoniens uniquement et prend la forme :

$$D = \frac{5(19K+16)}{4(K+1) \left[(19K)^2 + \left(\frac{10}{Ca} \right)^2 \right]} \quad (\text{I. 12})$$

L'angle d'orientation de la goutte prend la forme suivante :

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{19KCa}{20} \right) \quad (\text{I. 13})$$

On notera que les résultats de Taylor [1, 2] se retrouvent en se plaçant aux conditions limites citées au dessus.

Pour des valeurs de $D \leq 2$, plusieurs études expérimentales [25, 29-31] ont partiellement validé les prédictions de Cox [28]. En effet pour des valeurs de K supérieures à 1, l'orientation de la goutte dans l'écoulement est bien décrite par la relation établie par Cox. En revanche, pour $K < 1$, l'angle est surestimé (figure I.9).

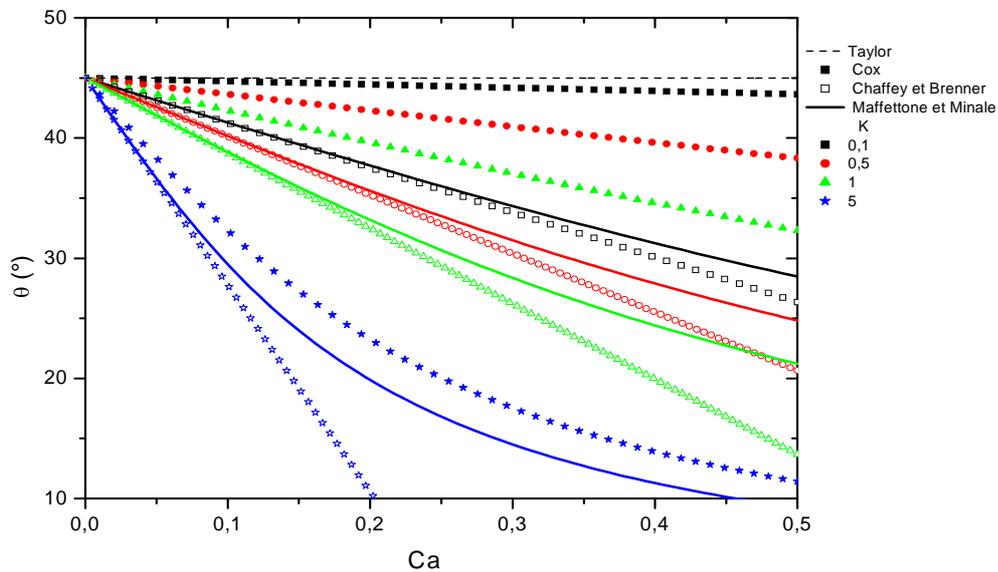


figure I. 9. Evolution de l'orientation de la goutte en fonction de Ca pour différentes valeurs de K et différents modèles. Les symboles pleins et vides représentent respectivement les modèles de Cox et de Chaffey-Brenner. Le modèle de Maffettone-Minale et celui de Taylor sont indiqués respectivement par les lignes continues et discontinues.

Depuis une dizaine d'années, on observe un regain d'intérêt pour l'étude de gouttes sous déformation grâce aux progrès obtenus dans les techniques de visualisation et d'analyse d'image. On a pu notamment accéder à des mesures directes de l'axe W lors du cisaillement. Les travaux de Guido et al [16, 32], qui ont porté sur l'étude tridimensionnelle d'une goutte lors d'un cisaillement en régime transitoire et stationnaire, est un bon exemple. Ils ont établi que la goutte peut être décrite par une ellipse tant que le nombre capillaire est inférieur à 0,35. Ces résultats remettent également en cause l'invariance de la longueur W lors de l'écoulement comme l'a suggéré Taylor [1, 2]. En effet ce paramètre commence à diminuer dès que $Ca > 0,1$ mais moins rapidement que B tant que $Ca < 0,35$.

Dans l'état stationnaire, Chaffey et Brenner [33] ont déduit une autre relation pour l'angle θ . Ils ont proposé une variation affine (figure I.9) avec Ca selon la relation suivante :

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{Ca}{f_1} \quad (\text{I. 14})$$

avec

$$f_1 = \frac{40(K+1)}{(19K+16)(2K+3)} \quad (\text{I. 15})$$

Maffettone et Minale [34] ont proposé de décrire la déformation d'une goutte immergée dans une matrice soumise à un champ d'écoulement avec un gradient de vitesse uniforme par un modèle phénoménologique. Le modèle est basé sur deux hypothèses principales :

- la forme de la goutte reste ellipsoïdale le long de sa déformation.
- les forces dûes à la tension interfaciale et à l'écoulement lors de sa déformation sont additives.

Dans ces conditions, les valeurs stationnaires des trois axes de l'ellipsoïde s'expriment comme suit :

$$L^2 = \frac{f_1^2 + Ca^2 + f_2' Ca \sqrt{f_1^2 + Ca^2}}{(f_1^2 + Ca^2)^{1/3} (f_1^2 + Ca^2 - f_2'^2 Ca^2)^{2/3}} \quad (\text{I. 16})$$

$$B^2 = \frac{f_1^2 + Ca^2 - f_2' Ca \sqrt{f_1^2 + Ca^2}}{(f_1^2 + Ca^2)^{1/3} (f_1^2 + Ca^2 - f_2'^2 Ca^2)^{2/3}} \quad (\text{I. 17})$$

$$W^2 = \frac{f_1^2 + Ca^2 - f_2'^2 Ca^2}{(f_1^2 + Ca^2)^{1/3} (f_1^2 + Ca^2 - f_2'^2 Ca^2)} \quad (\text{I. 18})$$

avec

$$f_2' = \frac{5}{2K+3} + \left(\frac{3Ca^2}{2+6Ca^2} \right) \quad (\text{I. 19})$$

f_1 prend la même expression que l'équation I.15 et l'angle d'orientation obtenu dans l'état stationnaire (figure I.9) se déduit de :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{f_1}{Ca} \right) \quad (\text{I. 20})$$

Le deuxième terme de l'expression de f_2 , $\left(\frac{3Ca^2}{2+6Ca^2}\right)$, permet d'améliorer les prédictions pour des rapports de viscosités importants et des nombres capillaires modérés. Cependant ce modèle ne peut être appliqué que pour les faibles déformations.

Les modèles de Maffettone-Minale et Chaffey-Brenner prédisent la même orientation θ pour des $Ca < 0,1$. Au-delà, les angles d'orientation prédits par Chaffey-Brenner sont plus faibles. En revanche, le modèle de Cox aboutit à des angles bien plus grands en valeur absolue. Il prédit donc une orientation moins importante par rapport à la direction de l'écoulement.

Pour les grandes déformations de fluides newtoniens, les modèles de Tucker et al [35, 36] et Yu et Bousmina [37] se veulent plus adaptés. Les différents auteurs tiennent compte dans leur formalisme un tenseur du deuxième ordre, G introduit partiellement par Batchelor [38]. En dehors de rupture ou de coalescence, le tenseur G traduit l'anisotropie de forme sous déformation d'une goutte incompressible. On peut noter que ce tenseur de morphologie est l'inverse du tenseur S utilisé par Maffettone et Minale [34]. Pour les faibles déformations et dans la base des axes principaux de déformation, de la goutte, les tenseurs G et S prennent respectivement les expressions suivantes :

$$G = \begin{pmatrix} 1/L^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/B^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/W^2 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} L^2 & 0 & 0 \\ 0 & B^2 & 0 \\ 0 & 0 & W^2 \end{pmatrix} \quad (I. 21)$$

Pour déterminer les paramètres des tenseurs, Jackson et Tucker [35, 36] et Yu et Bousmina [37] les ont séparés en un terme d'écoulement et de relaxation. Une partie des paramètres du tenseur se déduisent de la conservation du volume. Les autres se déduisent par comparaison avec la théorie des faibles déformations.

Pour modéliser le cas des grandes déformations, une deuxième approche a été proposée par Wu et al [39, 40]. Ils ont gardé l'hypothèse d'une forme d'ellipse pour la goutte et leur approche se déroule en deux étapes. Tout d'abord, ils déterminent par simulation les vitesses de la surface de l'ellipse pour différentes formes de gouttes et différents K . Ensuite une autre simulation

permet de déterminer la déformation de la goutte suivant les conditions initiales désirées et l'écoulement externe.

Ces deux approches restent néanmoins limitées. Elles se limitent aux formes ellipsoïdales et aux fluides newtoniens. L'effet de la viscoélasticité a reçu peu d'attention.

Effet de la viscoélasticité

Vanoene [41] fut le premier à étudier l'effet de la viscoélasticité sur la déformation de gouttes isolées dans une matrice. Il a défini une tension interfaciale dynamique en proposant un terme additif proportionnel à la différence de contraintes normales entre les fluides :

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{12}^0 + \left(\frac{Ca}{12} \right) [N_{2,d} - N_{2,m}] \quad (I. 22)$$

Avec

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_d r_0}{\Gamma_{12}^0} \quad (I. 23)$$

$N_{2,d}$ et $N_{2,m}$ représentent respectivement la deuxième différence des contraintes normales de la phase dispersée et de la matrice.

Le même type de raisonnement fut repris par Levitt et al [19] dans l'étude de l'axe W pour des fluides viscoélastiques. Ces différentes études ont montré que les contraintes normales de la phase dispersée tendent à résister à la déformation, contrairement à l'élasticité de la matrice qui va engendrer une déformation plus importante de goutte de même rapport K. Ces résultats ont été partiellement validés, essentiellement dans les écoulements élongationnels aussi bien par des modèles [42, 43] ou des simulations numériques [44, 45].

En ce qui concerne les études en cisaillement, les résultats de la littérature, parfois contradictoire, n'ont pas permis de dégager clairement l'effet de la viscoélasticité sur la déformation de gouttes. Pour simplifier le problème, de nombreuses études [3, 13, 46-49] ont porté sur des fluides de Boger [23] dans le but de séparer les contributions élastiques et visqueuses. Deux opinions s'opposent. La première conclut qu'une augmentation des contraintes normales de la matrice engendre une augmentation de la déformation de la goutte, si celle-ci est

newtonienne [13, 14]. En revanche, les résultats de Guido et al [49] et de Fmumerfelt [50] montrent, que la viscoélasticité de la matrice engendre une résistance de la goutte newtonienne à la déformation et à la rupture. Les modèles de Maffettone et Greco [42] et Yu et al [43] viennent appuyer les résultats de Guido et al [49]. Cependant, ils ne donnent aucune explication physique, à cause de la nature phénoménologique du modèle.

Yue et al [51] abordent le problème différemment en proposant, dans des expériences de simulation numériques, de comprendre le rôle de l'élasticité de la goutte via le nombre de Deborah (De) défini comme le rapport de λ_M par $\dot{\gamma}$ où λ_M est le temps de relaxation de la matrice. Ils ont conclu que pour des faibles valeurs de De , la goutte ne se déforme pas. Par contre la déformation de la goutte augmente avec De , pour des valeurs plus importantes.

L'effet de l'élasticité de la goutte sur sa déformation est plus simple. L'élasticité d'une goutte non newtonienne tend à stabiliser sa forme [14, 52] : une goutte avec des contraintes normales supérieures se casse à des taux de cisaillements plus élevés. Ghodgaonkar [53] a proposé d'exprimer le diamètre de la goutte en fonction des modules élastiques de la matrice (G'_M) et de la goutte (G'_D) à faibles fréquences.

$$2r_0 = \frac{2\Gamma}{\eta_m \dot{\gamma} - 2(G'_d - G'_m)} \quad (\text{I. 24})$$

I.3.2. Relaxation de forme d'une goutte déformée

Dans sa simplicité, le test de relaxation renferme des renseignements très riches. La cinétique de relaxation de la goutte est contrôlée par la balance entre les forces interfaciales qui tendent à restaurer la forme sphérique et les contraintes visqueuses qui s'opposent à la relaxation. La compréhension fondamentale des mécanismes de déformation/relaxation d'une goutte isolée de polymère sous un champ de déformation est une première approche pour corrélérer la déformation de la goutte avec la rhéologie de mélanges de polymères car les propriétés des mélanges de polymères sont directement liées à la tension interfaciale en plus des propriétés rhéologiques de chaque phase. La méthode de relaxation de goutte est également exploitée par la

détermination de tension interfaciale des polymères, l'un des paramètres essentiels pour caractériser les interactions macroscopiques entre deux phases immiscibles.

Cette expérience a été mise en œuvre aussi bien sur des fluides newtoniens [54, 55] que non newtoniens [56-59] et ce pour des études directes de la relaxation par analyse de la forme de la goutte, ou pour déterminer les tensions interfaciale.

Tension interfaciale et temps de relaxation terminal

Plusieurs méthodes permettent de mesurer la tension interfaciale. Elles sont classées en deux catégories, méthode thermodynamique, appelée aussi statique et méthode dynamique répertoriée par Xing et al [60]. Dans le cas des méthodes traditionnelles (goutte pendante, goutte posée, goutte emprisonnée...), la tension interfaciale est obtenue par la mesure de la forme d'une interface liquide-liquide quand la tension interfaciale est équilibrée par des forces extérieures. Les méthodes dynamiques permettent de déterminer la tension interfaciale par la relaxation de forme d'une goutte vers une forme d'équilibre sphérique. Ces méthodes utilisent, en plus de la relaxation d'une goutte déformée sous forme d'ellipse de révolution, la relaxation d'un disque [61] ou de fibre [62-64] ou encore la cassure d'un long filament [65-67]. Cette dernière méthode est basée sur la théorie de Tomatika [68], et ne s'applique que pour les polymères newtoniens, et est difficile à mettre en œuvre.

La relaxation de goutte est la méthode de détermination de tension interfaciale, la plus simple à mettre en œuvre. Elle permet de déterminer Γ à partir de la relaxation d'une goutte partant d'une forme d'ellipse de révolution et allant vers une sphère. La même goutte peut être utilisée plusieurs fois et la tension interfaciale peut être déterminée même pour des polymères de hautes viscosités [54, 55, 65, 69]. La limitation principale de cette méthode est le rapport de viscosités entre la goutte et la matrice. En effet, pour des rapports de viscosités supérieures à 4 [25, 70], la goutte ne se déforme quasiment pas en cisaillement. Le temps caractéristique de la coalescence permet également de prédire la tension interfaciale si la viscosité de chaque phase est connue [71].

Des modèles rhéologiques en oscillation en régime linéaire sont aussi utilisés pour la détermination de Γ via la mesure des modules dynamiques [72-74] si la morphologie (distribution de taille) des gouttelettes est connue.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la première force motrice de la dernière étape de relaxation d'une goutte est l'énergie interfaciale. Son but est de réduire la surface de la goutte. Cette diminution d'énergie interfaciale est à l'origine du temps viscoélastique long du mélange, noté dans ce document τ_2 . Ainsi, même si le mélange est constitué de deux polymères newtoniens, on constate l'apparition de propriétés élastiques prononcées et un temps long de relaxation dû à la tension interfaciale. Ce temps peut être obtenu soit en traçant D ou $\lambda_L = \ln(L/2r_0)$ en fonction du temps pour différentes déformations extérieures. Lors de la dernière étape du processus de relaxation, la goutte prend une forme d'ellipsoïde de révolution. Cela se caractérise par une égalité entre les deux axes mineurs.

Lors de cette étape, la déformation de Henky $\ln(\lambda_L)$ décroît exponentiellement avec le temps avec un temps caractéristique τ_2 , désigné par τ_{es} dans la littérature [54, 55, 65, 69].

$$\ln(\lambda_L) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{I. 25})$$

Dans le cas des faibles déformations, D obéit à la même loi [65, 69].

Comportement viscoélastique

Les travaux de Scholtz et Al [75] montrent que le temps de relaxation de la goutte est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation terminal obtenu par des mesures dynamiques sur des mélanges de polymères. Par l'extension du modèle de Doi-Edwards, Paliarne [72] proposa un modèle pour décrire le comportement viscoélastique linéaire d'un mélange de polymères immiscibles de faible concentration. En particulier, ce modèle permet d'accéder au temps de relaxation viscoélastique de la phase dispersée. Ceci a été validé par différents travaux expérimentaux [76, 77]. Ce temps de relaxation s'exprime comme suit :

$$\tau_d = \frac{\tau_{Ca}}{4} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\phi(K + 2)} \quad (\text{I. 26})$$

avec :

$$\tau_{Ca} = \frac{\eta_m r_0}{\Gamma} \quad (\text{I. 27})$$

τ_{Ca} est appelé le temps capillaire et ϕ définit la fraction volumique de la phase dispersée. En extrapolant cette relation à $\phi = 0$, Yamane et al [5] trouvent τ_d égale au temps de relaxation de forme de la goutte τ_2 de l'équation I.25.

Equation de relaxation terminale

Luciani et al [69] et Siguillo et al [65] proposèrent une expression pour décrire la relaxation (équation I.28) de forme de goutte basée sur deux hypothèses : la tension interfaciale est la seule force motrice de la relaxation d'une goutte faiblement déformée et les propriétés rhéologiques des fluides ne varient pas pendant la mesure. Le traitement quantitatif est basé sur la théorie de Taylor [1, 2] dans le cas des faibles déformations. Cependant on peut noter que dans son approche, Taylor supposa que W ne varie pas durant toute sa déformation alors que les résultats de Luciani et al[69] et Siguillo et al[65] montrent inévitablement une variation non nulle de l'axe W . Suivant cette analyse, le paramètre de déformation, D , décroît exponentiellement avec un temps caractéristique τ_d :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{40(K+1)}{(2K+3)(19K+16)} \frac{t}{\tau_{Ca}}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (\text{I. 28})$$

où D_0 est le paramètre de déformation à $t = 0$.

Maffettone Minale [78] ont proposé une expression légèrement différente également valable dans le domaine des faibles déformations.

$$\frac{L^2 - B^2}{(L^2 - B^2)_{t=0}} = \exp\left(-\frac{\Gamma}{\eta_m R_0} \frac{40(K+1)}{(2K+3)(19K+16)} t\right) \quad (\text{I. 29})$$

Pour les grandes déformations, le modèle de Tucker et al [35, 36] se veut mieux adapté pour décrire la relaxation complète des trois axes. Cependant, le modèle, qui ne considère que des formes ellipsoïdales, n'est valable que pour des rapports de viscosités supérieurs à 0,1.

Angle d'orientation de la goutte dans un test de relaxation

Dès l'application de la déformation, la goutte s'oriente dans le champ d'écoulement. Cette orientation reste constante tant que la relaxation de la goutte n'est pas terminée[5]. Cet angle (θ) se trouve égal à celui donné par une déformation affine où la goutte suit la déformation imposée par la matrice [4]:

$$\theta_{\text{affine}} = \frac{1}{2} \cot^{-1} \left(\frac{\gamma}{2} \right) \quad (\text{I. 30})$$

Ainsi l'angle diminue avec γ [5] et tend vers $\pi/4$ pour γ tendant vers 0. On peut remarquer que l'orientation de la goutte est indépendante de r_0 [6].

D'autre part, l'angle d'orientation de la goutte n'est pas influencé par la rotation due au mouvement brownien lors de la relaxation. En effet, le temps de relaxation de forme de la goutte est beaucoup plus faible que celui causé par la diffusion circulaire τ_r pour une particule sphérique de rayon r_0 , dans un milieu de viscosité η_m . τ_r est déterminé par l'équation de Stokes-Einstein ;

$$\tau_r = \frac{1}{6D_r} \quad \text{avec} \quad D_r = \frac{kT}{8\pi\eta_m r_0^3} \quad (\text{I. 31})$$

Avec D_r , la constante de diffusion rotationnelle.

A 23°C, Pour un système, dont $r_0 = 0,230$ mm, $K = 0,067$ et $\eta_m = 900$ Pa.s par exemple, le temps τ_2 est d'environ 100 s alors que τ_r est de l'ordre de 10^{13} s !

Dimensions principales de la goutte déformée dans un test de relaxation

Juste après l'application d'une déformation extérieure, la goutte s'allonge dans la direction de l'écoulement, et se contracte suivant l'axe B. Le troisième axe de la goutte (W) dans le plan de la vortécité ne subit aucune déformation d'après Taylor [1, 2]. D'autres auteurs [5, 6, 79] ont suggéré le même comportement.

Si la déformation de la goutte était affine, comme c'est le cas de θ , le taux d'étirement du grand axe de l'ellipse ($L/2r_0$) à l'application de γ devrait être égal à la déformation principale λ_L [80] de la matrice (tableau I. 1).

Delaby et al [81] montrèrent que la déformation d'une goutte newtonienne est différente de la déformation de la matrice dans un écoulement d'élongation uniaxiale. Pour quantifier la différence entre la déformation de la goutte et celle de la matrice, et en se basant sur le modèle d'émulsion de Palierne [72, 73], Delaby et al [81] dérivèrent l'équation suivante qui tient compte de la contribution du rapport de viscosités sur cet écart :

$$\frac{\frac{L}{2r_0} - 1}{\lambda_1 - 1} = \frac{5}{2K + 3} = f_2 = p \quad (\text{I. 32})$$

Ils ont proposé, pour expliquer cet effet, que la déformation au voisinage des extrémités principales de la goutte, serait différente de celle de la matrice [81].

Cependant, la réalité n'est pas aussi simple. La déformation de la goutte n'est pas juste fonction du rapport de viscosités, mais peut dépendre aussi de la tension interfaciale, de l'amplitude de la déformation et du rapport d'élasticités, K' [3].

Comme nous l'avons vu plus haut, la déformation de la goutte diminue avec l'élasticité de la goutte, ce qui implique que le rapport p diminue avec l'élasticité de la goutte. Ce résultat fut confirmé par Yamane et al [5] qui observèrent une pente de 1,25 contrairement au 1,59 attendu par l'équation I.32.

Mécanismes d'une goutte en relaxation

Lors de l'application de grandes déformations, la relaxation complète de la déformation de la goutte n'est plus représentée par un simple processus de décroissance avec une simple exponentielle caractéristique du changement de l'ellipse de révolution vers une forme sphérique [5]. La goutte initialement sous forme d'ellipse plate prend des formes différentes (cylindrique, haltère, ellipsoïdale) avant de redevenir sphérique. La forme d'haltère est engendrée, soit par une augmentation du diamètre plus importante aux extrémités de la goutte, soit par des instabilités qui

se créent au milieu de la goutte. Yamane et al [5, 6] attribuent ce changement de forme au fait que la façon la plus efficace de réduire la surface de la goutte serait de changer de forme. Ces différentes formes, ainsi que la relaxation, dépendent de la déformation extérieure [5].

Comme nous l'avons vu précédemment, le rayon de la goutte n'influence pas son orientation, ce qui n'est pas le cas pour l'évolution des axes de l'ellipsoïde. Plus la déformation appliquée est importante, plus le temps nécessaire pour relaxer complètement est augmenté[6]. Hayashi et al [6] obtinrent des courbes identiques pour la variation des 3 axes en normalisant le temps par le temps de relaxation terminal τ_2 pour différent r_0 [140-280] μm .

Durant la dernière étape de relaxation de la goutte (ellipsoïde vers sphère), $\ln(L/2r_0)$ décroît toujours exponentiellement avec un temps caractéristique τ_d (équation I.26) et ce, quelque soit la déformation initiale.

Hayashi et al [82] ont étudié la relaxation d'une goutte newtonienne soumise à un deuxième saut de déformation γ_2 pendant la relaxation de forme due à un premier saut de déformation γ_1 . Ils observèrent que, si γ_2 est appliquée dans la même direction que γ_1 , la goutte sous forme d'haltère dans ce cas, s'oriente plus dans sa partie centrale qu'aux extrémités (figure I.10).

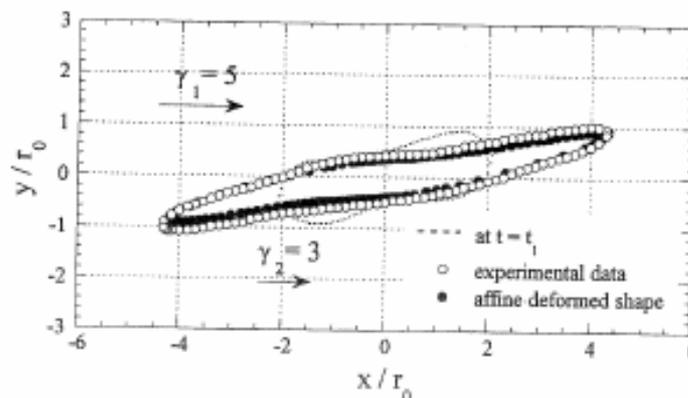


figure I. 10. Comparaison entre les points expérimentaux (symboles vides) et la forme prédite par la déformation affine (symboles pleins) juste après l'application de γ_2 dans la même direction. La courbe en pointillée représente la forme de la goutte au temps t_1 où γ_2 est appliquée.

Si γ_2 est appliquée dans un sens contraire à γ_1 , la forme adaptée s'apparente à un "hamburger" où la partie centrale est déterminée par la somme de γ_1 et γ_2 alors que les extrémités

dépendent uniquement de γ_2 (figure I.11). Ils interprétèrent ce résultat par une relaxation de forme de la goutte plus rapide aux extrémités.

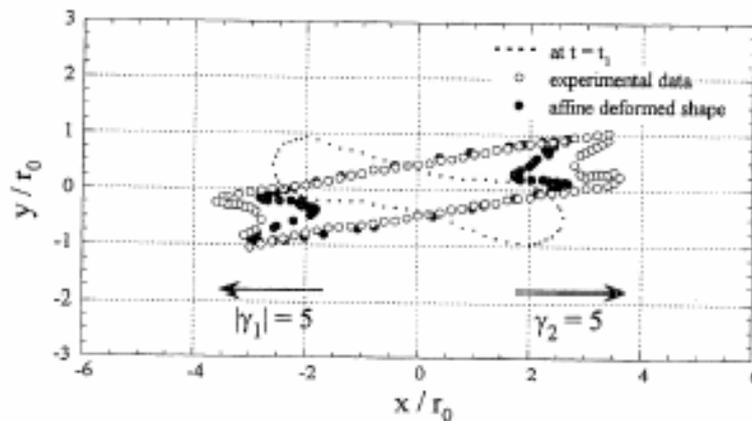


figure I. 11. Comparaison entre les points expérimentaux (symboles vides) et la forme prédite par la déformation affine (symboles pleins) juste après l'application de γ_2 dans la direction opposée. La courbe en pointillée représente la forme de la goutte au temps t_1 où γ_2 est appliquée.

Influence de la viscoélasticité sur la relaxation

Tretheway et Leal [56] étudièrent expérimentalement, l'influence de l'élasticité de la matrice sur la relaxation d'une goutte newtonienne dans un écoulement élongationnel plan. Ils observèrent que le temps nécessaire à la relaxation complète de la goutte est plus important pour une matrice viscoélastique. Pour les faibles déformations, Sibillo et al [59] observèrent un effet de l'élasticité de la matrice sur la relaxation d'une goutte newtonienne, seulement dans les derniers instants de cette relaxation, et pour une élasticité de la matrice suffisante. Dans ce cas, la goutte met plus de temps à relaxer. Lerdwijitjarud et al [57] n'observèrent aucune influence de l'élasticité de la goutte sur sa relaxation de forme. Ils proposèrent deux explications possibles :

- la phase dispersée a une réponse newtonienne pendant la relaxation puisque le taux de cisaillement caractéristique de l'écoulement généré durant la relaxation de forme de la goutte est relativement faible devant le temps de relaxation du polymère.
- le temps caractéristique de l'élasticité est très rapide comparé à l'échelle de temps de la relaxation de forme de la goutte due à la tension interfaciale. Ainsi l'élasticité de la phase dispersée n'affecterait pas la relaxation de forme de la goutte.

I.3.3. Rupture de la goutte

Lorsque l'intensité de l'écoulement appliqué dépasse une certaine valeur, désignée par le nombre capillaire critique Ca_c , la goutte se déforme progressivement et finit par se rompre sous écoulement [1, 2]. Cette rupture se produit lorsque la contrainte de cisaillement devient supérieure aux effets des forces dûes aux tensions interfaciales. Taylor [1, 2] proposa un premier critère pour la rupture de gouttes, estimant expérimentalement que cette rupture se produit pour des valeurs de D proches de 0,5. Ce qui se traduit par :

$$Ca_c = 0,5 \frac{16K + 16}{19K + 16} \quad (I. 33)$$

pour des rapports de viscosités compris entre 0.1 et 1.

Des travaux supplémentaires ont révélé deux grandes exceptions à l'équation I.33.

- Lorsque le rapport de viscosités K est faible, $K < 0,05$, la goutte se déforme énormément avant de se rompre. En effet le rapport L/B peut atteindre la valeur de 18 sans que la goutte ne se rompe (voir Bentley et Leal [83] par exemple).
- Lorsque le rapport de viscosités K est supérieur ou égal à 4 pour un écoulement en cisaillement, la déformation de la goutte reste faible même pour des valeurs de nombres capillaires élevées, et aucune rupture n'est observée [25, 30]. Ceci est dû à la présence d'une composante rotationnelle dans l'écoulement lors du cisaillement qui augmente avec K et rend impossible la rupture de la goutte.

En revanche, dans un écoulement élongationnel, la rupture des gouttelettes est observée, quelque soit le rapport de viscosités. Les auteurs montrent également que pour $K \ll 10^{-3}$, le comportement de la goutte suit la relation de Hinch et Acrivos [84], caractéristique des gouttes de faibles viscosités :

$$Ca_c K^{2/3} = 0,054 \quad (I. 34)$$

Par ailleurs et de manière empirique, pour des valeurs de K comprises entre 10^{-4} et 10, les conditions critiques de rupture peuvent être décrits par la relation proposée par De Bruijn [70] (figure I.12):

$$\log Ca_c = a + b \log K + c (\log K)^2 - \frac{d}{\log K - \log K_c} \quad (I. 35)$$

avec

$$a = -0,506 \quad b = -0,0994 \quad c = 0,124 \quad d = -0,115 \quad K_c = 4,08$$

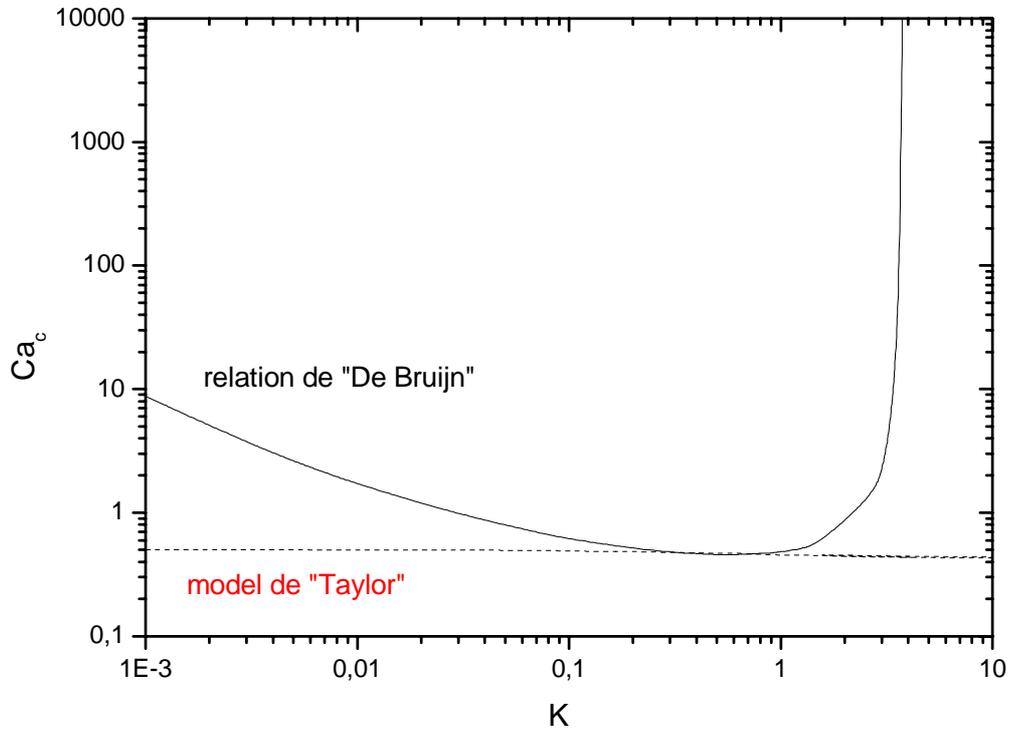


figure I. 12. Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosités.

Expérimentalement, les données de Grace [25] (figure I.13) montrent un bon accord avec le modèle ci-dessous pour des valeurs de nombre capillaire supérieures à 10.

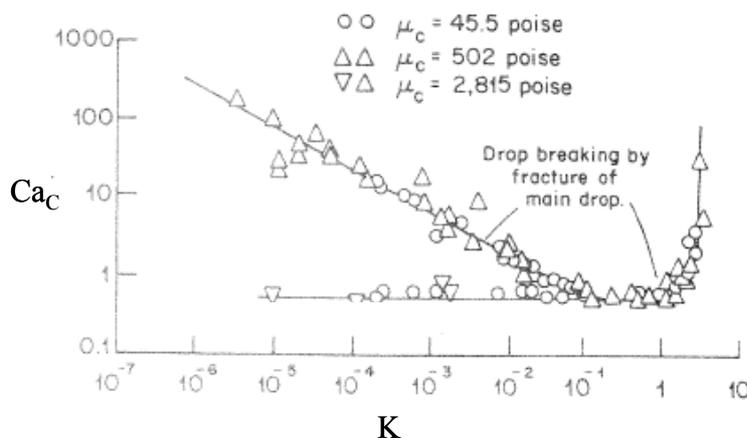


figure I. 13. Evolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosités.

Ainsi, tant que $Ca < Ca_c$, les gouttes se déforment et atteignent une forme stable. L'énergie interfaciale domine. Par contre si $Ca > Ca_c$, les gouttes se déforment de manière continue, deviennent instables, puis se rompent suivant un des deux modes de rupture suivant (figures I.14 et I.15) :

- Pour des nombres capillaires légèrement supérieurs au nombre capillaire critique, la goutte se brise en deux gouttes plus petites et avec quelques gouttelettes satellites beaucoup plus petites (figure I.14).

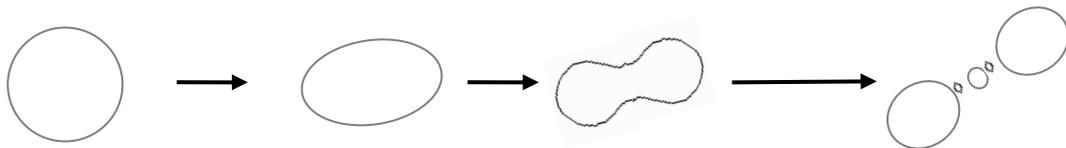


figure I. 14. Schéma de rupture d'une goutte pour $Ca \geq Ca_c$.

- Dans le cas où le nombre capillaire est largement supérieur à Ca_c , la goutte se déforme et finit par se rompre lorsque la tension interfaciale redevient prédominante par rapport aux forces visqueuses. Le filament instable se casse en un nombre relativement important de fragments (figure I.15) suivant le mécanisme d'instabilité de Rayleigh. Elemans [66] a établi, dans le cas d'un cisaillement simple de systèmes newtoniens, que la goutte se déforme de façon affine qui conduit à un filament qui peut se rompre dans l'écoulement par le mécanisme de Rayleigh dès lors que $Ca \geq 2Ca_c$.

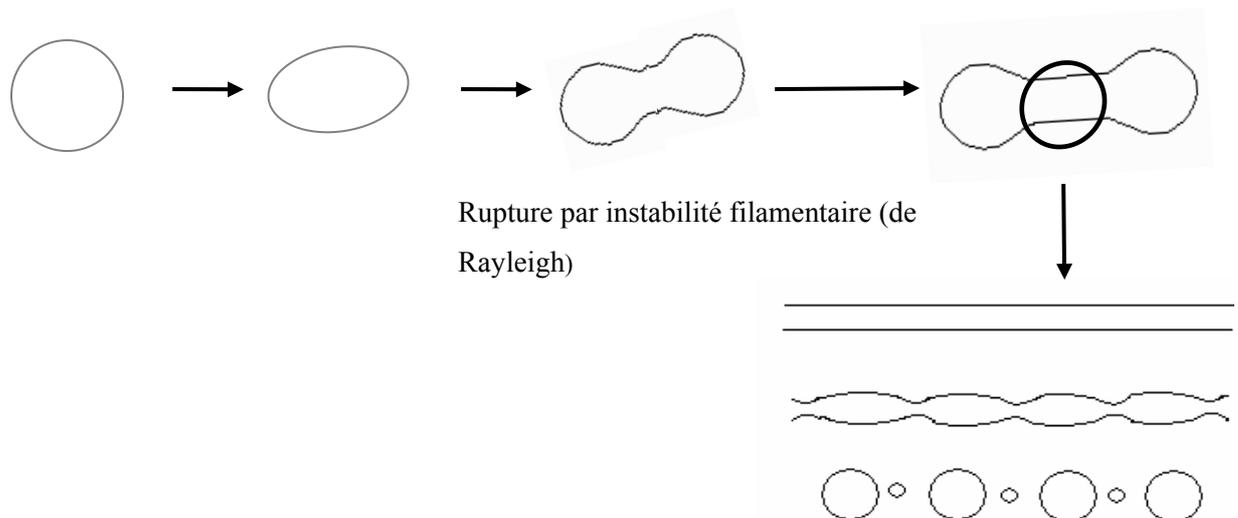


figure I. 15. Schéma de rupture d'une goutte par instabilité filamentaire de Rayleigh pour $Ca \gg Ca_c$.

I.3.4. Déformation d'une goutte sous oscillations

Contrairement aux modes de sollicitations précédents, la déformation d'une goutte immergée dans une matrice soumise à des oscillations a été peu étudiée aussi bien expérimentalement que théoriquement [10, 85-88]. Dans le domaine des faibles déformations, le modèle d'émulsions de Palierne [72] prédit le module de cisaillement de l'émulsion en fonction des modules de cisaillement des deux phases et de la morphologie du mélange (taille et distribution de tailles). Le modèle concerne les émulsions très diluées où la phase dispersée se présente sous forme de gouttelettes sphériques très peu déformées. Les observations directes opérées par Cavallo et al [85] sur la déformation d'une goutte sous un mouvement oscillatoire de faible amplitude montrent que la variation du grand axe de l'ellipse n'est pas en phase avec la déformation appliquée.

Dans le cas de fortes amplitudes en cisaillement dynamique, Wannaborworn et al [10] étudièrent la déformation et la cassure d'une goutte de PDMS dans une matrice de PIB ($K=1$) par des observation dans le plan vitesse/vorticité en utilisant la platine de Linkam. La taille des gouttes utilisées variait de 10 à 50 μm et l'entrefer était fixé à 200 μm Ils ont également utilisé un rhéomètre RDSII, pour observer, à l'aide d'une caméra CCD, la goutte le long de la vorticité. Ce rhéomètre permet également, d'avoir accès aux propriétés rhéologiques du système. Les expériences sont décrites en fonction du nombre capillaire apparent définis par la relation :

$$\text{Ca}_c = \frac{\eta_m r_0}{\Gamma} 2\pi\omega \quad (\text{I. 36})$$

Leurs expériences montrent que la goutte n'oscille pas autour d'une forme sphérique. La rupture apparaît à des nombres capillaires critiques supérieurs aux Ca critiques obtenus dans le cas d'un cisaillement simple équivalent.

Cavallo et al [85, 86] se sont également intéressés au cas d'oscillations de larges amplitudes sur la déformation de gouttes en comparant leurs résultats au modèle de Maffettone et Minale [34]. Les expériences ont été réalisées à l'aide de l'appareil développé par Guido [16] et décrit précédemment, sur des gouttes (20 à 60 μm) de PIB dans du PDMS ($K=0,42$ et $K=0,71$). Un logiciel informatique permet au plateau mobile d'osciller à une fréquence et une amplitude

donnée. L'entrefer est fixé à 1 mm. La fonction sinusoïdale est obtenue en divisant chaque période en un nombre donné de créneaux, qui sont ensuite transmis au moteur commandant le plateau. Chaque créneau dure au minimum un dixième de seconde. La limite maximale de l'amplitude est donnée par la longueur du plateau, 10 cm. Compte tenu du mode d'asservissement des moteurs, ce dispositif engendre inévitablement des harmoniques qui interfèrent sur le comportement de la goutte.

Les auteurs observèrent une évolution non symétrique des axes de la goutte interprétée par l'apparition d'harmoniques dans sa réponse. Renardy [88] attribua cette asymétrie à la rotation de la goutte dans l'écoulement car la goutte est beaucoup plus visqueuse que la matrice ($K=11$). Yu et al [37] présentèrent également un modèle pour décrire la relation liant la variation de forme et la contrainte dans le cas d'oscillations. Ces différentes études se sont limitées aux fluides newtoniens.

I.4. Conclusion et plan du manuscrit

Si l'on se limite à une approche expérimentale, les travaux publiés dans la littérature concernent majoritairement les fluides Newtoniens. Très peu de travaux ont porté sur des fluides viscoélastiques. Par ailleurs, on remarque également que la plupart des tests concernaient des écoulements à taux de cisaillement imposé. Certains auteurs ont regardé la relaxation de gouttes après déformation, se limitant essentiellement aux petites déformations. Très peu en revanche, ont abordé les observations sous oscillations et surtout lorsque les amplitudes sont assez élevées.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons abordé l'étude de ces systèmes en considérant une configuration modèle, où une goutte isolée dans une matrice se déforme sous l'effet de sollicitations extérieures. L'objectif est de relier le comportement rhéologique du mélange à sa morphologie, en analysant l'évolution géométrique des gouttes. Dans cette optique, un appareillage de cisaillement contrarotatif a été développé, permettant de conserver la goutte dans le champ d'observation tout au long de différentes histoires de déformations possibles. Nous pouvons ainsi étudier le comportement, sous grandes déformations, de gouttelettes et s'approcher davantage des hauts cisaillements de mise en œuvre des mélanges de polymères. Dans la même

optique, l'application de cisaillement sinusoïdal de large amplitude (LAOS) permet de mieux rendre compte la déformation d'une goutte lorsque le cisaillement n'est pas constant.

Le système choisi est formé d'une goutte de polyuréthane (PU) dans une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS). Les différents PU sont synthétisés au laboratoire, ce qui nous a permis de balayer une large gamme de viscosité et de structure, en contrôlant le rapport stœchiométrique et la nature des précurseurs.

Le premier chapitre fut consacré à l'étude bibliographique des mécanismes de déformation, de rupture et de relaxation d'une goutte isolée de polymère dans une matrice de polymère. Dans ce chapitre nous avons également passé en revue les différents appareils et dispositifs dédiés à ce type d'étude.

Le chapitre suivant présentera l'appareillage de cisaillement contrarotatif développé à PCI : son principe, ses performances et son originalité. En particulier, il a été conçu pour permettre d'étudier le comportement d'une goutte aussi bien lors d'expériences en relaxation, cisaillement contrarotatif ou en oscillation. Ce chapitre est également consacré à la validation des performances de l'appareil sur des émulsions modèles (Polyisobutylène-PDMS) sur lesquels des résultats sont partiellement présents dans la littérature.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la polymérisation par polycondensation de polyuréthane linéaires et ramifié. Le contrôle du rapport stœchiométrique de cette réaction permet de balayer une large gamme de viscosité. Les PU synthétisés et les PDMS utilisés sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique et par rhéologie.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de la déformation et de la relaxation d'une goutte de PU linéaire dans du PDMS. La goutte a été observée dans deux plans : vitesse/taux de cisaillement et vitesse/vorticité. L'utilisation de gouttes et de matrices de différentes viscosités nous a permis de balayer trois décades en rapport de viscosités K [0,01 – 4,09]. Cette étude s'attarde davantage sur l'analyse des grandes déformations, qui ont été peu étudiées dans la littérature. Elle permet de quantifier l'effet de γ_0 et de K sur les morphologies observées et de dégager des comportements universels possibles.

Le cinquième chapitre traite des études dans un mode de déformation jusqu'à là peu explorée dans la littérature : le cisaillement dynamique à de fortes amplitudes. Le but de cette expérience est d'observer le comportement d'une goutte isolée, soumise à un cisaillement sinusoïdal contrarotatif de large amplitude. Nous décrivons la variation des trois axes de l'ellipsoïde et de l'angle d'orientation lors de l'application des sinusoïdes. L'analyse des mécanismes d'écoulement mis en jeux, nous a permis de proposer un modèle, dérivé du modèle affine, qui décrit la variation temporelle des trois axes dans le régime stationnaire, via des paramètres physiques directement liés au système et aux conditions expérimentales.

Le dernier chapitre de cette thèse présente une première approche de l'effet de la structure moléculaire du polymère sur la déformation de la goutte. Laquelle est mise en évidence lors d'expérience de déformation, relaxation et de cisaillement sinusoïdale de faibles et large amplitude,

Comme tout manuscrit de thèse, la conclusion finale reprendra les principaux résultats de ce travail et les perspectives traceront les axes et idées que nous pensons utiles et/ou intéressantes à conduire dans des travaux futures.

Chapitre II.

Développement d'un appareil de cisaillement contrarotatif à PCI

Le laboratoire Polymères, Colloïdes, Interfaces (UMR 6120 CNRS-Université du Maine) a développé un appareillage permettant d'étudier le comportement sous déformation d'une goutte d'un polymère A placée dans une matrice d'un autre polymère B (A et B non miscibles). Il permet aussi bien des expériences en relaxation, cisaillement contrarotatif ou en oscillation.

Dans cette partie nous présenterons l'appareillage développé à PCI, son principe de conception, ses performances et son originalité. Nous validerons ensuite ses performances sur des émulsions modèles (PIB-PDMS) sur lesquels des résultats sont partiellement présents dans la littérature. Par la suite, l'étude est étendue à d'autres systèmes-modèles qui permettent plus de degrés de liberté dans le contrôle de leurs viscoélasticités mais, également, nous avons entamé des expériences dans des modes de déformations peu explorés dans la littérature, comme le cisaillement dynamique à de fortes amplitudes.

II.1. Principe du dispositif expérimental

L'appareil de cisaillement est constitué de deux plateaux en verre, chacun contrôlé par un moteur types brushless (figure II.1).

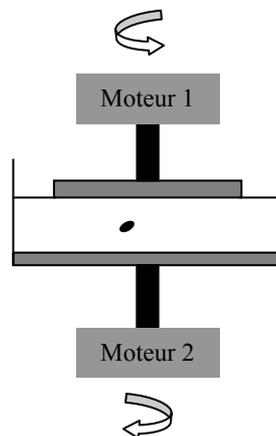


figure II. 1. Géométrie de cisaillement plan-plan avec une goutte suspendue dans une matrice.

Ainsi, la goutte peut être maintenue immobilisée dans le champ de vision de la caméra en travaillant en mode contrarotatif : l'amplitude et la direction du déplacement des deux disques peuvent être contrôlées séparément. On fait varier le gradient de vitesse dans la matrice de manière à annuler la vitesse au niveau de la goutte en tenant compte de la position relative de la goutte dans l'entrefer, via les distances h_1 et h_2 (figure II. 2).

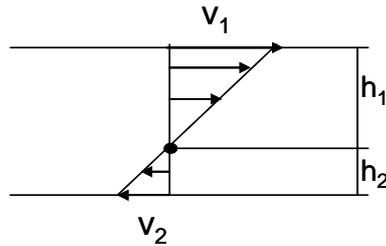


figure II. 2. Le rapport des vitesses $\frac{v_1}{v_2} = \frac{h_1}{h_2}$ doit satisfaire pour maintenir la goutte dans le champ de vision.

Les images de la goutte sous déformation sont visionnées grâce à une caméra CCD. Il est possible d'étudier l'évolution de la goutte dans les plans vitesse/taux de cisaillement (plan xy) et vitesse/vorticité (plan xz) (figure II.3) respectivement, soit en visualisant la goutte directement dans l'entrefer, soit en utilisant un miroir. Ce dernier est placé à 45° dans le plan xy pour permettre de déporter l'image de la goutte vers le système optique suivant l'axe z.

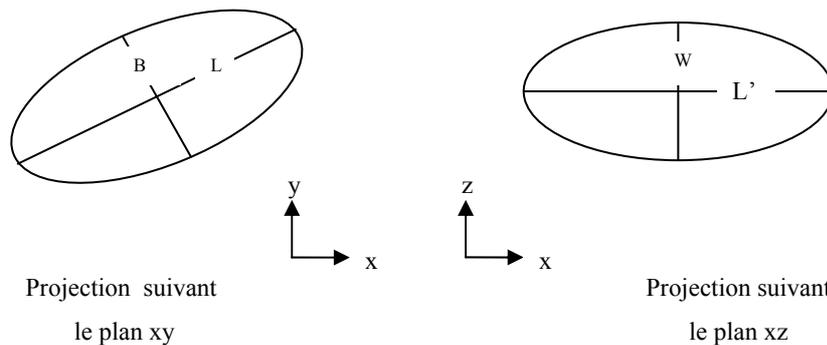


figure II. 3. Schéma des deux plans principaux d'observation de la goutte avec la nomenclature des axes principaux de déformation de la goutte.

L'observation peut également s'effectuer pour des écoulements dans des géométries plan/plan, cône/plan ou couette. Il suffit de simplement pour cela, changer la géométrie directement fixée sur les rotors des moteurs, par des vis.

Les dimensions des trois axes de la goutte et son orientation sont recueillies en fonction de la déformation appliquée de manière synchronisée avec la déformation appliquée. En effet l'acquisition des morphologies obtenues durant le cisaillement, ainsi que l'asservissement de la vitesse et du déplacement, des moteurs s'effectuent à l'aide du même logiciel de pilotage. Le logiciel a été également développé par le laboratoire PCI sous Labview.

Nous allons maintenant nous attarder sur les différents constituants de ce dispositif.

II.2. Montage global

Nous avons choisi de monter les moteurs tête-bêche avec la géométrie (disques de verre dans le cas de géométrie plan-plan par exemple) directement fixée sur les moteurs pour minimiser les problèmes liés à la transmission par l'ajout d'éléments supplémentaires comme des engrenages ou des poulies et courroies. Le principe du montage est décrit par la figure II.4. L'ensemble des pièces constituant le bâti du dispositif a été choisi chez "NewPorte". Nous avons apporté d'éventuelles modifications à certaines de ces pièces. En somme, très peu de pièces ont été usinés pour le montage.

Nous allons décrire ci-dessous les différents éléments de ce dispositif que sont les moteurs, le dispositif optique, les géométries, le bâti et les logiciels.

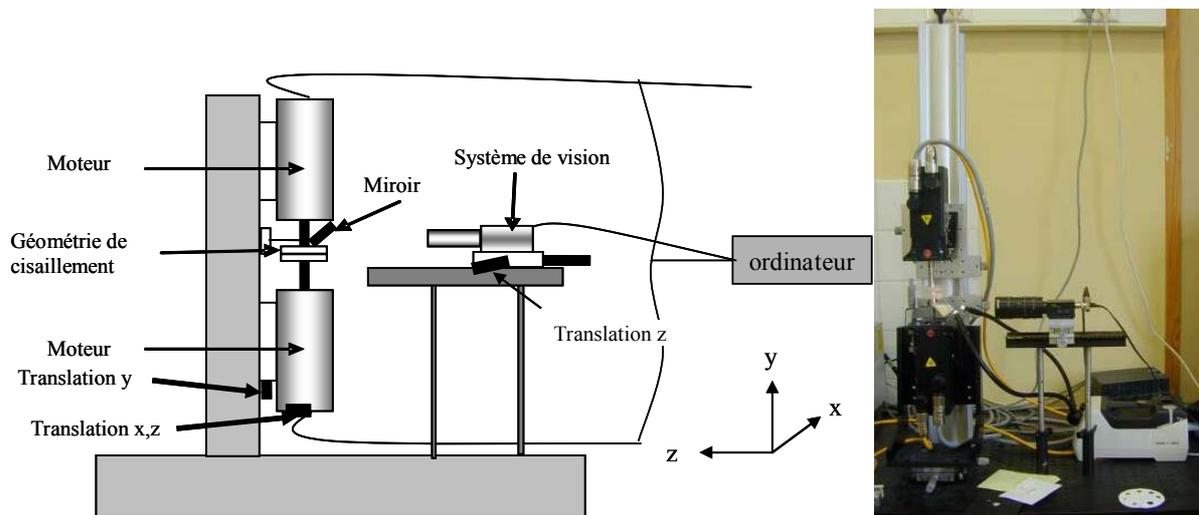


figure II. 4. Principe du montage du dispositif contrarotatif PCI.

II.2.1. Géométrie

Trois différentes géométries peuvent s'adapter sur ce dispositif. Il s'agit des géométries classiques, plan-plan, cône-plan et couette. Dans cette étude, la géométrie choisie est constituée de deux plateaux en verre. Les diamètres sont respectivement de 63 et 80 mm pour les plateaux inférieurs et supérieurs. Les disques sont directement fixés à deux moteurs placés tête-bêche à l'aide de deux tiges (diamètre 12 mm, longueur du tube supérieur : 17 cm et inférieur : 6,5 cm) qui rallongent les rotors des moteurs afin d'avoir plus de place pour installer d'autres dispositifs

comme l'optique. Afin d'éviter l'écoulement de la matrice hors de la géométrie, une bande de 5 cm de large, découpée dans un film plastique transparent de 200 μm d'épaisseur, est enroulée sur le disque du bas et tenue par un adhésif. Il s'avère que cette solution est assez convaincante car on minimise considérablement le problème de dioptrisme inévitable si l'on utilise, par exemple, un pourtour en polycarbonate plus épais.

II.2.2. Moteurs

Le choix des moteurs s'est orienté vers des moteurs types brushless (Parker HDY70C4-44S), commercialisés par la société Catep Hansen. Le couple nominal développé est de 1.2 Nm. Le cahier des charges qui a servi à une première sélection des moteurs est indiqué dans le tableau suivant, à titre indicatif.

Masse maximum embarquée par moteur (estimation du poids du disque plus le poids de la matière posée dessus)	215 g
Fréquence des oscillations des moteurs	10^{-2} à 10^2 Hz.
Amplitude de rotation en oscillation	$\pm 20^\circ$
Couple maximum de résistance de l'échantillon (déterminée à partir de la viscosité, du taux de cisaillement maximum envisagés et de la géométrie conçue)	3 N.m.
Type d'essai :	Cisaillement continu, oscillation, relaxation
Plage de la viscosité	10^{-2} à 10^4 Pa.s
Taux de cisaillement	10^{-5} à 10^3 s^{-1}

Tableau I.1. Cahier des charges ayant servi à choisir les moteurs brushless Parker (HDY70C4-44S).

D'autres critères sont entrés en ligne de compte beaucoup plus tard comme le type de commande, la qualité d'asservissement... En particulier, chaque moteur est équipé d'un résolveur de type SinCos SRS50 (résolution de 19 bits). Les moteurs sont contrôlés par des contrôleurs de puissances (Compax 2570S) pilotables par Labview©. Les contrôleurs sont dotés de l'option

permettant la commande par Cames numériques, ce qui permet d'utiliser des courbes préalablement définies.

Les commandes émises par le PC sont au format RS232. Elles sont transformées par un boîtier au format RS485 qui permet de commander plusieurs moteurs via le contrôleur Compax (figure II.5).

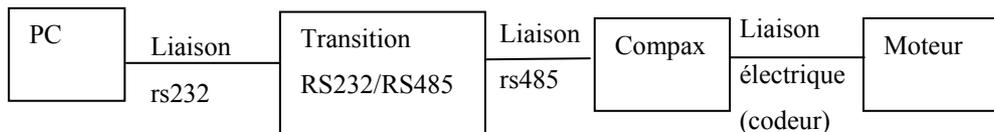


figure II. 5. *Connections PC/moteurs.*

L'option Heda, également présente sur ces moteurs, est très utile pour synchroniser le mouvement des deux moteurs en désignant un "maître" et un "esclave". Les données arrivent au "maître" et sont redirigées par ce dernier à "l'esclave" avec un décalage de 1 ms.

Les Compax requièrent deux types d'alimentation électrique : une alimentation de puissance et une alimentation de commande. La partie puissance se fait normalement par du courant triphasé, mais il est possible d'utiliser du courant monophasé, ce qui est le cas dans le laboratoire. Ceci n'engendre aucune conséquence sur les performances des moteurs. La partie commande en +24V est fournie par un transformateur branché sur le secteur.

Pour fonctionner correctement, les compax nécessitent d'initialiser certains états sur les entrées TOR (Tout Ou Rien). Le paramétrage des moteurs agit sur les caractéristiques mécaniques des moteurs c'est à dire l'inertie, le couple, la vitesse limite, les degrés de rotation, etc. On peut choisir de travailler en position ou en vitesse et déterminer la vitesse maximale utilisable. Tout ceci est détaillé dans un rapport interne "Appareil de cisaillement contrarotatif" au laboratoire PCI [89].

II.2.3. Réglages en position

La disposition des deux moteurs (tête-bêche) nécessite une coaxialité entre les deux moteurs. Pour ce faire, nous avons placé une platine de translation XZ (M-UMR 8.51 de Micro Contrôle) sous le moteur inférieur. Son amplitude de translation est de 80 mm. Les degrés de liberté en translation suivant les axes X et Z de la platine permettent le réglage de la coaxialité via une procédure également développée sous LabView. Dans une première étape, on détecte une pastille noire circulaire préalablement placée sur le disque de verre supérieure. On déclenche ensuite la rotation du moteur supérieur et on suit le mouvement de la pastille pour déterminer la position (X,Z) du centre rotation du moteur. La même démarche est alors appliquée au plateau inférieur, pour déterminer l'écart de position entre les centres des deux moteurs et pouvoir ainsi le corriger. Le principe et le mode de fonctionnement sont détaillés dans le rapport interne au laboratoire PCI [89].

Le moteur supérieur est également monté sur une platine de translation en Y, fixée sur le mât vertical. Celle-ci est équipée d'une vis dynamométrique munie d'un afficheur digital pour connaître la distance entre les différents plateaux. Pour cela, on détermine d'abord le zéro, puis par déplacement de la platine, on lit la valeur de l'entrefer.

II.2.4. Dispositif optique

Le système de visualisation est composé d'une caméra, d'un zoom optique, d'une carte d'acquisition d'images et d'une source lumineuse.

La caméra est une CCD noir et blanc (SONY XC-ST50CE.) de matrice 752 (h) par 582 (v) pixels, reliée à la carte d'acquisition par un câble BNC. La caméra est fixée sur un support permettant d'en régler la hauteur, suivant y, et une platine de translation, suivant z, placée sur le support permettant d'en faire la mise au point.

La caméra est au standard CCIR, sa fréquence de balayage est donc de 50 images/s. Sa sortie vidéo est en BNC 75 ohms. Elle assure une obturation électronique comprise entre 1/120 et 1/10000 s.

La carte d'acquisition est une National Instruments (Imaq PCI-1407) gérée par une série de drivers (NI-IMAQ). Les mêmes drivers peuvent être utilisés par plusieurs logiciels d'interfaçage dont LabView et le module Imaq Vision qui permet, notamment, d'acquérir les images.

La carte possède 3 entrées BNC 75 ohms : une entrée vidéo, une entrée (ou une sortie) CSYNC programmable par logiciel qui permet de synchroniser des vidéos et une entrée/sortie de trigger i/o qui peut être utilisée pour démarrer l'acquisition ou pour contrôler des événements extérieurs (par un signal TTL). Elle possède aussi un gain et un offset programmable par logiciel.

Pour éclairer l'échantillon en évitant le problème d'échauffement au sein de celui-ci, le choix s'est porté sur une source lumineuse à fibre optique de chez Leica (CLS50) équipée de deux branches en col de cygne et une lampe de 150 watts.

L'observation, suivant la direction de vorticité, est obtenue par l'observation directe de l'entrefer dans le cas de la géométrie plan-plan. Pour l'observation suivant l'axe du gradient de vitesse, un miroir est placé à 45 ° renvoyant l'image de la goutte dans la plan xz vers la caméra.

Le miroir est fixé sur un support orientable et ajustable à l'aide de vis micrométriques. Ce support est vissé sur un cavalier de manière à être sur l'axe optique du banc. L'installation et le réglage de l'orientation du miroir sont réalisés à l'aide d'une routine également développés sous Labview. Le principe consiste à placer une pastille circulaire sur un des disques de verre de la géométrie et d'agir sur les vis d'orientation de la platine sur laquelle est monté le miroir jusqu'à ce que la pastille apparaisse bien circulaire sans aucune déformation. Ceci nous garantit d'obtenir une image identique à l'objet sans aberration géométrique au niveau de la goutte observée.

II.3. Les différents modes de cisaillement

II.3.1. Relaxation

Nos expériences de relaxation sont réalisées avec une géométrie plan-plan, pour des raisons pratiques uniquement. La déformation est appliquée par un déplacement successif des deux moteurs en sens opposé afin de garder la goutte dans le champ de vision. Cependant, et pour des raisons pratiques, le déplacement est appliqué uniquement via le plateau supérieur ce qui ne

change rien à l'histoire de la déformation ou à la réponse de la goutte qui va relaxer alors pour atteindre son état d'équilibre (sphère). Avant toute expérience, il est nécessaire de déterminer la position radiale de la goutte r ainsi que l'entrefer e pour connaître la déformation appliquée à la goutte.

$$\gamma = \frac{\alpha r}{e} \quad (\text{II. 1})$$

α : déplacement angulaire appliqué au plateau supérieur.

La détermination de r se fait à l'aide de la visualisation d'une mire calibrée placée sur le plateau supérieur. L'observation de la goutte via le miroir monté à 45° nous donne alors une image qui servira à la mesure de la distance de la goutte par rapport à l'axe de rotation des disques de la géométrie.

Après avoir décidé de la déformation à appliquer, on entre dans le logiciel de pilotage le sens de la déformation à appliquer, son amplitude (angle de rotation du moteur supérieur) et sa vitesse (lors de la phase de déformation rad/s). En réalité, les moteurs se déplacent à l'angle de la consigne à une vitesse, pré-réglée par défaut dans le logiciel de pilotage, comme indiqué sur la figure II.6.

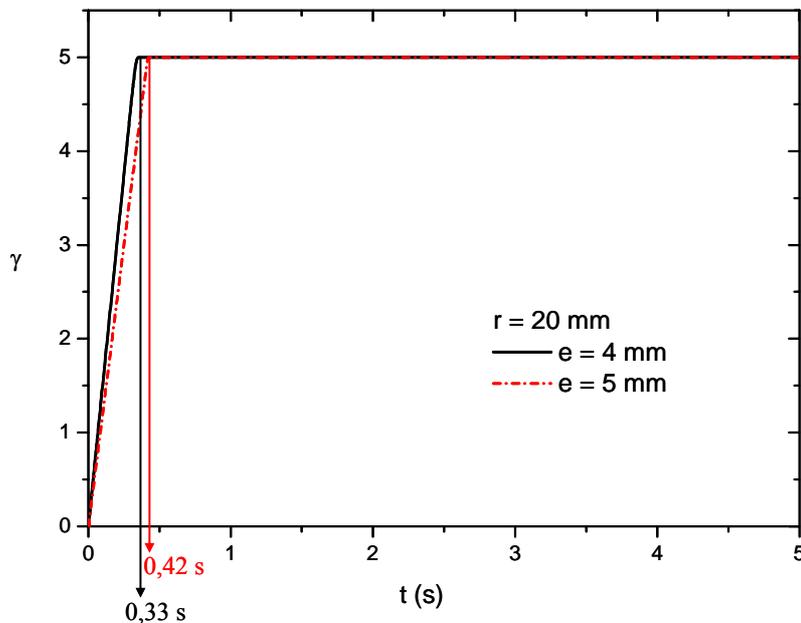


figure II. 6. Evolution réelle de γ_0 à son application pour deux entrefers, e , différents (cas le plus défavorable de nos expériences).

On peut penser que, plus rapidement la position désirée du plateau sera atteinte (aller à l'angle désiré), meilleure sera l'expérience. Cependant, il n'est pas possible d'aller de manière infiniment rapide à l'angle souhaité pour des problèmes d'inertie, notamment. Les paramètres des moteurs ont donc été réglés de façon à minimiser le problème d'inertie et de s'assurer qu'il n'y a pas de dépassement à l'arrêt du moteur, qui pourrait induire une déformation supplémentaire et parasiter la relaxation naturelle de la goutte.

II.3.2. Cisaillement continu

Les expériences de cisaillement contrarotatif visent à étudier le comportement de la goutte, en la figeant dans le champ d'observation, lorsqu'elle est soumise à un cisaillement constant. Les deux plateaux montés tête-bêche tournent alors en sens inverse (en mode contrarotatif). En pratique, la vitesse du moteur du bas est choisie par l'utilisateur (ce moteur est alors le maître), celle de l'autre moteur (esclave) est déterminée selon la position de la goutte dans l'entrefer. En effet, pour immobiliser la goutte dans le champ de vision lors du cisaillement, la vitesse du moteur esclave est déterminée simplement par le rapport $v_2/h_2 = v_1/h_1$ (figure II.2).

II.3.3. Oscillation

Les expériences d'oscillations visent à étudier le comportement de la goutte lorsqu'elle est soumise à un cisaillement sinusoïdal. Le cisaillement se fait nécessairement en mode contrarotatif. La fréquence et l'amplitude de chaque moteur sont donc asservies.

Les contrôleurs permettent de piloter les moteurs en se basant sur une courbe préenregistrée : il s'agit du contrôle dit par "Cames numériques". Il est en effet possible d'enregistrer une ou plusieurs courbes dans la mémoire du contrôleur, puis, en modifiant les paramètres, on peut gérer la fréquence et l'amplitude de la courbe, pour une sinusoïde par exemple.

Les courbes sont créées par Cam Editor, un sous-programme qui se lance à partir de Servo Manager. On peut, si on le désire, créer une courbe et afficher le tableau de valeur pour modifier certains points de la courbe (figure II.7). Dans le cas d'une sollicitation sinusoïdale, cette courbe

est constituée de plus de 2800 points, par période. Ce qui permet d'éviter les harmoniques parasites qu'on peut générer avec des moteurs pas à pas. C'est, en effet, peut-être l'intérêt majeur de ces moteurs.

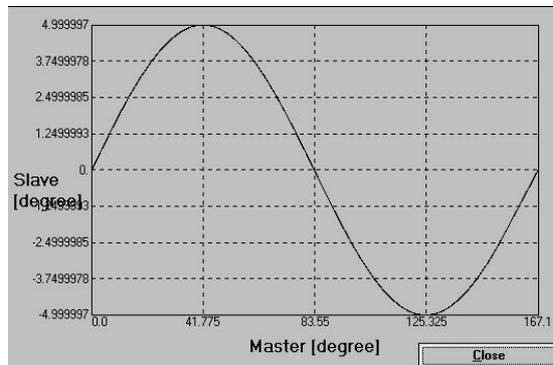


figure II. 7. Exemple d'une courbe d'entrée renvoyée par le Servo Manager aux Compax puis aux moteurs.

II.3.4. Algorithme d'asservissement du module oscillation

Bien que les autres modes de fonctionnement soient aussi importants, on ne détaille ici que le module concernant les oscillations, d'une part car il est inhabituel au regard des travaux de la littérature, et d'autre part, car c'est peut être le module le plus compliqué. Les autres modules (oscillation et cisaillement stationnaire) ont une architecture qui suit la même trame. L'architecture globale du module assurant le mode d'oscillation (un ou deux moteurs) est résumée par l'organigramme de la figure II.8.

Le module principal s'articule autour d'une boucle "tant que" qui prend fin lorsque le bouton "stop" est enclenché. Sous Labview, il s'agit de la principale boucle. Cette boucle contient une séquence de deux étapes. Dans la première étape, le logiciel attend que l'utilisateur entre les paramètres de l'application (fréquences, amplitudes des moteurs, durée totale de l'expérience et le temps entre deux acquisitions). Tant que ce bouton n'est pas appuyé, le programme boucle sur les paramètres afin de s'assurer que l'expérience ne démarre pas sans avoir rentré l'ensemble des paramètres nécessaires au protocole.

Dans la deuxième étape, la liaison vidéo est initialisée, en premier, par la commande Init Imaq. Au sein de cette deuxième étape, une séquence en trois phases est créée. Dans la première

phase, le programme réalise la conversion des fréquences et amplitudes entrées par l'utilisateur : en effet, la courbe entrée dans les compax, par défaut, est une sinusoïde d'amplitude 10 degrés et de fréquence π . Pour changer la fréquence et l'amplitude de la sinusoïde, il faut modifier les paramètres d'échelle de la courbe en mémoire dans les compax. L'acquisition peut être réalisée en boucle tant que le bouton Stop n'est pas pressé.

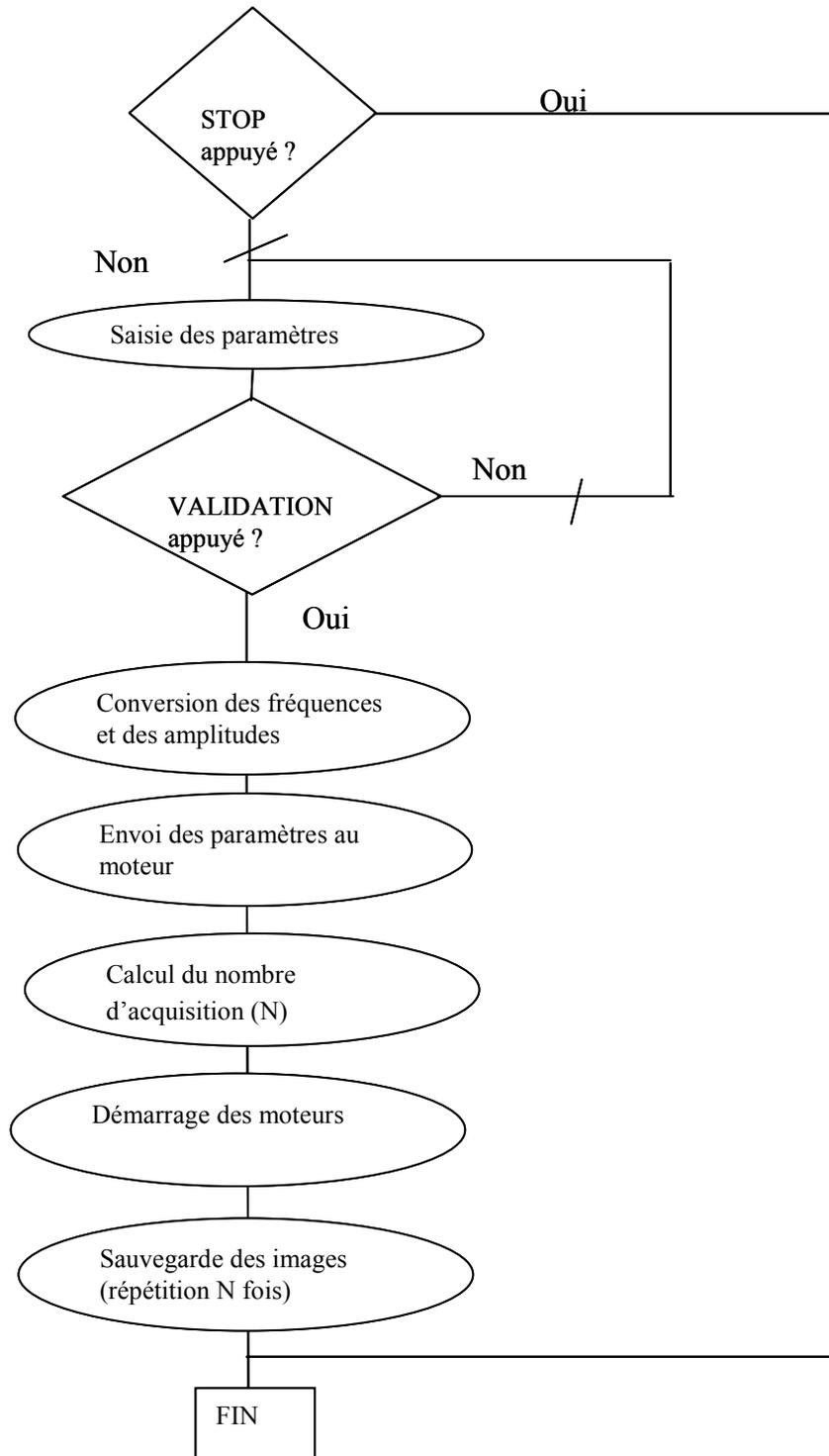


figure II. 8. Architecture globale du module Oscillation.

Un sous-programme permet d'envoyer les paramètres d'échelle à chaque moteur, de calculer le nombre de points d'acquisition (il s'agit du rapport Durée Totale/ temps entre chaque acquisition), de démarrer les moteurs et l'acquisition des N images. La troisième phase vise à éteindre la liaison avec la carte et à arrêter les moteurs.

II.4. Principe du traitement d'images

Les données géométriques (axes majeur et mineur de l'ellipse équivalente, orientation...) s'extraient directement des images par un jeu d'outils de traitement d'images de manière à pouvoir en suivre l'évolution en fonction du temps. L'image regardée lors des expériences est brute, elle représente tout le champ d'observation de la caméra CCD. Le logiciel utilisé est "Imaq Vision Builder" de National Instruments. Il possède certains outils de traitement d'images et permet d'écrire des scripts de traitement. Ces scripts permettent, alors, d'automatiser le traitement sur toutes les images du répertoire sélectionné et de regarder les résultats dans un fichier texte.

Bien que fort pratique, chaque série d'images nécessite d'adapter le script, car le traitement d'images dépend, bien évidemment, de la qualité de l'image obtenue lors de l'expérience. Les outils utilisés sont déterminés et optimisés, entre autres, en fonction du contraste, de la luminosité et des objets parasites. De manière générique, le script de traitement d'images se compose comme suit :

1. L'image brute est appelée "ouverte" par le système de vision.

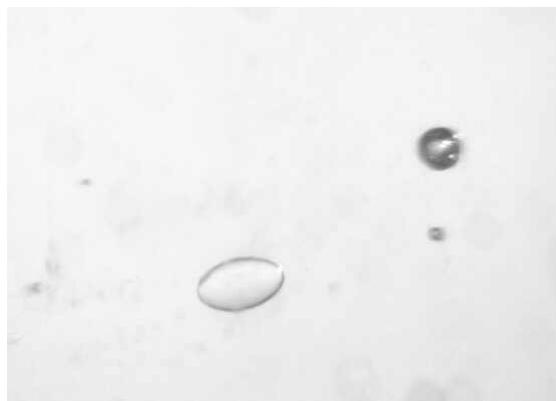


figure II. 9. Image brute d'une goutte de poly(isobutylène) relaxant dans du poly(diméthylsiloxane) après l'application d'une déformation de 2.

Une région d'intérêt (region of interest : ROI) est sélectionnée.



figure II. 10. Image après sélection de la ROI.

2. Certains filtres sont appliqués à la ROI pour déterminer les contours de l'objet (ici la goutte) à analyser. Il s'agit d'exacerber les contours de l'objet dont le contraste est plus élevé, en tenant compte de la valeur (intensité) de chaque pixel par comparaison avec ses proches voisins.

Différents algorithmes existent pour aboutir au résultat de la figure II.15. Si le lecteur est intéressé par le détail et la pertinence des différents algorithmes, il peut consulter le rapport interne au laboratoire PCI [89].

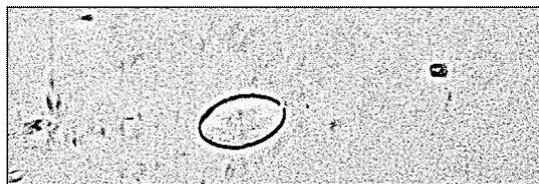


figure II. 11. Image binaire après filtrage d'intensité.

3. Après cela, une image binaire est obtenue par seuillage. Cette opération consiste à sélectionner l'intervalle des pixels que l'on souhaite conserver. Après le seuillage, l'image est binaire, composée de noir et de blanc, nécessaire pour les traitements suivants.

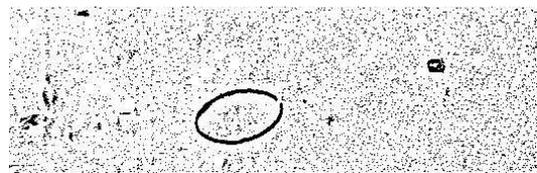


figure II. 12. Image binaire après seuillage.

4. Pour que les outils numériques de traitement d'images (et plus particulièrement de mesure de particules) fonctionnent correctement, la particule doit être blanche. Dans certains cas d'éclairage du mélange, il est nécessaire d'inverser l'image.

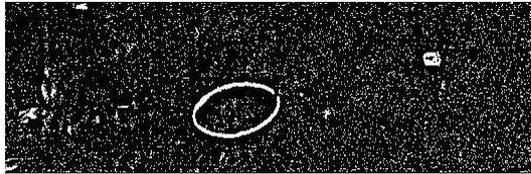


figure II. 13. Image négative après inversion.

5. Par la suite, diverses opérations de filtrage dimensionnel sont réalisées pour ne conserver que la particule désirée.

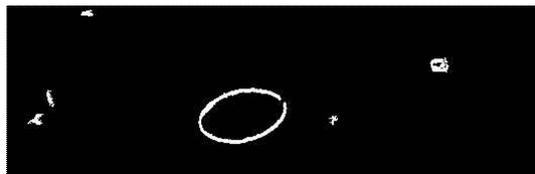


figure II. 14. Image après filtrage des particules selon leur taille.

6. Par convexité, les particules sont fermées.

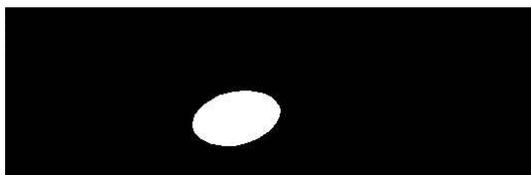


figure II. 15. Particules rendues convexes.

7. A ce niveau, un outil du logiciel permet de mesurer les paramètres géométriques de l'ellipse grâce à la détermination des moments d'inertie de l'objet (annexe I). Ces résultats peuvent alors être sauvegardés sous format texte dans un fichier.

Après avoir exécuté le script de traitement, on dispose d'un seul fichier texte pour toutes les images du répertoire. Un script sous Origine® est rédigé et permet d'extraire les données du

fichier texte obtenu par le traitement automatique. Le traitement des résultats peut alors commencer.

Le traitement d'image utilisé pour extraire les axes de la goutte suppose une forme ellipsoïdale tout au long des expériences. Pour quantifier l'erreur induite par cette approximation, deux vérifications peuvent s'opérer : mesurer directement les dimensions des axes de la goutte déformée sur les images ou calculer le volume normalisé V/V_0 pour différentes valeurs et instants de déformation. Dans le cas d'un ellipsoïde V/V_0 vaut 1 :

En particulier, cette relation sera vérifiée pour le système, goutte de polyuréthane dans du polydiméthylsiloxane (chapitres IV à VI), aussi bien pour des expériences de relaxation que de cisaillement sinusoïdal. Nous avons constaté, quelque soit le mode de vérification qu'au maximum, une déviation de 10 % est observée pour les grandes déformations (cas le plus défavorable).

II.5. Phase de validation

II.5.1. Vérification du mouvement des moteurs

Avant de commencer une étude sur les différents produits, il était indispensable de s'assurer du bon fonctionnement des moteurs et du dispositif expérimental en général. En effet, la configuration et le mode de fonctionnement que nous allons imposer aux moteurs sont relativement inhabituels pour des moteurs dédiés à l'industrie en général. En fait, la validation du bon fonctionnement des moteurs fut très simple : on a suivi le mouvement d'une pastille collée sur chaque plateau, pour les différents modes de déformations choisis. On a reporté, ici, deux sortes de dérive qui ont été observées, et que l'on pense utile à signaler pour attirer l'attention sur ce genre d'artéfacts souvent insoupçonnés et fort ennuyeux. Une première dérive se voit lorsque les moteurs sont immobiles (mouvement résiduel) (figure II.16). L'autre dérive est observée lorsque les moteurs sont en mouvement. Dans le cas des oscillations sinusoïdales, on remarque un déplacement qui vient s'ajouter au mouvement initial des moteurs (figure II.17).

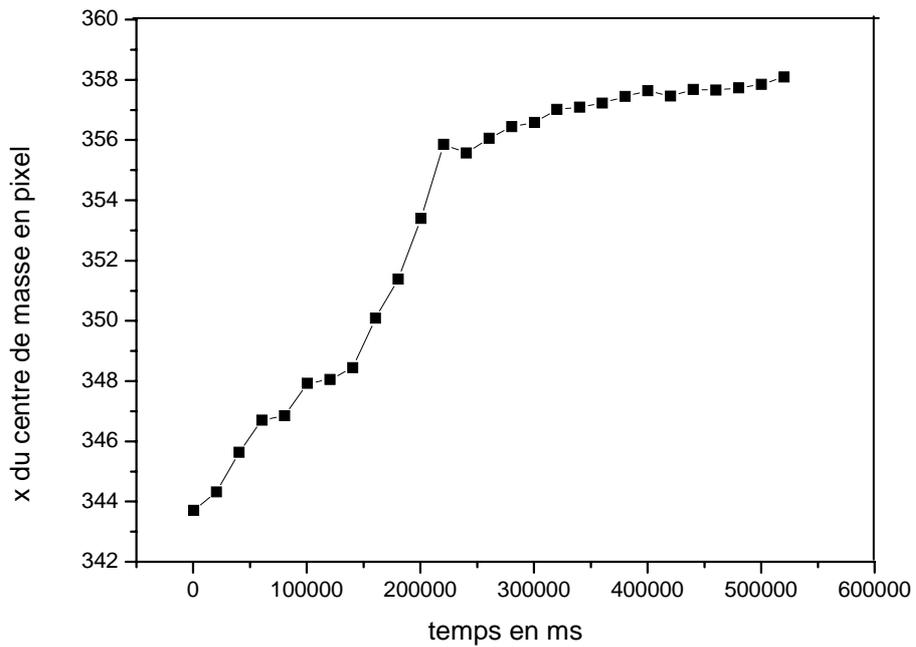


figure II. 16. Dérive du moteur à l'arrêt.

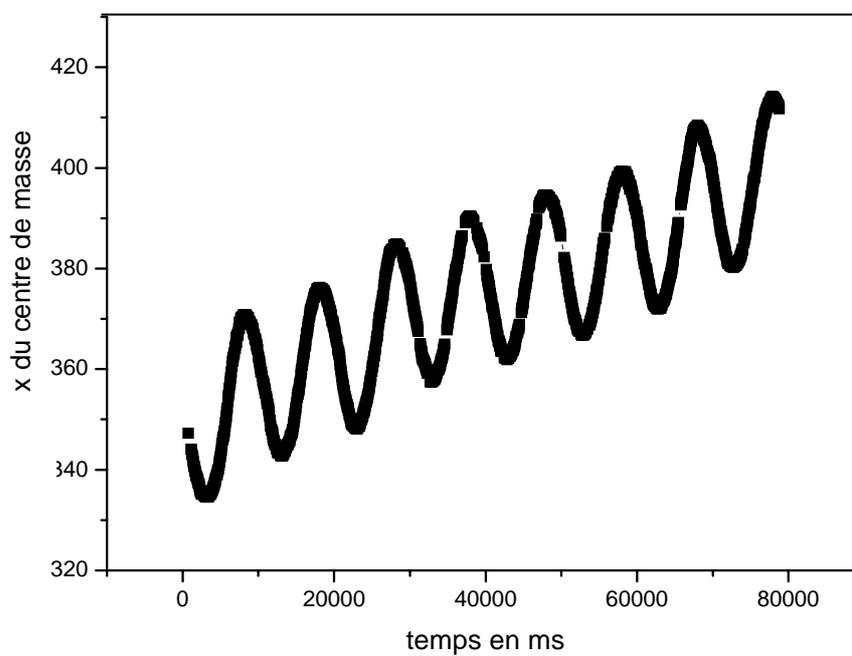


figure II. 17. Dérive du moteur en oscillation.

Le mouvement de la pastille sur les deux plateaux révèle également la qualité du mouvement imposé (par exemple : le déplacement sinusoïdal imposé n'est pas vraiment sinusoïdal) (figure II.17).

Ces dérives ont été supprimées en agissant sur les paramètres régissant les moments d'inertie via le terminal de contrôle (voir rapport interne PCI). Une fois les corrections faites et les paramètres des moteurs optimisés, on peut constater la bonne qualité du mouvement imposé par les moteurs (figure II.18).

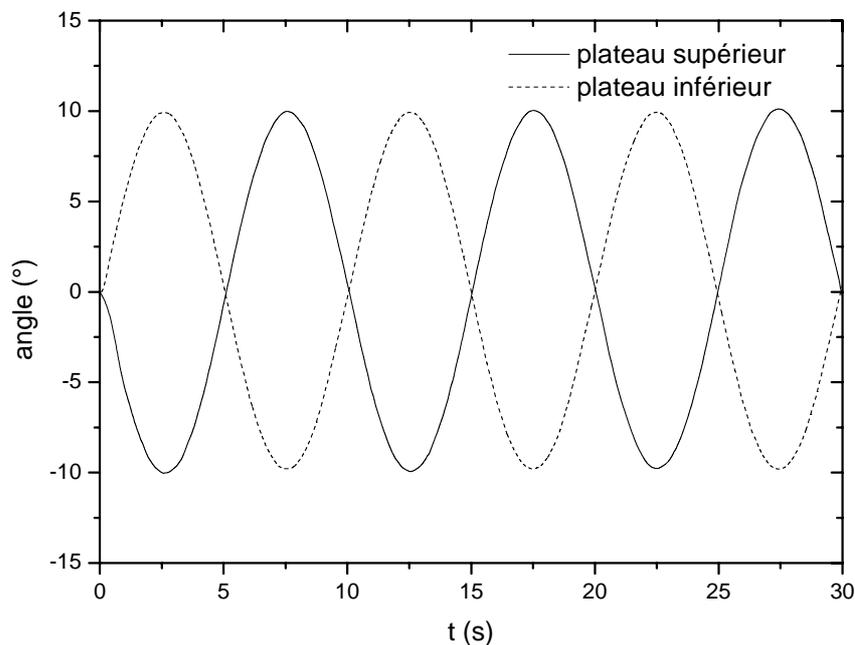


figure II. 18. Vérification du mouvement des moteurs lors d'une sollicitation sinusoïdale.

II.5.2. Validation sur une expérience de relaxation

Dans cette partie, deux comparaisons vont être faites : l'une qualitative et l'autre semi quantitative. L'analyse qualitative portera sur les morphologies et l'analyse semi-quantitative, concernera les dimensions (grands axes au travers desquels on extraira le temps de relaxation de la goutte) puis l'angle. Par ailleurs, des mesures annexes (angle de contact) permettront de valider ces mesures en comparaison avec les données de la littérature.

Les polymères utilisés sont des PIB [poly(binaire) fournis par la société Indopol] et des PDMS [poly(diméthyl siloxane)] fournis par l'entreprise Rhodia). Ils présentent tous deux un comportement newtonien à température ambiante. Le système sera défini, entre-autre, par son rapport de viscosités K . Toutes les observations sont effectuées à température ambiante et dans le plan (xy) (gradient/vitesse).

La première étude porte sur une goutte de PIB (référence H100) déposée dans une matrice de PDMS (référence PDMS 47V100000). A 20°C , les viscosités du PIB et du PDMS sont respectivement $31 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et $109 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($K = 0,28$). La goutte de PIB se présente sous la forme d'une sphère de rayon $r_0 = 315 \mu\text{m}$. Elle se situe à $r = 24 \text{ mm}$ du centre des plateaux et à $h_1 = 1,3 \text{ mm}$ du plateau supérieur, l'entrefer (e) étant égal à $3,99 \text{ mm}$.

La procédure de mise de l'échantillon est toujours la même. Après avoir placé le polymère constituant la matrice sur le plateau inférieur, une goutte de diamètre proche de 1 mm est injectée dans la matrice. Le second plateau est alors amené au contact du polymère. La platine de translation Y sous le moteur inférieur, permet alors d'ajuster l'entrefer. La goutte est ensuite déformée jusqu'à sa cassure, en petites gouttes de rayon voisin de $300 \mu\text{m}$. Dans toutes les expériences, l'entrefer est toujours 10 fois supérieur au rayon de la goutte pour éviter les effets de bords sur la goutte [9] lors de l'écoulement. Toutes les expériences ont été réalisées dans une salle climatisée à 20°C .

Dans un premier temps, nous faisons varier la déformation γ en maintenant la vitesse appliquée constante. Cette vitesse doit être relativement importante pour avoir un état transitoire le plus court possible. Sous l'influence de la déformation, la goutte initialement sphérique se déforme d'abord en ellipsoïde puis en filament quand la déformation est importante. Les formes rencontrées durant la relaxation dépendent, bien sûr, du temps, mais, également, de la valeur de la déformation initiale imposée. On peut observer des morphologies sous forme de filaments très fins aux bouts pointus, des cylindres aux extrémités plus arrondies, des ellipses où encore des haltères (figure II.19) [5]. Yamane et Al [5] ont également observé le même enchaînement de formes pour le système PIB/PDMS et la même déformation de 4. Néanmoins, la relaxation complète de forme de la goutte est plus longue pour leur expérience, car ils ont utilisé un rapport de viscosités K ($0,067$) plus faible. La relaxation d'une goutte, après l'arrêt d'un cisaillement, produit en revanche des formes différentes [27]. En effet pendant l'écoulement, la goutte

commence déjà à relaxer sur ces extrémités, ce qui engendre une forme d'haltère dès l'arrêt du cisaillement. Il est évident que ces descriptions sont brutes et ne tiennent pas compte des observations dans le plan complémentaire xy. Cette expérience est reprise plus loin (chapitre IV et VI) où les morphologies sont correctement décrites. Ce qui compte, dans cette partie, c'est de constater d'abord de manière qualitative la fonctionnalité de notre dispositif expérimental, et de comparer partiellement nos résultats avec les données présentes dans la littérature sur des systèmes identiques.

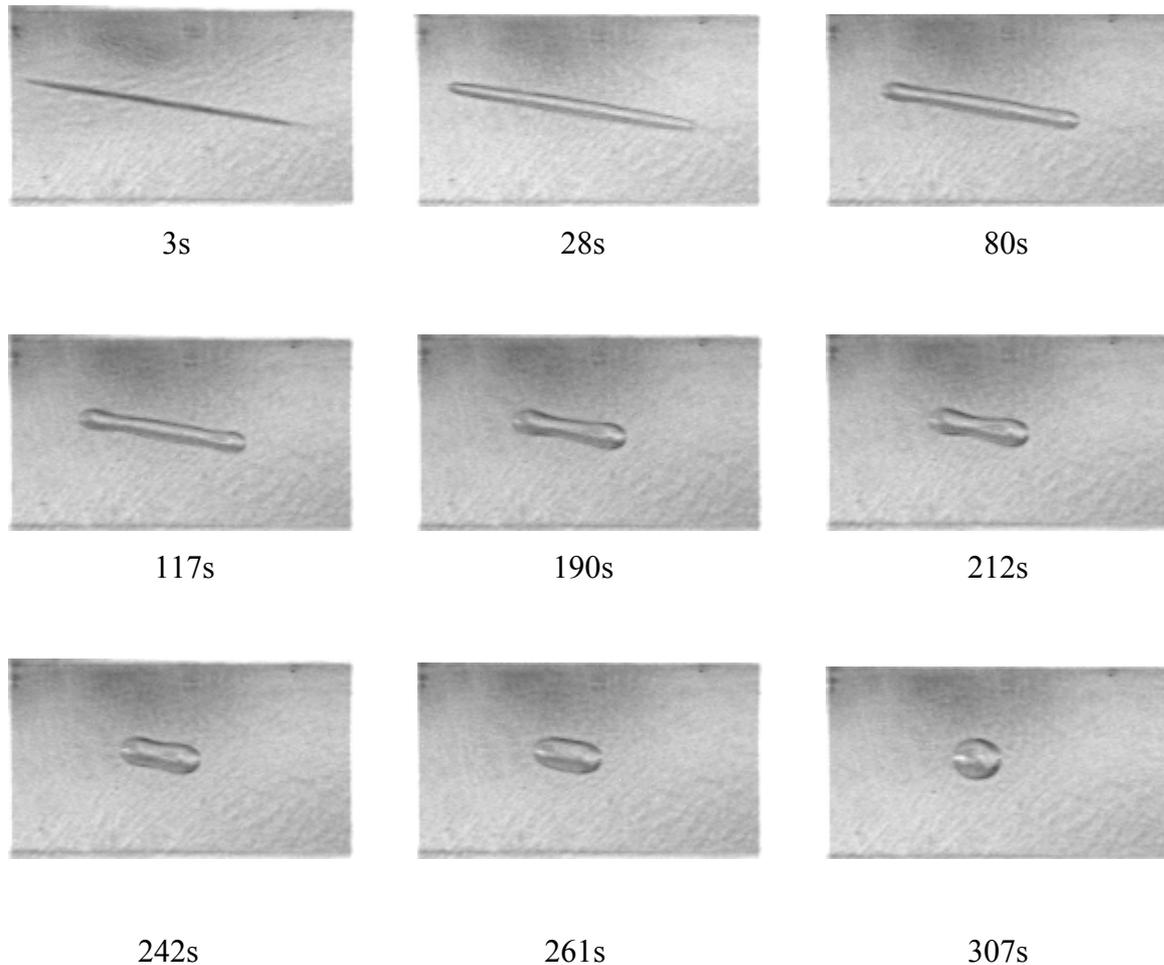


figure II. 19. Evolution de la morphologie d'une goutte de PIB dans du PDMS durant sa relaxation ($\gamma_0 = 4$, vitesse = 3 rad/s, $r = 24$ mm, $K = 0,28$, $r_0 = 0,315$ mm, $T = 20^\circ\text{C}$).

A l'aide du traitement d'images, nous avons accès à l'évolution des paramètres de l'ellipse équivalente (figure II.20).

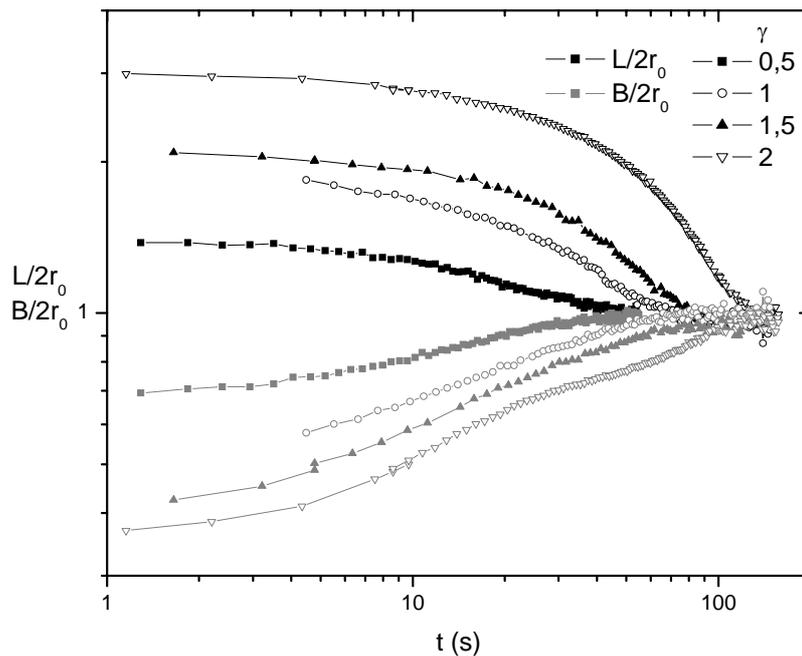


figure II. 20. Evolution des paramètres d'une goutte de Pib durant sa relaxation dans du PDMS (vitesse=3 rad/s, $r = 24$ mm, $K=0,28$, $r_0=0,315$ mm, $T = 20^\circ\text{C}$).

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre Introduction), le processus de relaxation d'un ellipsoïde de révolution vers la sphère est caractérisé par un temps de relaxation unique τ_2 qui dépend du système (viscosité de la matrice et de la goutte, tension interfaciale et taille de goutte). Il n'est cependant pas influencé par la valeur de la déformation. Expérimentalement, par la mesure de la pente dans la représentation du graphe de la figure II.21, lors du processus de relaxation finale, nous trouvons un temps caractéristique de 19 secondes pour le système étudié.

Par ailleurs, le modèle d'émulsion de Palierne [72, 73] permet d'accéder à la tension interfaciale via ce temps de relaxation à l'aide de l'équation I.27 du chapitre I. En extrapolant à $\phi \rightarrow 0$ pour une simple goutte, une tension interfaciale de 2.7 mN/m est obtenue pour une température de $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$. Cette valeur est proche de celle trouvée par Siguillo et al [65], 2.9 ± 0.3 mN/m à la même température. La tension interfaciale mesurée par la méthode de la goutte pendante donne une tension interfaciale voisine de 2,5 mN/m (tensiomètre à goutte DSA 10 de chez Krüss). Cette première conformité avec les données de la littérature est, bien évidemment, encourageant pour la suite.

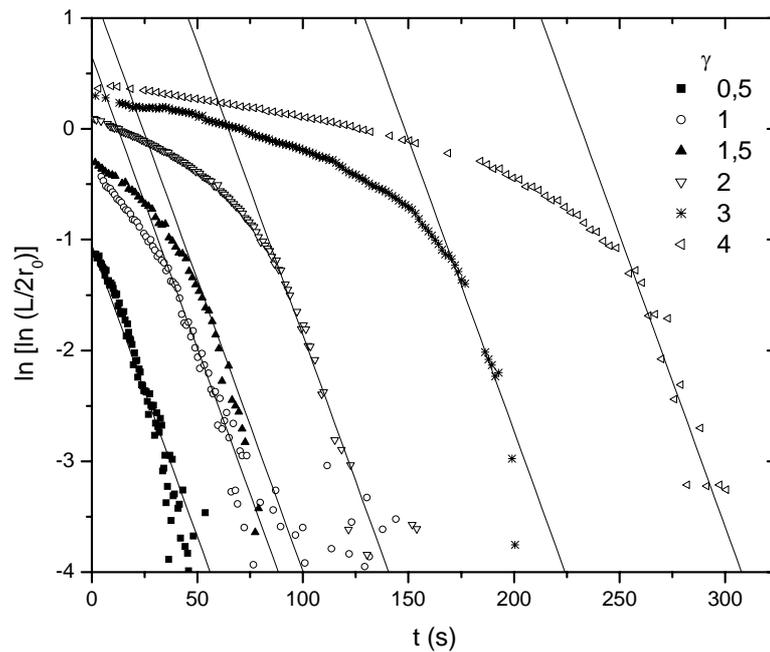


figure II. 21. Courbe $\ln [\ln(a/2r_0)]$ en fonction du temps pour différentes valeurs de déformation. Goutte de PIB dans du PDMS (vitesse = 3 rad/s, $r = 24$ mm, $K=0,28$, $r_0=0,315$ mm $T=20$ °C).

En plus des axes de l'ellipse, on s'intéresse maintenant à l'angle d'orientation de la goutte. Dès l'application de la déformation, la goutte s'oriente le long de la direction du cisaillement (figure I.1 du chapitre I) avec un angle θ qui est proche de l'angle affine (équation I.29 du chapitre I), comme il a été précédemment établi et constaté dans la littérature. Pour nos essais, on constate un bon accord avec le résultat annoncé, avec une différence entre l'angle affine et l'angle mesuré au maximum de 6 % (figure II.22).

Ces deux résultats concernant Γ et θ , valident notre dispositif pour les expériences de relaxation.

Examinons maintenant l'influence de la vitesse d'application de γ_0 sur la réponse de la goutte. Une déformation constante est imposée en faisant varier la vitesse d'application entre 0,5 et 3 rad/s. Ces manipulations sont réalisées pour deux valeurs de déformation : 2 et 3 (figures II.23 et II.24).

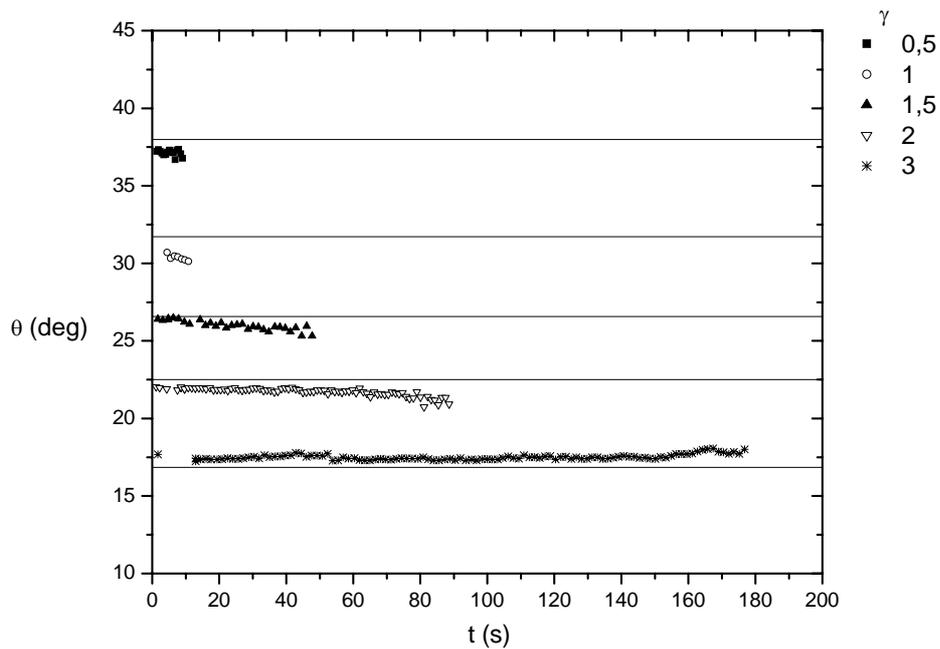


figure II. 22. Evolution de l'orientation de la particule durant la relaxation pour différentes valeurs de déformation. Les traits pleins représentent θ_{affine} pour chaque valeur de γ appliquée.

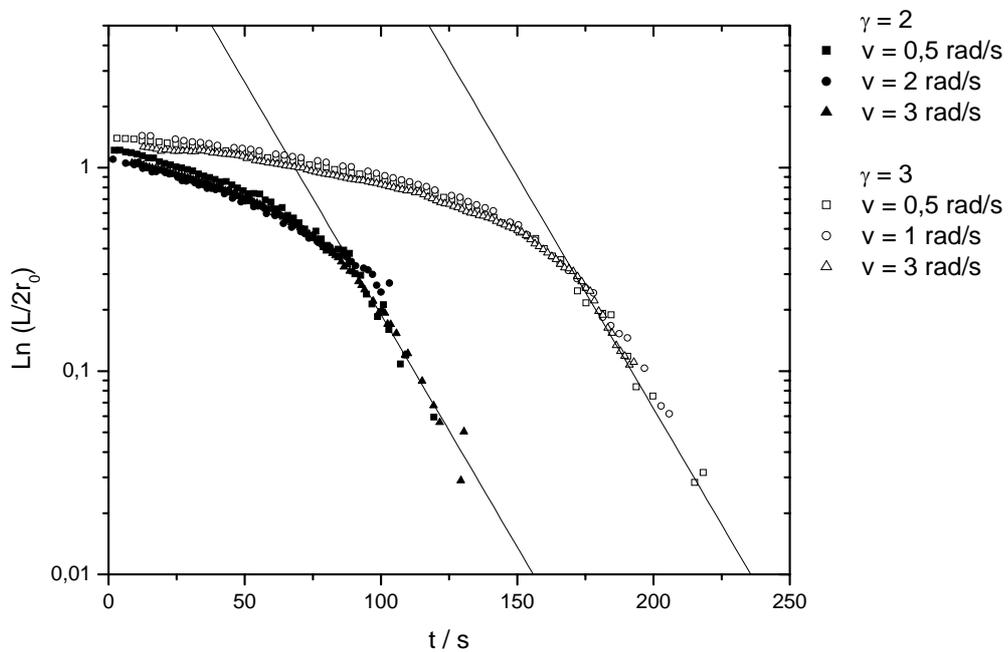


figure II. 23. Courbe de $\ln(a/r_0)$ en fonction du temps pendant la relaxation pour différentes valeurs de vitesse de démarrage ($\gamma = 2$ ou 3).

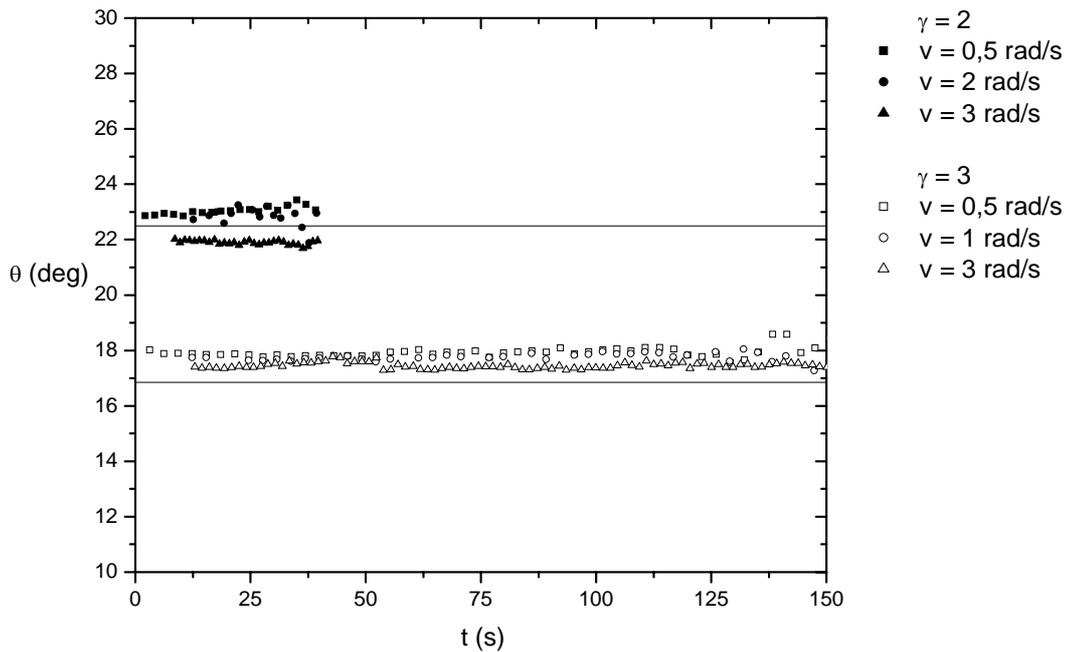


figure II. 24. Evolution de θ en fonction du temps pour différentes valeurs de vitesse de démarrage (avec $\gamma = 2$ ou 3).

D'après ces résultats, il apparaît clairement que la vitesse de démarrage avec laquelle on atteint la déformation à imposer, n'influence en rien la relaxation des gouttes. En particulier, les dimensions de la goutte ne semblent absolument pas affectées par la vitesse de démarrage, ce qui signifie qu'à la fin de l'application de la déformation, la goutte a atteint le même niveau de déformation. On peut alors supposer qu'aucun état pseudo-transitoire n'est présent lors de la phase d'application de la déformation. Ce résultat est relativement attendu car la durée de l'application de la déformation, 0,42 s au maximum, pour une vitesse d'application de 3 rad/s (figure II. 6) est très faible par rapport au temps de relaxation de la goutte : 19 s.

II.6. Conclusion

L'appareil de cisaillement contrarotatif développé au sein du laboratoire, est conçu pour permettre d'étudier la déformation d'une goutte dans différents écoulements (relaxation, écoulement en cisaillement stationnaire et oscillation) avec différentes géométries. La visualisation peut s'effectuer suivant deux directions et les images obtenues sont synchronisées avec la déformation macroscopique.

Des expériences types sur un système goutte (PIB)/matrice (PDMS) modèle ont permis de valider les performances de ce dispositif. Le traitement automatique des images a également été vérifié et validé.

Cependant, deux points principaux restent à améliorer : 1) le contrôle de la température et 2) la visualisation simultanée de la goutte suivant les deux plans.

Chapitre III.

Matériaux

Deux familles de produits ont été utilisées dans la suite de la thèse : des polydiméthylsiloxanes (PMDS) comme matrice et des polyuréthanes (PU) comme goutte. Ces systèmes ont été choisis car ils possèdent des densités proches (sédimentation négligeable sur le temps de l'expérience) et sont liquides et transparents à température ambiante. Ils possèdent des indices de réfraction, respectivement : 1,85 et 1,4903 pour le PU et le PDMS, suffisamment différents pour permettre un bon contraste optique. Les PDMS ont été fournis par Rhodia et les PU synthétisés au laboratoire. Nous avons choisi de travailler sur des PU car ils sont bien connus au laboratoire[90]. De ce fait, ils nous offrent une grande liberté dans le contrôle de la masse molaire et donc de la viscoélasticité, et même de la structure moléculaire en adaptant les précurseurs. Nous sommes capables de synthétiser des PU avec des structures et des viscoélasticités contrôlées en faisant varier le rapport stœchiométrique et la nature des précurseurs. Dans un premier temps, nous détaillerons les réactions chimiques mises en jeu lors de la synthèse des polyuréthanes, puis dans un second temps, nous présenterons le descriptif des prépolymères utilisés. Nous présenterons enfin, la caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique et par rhéologie des PU synthétisés et des PDMS utilisés.

III.1. Synthèse des polyuréthanes

III.1.1. Mécanisme de la réaction chimique

Les polyuréthanes sont obtenus par polycondensation d'une fonction alcool sur une fonction isocyanate. Deux mécanismes sont envisageables :

Attaque directe d'un OH sur la fonction NCO :

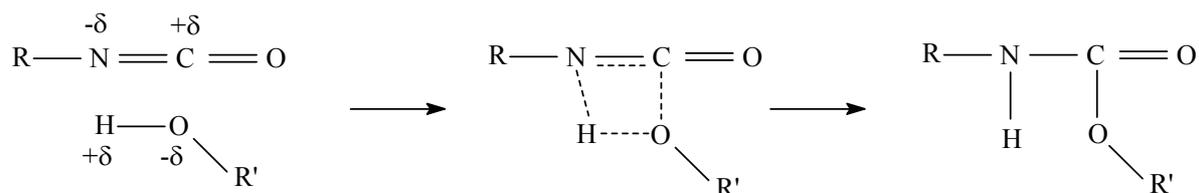


figure III. 1. Polycondensation d'un alcool sur un isocyanate (attaque directe).

C'est une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la fonction alcool sur l'atome de carbone de l'isocyanate. On forme ainsi un complexe activé hétérocyclique à 4 atomes avant la formation du groupement uréthane.

Addition nucléophile avec formation d'un complexe intermédiaire :

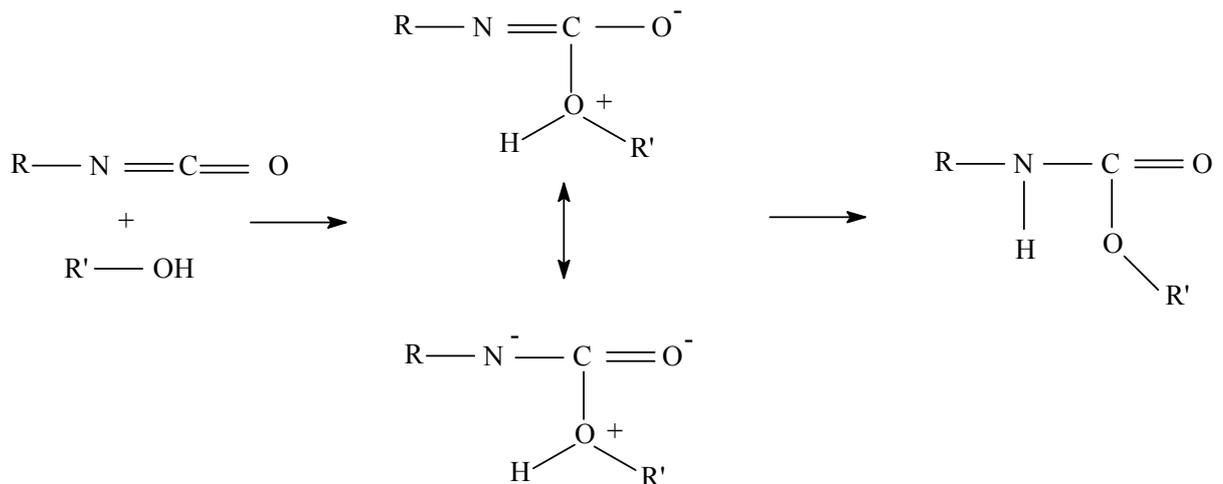


figure III. 2. Polycondensation d'un alcool sur un isocyanate (complexe intermédiaire).

Il apparaît un composé intermédiaire sous deux formes mésomères, puis une réaction d'échange de proton et enfin formation du groupement uréthane.

III.1.2. Réactions secondaires

En présence de nombreuses espèces réactives, il existe un certain nombre de réactions parasites qui vont interférer dans la polycondensation. La liste suivante donne les réactions parallèles les plus probables dans le cas des polyuréthanes. Le but est d'attirer l'attention sur ces "artéfacts" qui pourraient altérer la qualité de la réaction et par conséquent les propriétés des matériaux obtenus.

Addition d'un isocyanate sur un autre isocyanate

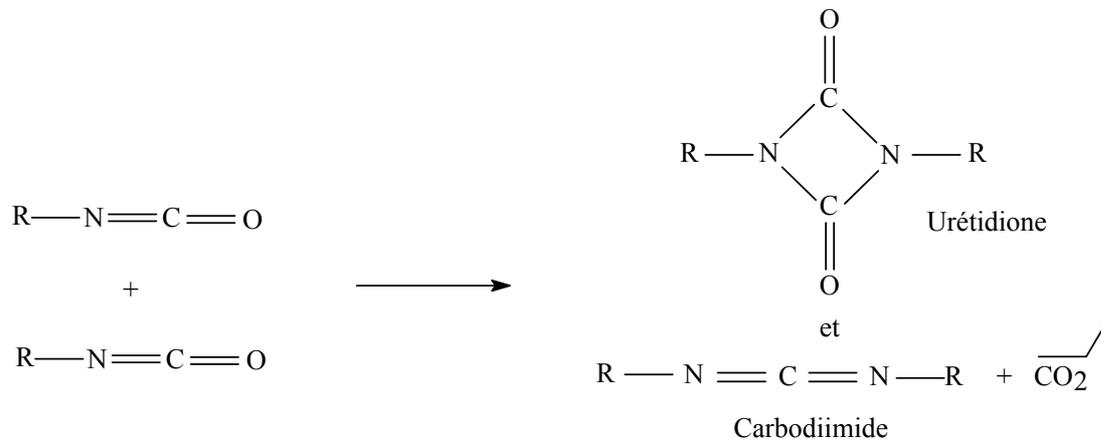


figure III. 3. Formation d'urétidione et de carbodiimide.

Addition d'un isocyanate sur le polyuréthane

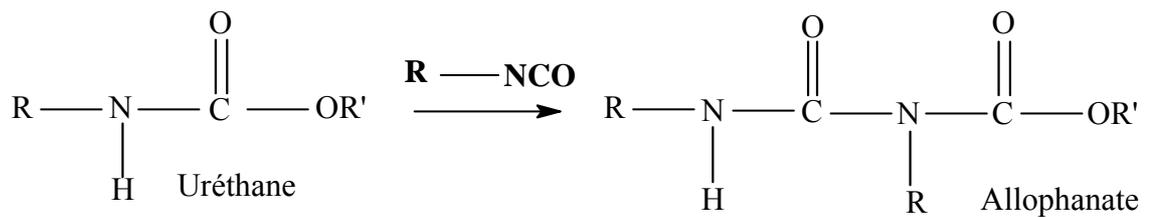


figure III. 4. Formation d'allophanate.

Réaction entre 3 isocyanates

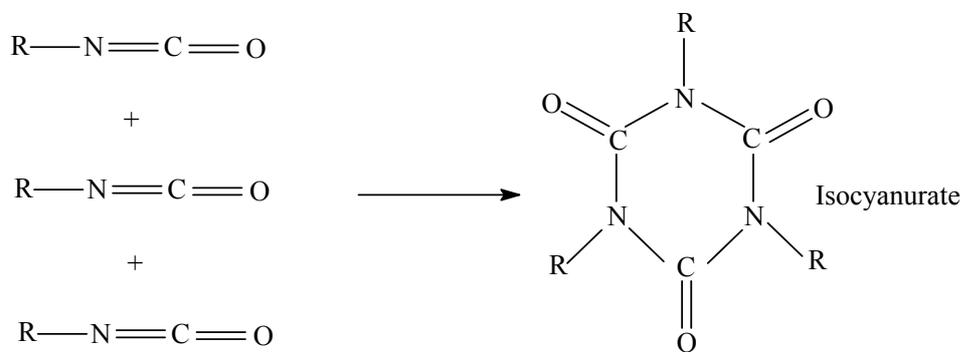


figure III. 5. Formation d'isocyanurate.

Addition de l'eau sur un isocyanate

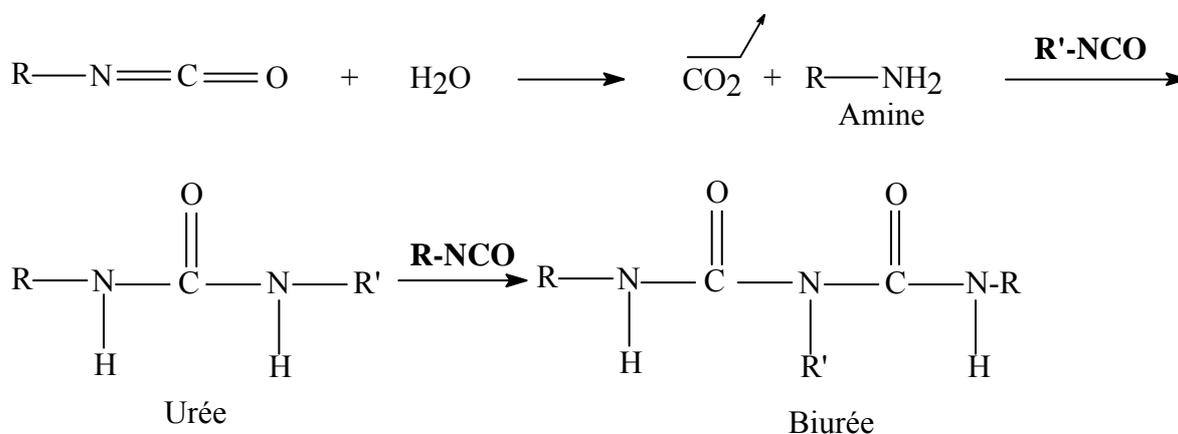


figure III. 6. Formation d'urée et de biurée.

Il semble donc, a priori, qu'il y ait un grand nombre de réactions parasites qui peuvent venir perturber la polycondensation mais on peut facilement s'en affranchir ou, tout au moins, diminuer leur importance. En revanche, en travaillant en absence d'eau, sans excès de fonction isocyanate, et à relativement basse température, on élimine la majorité des réactions secondaires, d'autant plus que la cinétique de réaction entre l'alcool et l'isocyanate est beaucoup plus rapide que celles mises en jeu dans les réactions parasites.

Remarque : La polycondensation peut se faire en présence des réactifs seuls, mais elle nécessite alors une température élevée et le temps de réaction est alors important. Par contre, on peut abaisser la température et contrôler le temps de réaction en utilisant un catalyseur et en jouant sur sa concentration. C'est la solution qui a été adoptée ici en choisissant le Dilaurate de dibutyle étain comme catalyseur.

III.1.3. Caractérisation des précurseurs

En jouant sur la structure chimique des précurseurs, on peut finalement modifier la structure moléculaire du système étudié. En choisissant d'utiliser un diol et un triol on peut obtenir respectivement, soit un système linéaire, soit un système ramifié, qui peut même devenir un gel si

les conditions stœchiométriques de réaction sont adéquates. C'est pourquoi il convient de bien caractériser les produits de départ de la polycondensation.

Structure chimique, masses molaires et fonctionnalité

Pour tous les échantillons qui ont été synthétisés, nous avons toujours utilisé le même isocyanate : l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI). Il provient de chez Aldrich et est donné pur à 98 %. Il est difonctionnel, de masse molaire $M = 168 \text{ g/mol}$. Sa structure chimique est la suivante :



figure III. 7. Structure chimique de l'HMDI.

Nous avons deux polyols différents, un diol et un triol.

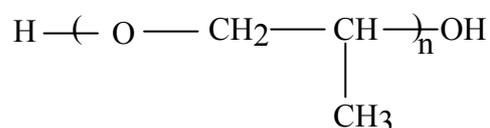


figure III. 8. Structure chimique du diol.

L'alcool trifonctionnel utilisé dans cette étude est un polyoxypropylène (PPO) dont la structure chimique est présentée sur la figure III.9.

Une étude très approfondie des prépolymères hydroxylés a été menée dans le cadre d'une autre thèse dans le laboratoire [91]. Ce travail a porté notamment sur l'étude de la fonctionnalité des diols et des triols par plusieurs techniques d'analyse. Le tableau suivant donne pour les deux polyols utilisés la fonctionnalité f , l'indice d'hydroxyle c_{OH} , la masse molaire moyenne en nombre calculée à partir de cet indice et de f ($M_n=1000.f/c_{\text{OH}}$), l'indice de polymolécularité ainsi que l'incrément d'indice de réfraction et précise, sur la dernière colonne, le fabricant des produits.

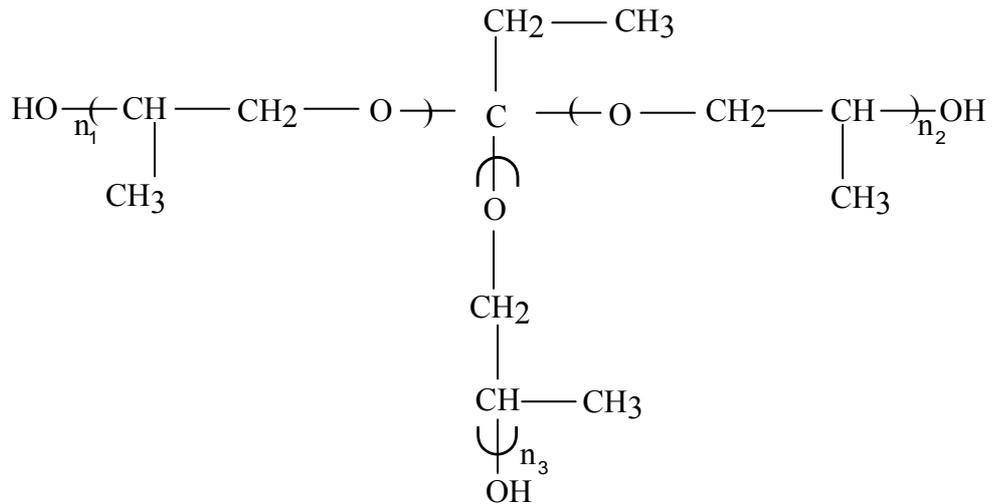


figure III. 9. Structure chimique du triol.

Produit	f	c _{OH} (mole/kg)	M _n (g/mole)	Ip	dn/dc (cm ³ /g)	Référence fournisseur	fournisseur
Diol	2	0,982	2037	1,08	0,049	Acclaim 2200	Acclaim
Triol	3	4,16	721	1,08	0,053	Arcol 1070/RTR17	Arcol

Tableau III. 1. Caractéristiques des polyols utilisés.

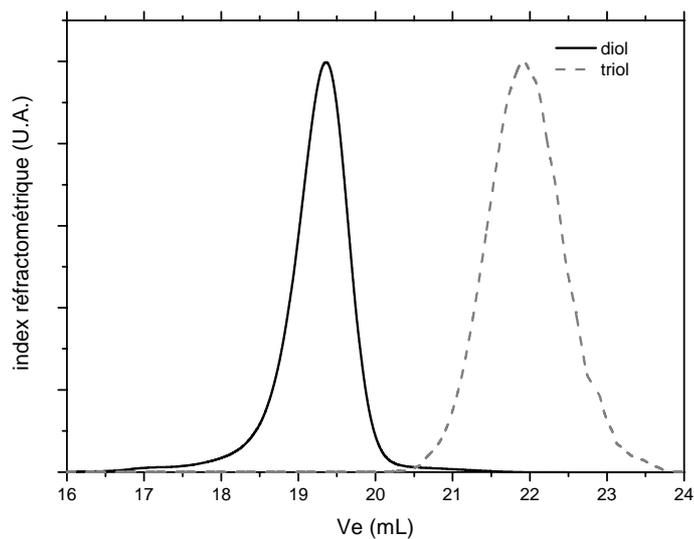


figure III. 10. Chromatogrammes du diol et du triol qui représente l'indice de réfraction en fonction du volume d'éluion Ve.

Le diol et le triol sont bien monodisperses avec des fonctionnalités égales respectivement à 2 et 3. La figure III.10 présente les chromatogrammes de ces deux polyols, dont les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe II.

A titre indicatif, les températures de transition vitreuse (T_g) sont de $-68 \pm 2^\circ\text{C}$ pour le diol et de $-60 \pm 2^\circ\text{C}$ pour le triol. Elles ont été déterminées par analyse enthalpie différentielle [92] (TA DSC 2010 avec cellule de type contact).

Le rapport stœchiométrique

Les PU synthétisés à partir de ces précurseurs sont caractérisés par le rapport stœchiométrique r . On définit ce rapport r , comme le rapport du nombre de fonctions isocyanates au nombre de fonctions alcools présentes dans le milieu avant réaction. r s'écrit en fonction des concentrations des produits de départ et de leur fonctionnalité :

$$r = \frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{f_{iso.} \times C_{iso.}}{f_{alcool} \times C_{alcool}} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

$[NCO]$ et $[OH]$, les concentrations respectives en fonctions isocyanates et alcools

f_{iso} et f_{alcool} , les fonctionnalités respectives en fonctions isocyanates et alcools

C_{iso} et C_{alcool} , les concentrations respectives en hexaméthylène diisocyanate et en polyol

En pratique, r est calculé à partir des indices d'hydroxyle, ce qui permet de ne considérer, pour l'incertitude sur la valeur de r (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ dans notre cas), que les barres d'erreurs sur les pesées directes des produits. Nous avons toujours utilisé un excès de fonctions alcools dans les échantillons, si bien que les valeurs de r sont toujours comprises entre 0 et 1.

Lorsque r est égal à 0, le système est composé seulement de polyol pur.

Quand $r=1$, on a :

- soit des chaînes linéaires très grandes lorsque l'alcool est un diol.
- soit un gel pour un alcool trifonctionnel.

Le rapport stœchiométrique critique, r_c , au dessus duquel le système (cas du précurseur trifonctionnel) présente une réponse élastique à fréquence nulle est appelé point de gel. Il est de 0,57 pour le triol utilisé [92] .

Mode opératoire

Le mode opératoire que nous avons utilisé pour la synthèse des PU provient de la thèse de F. Prochazka [93]. Le catalyseur est tout d'abord dissout à 2g/L dans du toluène pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite ajouté au polyol séché, avant d'y incorporer la quantité adéquate de diisocyanate. Le rapport de moles de catalyseur sur celui de HMDI est toujours de $3 \cdot 10^{-4}$ et les rapports stoechiométriques utilisés vont de 0,52 à 0,84. Un seul PU ramifié ($r = 0,3$) a été étudié et présenté dans ce travail. Le mélange final est agité pendant une heure avant d'être chauffé à 40°C pendant 12 heures. Les PU ainsi obtenus ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par rhéologie. Ces techniques expérimentales sont décrites dans l'annexe II et III.

III.2. Caractérisation

III.2.1. Etude de la distribution des agrégats de PU par SEC

La polycondensation de monomères polyfonctionnels conduit à la formation d'agrégats polymoléculaires, éventuellement ramifiés si leur fonctionnalité est supérieure à 2, qui grandissent et forment ainsi un gel. Pour les échantillons solubles, c'est à dire avant le point de gel, il est possible de déterminer la distribution de masse des agrégats grâce à la Chromatographie d'Exclusion Stérique. Cette technique est couplée avec une détection d'indice de réfraction (R410 de Millipore-Waters). Pour cette étude, une seule colonne (JORDI-gel 500 Å , 50cm, 5 μm) a été utilisée avec du tétrahydrofurane comme éluant. Plus de détails sur ces conditions expérimentales sont reportés dans l'annexe II.

Présentation des chromatogrammes

On analyse sur la même colonne, une série d'échantillons de rapport stoechiométrique r , croissants. La figure III.11 représente l'évolution des chromatogrammes de polyuréthanes basés sur le diol.

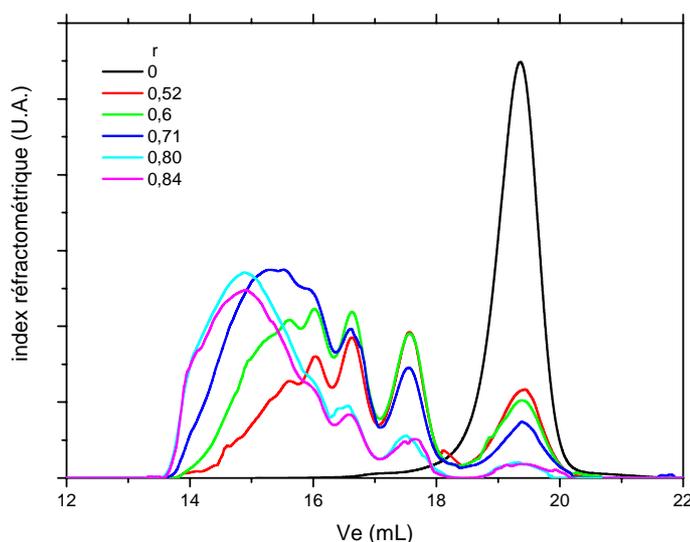


figure III. 11. Chromatogrammes des PU basés sur le diol à différents rapports stoechiométriques.

Les chromatogrammes sont normalisés par la masse totale injectée et le signal est donc directement proportionnel à la concentration et à l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de chaque espèce. L'analyse de l'évolution de la distribution de masse des agrégats par SEC montre clairement un élargissement de la distribution avec l'accroissement du rapport stoechiométrique. Les pics des grandes masses s'élargissent alors que les pics des plus petites espèces diminuent d'intensité. En fait, ce manque de résolution des pics de polyuréthanes de fortes masses vient de la colonne utilisée qui n'est pas performante dans cette gamme de plus fortes masses moléculaires. Cependant, nous nous sommes limités à ces résultats qui nous donnent une première vue satisfaisante sur la qualité de la réaction et une estimation correcte de la distribution de masse des PU obtenus.

La même étude a aussi porté sur le PU ramifié (figure III.12).

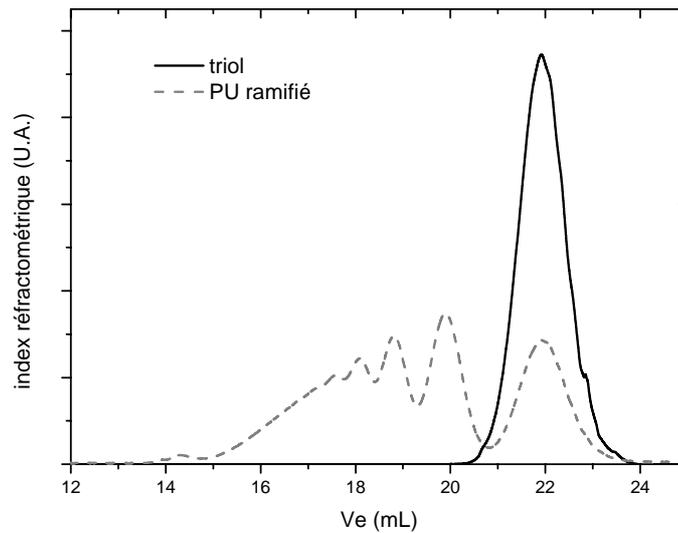


figure III. 12. Chromatogrammes du triol et du PU ramifié à $r=0,3$.

La qualité de la réaction peut se mesurer en déterminant les pourcentages en masses de monomère restant. Expérimentalement, les chromatogrammes permettent de suivre l'évolution des petites espèces associées aux premiers pics. En fait, on peut mesurer précisément la fraction de ces espèces dans l'échantillon en ajustant les pics du chromatogramme avec une gaussienne modifiée par une exponentielle, comme cela a déjà été décrit et justifié dans une précédente thèse du laboratoire [90]. Lors des ajustements des pics, on tient compte de la polymolécularité des espèces qui induit un élargissement de la base des pics, et par conséquent, un recouvrement des pics de deux espèces voisines. On résout ce problème en fixant arbitrairement la largeur des pics. La fonction mathématique utilisée pour les ajustements des pics est donnée par la relation suivante :

$$y = \frac{a_0}{2a_3} \exp\left(\frac{a_2^2}{2a_3^2} + \frac{a_1 - x}{a_3}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x - a_1}{a_2\sqrt{2}} - \frac{a_2}{a_3\sqrt{2}}\right) + \frac{a_3}{|a_3|} \right] \quad (\text{III. 2})$$

La fonction est sous une forme bidirectionnelle et les paramètres suivants permettent d'en modifier l'allure : a_0 : surface ; a_1 : centre ; a_2 : largeur ; a_3 : distorsion. La fonction (erf) permet d'introduire un paramètre 'erreur' lors des ajustements.

Quand les différents pics sont ajustés, il est possible d'en déduire leur surface. Ensuite, on détermine la surface totale du chromatogramme puis on normalise les surfaces des pics par la valeur du dn/dc correspondant. On accède ainsi aux concentrations des espèces présentes dans l'échantillon. On remarque que seules les trois premières espèces (monomère, dimère, trimère) peuvent être analysées raisonnablement par cette méthode. Le monomère correspond au polyol pur, le dimère est composé de deux polyols joints par un diisocyanate, et le trimère est composé de trois polyols reliés par deux diisocyanates.

Les fractions massiques restantes de monomère permettent de déterminer les rapports stoechiométriques réels :

$$r_{réel} = 1 - \left(\frac{\%w_{OH_{inf}}}{\%w_{OH_{initial}}} \right)^2 \quad (III. 3)$$

$\%w_{OH_{inf}}$ et $\%w_{OH_{initial}}$ représentent respectivement les fractions massiques à la fin et au début de la réaction. Les r réels sont reportés dans le tableau II.

La théorie décrit bien l'expérience, avec un rapport stœchiométrique r réel 10 % plus faible que le r théorique. La différence provient sans doute des réactions secondaires décrites plus haut. Pour le PU ramifié, le décalage avec la théorie est négligeable car le nombre de fonctions alcools par unité de volume est plus important pour le triol. Les principaux résultats de la SEC (masses molaires moyennes en nombre M_n et indices de polymolécularité I) des polyuréthanes obtenus sont répertoriés dans le tableau III.2 pour les PU linéaires et dans le tableau III.3 pour le PU ramifié :

r théorique	r réel	M_n g/mol (eq. PS)	I
0	0	2300	1,0
0,52	0,48	5580	1,8
0,60	0,57	6790	1,8
0,71	0,67	9440	1.8
0,75	0,73	12500	1.8
0,80	0,76	15250	1.8
0,84	0,78	15900	1.9

Tableau III. 2. Masses molaires, indices de polymolécularité et r des PU linéaires et du diol ($r=0$).

r théorique	r réel	M_n g/mol (eq. PS)	I
0	0	870	1.0
0.3	0,3	1670	2.0

Tableau III. 3. Masses molaires, indices de polymolécularité et *r* du PU ramifié et du triol (*r*=0).

III.2.2. Rhéologie des polyols et des PU

Nous allons présenter maintenant les résultats de l'étude rhéologique des polyuréthanes, du diol et triol. La caractérisation des propriétés rhéologiques des échantillons est réalisée selon deux types de mesures.

- Courbes d'écoulement en régime permanent où l'on établit un rhéogramme (contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement) sur une échelle étendue de taux de cisaillement.
- Courbes en cisaillement dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

Ces techniques sont détaillées dans l'annexe III.

Courbes d'écoulement à l'équilibre

Lorsque les diols et le diisocyanate réagissent par polycondensation, il se forme dans le milieu réactif, des chaînes linéaires dont la masse croît de plus en plus avec l'avancement de la réaction. Ainsi, en faisant varier le rapport stoechiométrique, on accède à une large gamme de viscosité (0,5-131 Pa.s). Tous les PU étudiés présentent une viscosité newtonienne (figure III.13) sur la gamme de taux de cisaillement explorée (0,1-100 s⁻¹).

L'augmentation du rapport stoechiométrique engendre également une augmentation des contraintes normales (figure III.14), qui est sans doute dûe à la présence de grandes chaînes. La polymolécularité des PU, à l'instar des fluides de Bogger, générera des contraintes normales significatives au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente.

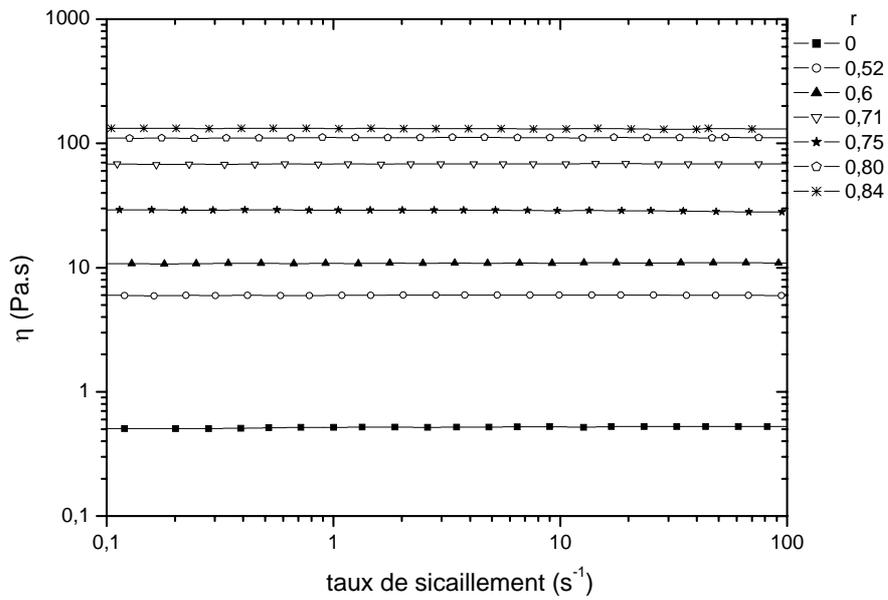


figure III. 13. Evolution des viscosités des PU linéaires pour différents r .

Le PU ramifié présente une viscosité newtonienne avec des contraintes normales qui apparaissent aux alentours de $10 s^{-1}$ (figure III.15).

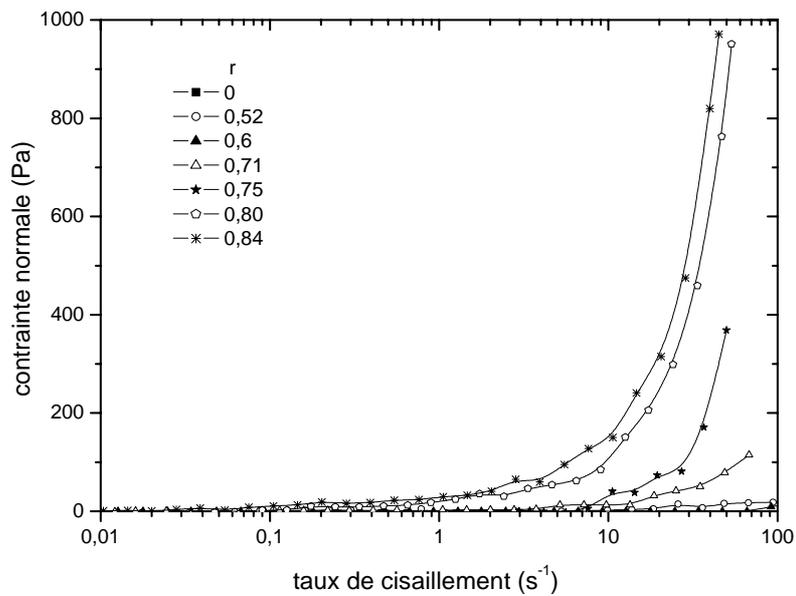


figure III. 14. Evolution des contraintes normales des PU linéaires pour différents r .

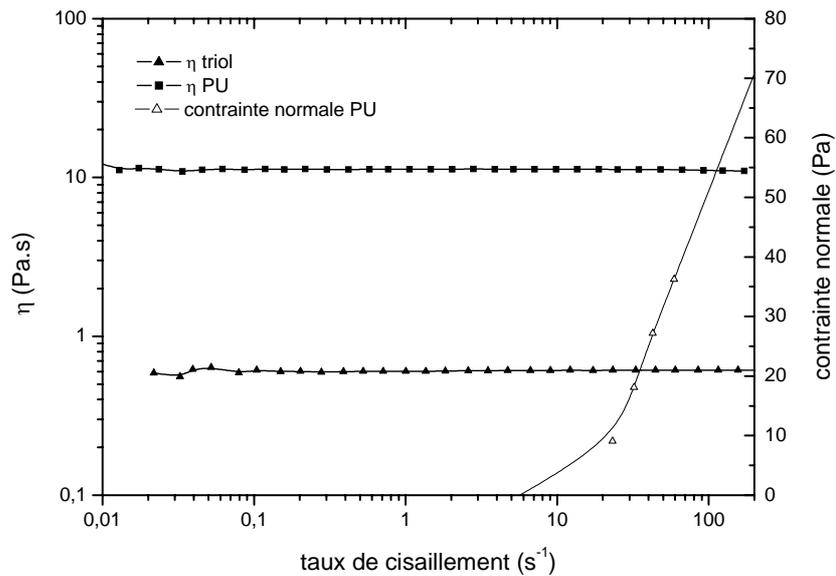


figure III. 15. Evolution des viscosités et des contraintes normales du PU ramifié et du triol.

Régime dynamique

Le diol ($r = 0$) se comporte comme un liquide viscoélastique, caractérisé par un comportement asymptotique, à fréquence nulle, en loi de puissance respectivement en ω^2 et ω pour G' et G'' (figure III.16). Les échantillons de PU obtenus restent des liquides viscoélastiques (figure III.16). Une première approximation du temps de relaxation terminal, τ_{relax} , des PU peut être obtenu à partir du point d'intersection des pentes terminales de $G''(\omega)$ et $G'(\omega)$, respectivement 1 et 2. Au-delà de la masse d'enchevêtrement, et pour des systèmes semi-dilués à concentrés, le modèle de reptation est valable. Dans ce modèle, τ_{relax} est proportionnel au cube du nombre d'unités monomères par chaîne et donc au cube de M_w . De plus la viscosité η , varie comme $M_w^{3,4}$ ce qui induit la loi d'échelle reliant la viscosité à τ_{relax} :

$$\tau_{relax} \propto \eta^{3/3,4} \quad (III. 4)$$

Le graphe de la figure III.17, représente l'évolution du τ_{relax} en fonction de la viscosité, ainsi que la loi d'échelle correspondante.

Le triol et le PU ramifié ont également un comportement de liquides viscoélastiques (figure III.18). Le temps de relaxation terminal, estimé par la même méthode expliquée précédemment, du PU ramifié est de 63 ms et celui du triol de 28 ms.

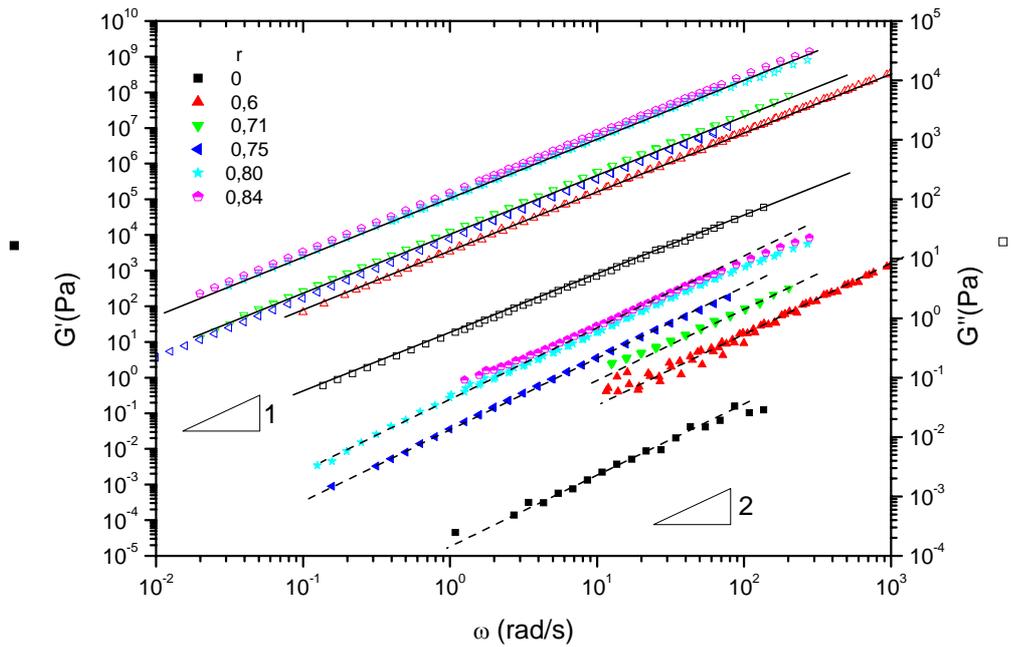


figure III. 16. Courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour les PU linéaires et le diol. Les lignes continues et discontinue représentent respectivement les pentes de 1 et 2.

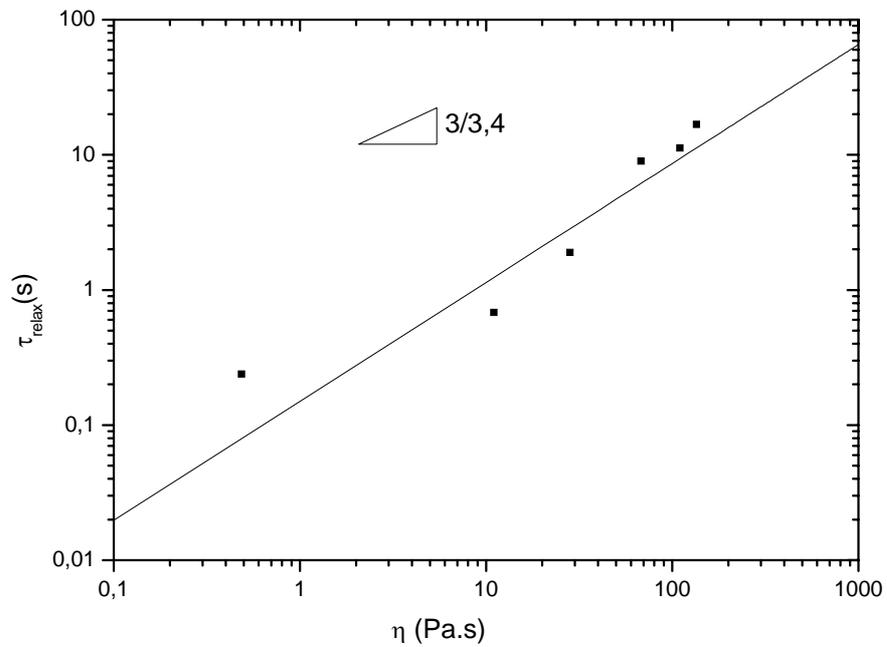


figure III. 17. Temps de relaxation terminal des PU linéaires et du diol à 20°C.

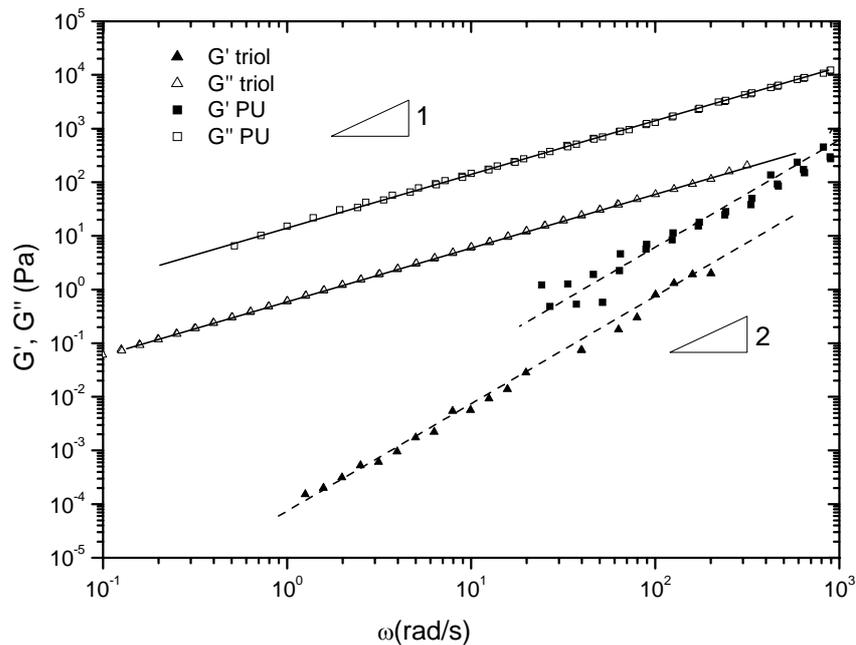


figure III. 18. Courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour le PU ramifié et le trio. Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les pentes de 1 et 2.

III.2.3. Caractérisation des PDMS

Les deux polyméthylsiloxanes (PDMS) utilisés ont été fournis par Rhodia. Le PDMS 30000 a un comportement newtonien sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement exploré (jusqu'à 100 s^{-1}). Le PDMS 100000 a également un comportement newtonien jusqu'à 10 s^{-1} (figure III.19) puis rhéofluidifiant au-delà.

Les courbes en cisaillement dynamique révèlent un comportement de liquide viscoélastique (figure III.20) pour les deux PDMS. Le temps de relaxation terminal du PDMS 30000 est de 15 ms et celui du PDMS 100000 est de 70 ms.

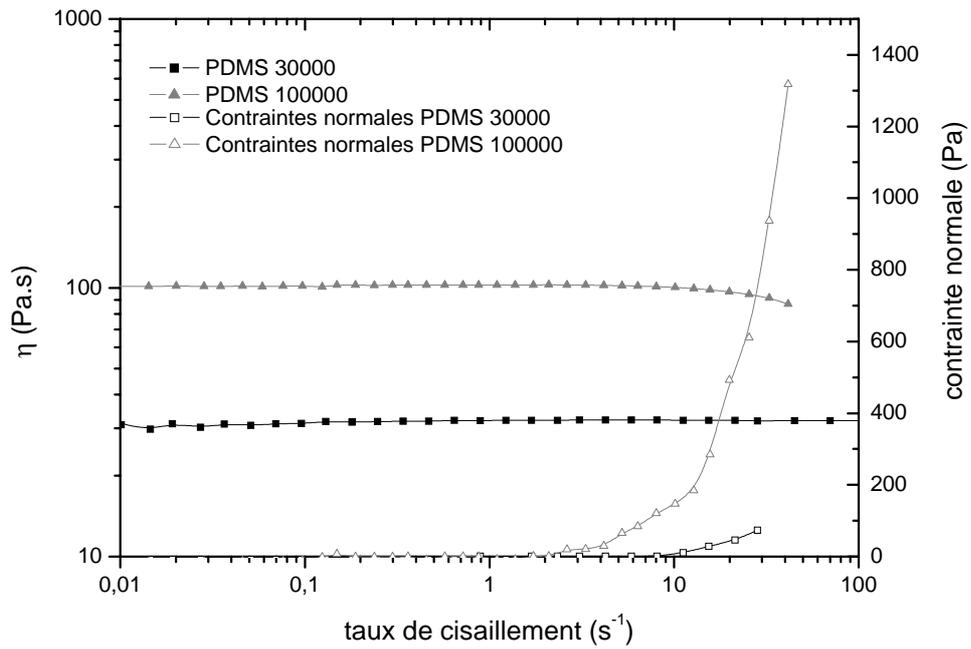


figure III. 19. Evolution des viscosités et des contraintes normales des PDMS 30000 et 100000.

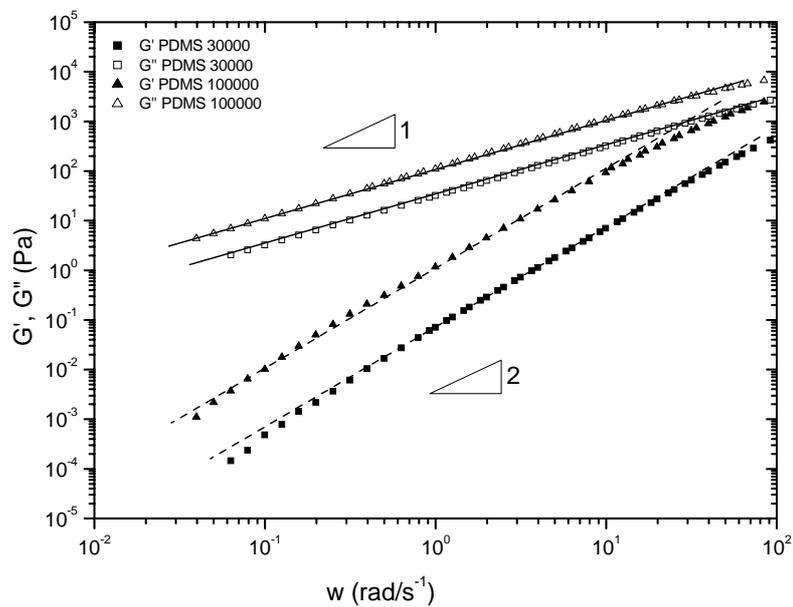


figure III. 20. Evolution des modules G' et G'' des PDMS. Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les pentes de 1 et 2.

III.3. Conclusion

Les différents liquides employés peuvent être considérés comme des liquides newtoniens jusqu'à des taux de cisaillement de 10 s^{-1} . Au-delà, les courbes d'écoulement révèlent des contraintes normales. Ces mêmes contraintes sont d'autant plus importantes que le rapport stoechiométrique est élevé ou que le polymère est ramifié.

Par ailleurs, en faisant varier le rapport stoechiométriques des PU synthétisés, nous pouvons balayer une large gamme de viscosité et donc de rapport de viscosités K (0,015 - 4,1).

La détermination des temps de relaxation des polymères employés montre qu'à température ambiante, ils sont tous inférieurs au centième de seconde.

Enfin, en variant l'architecture du précurseur, (triol ou diol) et en ajustant le rapport stoechiométrique r on est capable d'obtenir un PU ramifié ayant la même viscosité qu'un PU linéaire. Ce point nous permettra d'étudier l'influence de la structure du PU sur la déformation de la goutte à viscosité et tension interfaciale constante.

Chapitre IV.

Déformation et relaxation d'une goutte

Bien que l'étude de la relaxation de forme de goutte déformée a été abordée par différents auteurs (chapitre bibliographie, § I.2), on constate que très peu de travaux ont porté sur l'analyse des grandes déformations.

De ce fait, nous allons essayer d'aborder, dans ce chapitre, cet aspect en suivant la démarche suivante :

- Décrire le comportement de gouttes isolées lors d'une relaxation après un saut de déformation γ_0 .
- Analyser l'effet de γ_0 sur les morphologies observées.
- Quantifier les différents aspects en vue de proposer des lois d'échelles ou "des comportements universels possibles".

Le système choisi est une goutte de PU dans une matrice de PDMS. La mise en place de l'échantillon est décrite dans le chapitre II. La déformation et la relaxation de la goutte ont été observées dans deux plans : vitesse/taux de cisaillement et vitesse/vorticité. Les expériences ont été réalisées pour différents sauts de déformation (γ_0) et pour différents rapports de viscosités (K). L'utilisation de deux matrices différentes, PDMS 30 ($\eta = 32,2$ Pa.s) et PDMS 13 ($\eta = 13,9$ Pa.s) nous a permis de balayer trois décades en K [0,01 – 4,09].

Nous débuterons par la description des morphologies et des mécanismes possibles lors du processus de relaxation en fonction de γ_0 et K .

IV.1. Formes de la goutte en cours de relaxation

Dans toutes les expériences de relaxation, la goutte déformée sera décrite par quatre paramètres déjà introduits dans le chapitre I, à savoir la déformation de Henky des trois axes principaux de la déformation de la goutte : $\ln(\lambda_L)$, $\ln(\lambda_B)$ et $\ln(\lambda_W)$.

Le dernier paramètre est l'orientation de la particule θ dans le champ d'écoulement (voir figure I.1 du chapitre I pour sa définition). Nous ne nous sommes pas intéressés au paramètre de déformation D défini par Taylor [1, 2].

En effet, dans le cas des grandes déformations, $B \ll 1$ et D tend vers 1, ce qui le rend inadapté pour décrire le comportement d'une goutte lors des grandes déformations.

Naturellement, on s'attend à ce que le comportement ou les morphologies adoptées par la goutte dépendent de l'amplitude du saut de déformation. En effet, comme pour les tests en cisaillement continu, l'augmentation de $\dot{\gamma}$ ou du temps entraîne une déformation plus importante de la goutte. Des formes distinctes s'observent alors, allant d'ellipsoïde, cylindre, filament très étiré puis rupture [27]. Dans notre cas, on s'est limité à deux régimes, le premier, que l'on pourrait qualifier de "déformation faible" ou la goutte est très peu déformée et reste sous forme d'ellipsoïde comme il est établi dans la littérature. A ce stade des expériences, et en mesurant la cinétique de relaxation du grand axe de l'ellipsoïde, on peut remonter à la tension interfaciale du système (paragraphe I.3.2 du chapitre I). Ce paramètre nous a permis par ailleurs, de valider notre banc de mesure.

Le deuxième régime, sera repéré par l'instant où la goutte quitte sa forme ellipsoïdale. Dans l'étude de Yamane et al [5], ce point de bifurcation est noté pour $\lambda_L \geq 0,32$. Malheureusement, aucune justification ou explication n'est apportée à cette observation.

C'est surtout sur le deuxième régime, que nous allons porter notre attention. Il s'est avéré nouveau et très intéressant.

IV.1.1. Faibles déformations

A l'application de γ_0 , la goutte s'allonge dans la direction de l'écoulement. Pour compenser entièrement cet allongement, l'axe B se contracte. En revanche, l'axe W ne subit aucune variation tout au long de la relaxation. La goutte garde une forme ellipsoïdale jusqu'à la fin de la relaxation où elle regagne sa forme sphérique (figure IV.1). Dans ces conditions, et par la considération de la conservation du volume, on aboutit à :

$$\ln(\lambda_L) = -\ln(\lambda_B) \quad (\text{IV. 1})$$

et

$$\ln(\lambda_W) = 0 \quad (\text{IV. 2})$$

Ce résultat est conforme aux résultats expérimentaux de la littérature et aux prédictions théoriques [54, 55, 65, 69]. On peut donc l'écrire :

$$\ln(\lambda_L) = \ln(\lambda_{L0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{IV. 3})$$

Où λ_{L0} est le taux d'allongement pris par la goutte à $t = 0$.

Il découle des relations IV.1 et IV.3 que $\ln(\lambda_B)$ va relaxer en suivant une exponentielle croissante avec le même temps caractéristique τ_2 :

$$\ln(\lambda_B) = -\ln(\lambda_L) = -\ln(\lambda_{L0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{IV. 4})$$

D'après les travaux de Paliere [72], comme nous l'avons déjà rapporté dans l'étude bibliographique, le temps de relaxation τ_2 peut se mettre sous la forme (figure IV.2) :

$$\tau_2 = \frac{\tau_{Ca}}{f_1} \quad (\text{IV. 5})$$

avec τ_{Ca} , le temps capillaire et f_1 une fonction qui dépend de K et dont l'expression est donnée dans le chapitre I (équation I.15 du chapitre I) :

τ_2 prend donc en compte la tension interfaciale et le rapport de viscosités.

La figure IV.2 représente les temps de relaxation τ_2 , déterminés à partir de différents systèmes. On constate aisément une bonne concordance entre le modèle et les expériences.

Il est important de signaler que les différents PU étudiés sont synthétisés à partir du même précurseur. La tension interfaciale déterminée pour chaque système est donc identique. Elle est de 4,7 mN/m dans ce cas. Les mesures de tension interfaciale par goutte pendante, confirment par ailleurs ce résultat (annexe IV).

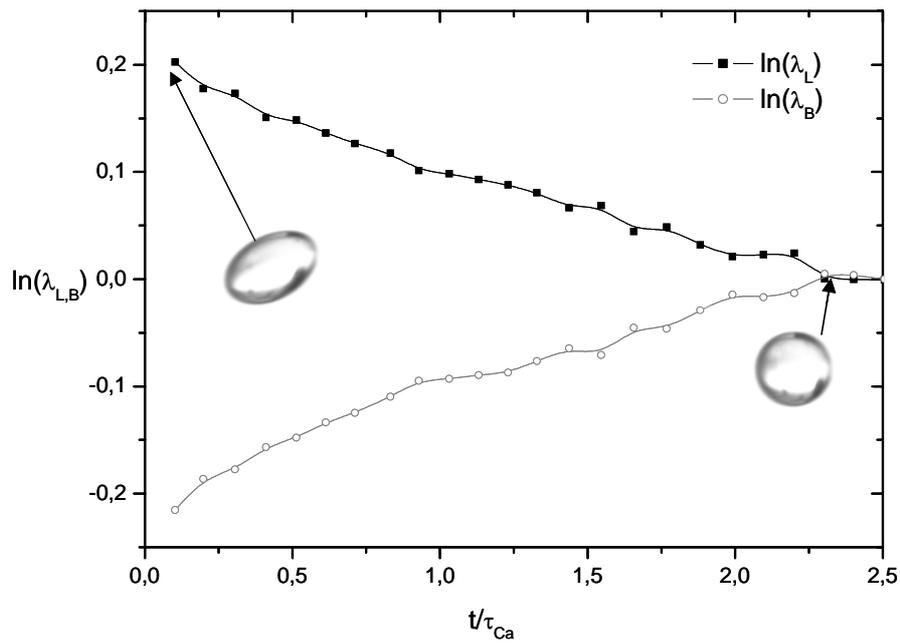


figure IV. 1. Evolutions des $\ln(\lambda_L)$ et de $\ln(\lambda_B)$ durant la relaxation pour $\gamma = 0,05$ et $K = 0,01$ d'une goutte de PU ($\eta_d = 0,48$) dans une matrice de PDMS ($\eta_m = 32,2$) à température ambiante.

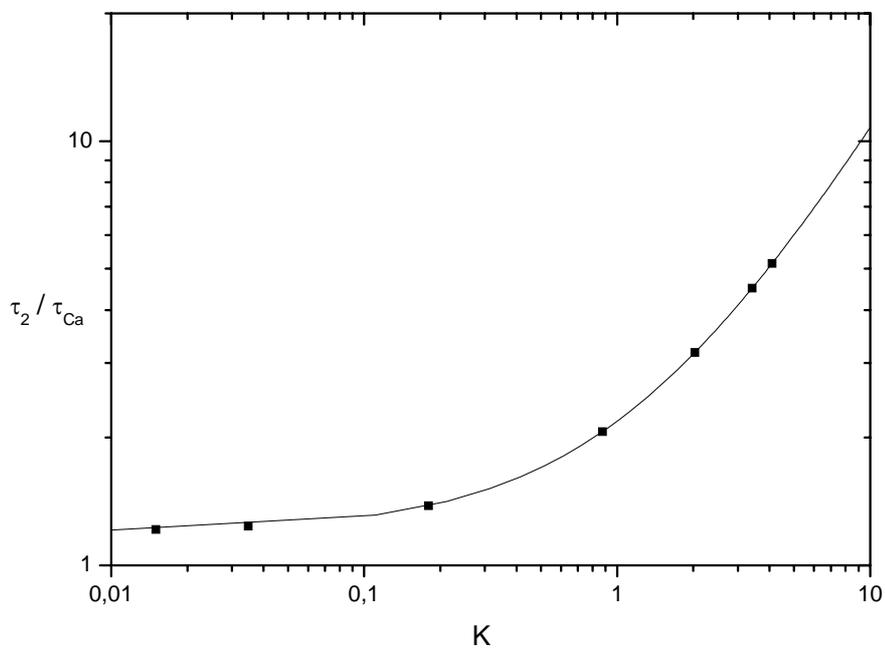


figure IV. 2. Evolution du temps de relaxation terminal τ_2 normalisé par le temps capillaire τ_{Ca} en fonction de K . La courbe continue représente le modèle de la relation IV.5.

IV.1.2. Grandes déformations

Dès que le saut de déformation devient important, la goutte perd rapidement sa forme ellipsoïdale et aborde une relaxation bien différente de celle décrite pour les petites déformations. En plus des morphologies adoptées par la goutte, la variation de l'axe W est la deuxième différence majeure qui existe entre les faibles et les grandes déformations. Bien qu'à l'application de γ_0 , l'axe W ne subit pas de variation, il se contracte puis se dilate pendant la relaxation de forme de la goutte (figure IV.3).

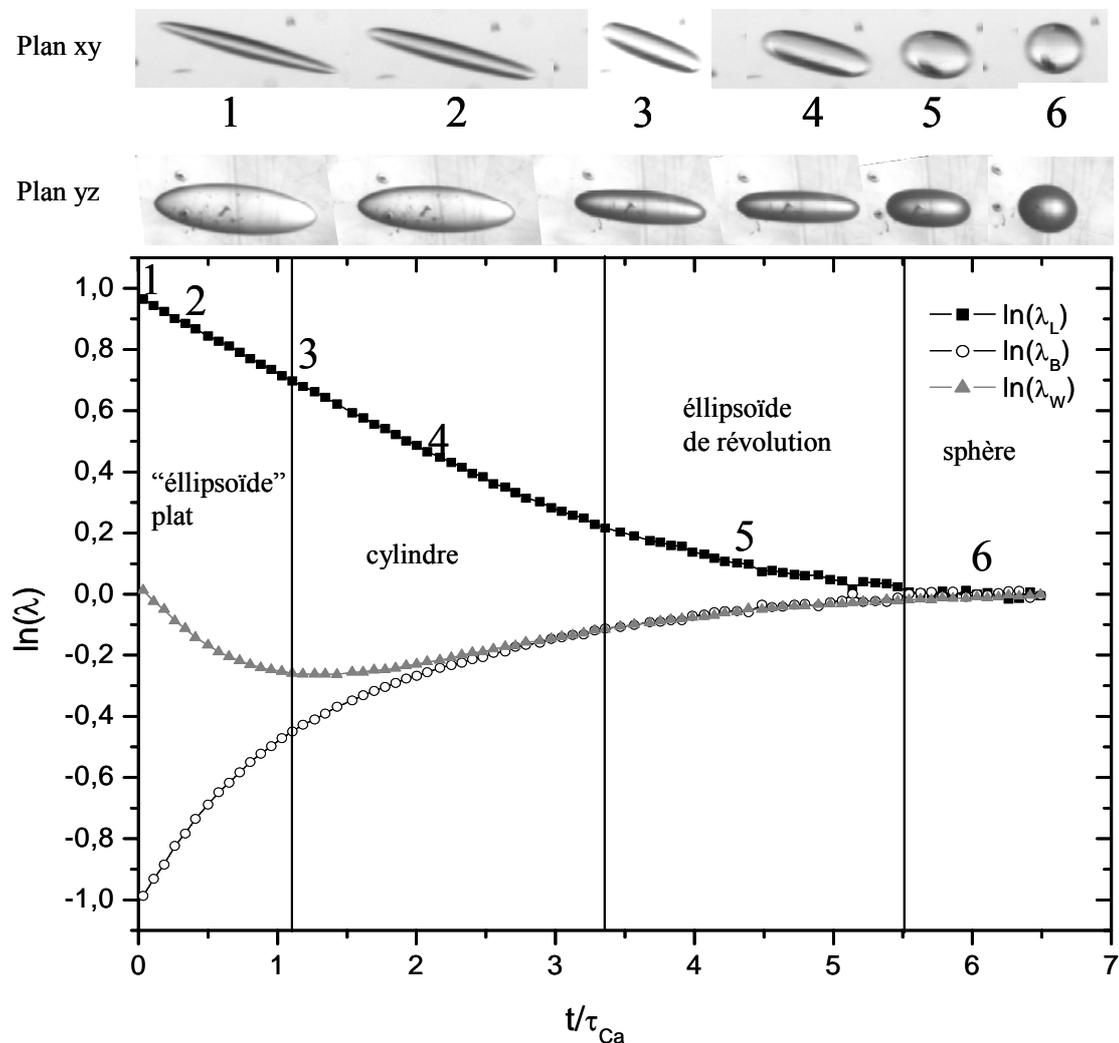


figure IV. 3. Evolutions des $\ln(\lambda)$ durant la relaxation pour d'une goutte de PU dans une matrice de PDMS ($\gamma_0 = 3$ et $K = 0,01$) avec les morphologies représentatives différents stades de la relaxation.

A l'instant où la déformation est appliquée, la goutte s'allonge et s'oriente suivant x avec un angle θ , qui reste inchangé durant toute la relaxation. Suivant B , la goutte se contracte fortement. Sous la violence de la déformation, les extrémités de la goutte s'affine considérablement et prend la forme d'un "œil" comme l'ont déjà constaté Yamane et al par exemple [5]. Suivant W , la goutte ne se déforme pas à $t = 0$, puis se dégonfle légèrement et prend plutôt une forme d'ellipse dans le plan vitesse/vorticité.

Dans les premiers instants de la relaxation, de façon grossière la goutte peut être considérée comme un "ellipsoïde" plat, comme nommé dans la littérature [5], avec des rayons de courbure beaucoup plus faibles aux extrémités. Etant donné la finesse des pointes de la goutte, on comprend facilement que les courbures sont très importantes, ce qui génère des différences de pression et donc des contraintes importantes aux niveau des extrémités. On peut comprendre alors, pourquoi la goutte perd très rapidement la finesse de ses extrémités, suivant l'axe L : c'est pour relaxer ces contraintes et tendre vers des gradients de pression plus réduits au sein de la goutte. Lors de la première phase de la relaxation, l'axe W se contracte et la goutte prend une forme de cylindre légèrement aplati, vu que B et W n'ont pas les mêmes valeurs. La section de ce cigare dans une coupe du plan yz allongé peut être approximée raisonnablement par une ellipse. Par la suite l'axe W commence à se dilater. Lorsque l'axe W devient égal à l'axe B , la goutte prend une forme d'ellipsoïde de révolution. Il ressort de l'ensemble de nos expériences, qu'à cet instant notée t_c , où la goutte change de forme, les dimensions principales de la goutte vérifient les relations suivantes :

$$\ln(\lambda_L) = 0,34 \quad (\text{IV. 6})$$

$$\ln(\lambda_B) = \ln(\lambda_W) = -0,17 \quad (\text{IV. 7})$$

Ces valeurs sont vraiment universelles. Elles ne dépendent pas de K , ni de γ_0 , ni de la matrice et de la tension interfaciale. On peut d'ailleurs aboutir aux mêmes résultats en analysant les quelques résultats présents dans la littérature pour d'autres systèmes [5].

Pendant la dernière étape de la relaxation, la goutte garde cette forme d'ellipse de révolution jusqu'à atteindre une forme sphérique. On retrouve alors, le même comportement décrit pour les faibles déformations.

Avant de revenir en détail sur l'évolution des axes de l'ellipsoïde, nous allons nous intéresser à l'angle d'orientation de la goutte pendant cette expérience de déformation-relaxation.

IV.2. Angle

A l'application de la déformation, la goutte s'oriente dans l'écoulement avec un angle θ puis relaxe tout en restant orientée. L'angle ne change pas durant toute la phase de relaxation. Les différents angles d'orientation relatifs aux sauts de déformation sont reportés sur la figure IV.4.

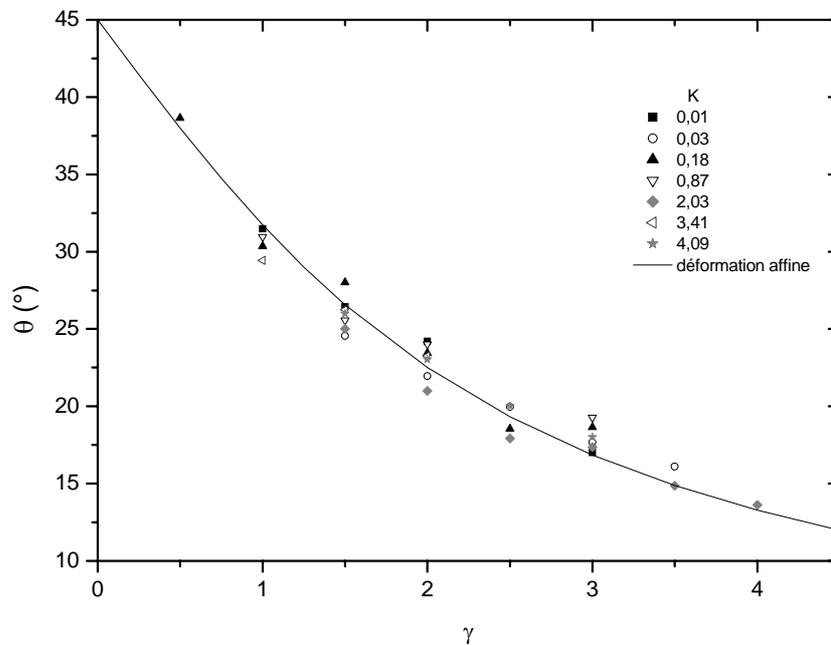


figure IV. 4. Evolution de l'angle d'orientation de la goutte en fonction de γ pour différentes valeurs de K . La courbe continue représente la prédiction du modèle affine :

$$\theta_{\text{affine}} = \frac{1}{2} \cot^{-1} \left(\frac{\gamma_0}{2} \right).$$

Plus γ_0 est important, et plus l'angle est faible, ce qui est facilement compréhensible, car plus l'écoulement est violent à la suite du saut de déformation et plus la goutte est entraînée le long du champ d'écoulement. Ce qui est remarquable, c'est que l'angle est indépendant de K dans la gamme explorée.

De la comparaison avec la prédiction du modèle affine (courbe continue sur la figure IV.4), il apparaît que θ suit “parfaitement” cette prédiction quelque soit le rapport de viscosités K et la valeur de la déformation : il n’y a pas de distinction entre déformations faibles et fortes.

Ce résultat semble assez plausible, car à l’application de γ_0 , les taux de déformations sont très élevés, puisque l’on suppose une application instantanée. La goutte n’a pas le temps de relaxer ou de s’opposer à la déformation engendrée par la matrice. Elle est donc contrainte de suivre les déplacements de la matrice.

Contrairement à θ , l’évolution des axes de la goutte durant sa relaxation est plus complexe.

IV.3. Axe L

IV.3.1. Comportement général

A l’application du saut de déformation, la goutte s’allonge suivant L , et prend une valeur notée L_0 . La relaxation qui suit ne peut pas être complètement représentée par un processus de décroissance exponentielle. En réalité, la relaxation de $\ln(\lambda_L)$ se déroule en deux étapes. Tout d’abord, λ_L décroît, semble-t-il de façon linéaire avec le temps, avec un temps caractéristique τ_1 (figure IV.5 à gauche) :

$$\ln(\lambda_L) = \ln(\lambda_{L0}) - \frac{t}{\tau_1} \quad (\text{IV. 8})$$

Lorsque la goutte atteint une forme d’ellipsoïde de révolution, on retrouve un processus de décroissance exponentielle comme dans le cas des faibles déformations (équation IV.3 et figure IV.5 à droite).

Le graphique de la figure IV.5 montre que les deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 , caractéristiques des deux processus, sont indépendants de la déformation extérieure. On remarque que le passage de l’un à l’autre se produit toujours pour une même valeur de $\ln(\lambda_L)$ qui est de 0,34 quelque soit la taille de la goutte et le rapport de viscosités K . Cette valeur est très proche

des 0,32 obtenus par Yamane et al [5]. On en déduit donc, qu'une courbe universelle de $\ln(\lambda_L)$ en fonction de t/τ_{Ca} , peut donc être obtenue par un décalage horizontal suivant l'axe du temps, et ce pour chaque rapport K indépendamment de γ_0 . Nous reviendrons un peu plus tard sur cette construction potentielle de courbe maîtresse, à partir de cette observation.

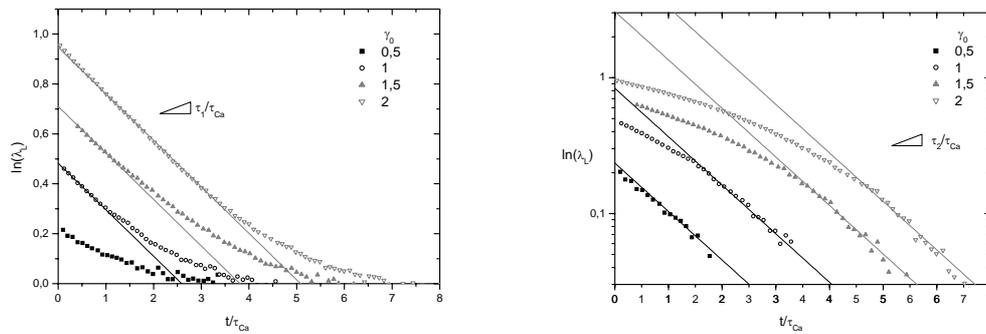


figure IV. 5. Evolution de $\ln(\lambda_L)$ durant la relaxation pour différentes valeurs de γ_0 pour une goutte de PU dans une matrice de PDMS ($K=0,01$ et $T = 20^\circ\text{C}$). Les deux représentations des mêmes résultats sont volontaires, pour mettre en évidence les deux temps de relaxation : les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes le processus de décroissance linéaire (à gauche) et exponentielle (à droite) respectivement pour le premier et le deuxième temps de relaxation.

Regardons d'abord l'influence de K sur ces deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 .

IV.3.2. Lois d'évolution des deux temps de relaxation, τ_1 et τ_2

La figure IV.6 représente les temps de relaxation τ_1 et τ_2 en fonction des différents rapports de viscosités K . τ_2 suit bien la loi de Palierne [72] et τ_1 semble suivre la même évolution mais se trouve légèrement décalé vers des valeurs plus élevées. En clair τ_1 est simplement proportionnel à τ_2 .

$$\tau_1 = 4,4\tau_2 = 4,4 \frac{\tau_{Ca}}{f_1} \quad (\text{IV. 9})$$

Le même résultat fut observé sur un autre système étudié dans le chapitre II, goutte de PIB dans une matrice de PDMS dont le rapport de viscosités K est égale à 0,28 et la tension

interfaciale est de 2,7 mN/m. Des données expérimentales, on peut déduire pour τ_1 et τ_2 , les valeurs respectives de 84 s et 19 s : on retrouve bien le rapport 4,4.

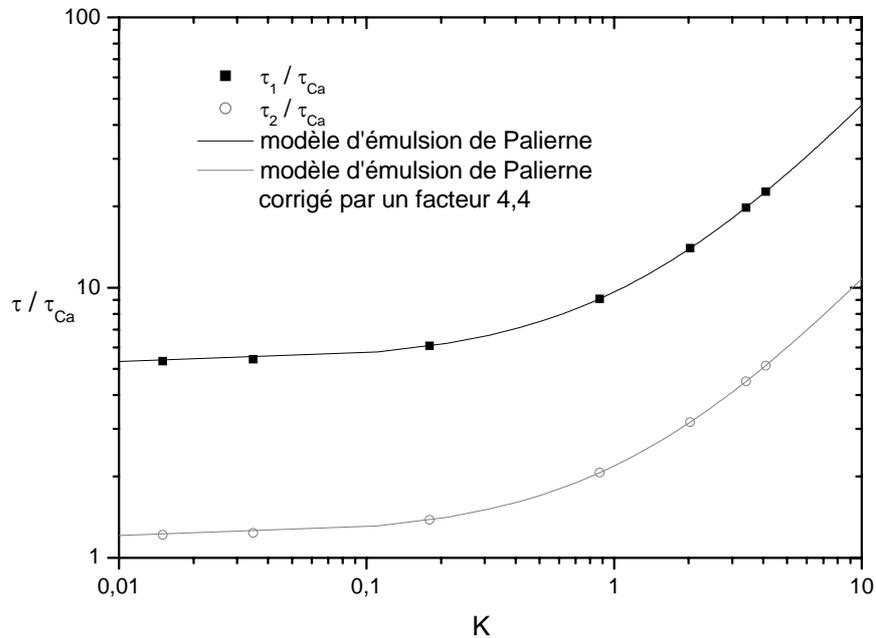


figure IV. 6. Evolution des deux temps de relaxation normalisés par le temps capillaire en fonction de K.

Ainsi peu de paramètres sont nécessaires à la détermination des deux temps de relaxation ; la viscosité de la goutte et de la matrice, la tension interfaciale Γ entre les deux polymères et le rayon de la goutte r_0 .

Pour que la description de la relaxation du grand axe soit complète, il nous reste à déterminer le taux d'étirement maximal λ_{L0} du grand axe de l'ellipsoïde à l'application de γ_0 .

IV.3.3. Taux d'étirement λ_{L0} , à l'application de la déformation

A partir des résultats de l'angle d'orientation θ qui suit parfaitement la prédiction du modèle affine, on peut penser a priori qu'à $t = 0$, juste après l'application de γ , la goutte devrait suivre la même prédiction. En effet, les taux de cisaillement sont très élevés et on peut croire que la goutte sera entraînée immédiatement par l'écoulement de la matrice. Dans ce cas et si la goutte

se déformait de façon affine avec la matrice, λ_{L0} prendrait la valeur λ_L donnée par la déformation affine [80]:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left(\gamma_0 + \sqrt{4 + \gamma_0^2} \right) \quad (\text{IV. 10})$$

où γ_0 est bien entendu la déformation appliquée.

Cette relation est vérifiée uniquement pour le rapport de viscosités de 0,15 (figure IV.7). Pour les autres K, la goutte ne se déforme pas de façon affine avec la matrice. Pour des valeurs de K supérieures à 0,15, la goutte se déforme moins que la prédiction affine à l'inverse des valeurs de K inférieurs à 0,15.

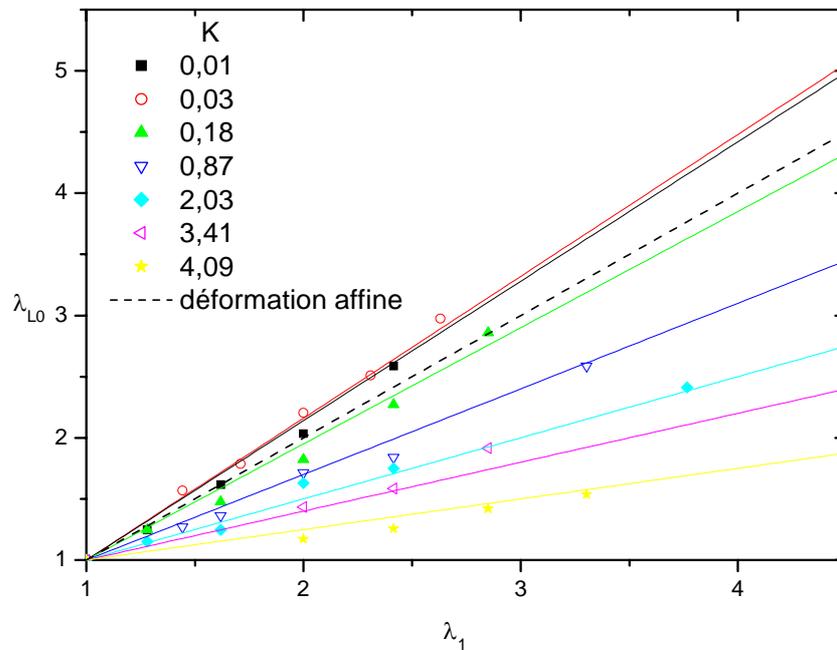


figure IV. 7. Evolution de λ_{L0} en fonction de λ_1 pour différents K.

Par ailleurs, on remarque que le taux d'étirement du grand axe varie linéairement avec λ_1 avec une pente, p, dépendant de K (figure IV.7) :

$$p = \frac{\lambda_{L0} - 1}{\lambda_1 - 1} \quad (\text{IV. 11})$$

Delaby et al [81] ont proposé, pour expliquer la différence, entre la déformation affine de la matrice et celle de la goutte, que la déformation au voisinage des extrémités principales de la goutte, serait différente de celle de la matrice. Pour $K < 1$, la déformation du grand axe de la goutte est supérieur à déformation affine alors qu'elle est plus faible pour $K > 1$. La figure IV.8 représente le deuxième cas, où K est supérieur à un.

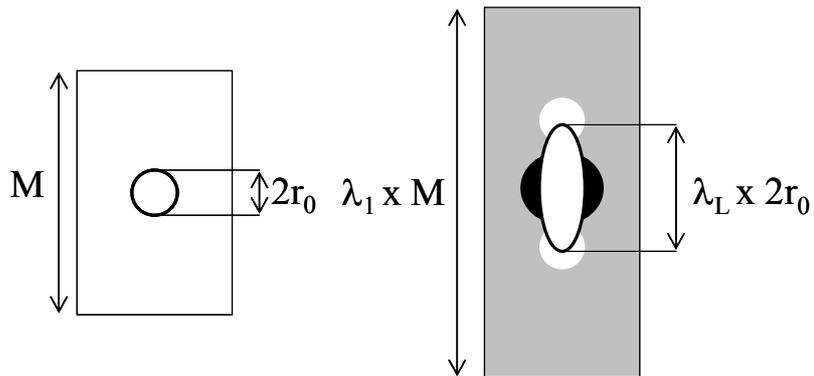


figure IV. 8. Schéma d'une goutte dans un matrice avant et après, dans le cas où $\lambda_L > \lambda_1$. Dans les zones noires, la déformation de la matrice est supérieure à la déformation moyenne λ_1 (en gris) alors qu'elle est plus faible dans les zones blanches.

Pour quantifier cette différence avec la déformation affine, Delaby et al [81] ont dérivé, dans le cas de tests en élongation, l'expression de la pente p qui montre la dépendance de p avec le rapport de viscosités K (équation IV.12).

$$\frac{\lambda_{L0} - 1}{\lambda_1 - 1} = \frac{5}{2K + 3} = f_2 \quad (\text{IV. 12})$$

Naturellement, il ressort que plus K est élevé et moins on serait efficace à étirer la goutte. Une forte viscosité, comparée à celle de la matrice, nécessitera bien évidemment des contraintes plus importantes pour pouvoir l'étirer.

Si on trace les pentes p issues de nos tests de relaxation, pour chaque K (figure IV.9), on constate deux choses :

- Les déformations initiales de λ_{L0} sont plus faibles que celle attendues suivant les prédictions d'une déformation affine.

- Les résultats suivent de manière qualitative la même allure que l'équation proposée par Delaby et al [81].

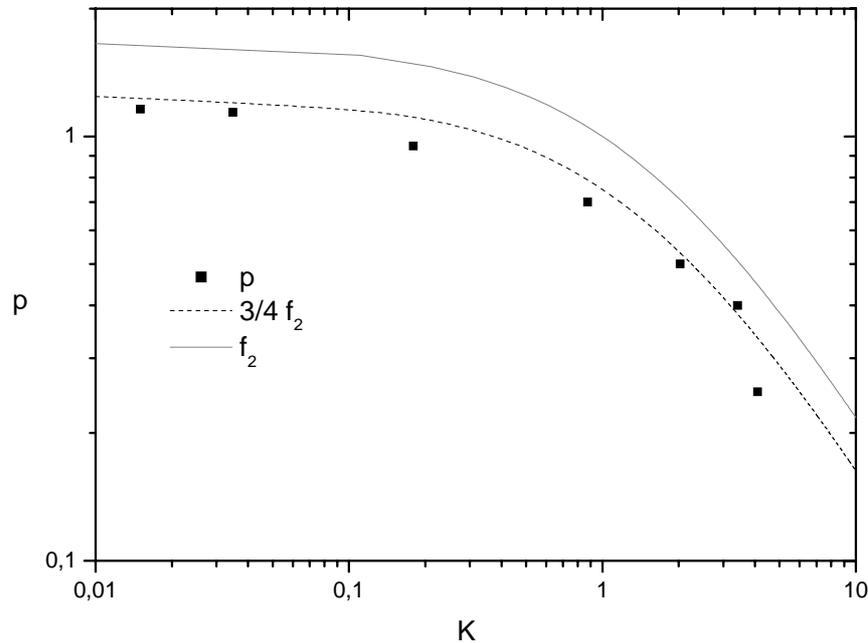


figure IV. 9. Evolution de p avec K . La courbe continue représente l'expression dérivé par Delaby et al [81].

En fait, nos résultats montre une pente 25 % plus faible que celle prédite par Delaby et al [81], ce qui nous amène à envisager plusieurs causes pour comprendre cette différence.

$$(\lambda_{L0}) = \frac{3}{4} f_2 (\lambda - 1) + 1 \quad (\text{IV. 13})$$

Tout d'abord la tension interfaciale de notre système ($\Gamma = 4,7$ mN) est voisine de celles des systèmes de Delaby (1,7 et 5,9 mN/m) [81]. On ne peut donc incriminer ce paramètre. Néanmoins, nous n'avons pas tenté de systèmes à plus faibles ou plus fortes tensions interfaciales. Nous pensons qu'il serait intéressant, de changer ce paramètre, par l'ajout de tensioactifs par exemple, et de voir ce que cela changerait pour un système de même rapport K . Le deuxième paramètre qui peut être à l'origine de cette différence est la rhéologie du système, et principalement celle de la goutte. Par rhéologie, nous pensons en particulier à l'élasticité du polymère constituant la goutte, comme l'ont déjà suggéré certains auteurs [3, 13]. Les courbes de

rhéologie ont en effet montré des contraintes normales, reflétées par la mesure de la deuxième différence des contraintes normales N_1 , non négligeables à forts taux de cisaillement. Au démarrage, les taux de cisaillement peuvent se révéler très élevés. Un problème cependant se pose. Si l'élasticité de la goutte était à l'origine du décalage entre nos résultats et la théorie, ce décalage ne devrait pas être constant. En effet l'élasticité du PU constituant la goutte augmente avec le rapport de viscosités K . Il est cependant possible que les différences de contraintes normales soient trop faibles pour qu'elles puissent avoir une influence significative.

Maintenant que la relaxation de l'axe L est complètement décrite à chaque γ_0 , nous allons nous intéresser au caractère universel au niveau de l'allure des courbes pour les différents γ_0 , à K donné.

IV.3.4. Courbes maîtresses de relaxation de forme de goutte

Les courbes de relaxation, pour différentes valeurs de saut de déformation peuvent être superposées par un simple décalage suivant l'axe du temps (figure IV.10). Ceci est rendu possible par l'invariabilité des deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 et la valeur de $\ln(\lambda_L)$ à laquelle le changement de processus de relaxation se produit.

La figure IV.10, donne un exemple de construction de courbe maîtresse dans deux représentations, pour les mêmes données, pour distinguer les deux processus de relaxation.

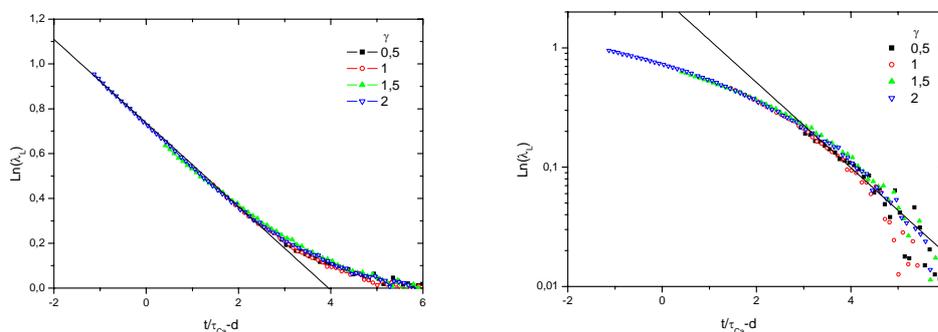


figure IV. 10. Evolution de λ_L durant la relaxation de forme d'une goutte de PU dans une matrice de PDMS pour différentes valeurs de γ_0 ($K = 0,01$). Les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes, le processus de décroissance linéaire (à gauche) et exponentielle (à droite) respectivement au premier et deuxième régime de relaxation.

Les valeurs du décalage d , sont repris pour différents systèmes à différents K dans la figure IV.11. Les résultats concernent la construction d'une courbe maîtresse sur une courbe de référence pour $\gamma = 1,5$.

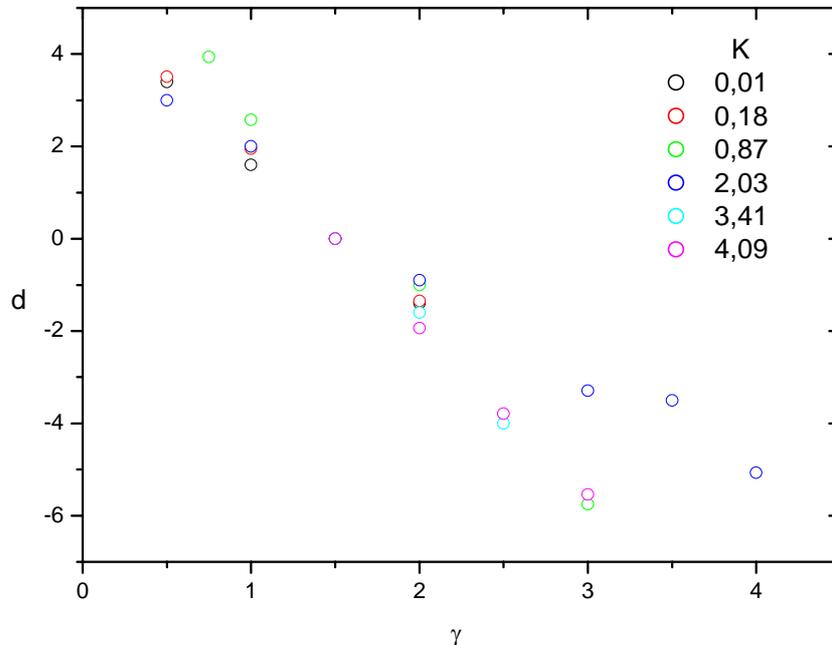


figure IV. 11. Evolution du décalage d avec la déformation extérieure, pour différents K et $\gamma_{ref} = 1,5$.

Qualitativement, d semble inversement proportionnel à γ_0 . Même si les allures des courbes sont semblables, il ne se dégage pas de courbe universelle. En revanche, nous allons montrer par la suite qu'il est possible de prédire ce décalage.

Un autre type de construction de courbes maîtresse caractérisant la relaxation d'une goutte a été également proposés Vananrorye et al [94] dans le cas d'un milieu confiné. Ils ont choisit

d'exprimer la paramètre de forme de la goutte par $\left(\frac{L^2 - B^2}{4}\right)$ [95], paramètre qui varie comme :

$$\frac{L^2 - B^2}{4} = \left(\frac{L^2 - B^2}{4}\right)_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{IV. 14})$$

$\left(\frac{L^2 - B^2}{4}\right)_0$ représente le paramètre de forme de la goutte à l'application de la déformation.

Les courbes maîtresses sont obtenus en normalisant $\left(\frac{L^2 - B^2}{4}\right)$ par $\left(\frac{L^2 - B^2}{4}\right)_0$ et le temps τ_2 par $(L_0/B_0)^{2/3}$. Le facteur 2/3 est probablement dû au confinement.

Nous allons maintenant présenter l'équation qui décrit la relaxation du grand axe de la goutte.

IV.3.5. Modèle de relaxation de L

En tenant compte des deux processus de relaxation, l'expression complète de la relaxation de l'axe L serait la suivante :

- Pour $t < t_c$, l'équation se déduit aisément des conclusions concernant l'expression de λ_{L0} et du temps de relaxation, en combinant les équations IV.8, IV.9, IV.13 :

$$\ln(\lambda_L) = \ln\left(\frac{3}{4} f_2 (\lambda - 1) + 1\right) - \frac{f_1}{4,4 \tau_{Ca}} t \quad (\text{IV. 15})$$

Cette équation permet de déduire le temps de coupure (t_c) entre les deux régimes de relaxation qui se produit pour $\ln(\lambda_L) = 0,34$:

$$t_c = \left[\ln\left(\frac{3}{4} f_2 (\lambda_1 - 1) + 1\right) - 0,34 \right] \frac{4,4 \tau_{Ca}}{f_1} \quad (\text{IV. 16})$$

- Pour $t > t_c$, le processus de décroissance s'écrit comme suit :

$$\ln(\lambda_L) = m \exp\left(-\frac{f_1}{\tau_{Ca}} t\right) \quad (\text{IV. 17})$$

Le facteur m est déterminé pour $t = t_c$ et $\ln(\lambda_L) = 0,34$.

$$\ln(\lambda_L) = m \exp\left(-\frac{f_1}{\tau_{Ca}} t_c\right) = 0,34 \quad (\text{IV. 18})$$

$$m = \frac{0,34}{\exp\left(-\frac{f_1}{\tau_{Ca}} t_c\right)} \quad (\text{IV. 19})$$

L'expression de $\ln(\lambda_L)$ s'exprime donc, pour $t > t_c$:

$$\ln(\lambda_L) = \frac{0,34}{\exp\left(-\frac{f_1}{\tau_{Ca}} t_c\right)} \exp\left(-\frac{f_1}{\tau_{Ca}} t\right) \quad (\text{IV. 20})$$

De l'équation décrivant la relaxation de L, il découle simplement que la construction des courbes maîtresses serait obtenues par la détermination du temps t_c pour lequel se produit le changement de régime, donc pour $\ln(\lambda_L) = 0,34$ (équation IV.16).

Par normalisation par le temps capillaire, d s'exprime donc comme suit :

$$d = \left[\ln\left(\frac{3}{4} f_2 (\lambda - 1) + 1\right) - 0.34 \right] \frac{4.4}{f_1} \quad (\text{IV. 21})$$

Ainsi pour une déformation de référence donnée, le décalage n'est fonction que du rapport de viscosités. Le graphique de la figure IV.12 compare les décalages expérimentaux avec ceux déterminés par l'expression I.25 en prenant comme référence une déformation de 1,5. Les résultats sont en accord avec l'expression de l'équation IV.21.

Ainsi, la connaissance des paramètres physiques du système et de l'expérience, η_d , η_m , Γ , r_0 et γ_0 , permet de décrire complètement la relaxation du grand axe de la goutte (figure IV.13).

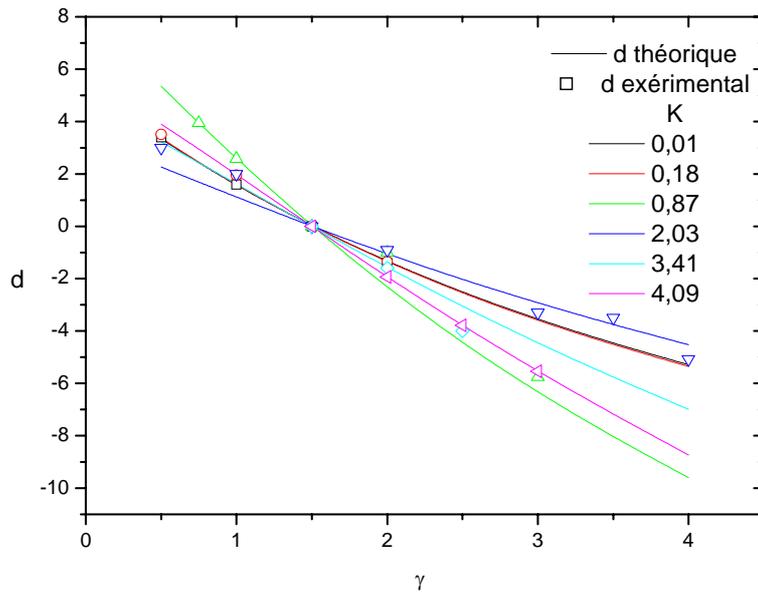


figure IV. 12. Evolution du décalage d avec la déformation extérieure, pour différents K pour une construction de courbe maîtresse donnée à $\gamma_{ref} = 1,5$.

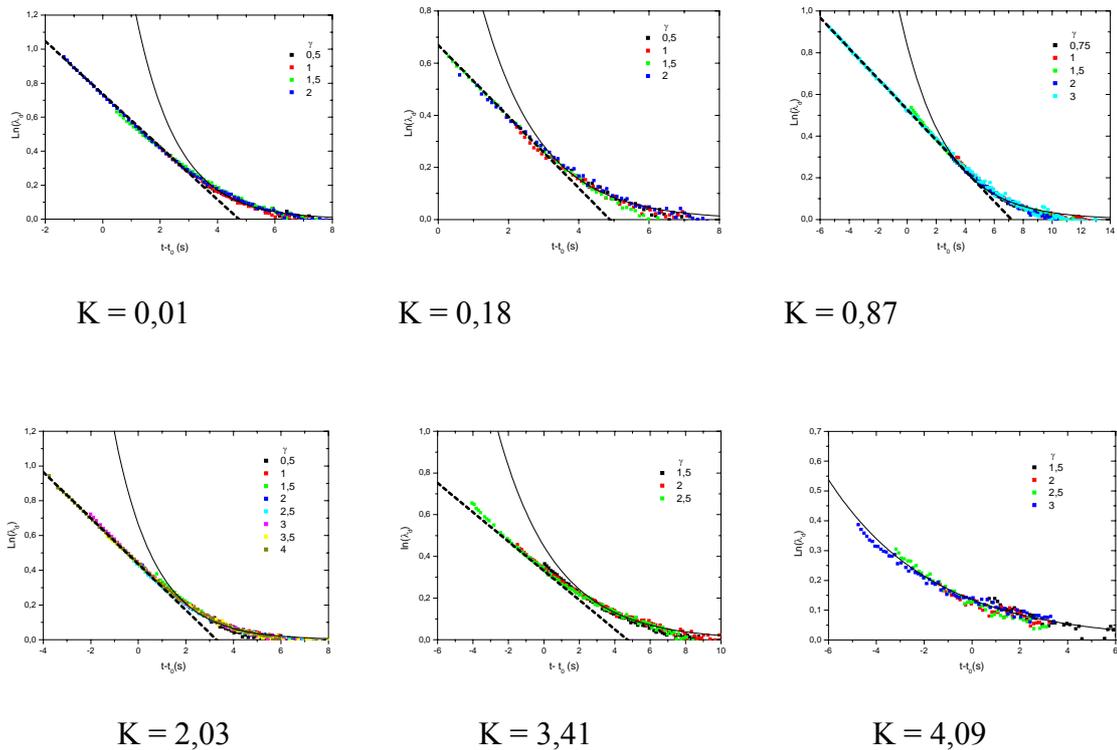


figure IV. 13. Courbe maîtresse de l'évolution de $\ln(\lambda_L)$ durant la relaxation pour un γ de référence de 1,5. Les symboles représentent les résultats expérimentaux, les lignes discontinues l'équation IV.15 et les lignes continues, l'équation IV.20. Chaque graphique représente un système caractérisé par un rapport K .

Selon ces résultats, il nous reste à comprendre et à expliquer l'origine des trois phénomènes; le pourquoi du changement de processus de relaxation, l'expression de τ_1 et la valeur 0,34 de $\ln(\lambda_L)$ à laquelle le changement de processus se déroule. Dans cette optique, nous avons envisagé deux voies, une se basant sur l'évolution de la surface de la goutte et l'autre sur l'évolution de la courbure de la goutte.

En effet, la déformation de la goutte, en quittant sa forme sphérique, entraîne deux phénomènes, l'augmentation de sa surface et le changement inévitable de son rayon de courbure. On peut penser que la relaxation de la goutte est motivée par deux processus. D'un côté, la diminution de son aire A qui diminuerait la force F induite par la tension interfaciale ($F = \Gamma \cdot A$) et d'un autre côté, le changement de courbure qui entraîne des différences de pressions non uniformes le long de la surface de la goutte déformée. Young et Laplace [96, 97] ont montré que ce saut de pression à travers une interface courbe délimitant deux phases fluides, s'écrit :

$$\Delta P = P_i - P_e = \Gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{IV. 22})$$

P_i et P_e sont les pressions de part et d'autre de l'interface, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure algébriques principaux de l'interface au point considéré (la surpression règne du côté de l'interface où se trouve le centre de la courbure).

Si la considération de l'aire de la goutte est quelque peu envisagée dans la littérature [5], la considération de la courbure de la goutte n'est quasiment jamais évoquée.

IV.4. Interprétation

IV.4.1. Surfaces normalisées

Yamane et al [5] ont déjà tenté d'expliquer l'origine du changement de forme de la goutte lors de sa relaxation en se basant sur la variation de l'aire de la goutte en cours de sa relaxation. Pour ceci, ils ont tracé la surface normalisée en fonction de λ_L , pour différentes

considérations de forme. Ils ont conclu qu'un changement de forme de la goutte (ellipse plate vers cylindre puis ellipsoïde de révolution) engendre une réduction plus importante de la surface de la goutte, qu'une simple diminution de l'axe L . Si la goutte relaxe à partir d'une forme de cylindre, en réduisant son axe principale, et bien ceci contribue à la diminution de la surface. On devrait alors voir, à une valeur critique de λ_L , la goutte changer de forme pour passer à un ellipsoïde de révolution par exemple, conduisant à une réduction plus importante de son aire.

Cependant, si on reprend les mêmes calculs que Yamane et al [5] ont effectué pour déterminer la surface normalisée de l'ellipsoïde et d'un cylindre en fonction de λ_L , la surface de l'ellipsoïde est toujours supérieure (figure IV.14) quelque soit le taux d'étirement λ_L . L'annexe V donne le détail des calculs des aires pour les morphologies considérés. Aucune intersection entre les deux courbes n'est donc possible. Ceci implique que l'augmentation de surface d'un goutte engendrerait toujours une forme de cylindre quelque soit λ_L , car pour un volume donné, c'est pour cette morphologie que l'on aurait la surface la plus petite en comparaison à l'ellipsoïde de révolution. Les résultats expérimentaux ne vont pas dans ce sens, car pour le début de la déformation, la goutte est plutôt sous forme d'ellipsoïde. La considération seule de la surface de la goutte ne peut donc pas expliquer les deux modes de relaxation.

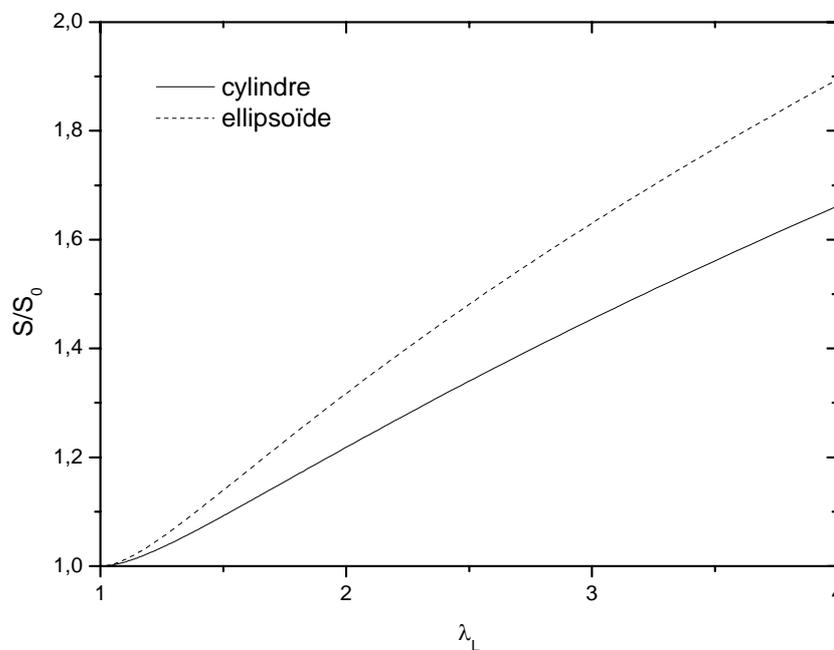


figure IV. 14. Comparaison des surfaces normalisées S/S_0 de la goutte en fonction de λ_L pour un cylindre et un ellipsoïde de révolution à volume constant.

IV.4.2. Courbures

Une autre origine possible du changement de forme est l'évolution de la courbure de la goutte. Pour une goutte déformée, la différence de pression à l'interface des deux phases n'est pas uniforme. Dans sa relaxation, il semble que la goutte tend à diminuer le gradient de pression pour s'approcher de l'état d'équilibre où ΔP est uniforme sur toute la surface de la sphère. De manière à approfondir cette idée, simplifions le problème en ne considérant que les deux extrêmes de ΔP qui seront définies au niveau des pôles de la goutte. Ils dépendront bien entendu de l'hypothèse considérée sur la morphologie de la goutte observée dans cette étude. Nous allons assimiler la forme de la goutte à un cylindre avec deux extrémités sphériques dans la première partie de sa relaxation (figure IV.15 à gauche). Dans la deuxième partie de la relaxation, nous la représenterons par un ellipsoïde de révolution (figure IV.15 à droite). Il est bien évident que ce modèle peut être amélioré mais, il s'agit ici d'établir une première approche sans pour autant que le calcul ne soit trop complexe.

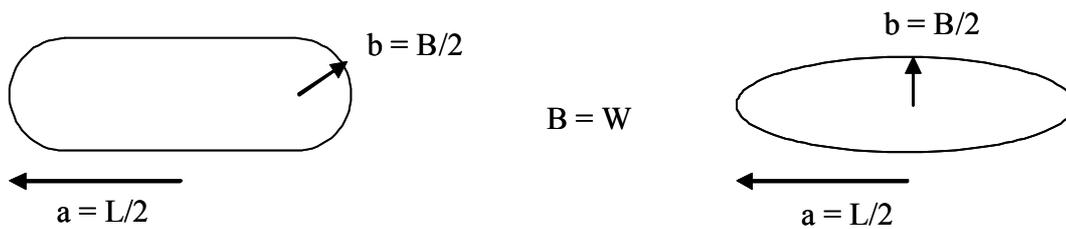


figure IV. 15. Schéma de la forme cylindrique aux extrémités sphériques (à gauche) et de la forme ellipsoïde de révolution (à droite) avec les paramètres dimensionnels respectifs.

Forme cylindrique aux extrémités sphériques :

Les courbures extrêmes pour une forme cylindrique, aux extrémités sphériques, se localisent aux extrémités sphériques (H_1 pour la courbure la plus élevée) et sur la génératrice du cylindre (H_2 pour la courbure la plus faible). Aisément, on peut trouver que :

$$H_1 = \frac{1}{b} + \frac{1}{b} = \frac{2}{b} \qquad H_2 = \frac{1}{b} + \frac{1}{\infty} = \frac{1}{b} \qquad \text{(IV. 23)}$$

En normalisant ces courbures par le rayon initial de la goutte r_0 , on obtient les courbures normalisées suivantes :

$$C_1 = \frac{2r_0}{b} = \frac{2}{\lambda_B} \quad (\text{IV. 24})$$

$$C_2 = \frac{r_0}{b} = \frac{1}{\lambda_B} \quad (\text{IV. 25})$$

où C_1 et C_2 représentent respectivement les courbures normalisées maximale et minimale.

Comme la différence de pression ΔP entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, est liée à la courbure, nous allons considérer le gradient comme la différence entre le maximum et le minimum de cette différence de pression. Ce gradient est exprimé en fonction de la différence de courbure normalisée maximale et minimale (C_c) (figure IV.16) :

$$\delta(\Delta P)_n = \Gamma C_c = \Gamma(C_1 - C_2) \quad (\text{IV. 26})$$

d'où

$$\delta(\Delta P)_n \propto C_c = \frac{1}{\lambda_B} \quad (\text{IV. 27})$$

Les évolutions des courbures sont donc reportées sur le graphique de la figure IV.16 : la première remarque est que $\delta(\Delta P)_n$ décroît comme l'inverse de λ_B . Durant les premiers instants, λ_B est faible, ce qui a pour conséquence d'avoir un $\delta(\Delta P)_n$ élevé. A mesure que la goutte relaxe, λ_B augmente et donc $\delta(\Delta P)_n$ diminue en tendant vers un quant λ_B tend vers un.

On peut également exprimer $\delta(\Delta P)_n$ en fonction de λ_L , en considérant la conservation de volume de la goutte. En effet comme le volume du cylindre V_c est égal au volume de la sphère initiale V_0 :

$$2\pi \left(ab^2 - \frac{b^3}{3} \right) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad (\text{IV. 28})$$

On peut lier λ_L et λ_B par l'équation :

$$\lambda_L = \frac{2 + \lambda_B^3}{3\lambda_B^2} \quad (\text{IV. 29})$$

Les figure IV.16 et IV.17 représentent les courbures normalisées de la forme cylindrique respectivement en fonction de λ_B et λ_L .

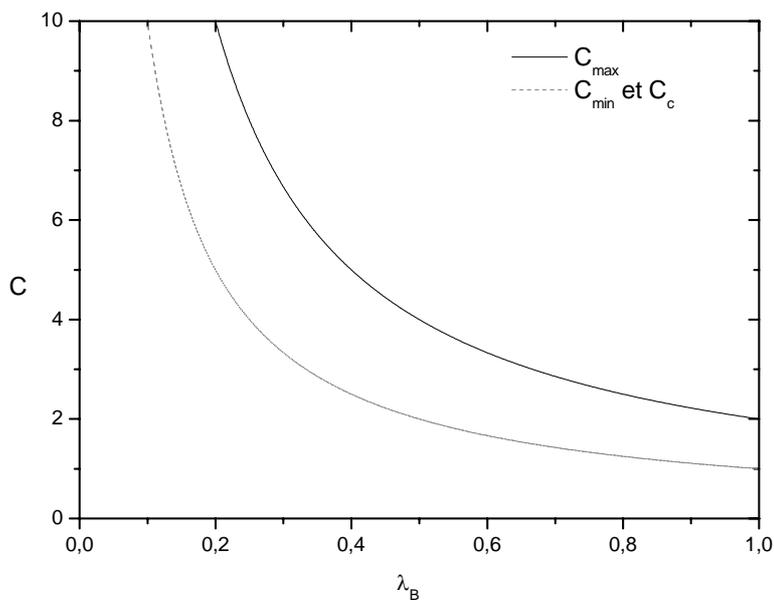


figure IV. 16. Evolution des courbures normalisées de la forme cylindrique en fonction de (λ_B).

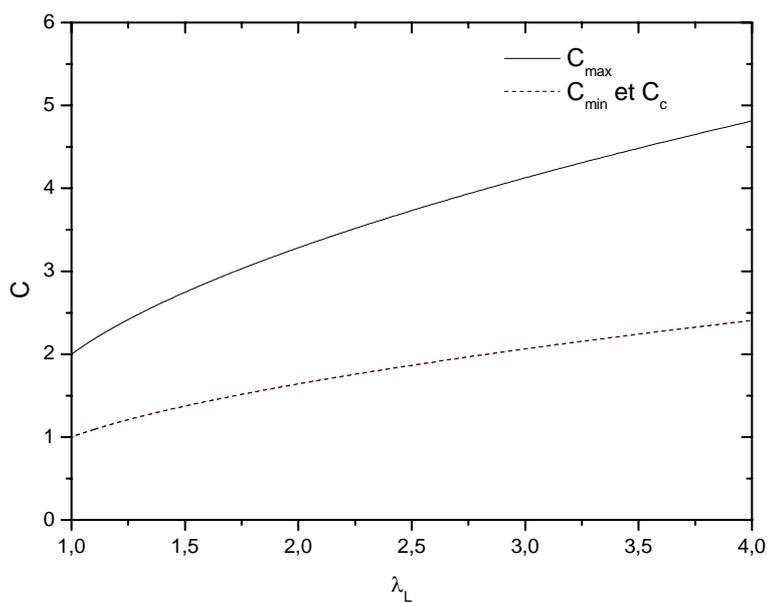


figure IV. 17. Evolution des courbures normalisées de la forme cylindrique en fonction de (λ_L).

Forme ellipsoïdale

Dans le cas d'un ellipsoïde, la courbure moyenne normalisée s'écrit, en coordonnées sphériques, sous la forme (annexe VI) :

$$C = \frac{(\lambda_B^6 - 1) \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \lambda_B^6 + 1}{2\lambda_B [(\lambda_B^6 - 1) \cos^2 \theta \sin^2 \phi + 1]^{3/2}} \quad (IV. 30)$$

Pour exemple, la courbure normalisée C est représentée ci dessous pour $\lambda_B = 0,5$, en fonction de θ et ϕ avec les projections respectives à $\theta = (0, \pi/2$ et $\pi)$ pour le graphe de gauche et pour $\phi = \pi/2$ le graphe de droite.

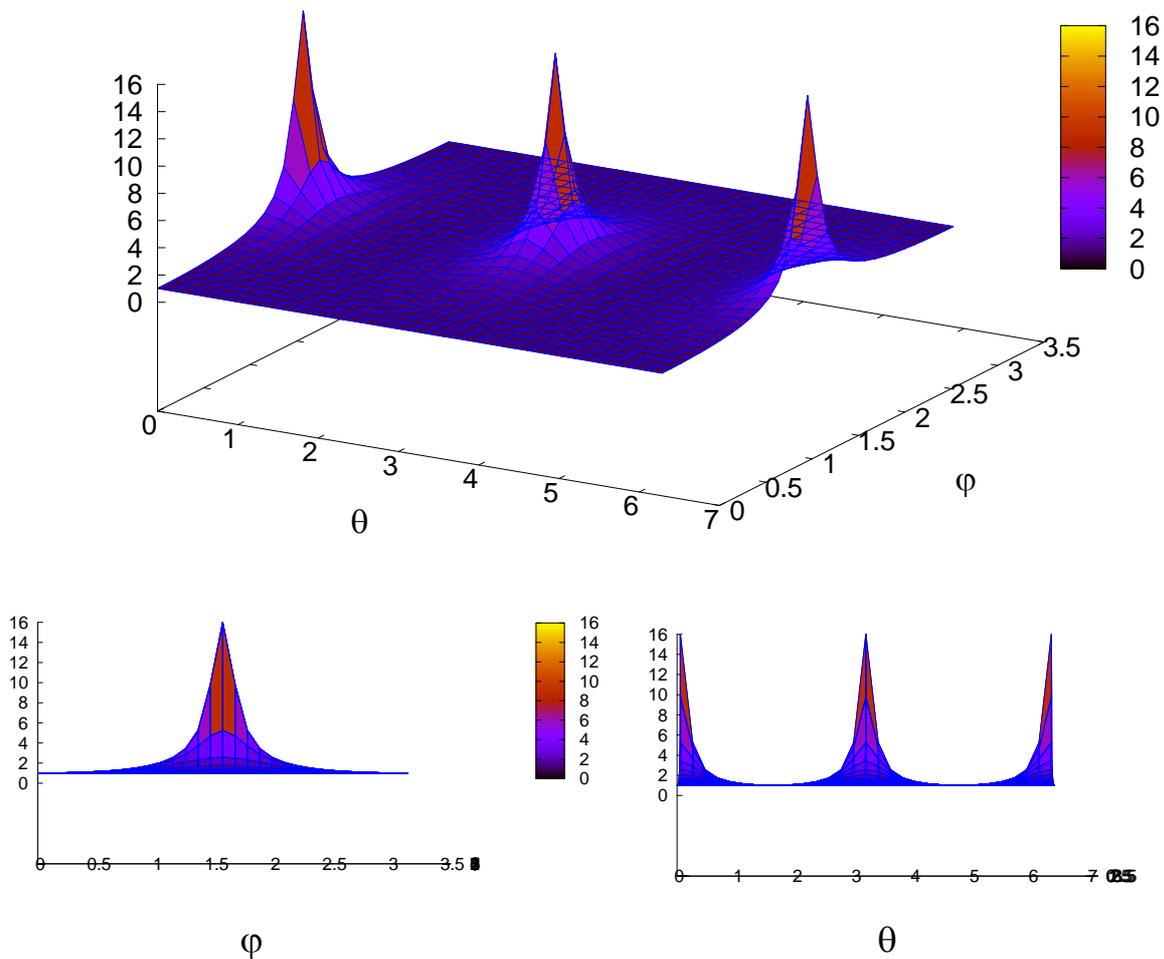


figure IV. 18. Courbure normalisée pour $\lambda_B=0,5$.

Les maximums et les minimums de la courbure normalisée se déduisent facilement et sont indiqués dans le tableau suivant.

	Max	Min
θ	0, π et 2π	$\pi/2$ et $3\pi/2$
φ	$\pi/2$	0 et π

Tableau IV. 1. Maximums et minimums de la courbure normalisée pour un ellipsoïde de révolution

On peut donc déterminer les courbures normalisées maximale et minimale.

$$C_{\max} = \frac{1}{\lambda_B^4} \quad (\text{IV. 31})$$

$$C_{\min} = \frac{1 + \lambda_B^6}{2\lambda_B} \quad (\text{IV. 32})$$

Le gradient de différence de pression normalisée est de nouveau approximé comme étant proportionnel à la différence entre la courbure normalisée maximale et minimale (figure IV.19):

$$\delta(\Delta P)_n \propto C_e = C_{\max} - C_{\min} \quad (\text{IV. 33})$$

et

$$C_e = \frac{2 - \lambda_B^3(1 + \lambda_B^6)}{2\lambda_B^4} \quad (\text{IV. 34})$$

Le gradient de ΔP peut également s'exprimer en fonction de λ_L (figure IV.20) en considérant la conservation du volume de la goutte tout le long de sa déformation :

$$\delta(\Delta P)_n = C_e = \lambda_L^2 - \frac{\lambda_L^3 + 1}{2\lambda_L^{5/2}} \quad (\text{IV. 35})$$

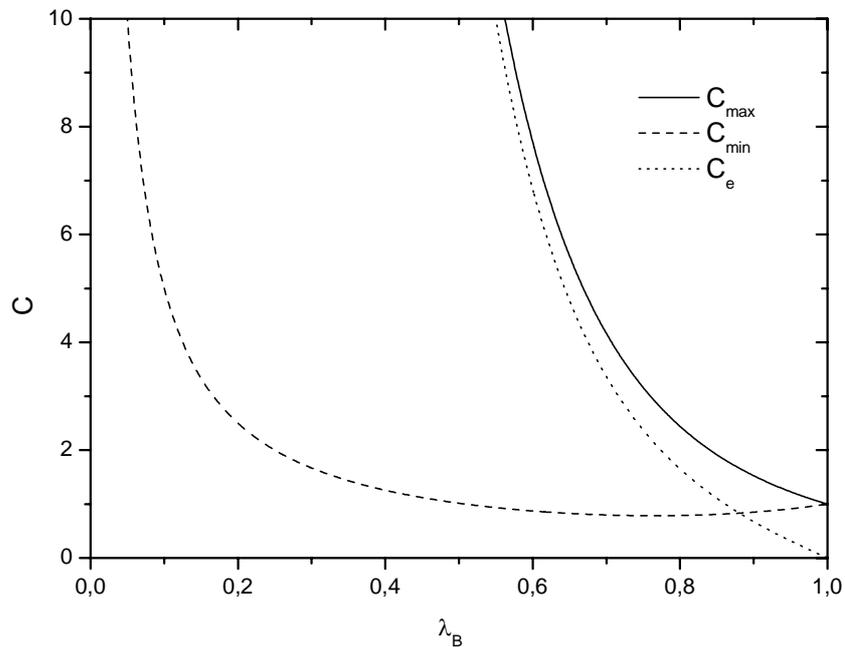


figure IV. 19. Evolution des courbures normalisées de la forme ellipsoïdale en fonction de (λ_B).

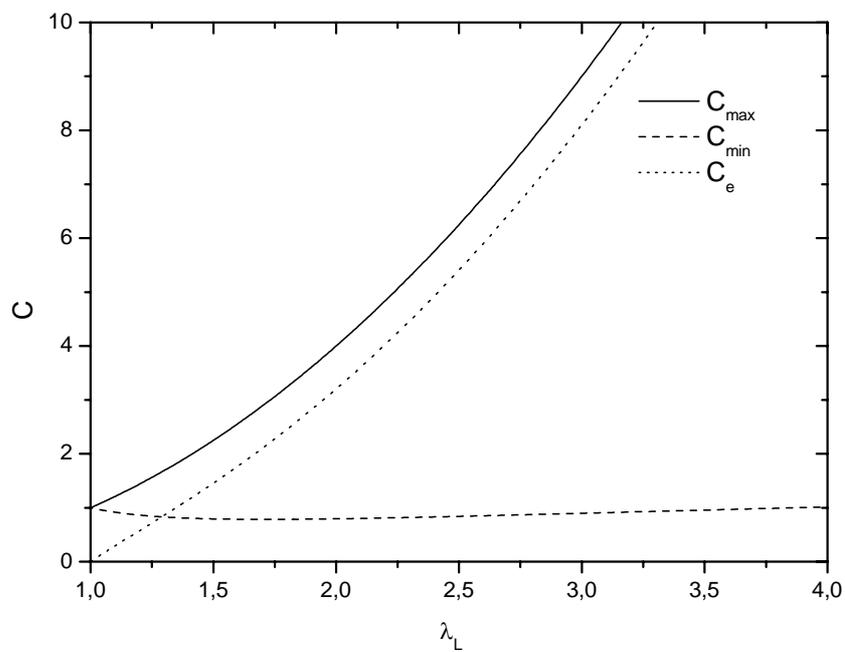


figure IV. 20. Evolution des courbures normalisées de la forme ellipsoïdale en fonction de (λ_L).

Comparaison des courbures entre ellipsoïde et cylindre

Les courbures moyennes normalisées des deux morphologies, cylindre et ellipsoïde de révolution, sont portées sur la figure IV.21. On distingue clairement que pour λ_B inférieur à une valeur critique λ_{Bi} (cas des grandes déformations), la différence entre les courbures extrêmes de la forme cylindrique est inférieure à celle de l'ellipsoïde de révolution. C'est donc la forme privilégiée car le gradient de ΔP est le plus faible. Au delà de λ_{Bi} , la différence de pression est plus faible pour l'ellipsoïde de révolution. On comprend donc, d'après cet argument, l'origine du changement de régime entre cylindre et ellipsoïde.

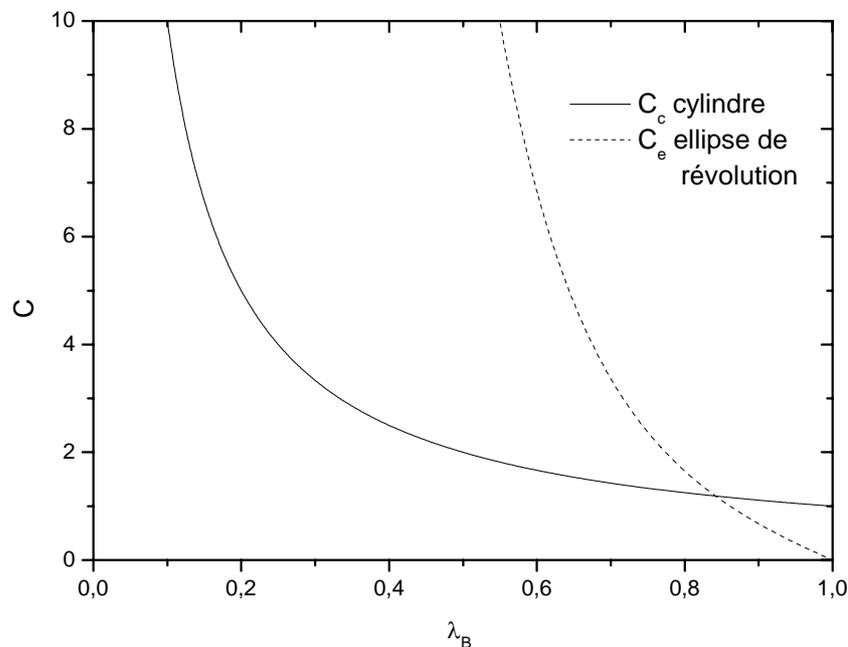


figure IV. 21. Comparaison des différences des courbures normalisées en fonction de (λ_B).

La valeur de λ_{Bi} s'obtient en égalisant les expressions de C_e (équation IV.35) et C_c (équation IV.34), ce qui conduit à :

$$\ln(\lambda_{Bi}) \approx -0.17 \quad (IV. 36)$$

$$\ln(\lambda_{Li}) \approx 0.34 \quad (IV. 37)$$

On retrouve bien les valeurs expérimentales, où le changement de régime s'effectue. La considération des rayons de courbure de la goutte a permis de donner une interprétation simple du

changement de régime dans le processus de relaxation. Elle a également permis de retrouver l'origine de la signification de la valeur critique à laquelle, le changement de régime se produit. Mais, peut-on maintenant retrouver les régimes de relaxation observés, c'est-à-dire, linéaire en $\ln(\lambda_L)$ pour γ_0 élevé puis en exponentielle pour γ_0 faible ?

Les deux modes de relaxation de l'axe L

Nous avons déterminé plus haut, que le changement de processus de relaxation est dû au changement de forme de la goutte lors de sa relaxation. Nous sommes naturellement tentés d'observer la variation de l'axe L en fonction des courbures (C_e et C_c) dans les deux régimes. Traçons alors $\ln(\lambda_L)$ en fonction des courbures (figures IV.22).

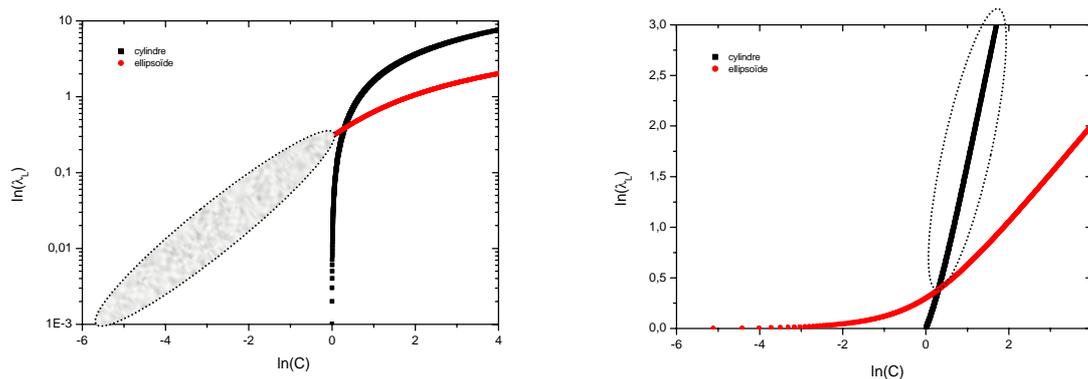


figure IV. 22. Comparaison des différences des courbures normalisées en fonction de (λ_B).

En effet, si on porte $\ln(\lambda_L)$ en fonction de $\ln(C_e)$ (figure IV.22 à gauche) pour les faibles déformations (forme elliptique), on constate bien que $\ln(\lambda_L)$ varie bien de façon linéaire avec $\ln(C_e)$ en représentation semi-log. On peut donc écrire :

$$\ln(C) \propto \ln(\ln \lambda_L) \tag{IV. 38}$$

Supposons que le processus de décroissance de ΔP est décroissance exponentielle avec un temps caractéristique τ_p , un temps caractéristique du polymère. Cette hypothèse est sans doute très probable pour un polymère qui relaxerait sous contrainte.

$$\delta(\Delta P)_n \propto e^{-t/\tau_p} \quad \text{donc} \quad C \propto e^{-t/\tau_p} \quad (\text{IV. 39})$$

Il en découle facilement, par la combinaison des deux relations IV.38 et IV.39 que $\ln(\lambda_L) \propto e^{-t/\tau_p}$ pour une relaxation d'une goutte en forme d'ellipsoïde.

Pour les grandes déformations (forme cylindrique), on constate que $\ln(\lambda_L)$ varie cette fois-ci de façon linéaire avec $\ln(C_e)$ (figure IV.22 à droite) dans une représentation avec des échelles linéaires. En combinant ce résultat avec la relation IV.38, on montre facilement que $\ln(\lambda_L) \propto -\frac{t}{\tau_p}$ pour une relaxation d'une goutte en forme cylindrique.

Ainsi, on retrouve bien qualitativement, les deux lois de comportement attendues. Pour retrouver ces lois de variation on peut y arriver de manière plus rigoureuse.

En effet, posons :

$$z = \ln(\lambda_L) \quad \text{ou} \quad -\ln(\lambda_B) \quad (\text{IV. 40})$$

Les équations des courbures du cylindre et de l'ellipse (équations IV.34 et IV.35) deviendraient :

$$C_c = e^{-z} \quad (\text{IV. 41})$$

$$C_e = e^{4z} - \frac{1}{2}e^z - \frac{1}{2}e^{-5z} \quad (\text{IV. 42})$$

La combinaison des relations IV.39 et IV.41 permet de retrouver la dépendance de $\ln(\lambda_L)$ en $-\frac{t}{\tau_p}$ pour les grandes déformations (forme cylindrique).

Dans les derniers instants de la relaxation de forme de la goutte, z tend vers 0. Au premier ordre, l'équation IV.42 peut s'approximer par :

$$C_e \approx 6z \quad (\text{IV. 43})$$

En tenant compte de la relation IV.39, la relation IV.43 conduit à $\ln(\lambda_L) \propto e^{-t/\tau_p}$.

Il ressort de cette analyse, que la courbure est la grandeur qui domine la relaxation de la goutte. Ce n'est finalement qu'un processus géométrique.

IV.5. Axes B et W

Nous allons maintenant nous intéresser aux comportements des deux axes mineurs. Sur la figure IV.3, nous avons constaté que W présente une courbe à minimum pour les γ_0 élevés. En effet, on ne constate ce comportement de W que si $\ln(\lambda_L)$ présente le premier processus de relaxation. En d'autre terme, W ne subit des modifications que si $\ln(\lambda_L) > 0,34$. Pour cette valeur, la déformation de la matrice, appelée $\lambda_{1critique}$, au-delà de laquelle l'axe W évolue pendant la relaxation, se détermine à partir l'équation IV.15 :

$$\lambda_{1critique} \approx 0,22K + 1,33 \quad (\text{IV. 44})$$

On constate également que l'étape de dégonflement est plus rapide à l'inverse du processus de gonflement qui est plus long.

Une autre représentation des résultats révèle un comportement fort intéressant de W. En effet, si on trace le taux d'allongement de W en fonction de $\ln(t)$, on obtient une courbe en cloche bien symétrique, de part et d'autre, comme une gaussienne ou une Lorentzienne (figure IV.23). Cette représentation est également motivée par le fait que la relaxation, comme nous venons de l'exprimer, est fonction de la courbure que nous avons considéré décroître exponentiellement avec le temps. L'ajustement des résultats expérimentaux par ces deux modèles, révèle plutôt un comportement qui suit une gaussienne en logarithme du temps (équation IV.45), et ce quelque soit le système (goutte, matrice) étudié et quelque soit γ_0 pourvu que $\ln(\lambda_L) > 0,34$.

$$\ln \lambda_W(t) = \ln \lambda_{W \min} \exp \frac{-(\ln t - \ln t_R)}{2w^2} \quad (\text{IV. 45})$$

La largeur à mi hauteur $w_{1/2}$ de cette gaussienne s'exprime de la façon suivante :

$$w_{1/2} = 2w\sqrt{\ln(4)} \quad (\text{IV. 46})$$

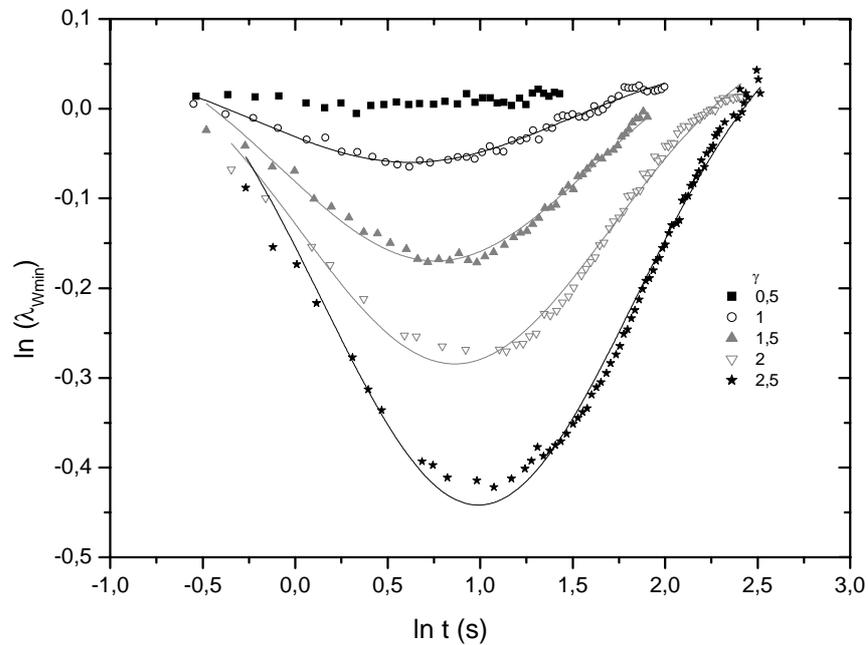


figure IV. 23. Evolutions des $\ln(\lambda_w)$ en fonction du logarithme du temps, durant la relaxation pour $K = 0,18$.

La largeur à mi hauteur de la gaussienne $w_{1/2}$, correspondrait à la grandeur qui gouvernerait cette relaxation.

Que donnera donc l'ajustement des données par cette gaussienne ?

Les premiers ajustements montrent que $w_{1/2}$ est lié au premier temps de relaxation τ_1 de telle sorte, que $w_{1/2}$ est invariable pour le même système, quelque soit γ tant que $\ln(\lambda_L) > 0,34$. Pour chaque système (K donné), $w_{1/2}$ est précisément bien égale à $\ln(\tau_1)$. Tout ceci reviendrait à dire, que l'apparition de cette relaxation est intimement liée à τ_1 où à l'apparition du régime de relaxation de la forme cylindrique. Une fois cette phase entamée, tout est gouverné par τ_1 . Bien, que nous n'ayons pas d'explications fondamentales à ces résultats, il nous semble tout à fait plausible.

Pour l'amplitude de la gaussienne, notée $\ln(\lambda_{Wmin})$, nous l'avons reporté sur la figure IV.24 pour différents systèmes. En traçant (λ_{Wmin}) en fonction de l'inverse de la déformation affine λ_1 , on constate que, pour $\lambda_1 > \lambda_{1critique}$, car pour les faibles déformations, l'axe W ne se déforme pas, λ_{Wmin} diminue avec $1/\lambda_1$. Autrement dit, plus la goutte se déforme et plus l'axe W va diminuer.

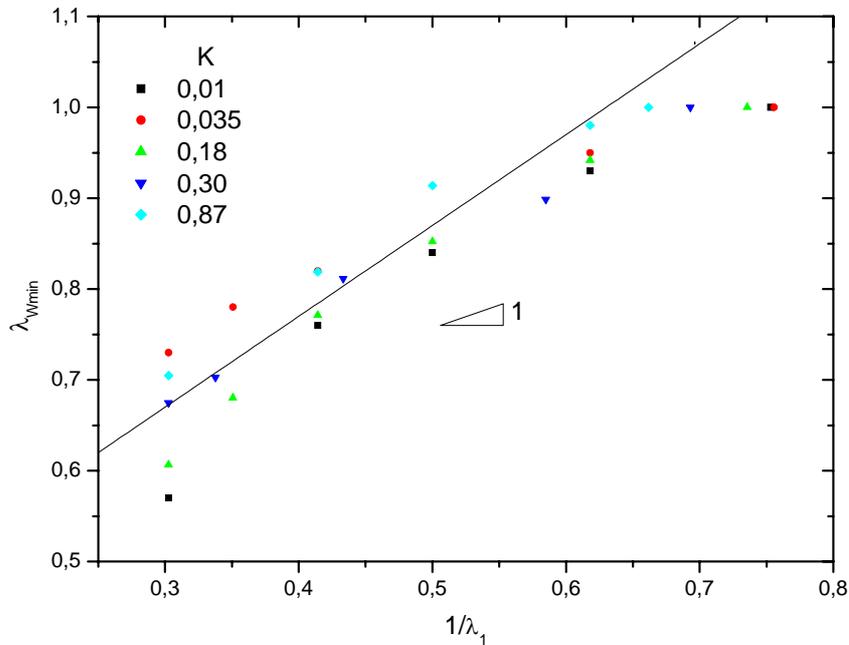


figure IV. 24. Evolutions des λ_{Wmin} en fonction de λ_1 pour différents rapports de viscosité K .

Pour le centre de la gaussienne, noté t_R , il correspond au temps où l'axe W commence à se dilater (figure IV.25). Une fois normalisée par le temps capillaire τ_{Ca} , si on trace t_R/τ_{Ca} en fonction de γ_0 , on remarque que le rapport t_R/τ_{Ca} semble indépendant du rapport de viscosités et ne dépendre que de γ suivant la relation :

$$\frac{t_R}{\tau_{Ca}} \propto 0,65 \cdot \gamma_0 \quad (IV. 47)$$

L'analyse des données, bien que phénoménologique, nous a révélé des comportements relativement originaux. Néanmoins, il serait intéressant à notre avis de les considérer davantage pour d'éventuelles modélisations fondamentales dans le futur.

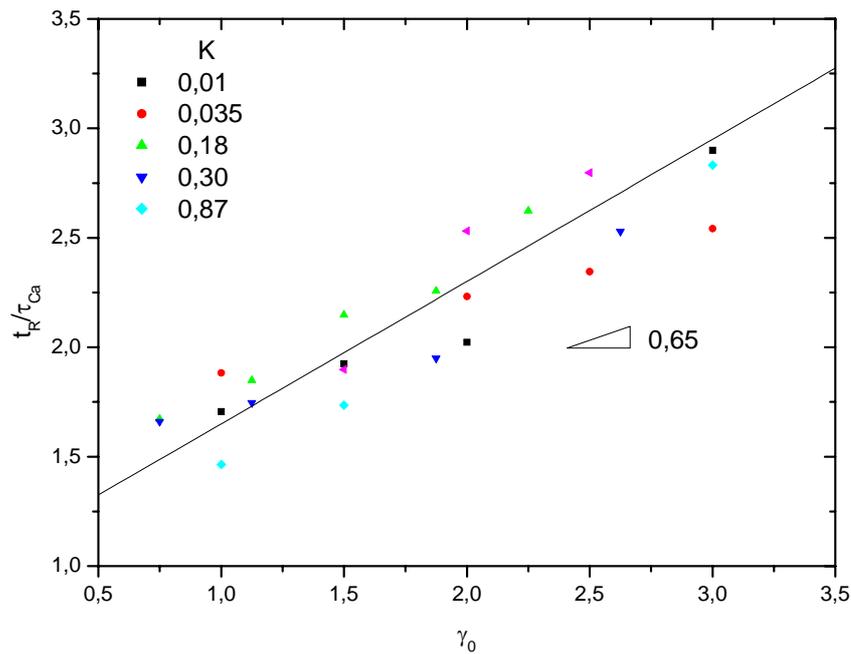


figure IV. 25. Evolutions de t_R/τ_{Ca} en fonction de γ_0 pour différents rapports de viscosité K .

Pour l'axe B, l'expression se déduit facilement des deux autres grâce à la conservation du volume :

$$\lambda_B(t) = \frac{1}{\lambda_L(t)\lambda_W(t)} \quad (\text{IV. 48})$$

IV.6. Conclusion

Dans, ce chapitre, nous avons décrit le comportement complet de la relaxation de forme d'une goutte de PU dans du PDMS, après l'application d'un saut de déformation. Quatre paramètres ont été étudiés ; l'orientation de la goutte dans l'écoulement et ses trois axes principaux.

L'orientation de la goutte est la même que celle prédit par le modèle affine, et demeure constante pendant toute la relaxation de forme de la goutte.

L'analyse de la relaxation du grand axe de la goutte a permis de dégager plusieurs informations importantes :

- La relaxation de l'axe L possède deux régimes : $\ln(\lambda_L)$ décroît tout d'abord de façon linéaire avec le temps avant de relaxer de façon exponentielle. Ces régimes sont caractérisés par deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 qui suivent les prédictions du modèle d'émulsion de Palierne [72], τ_1 étant 4,4 fois supérieur à τ_2 . L'invariabilité des deux temps de relaxation et de la valeur de $\ln(\lambda_L)$ à laquelle se produit le changement de régime, $\ln(\lambda_L)=0,34$, permet la construction de courbe maîtresses par un simple décalage suivant l'axe du temps.
- Le taux d'étirement maximal λ_{L0} du grand axe de l'ellipsoïde, à l'application de γ_0 est différent de celui de la matrice λ_1 . Cependant λ_{L0} varie linéairement avec la déformation de la matrice. La pente, appelée p , est 25 % plus faible que celle prédite par Delaby et al [81].
- Les deux temps de relaxation caractéristiques ainsi que l'allongement maximal de l'axe L se déduisent donc facilement des paramètres physiques du système (η_g , η_m , Γ et r_0). L'origine du changement de forme de la goutte durant sa relaxation ainsi que la valeur de changement de régime et les deux processus de relaxation s'explique par l'évolution des courbures qui entraîne un gradient de différences de pressions le long de l'interface. Dans sa relaxation, il semble que la goutte tend à diminuer le gradient de pression pour s'approcher de l'état d'équilibre où ΔP est uniforme sur toute la surface de la sphère.

L'axe W suit la prédiction du modèle affine aux faibles déformations, et ne se déforme pas. Si la déformation g , devient importante, W se déforme en présentant une courbe à minimum. Si on trace la déformation de Henky de W, $\ln(\lambda_W)$ en fonction de $\ln(t)$, on constate que la courbe suit une simple gaussienne. Les ajustements montrent que $w_{1/2}$, mi hauteur de la gaussienne, est toujours égale à $\ln(\tau_1)$. Ainsi, une fois dans le régime des grandes déformations, tout est gouverné par τ_1 . Le deuxième paramètre, le centre de la gaussienne, t_R , est correspondant au temps où l'axe W commence à se dilater. τ est simplement proportionnel au rapport temps capillaire, déformation. La valeur extrêmes atteinte par l'axe W, λ_{Wmin} est inversement proportionnel la déformation affine λ_1 . Le troisième axe, B, se déduit des deux autres via la conservation du volume. Finalement, le troisième axe B, se déduit des deux autres par la conservation du volume.

Chapitre V.

Cisaillement sinusoidal de large amplitude

Le but de cette expérience est d'observer le comportement d'une goutte isolée soumise à un cisaillement sinusoïdal contrarotatif de large amplitude (LAOS). Le système choisit est une goutte de PU dans du PDMS. La synthèse des PU a été décrite dans le chapitre III.

Nous allons d'abord décrire les paramètres de l'expérience et les résultats obtenus. En particulier, nous allons dégager les différents mécanismes mis en jeu dans ce type d'expérience, puis nous allons proposer un modèle pour décrire le comportement de la goutte sous LAOS.

V.1. Présentation des résultats

V.1.1. Expérience

Les expériences sont conduites à température ambiante. En réalité, le dispositif expérimental est installé dans une salle climatisée à 20°C dans la pièce. On suppose que la température dans l'échantillon est de l'ordre de 20°C ± 1°C et que le cisaillement ne génère pas des évolutions de températures importantes, compte-tenu de la quantité d'échantillon et des taux de cisaillement relativement faibles.

Les moteurs appliquent alors une déformation $\gamma(t)$ de la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(2\pi f t) \quad (\text{V. 1})$$

Les deux paramètres ajustables de cette fonction, l'amplitude γ_0 et la fréquence f varient respectivement de 0,5 à 3 et de 0,05 à 0,4 Hz. L'entrefer (4,5 à 5 mm pour notre étude) et le rayon r_0 de goutte (160 à 210 μm) sont adaptés pour assurer un champ de déformation correct dans l'entrefer et minimiser les effets de bord [9].

La goutte est injectée dans la matrice, à égale distance de chaque plateau. Pour maintenir la goutte dans le champ de la caméra, il suffit d'appliquer à chaque plateau le même mouvement sinusoïdal (même fréquence et même γ_0) mais de sens opposé. Pendant ces oscillations, la goutte est observée suivant les deux plans : d'abord dans le plan xy puis yz (figure I.1 du chapitre I). Les

images obtenues par la caméra sont ensuite analysées pour accéder aux trois axes de l'ellipsoïde et à son angle d'orientation dans l'écoulement.

V.1.2. Comportement général

Au démarrage de l'écoulement, la goutte initialement sphérique se déforme en ellipsoïde de révolution (tout au moins pendant les tous premiers instants) et s'oriente progressivement dans l'écoulement. Pendant presque toute la période d'accroissement de la déformation macroscopique $\gamma(t)$, la goutte s'allonge suivant L et se contracte dans les deux autres directions. L'axe W présente une singularité qui sera analysé plus loin. Lors de la diminution de $\gamma(t)$, le phénomène inverse se produit : contraction de l'axe L et réaugmentation de B et W. Ces changements de processus se produisent avec un déphasage par rapport à la déformation macroscopique.

Pour les faibles déformations ($\gamma_0 < 1$), la goutte reste ellipsoïdale tout le long de l'oscillation de la déformation et devient sphérique pour $\gamma(t)$ proche de 0. On remarque dans ce cas que l'axe W ne subit alors aucune déformation : sa valeur reste égale au rayon initial et tout le processus de déformation est contenu dans le plan vitesse/gradient de vitesse.

Pour les grandes déformations ($\gamma_0 > 1$), la goutte s'allonge davantage avec γ_0 . On distingue clairement que la goutte ne reprend jamais sa forme sphérique pendant les oscillations. Sa morphologie au voisinage de la déformation $\gamma(t) = 0$ est proche d'un diamant (temps t_1 , t_3 , t_5 sur les figures V.1 et V.2) pour des observations le long de l'axe de la vorticité. Les observations le long de l'axe du gradient montrent des formes plutôt elliptiques. Cette forme particulière a également été observée par Hayashi et al [82] après un double saut de déformation dans deux directions opposées. Ils ont interprété l'apparition de ces morphologies atypiques par une relaxation plus rapide au niveau des extrémités de la goutte qu'à son centre. On peut noter que cette hypothèse est vraisemblable à tous les instants de la déformation de la goutte. En effet, et comme il a été détaillé dans le chapitre IV, les courbures au niveau des extrémités de la goutte sont toujours plus importantes, ce qui y génère des différences de pression plus importantes. Les courants d'écoulement sont donc naturellement plus "intenses" aux extrémités de la goutte déformée, ce qui engendre une relaxation plus rapide à cet endroit.

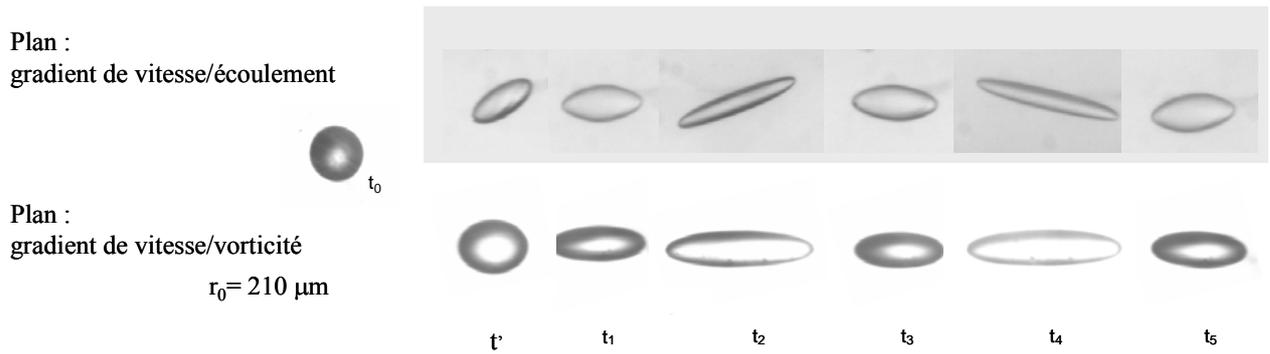


figure V. 1. Suite d'images d'une goutte de PU ($K=0,34$) dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et de déformation maximale $\gamma_0 = 2$.

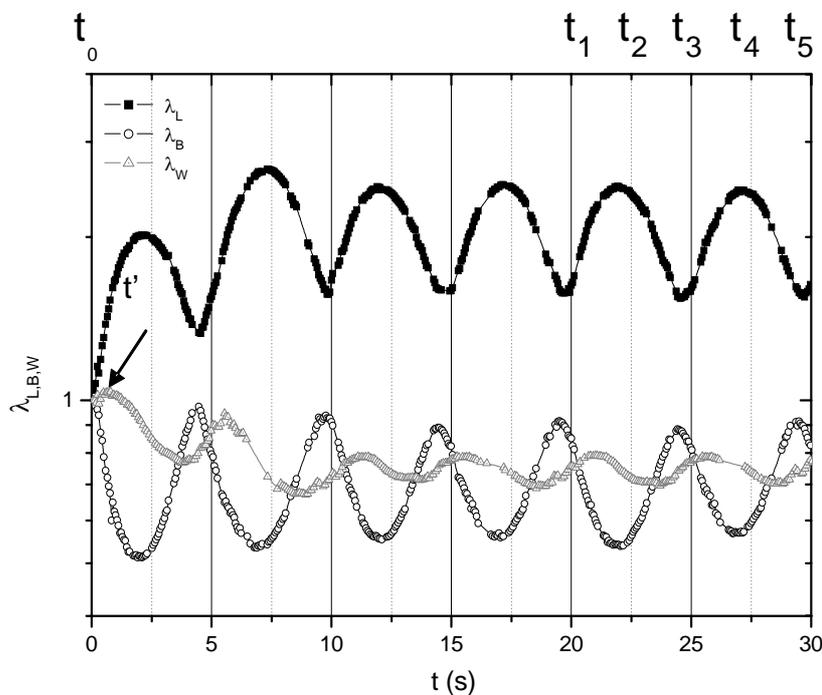


figure V. 2. Evolution temporelle des axes normalisés d'une goutte de PU ($K=0,34$) dans du PDMS ($\eta_M = 32,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et de déformation maximale $\gamma_0 = 2$. On notera la représentation semi-logarithmique.

La courbe d'évolution temporelle des trois axes de la goutte (figure V.2) se divise en deux régimes : transitoire et stationnaire. Le régime transitoire dure toujours une période T égale à l'inverse de la fréquence de la déformation macroscopique. Ce résultat a également été observé par Cavallo et al [85] pour une goutte de PIB dans du PDMS avec un rapport de viscosités $K=1$. Nos résultats sont, en revanche, en désaccord avec les résultats de Yu et al [87]. Ces derniers

démontrent que le temps critique nécessaire pour être dans le régime stationnaire peut être estimé par :

$$t_{cr} = \ln 10 \frac{\tau_2}{f_1} \quad (\text{V. 2})$$

Ce temps est indépendant de la fréquence et dépend de K via la fonction f_1 (équation I.15 du chapitre I), alors que le temps critique obtenu par nos expériences est indépendant de K mais est influencé par la fréquence. Le terme τ_2 dans l'expression ci-dessus représente le temps de relaxation terminal de la goutte.

L'autre point singulier de nos résultats réside dans le gonflement de la goutte suivant W pendant le régime transitoire (temps t' sur le graphe de la figure V.2). Durant les premiers instants de la déformation, la goutte se gonfle suivant W avant de se dégonfler et d'osciller autour d'une valeur inférieure à r_0 . Une première explication de ce phénomène peut être l'élasticité de la goutte. En effet, Migler [98] a reporté, pour des expériences de cisaillement d'une goutte constituée d'un fluide de "Boger" (rapport de viscosités $K \approx 1$ et rapport d'élasticités $K' \approx 100$) dans une matrice newtonienne, un alignement dans le sens de la vorticité, qui s'accroît avec le taux de cisaillement. Pour les forts taux de cisaillement, la goutte se trouve compl ttement orientée dans le sens de la vorticité. Ce phénomène serait comparable à l'alignement des fibres le long de la vorticité [99].

Il n'est pas évident d'extrapoler les constatations et la conclusion de ces auteurs directement sur nos résultats. Leur écoulement est fondamentalement diff rent : ils appliquent un taux de cisaillement "instantané", ce qui implique un régime transitoire brutal où les propriétés élastiques du milieu peuvent largement s'exprimer. Dans notre cas, il n'y a pas réellement de régime transitoire, au sens sollicitation, car le mouvement des plateaux démarre en douceur et on ne peut distinguer le démarrage du reste de la sollicitation. Le régime transitoire est présent au sens de la réaction de la goutte. Au démarrage, la goutte est au repos : pas de champ d'écoulement interne ou externe. En revanche, pendant les oscillations, en plein régime stationnaire, les écoulements intergoutte sont toujours présents car la goutte ne relaxe jamais sa forme.

Si on essaye d'établir une analogie avec les essais de relaxation, on remarque que la goutte ne gonfle pas suivant W , même si les taux de cisaillement sont très élevés au démarrage. Si l'élasticité était la cause de ce gonflement, pourquoi la goutte ne montrerait-elle pas ce

phénomène lors de l'application d'un saut de déformation ? Une autre interprétation serait de penser que si on applique "doucelement" une déformation, la goutte se déforme suivant L, mais la contraction suivant B semble plus importante. La goutte est alors contrainte à se déformer suivant W pour conserver son incompressibilité. Bien qu'il soit assez ponctuel et minime, ce phénomène de gonflement suivant W, par rapport au reste du comportement de la goutte, est représenté ici pour la première fois, à notre connaissance. Il nous semble tout de même assez intéressant pour s'y attarder plus afin de comprendre le mécanisme et les causes de ce comportement inhabituel.

Une autre explication possible serait un taux de cisaillement non uniforme sur toute la goutte, engendré par l'utilisation d'une géométrie plan-plan. En relaxation, le problème ne se pose pas car l'écoulement est arrêté. Par contre, ce qu'il reste à comprendre, c'est la non persistance de ce phénomène sur toute l'expérience de cisaillement sinusoïdal.

Même si la goutte oscille toujours autour d'une même forme d'équilibre avec une fréquence deux fois plus importante que $\gamma(t)$, la variation temporelle des axes de la goutte n'est pas sinusoïdale. En effet, on peut constater que la courbe est plus large autour du maximum de $\gamma(t)$ mais plus pointue quand $\gamma(t)$ tend vers 0. Des résultats similaires ont été rapportés par Cavallo et al [85] et Yu et al [87]. Cette variation des axes de l'ellipse sera analysée plus en détail par la suite.

Dans la cas d'une déformation sinusoïdale, et si on considère une forme ellipsoïdale de la goutte, les principaux axes normalisés de la goutte s'écrivent comme suit :

$$\lambda_L(t) = \sqrt{1 + \frac{\gamma^2(t)}{2} + \frac{\gamma(t)}{2} \sqrt{4 + \gamma^2(t)}} \quad (\text{V. 3})$$

$$\lambda_B(t) = \frac{1}{\lambda_L(t)} \quad (\text{V. 4})$$

$$\lambda_w(t) = 1 \quad (\text{V. 5})$$

Les taux de déformation des axes L et B semblent suivre qualitativement, les prédictions du modèle affine. Il apparaît clairement sur la figure V.2, que $\lambda_B = 1/\lambda_L$, d'où la justification de la représentation logarithmique des axes normalisés. Cependant, contrairement au modèle affine, le taux d'allongement de W n'est pas égal à 1, il varie avec $\gamma(t)$.

Lors de l'application du cisaillement sinusoïdal, l'orientation de la goutte θ varie aussi périodiquement (figure V.3). L'évolution temporelle de θ se scinde en deux parties, régime transitoire (une période) suivi d'un régime stationnaire, comme pour les axes principaux.

Dans les premiers instants de la déformation de la goutte, θ décroît de $\pi/4$ vers un pseudo plateau, avant de rentrer dans son régime d'oscillation permanent, entre deux valeurs extremums inférieures à $\pi/4$. L'orientation de la goutte est ensuite une fonction périodique, non sinusoïdale, du temps, avec la même période que la déformation appliquée. On observe également un déphasage entre les oscillations de l'angle θ et la déformation macroscopique. Ceci sera détaillé plus loin.

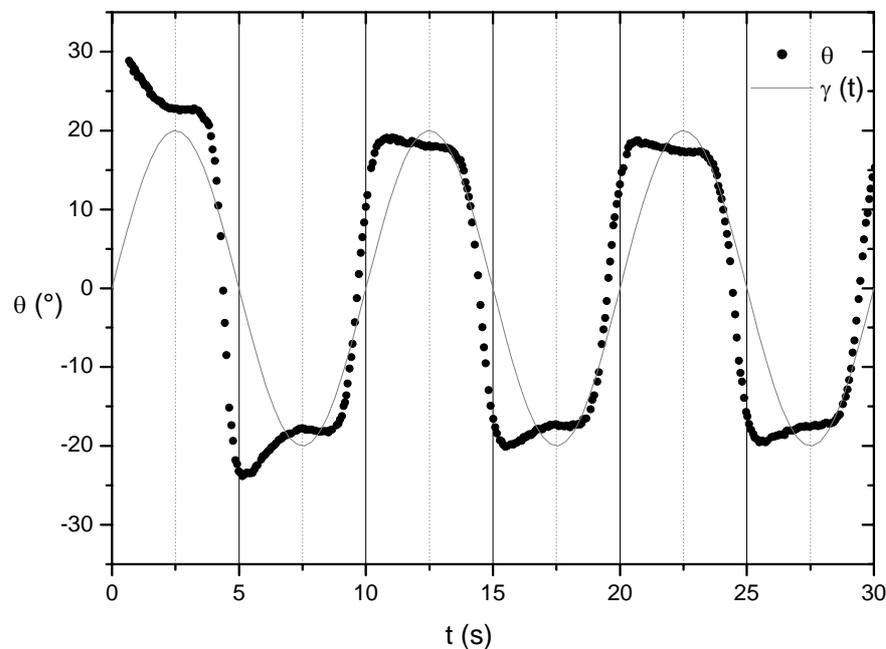


figure V. 3. Variation de l'orientation (θ) d'une goutte de PU ($K=0,34$) dans du PDMS $\eta_m=32,2$ Pa.s durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et de déformation maximale $\gamma_0=2$.

Nous allons maintenant nous attarder sur l'évolution de l'angle d'orientation de la goutte.

V.1.3. Angle

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.4, l'évolution de l'angle d'orientation de la goutte est plus complexe, même dans le régime stationnaire. Tout d'abord, lorsque $\gamma(t)$ est proche

de 0, la goutte est complètement orientée dans le champ d'écoulement ($\theta = 0$). L'augmentation de $\gamma(t)$ engendre, tout d'abord, un accroissement puis une stabilisation de l'angle vers un pseudo plateau. Enfin l'angle diminue, avec la déformation macroscopique, jusqu'à 0. Ce processus dure une demi-période, et se répète avec un signe négatif pour θ durant la deuxième demi-période, c'est-à-dire quand $\gamma(t)$ change de sens. Ainsi, dans le régime stationnaire, les valeurs absolues des angles au plateau sont les mêmes. Le choix du signe est complètement arbitraire, car il ne traduit que le changement de sens de l'écoulement.

Dans le régime transitoire, les valeurs absolues des angles au plateau sont plus importantes que celles du régime stationnaire. Ceci n'est pas en complète adéquation avec les axes de la goutte qui se déforment plus dans le régime transitoire car si la goutte se déforme plus, on peut s'attendre à ce qu'elle s'oriente davantage dans l'écoulement, or ce n'est pas tout à fait le cas. La différence avec le régime stationnaire est plus importante pendant la première demi-période que durant la deuxième, aussi bien pour les axes que pour l'orientation de la goutte. Autrement dit, les "dépassements" d'angle (différence entre le pic de l'angle et le pseudo-plateau) sont plus importants lors de la première demi-période, au démarrage des oscillations, que lors de la deuxième demi-période.

Le régime transitoire génère un déphasage entre la déformation de la goutte et la déformation macroscopique. Ce déphasage se conserve tout au long de l'expérience. Sa valeur est égale au déphasage que présente l'axe principal L et le premier axe mineur B avec la déformation $\gamma(t)$. La discussion de ce déphasage sera abordée quand nous traiterons les variations temporelles des axes de la goutte en déformation.

Afin de quantifier les variations de θ ainsi que les autres variables dimensionnelles de la goutte, nous allons comparer nos résultats avec les prédictions d'une déformation affine θ_{affine} . Ce choix nous semble adéquat pour deux raisons : (1) il est intéressant d'évaluer le décalage entre la déformation de la goutte et celle de la matrice, (2) dans des travaux précédents Elemans et al [66] ont montré, que pour un cisaillement à gradient imposé, la goutte suit une évolution affine dès que le rapport Ca/Ca_c est supérieur à 2 et pour un rapport K voisin de 1. si on considère un taux de cisaillement apparent maximum de $(2\pi.f.\gamma_0)$, on se retrouve dans ce cas de figure, dès lors que γ_0 est supérieur à $3,74/f/\eta_m$ soit 1,16 dans le cas d'une fréquence de 0,1 Hz et de $\eta_m = 32,2$ Pa.s.

A l'application du cisaillement sinusoïdal, lors de la phase de croissance de la déformation, l'orientation de la goutte suit qualitativement θ_{affine} (figure V.4) mais reste légèrement inférieure aux prédictions de la déformation affine. En revanche, quand la déformation diminue, l'angle θ diminue contrairement à θ_{affine} , et ce, même si l'angle semble suivre l'allure de la prédiction affine, sur une courte durée, à mesure que l'amplitude de la déformation est importante. Dans le régime stationnaire, le même type de comportement est observé. Comme pour θ_{affine} , la valeur au plateau de l'angle d'orientation de la goutte décroît avec la déformation macroscopique appliquée. C'est essentiellement sur cette valeur que nous avons choisi de porter notre analyse quantitative.

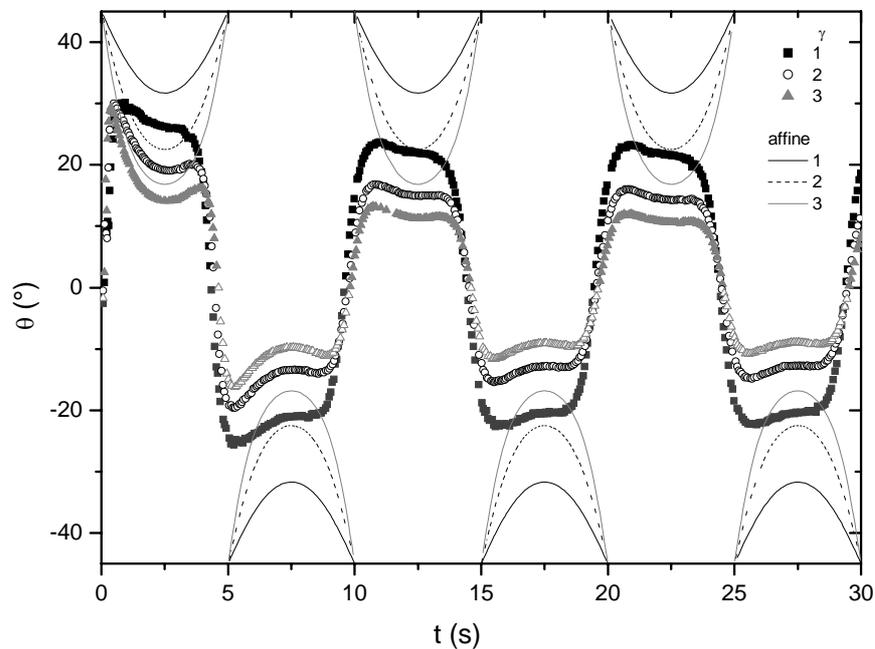


figure V. 4. Variation de l'orientation d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS ($\eta_m = 32,2 \text{ Pa.s}$) durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz. Les lignes continues représentent la prédiction du modèle affine.

Dans un premier temps, nous allons tenter d'évaluer l'influence de la fréquence f et l'amplitude de la déformation γ_0 sur l'orientation de la goutte. Comme cela a été mentionné plus haut, nous avons choisi de comparer l'angle au plateau avec la prédiction du modèle affine (équation I.9 du chapitre I) mais également avec le modèle de Maffetone-Minale [34] (équation I.20 du chapitre I) récemment proposé.

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{f_1}{Ca}\right) \quad (\text{V. 6})$$

Expérimentalement, et conformément aux différents modèles, l'orientation de la goutte oscille à la même fréquence que la déformation macroscopique. Concernant l'effet de la fréquence, et pour un rapport K donné, on constate qu'il n'y a pas d'effet notable sur l'angle au plateau pour la gamme de fréquences utilisées (0,05 à 0,4 Hz) contrairement au modèle de Maffetone-Minale [34] (figure V.5). En revanche, f influence le déphasage entre θ et $\gamma(t)$, comme nous le verrons plus loin.

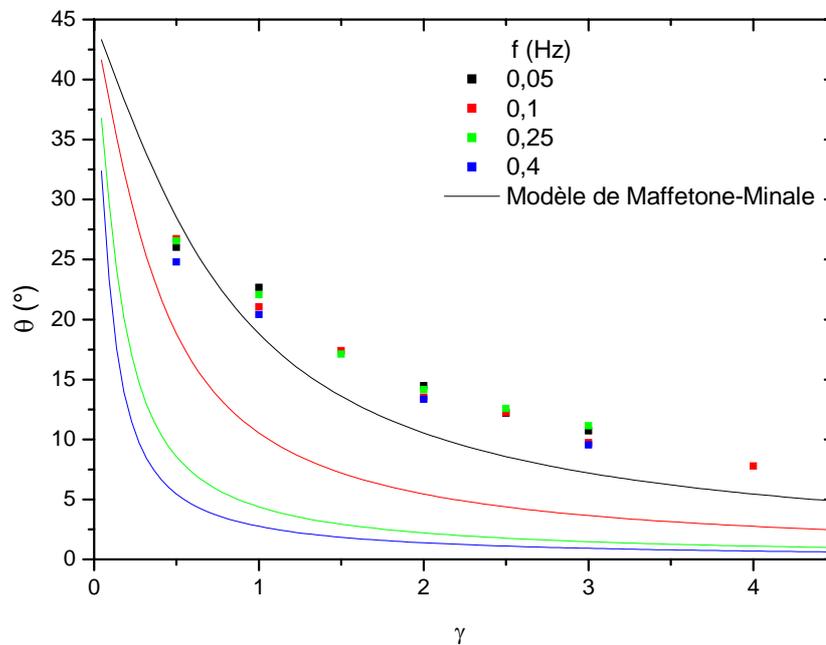


figure V. 5. Variation de θ_{plateau} en fonction de γ_0 d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS ($\eta_m=32,2 \text{ Pa.s}$) durant des oscillations (fréquence 0,05 à 0,4 Hz. Les lignes continues représentent les prédictions du modèle de Maffetone-Minale pour les fréquences utilisées.

Comparons maintenant l'angle au plateau aux prédictions du modèle affine. Pour un rapport de viscosités donné (figure V.6), l'angle au plateau diminue avec γ_0 : plus la déformation est importante, plus la goutte s'aligne dans l'écoulement. En revanche, les valeurs mesurées sont plus faibles que celles prédites par le modèle affine. Il semblerait que les oscillations soient plus efficaces, pour induire un alignement de la goutte déformée dans l'écoulement, qu'un cisaillement simple. C'est en effet un résultat remarquable, qui peut être comparable, d'un point de vue purement qualitatif, à ce que certains auteurs ont constaté sur l'orientation de micro

domaines dans des copolymères à blocs [100, 101]. Ils ont en effet remarqué que des oscillations de fortes amplitudes prolongées (dans le domaine non linéaire, forcément) peuvent engendrer des orientations des lamelles parallèlement, ou même perpendiculairement, au vecteur-vitesse, si les conditions d'oscillations sont appropriées.

Par ailleurs, on constate que l'allure de variation de $\theta_{plateau}$ avec l'amplitude de la déformation est homothétique à la forme de la prédiction affine. Il suffit de corriger θ_{affine} par un préfacteur j (inférieur à 1) pour constater que $\theta_{plateau}$ suit la même loi (figure V.6):

$$\theta_{plateau} = j \cdot \theta_{affine} \quad (V. 7)$$

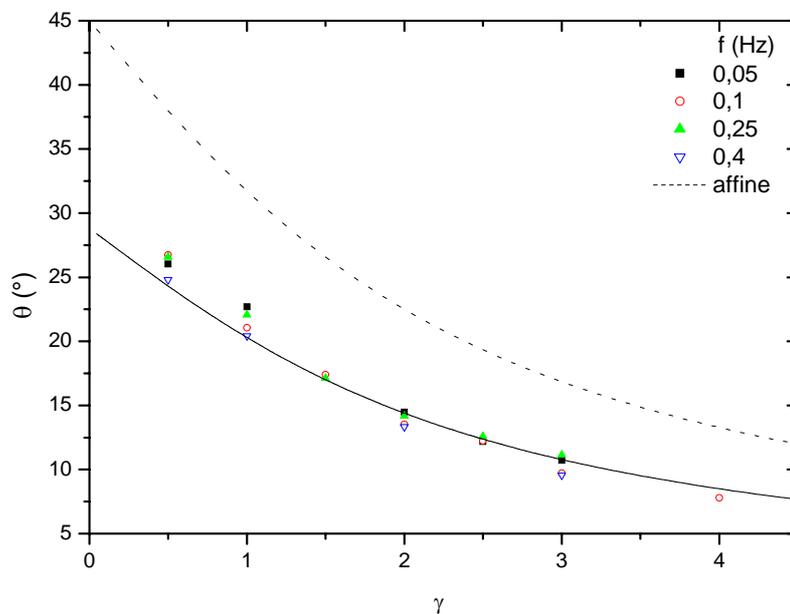


figure V. 6. Variation de $\theta_{plateau}$ en fonction de γ_0 d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS ($\eta_m=32,2$ Pa.s) durant des oscillations (fréquence 0,05 à 0,4 Hz) : comparaison avec le modèle affine.

La variation du facteur j avec le rapport de viscosités K (figure V.7) est une courbe à minimum. On ne peut, dans ce cas, s'empêcher de la comparer avec la courbe de variation de Ca critique en fonction de K . Il faut cependant rester vigilant au niveau de l'extrapolation des interprétations, car il est clair que les deux grandeurs sont bien différentes. Il est tout de même intéressant de signaler les points suivants : outre les similitudes entre les allures des deux courbes, en-deçà du minimum, le préfacteur j semble tendre vers un plateau (en représentation bi-

logarithmique) avec une valeur au plateau inférieur à 1. Le minimum, pour le préfacteur j , est déplacé vers des valeurs de K plus élevées, 2 au lieu de 1 pour le nombre capillaire critique Ca .

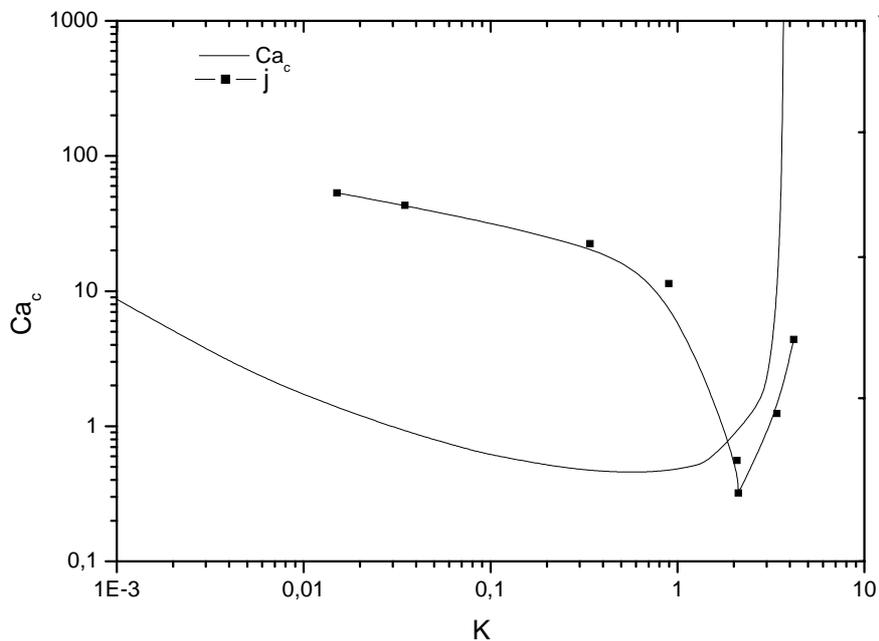


figure V. 7. Variation du préfacteur j en fonction de K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations (fréquence 0,05 à 0,4 Hz).

La première réflexion est de dire que le cisaillement sinusoïdal est moins efficace qu'un écoulement simple, ce qui est partiellement en accord avec les expériences de Wannaborworn et al [10]. En effet, lors d'expériences de cisaillement sinusoïdal sur un système de rapport $K=1$, Wannaborworn et al ont abouti à un nombre capillaire à la rupture de 1,88 au lieu de 0,55, attendu en cisaillement (3 fois plus important). Ceci se comprend aisément, car lors des oscillations, le taux de cisaillement, pendant sa décroissance, autorise la relaxation partielle de la goutte ce qui amène à des nombres capillaires critiques "apparents" bien plus importants que pour un cisaillement simple. Pour obtenir le même nombre capillaire critique en cisaillement (1,88), le rapport K doit être de 2,85 au lieu de 1. Le décalage dans le minimum de la courbe de j en fonction de K est donc sensiblement le même que celui de Ca apparent en oscillation. La difficulté est dans l'explication des valeurs au plateau relativement plus faibles que pour un écoulement simple. En fait, nous pensons que, lors des oscillations en cisaillement, les rotations (tumbling en anglais) de la goutte (comme un corps solide) sont bien présentes, et sans doute plus importantes que lors d'un cisaillement oscillatoire. Ceci contribuerait à aider la goutte à mieux

s'aligner et, par conséquent, à diminuer la valeur au plateau. Guido et al [86] ont observé cet effet sur un système dont la goutte est très visqueuse ($K=6,1$) à tel point que les courbes présentent des dissymétries "suspectes" interprétées par la présence d'harmoniques qui viendraient se superposer, à la fréquence fondamentale. Renardy [88], en basant ses simulations sur le même système que Guido et al [86], est arrivé à la conclusion que le "Tumbling" est responsable des dissymétries des courbes (angles en fonction du temps) de Guido et al [86].

Pour comprendre la différence entre la variation temporelle de θ et θ_{affine} , nous proposons de nous attarder sur les mécanismes d'écoulement mis en jeu lors du cisaillement sinusoïdal. En effet, la différence la plus importante entre l'évolution de l'angle θ et la prédiction d'une déformation affine se situe au niveau de la décroissance de l'angle vers 0 quand la déformation change de sens et diminue. C'est l'analyse de ce "retournement" rapide de la goutte qui nous a suggéré d'imaginer et d'identifier les mécanismes d'écoulement responsables du comportement de la goutte lors de LAOS.

V.2. Interprétation et modélisation

V.2.1. Mécanismes d'écoulement d'une goutte soumise à des LAOS

L'analyse de la forme particulière de la courbe d'évolution temporelle de θ (figure V.8) montre trois zones distinctes. A ces trois zones, nous proposons d'y associer trois mécanismes d'écoulement que nous allons expliquer ci-dessous.

➤ Mécanisme "d'écoulement pseudo-affine"

En comparant la courbe de $\theta(t)$ avec la déformation affine (figure V.8), dans le régime stationnaire, on constate que la décroissance de l'angle, avant d'atteindre le plateau, est homothétique avec θ_{affine} . Cet écoulement baptisé "pseudo-affine" dans la suite, commence au changement de signe de $\gamma(t)$ et est caractérisé par la décroissance de θ pendant que $\gamma(t)$ continue à augmenter. Ceci est en accord, avec une déformation affine de la goutte à la différence de l'apparition d'un déphasage, probablement dû à la viscoélasticité du milieu, en plus du décalage de $\theta(t)$ vers les faibles valeurs, comme il a été mentionné dans le paragraphe précédent.

➤ Mécanisme "d'écoulement de relaxation forcée"

Le second type d'écoulement est caractérisé par un angle quasi constant alors que $\gamma(t)$ continue à diminuer. La situation est similaire à une expérience de relaxation d'une goutte suite à un saut de déformation où l'orientation de la goutte reste inchangée pendant tout le processus de relaxation. Pour cette raison, ce mécanisme est désigné par "relaxation forcée", et l'adjectif "forcé" sous entend une relaxation forcée par la goutte dans l'écoulement. On peut noter également que, au même moment, le taux de cisaillement commence à diminuer. Il semblerait que l'écoulement de la matrice n'a aucun effet sur l'orientation de la goutte lorsque le taux de cisaillement diminue.

➤ Mécanisme "d'écoulement convectif"

A la fin du plateau relatif au mécanisme de "relaxation forcée", la goutte commence son troisième processus qui coïncide avec une augmentation du taux de cisaillement et un changement de sens dans la direction d'écoulement. C'est la phase où l'angle diminue puis change de signe : c'est comme si la goutte se retournait dans l'écoulement. On remarque en particulier que $\theta(t)$ suit la déformation macroscopique contrairement à ce qui est attendu d'une déformation affine. Nous pensons, que, à ce stade, les contraintes de cisaillement augmentent et "poussent" en quelque sorte sur le contour de la goutte, laquelle prend une forme plus complexe (forme de diamant dans le plan xy). Face à la "violence" de l'écoulement, la tension interfaciale n'est pas capable d'opposer une résistance à l'écoulement externe. Pour mieux se rendre compte, ou peut-être justifier cette appellation d'"écoulement convectif", nous avons mesuré deux paramètres très révélateurs. Le premier concerne le périmètre de la goutte et le deuxième la dimension de la goutte à son plan médian. Il s'avère qu' au court de cette étape, le périmètre de la goutte reste inchangé ! De même, la dimension de la goutte dans le plan médian (où le déplacement est toujours nul) reste inchangée tout le long de cette étape. Cette dimension correspond en fait à la valeur minimale de l'axe L, autour de laquelle la goutte oscillera. En résumé, lors du changement de sens de l'écoulement, et donc de l'augmentation du taux de cisaillement apparent, la goutte se trouve soumise à des contraintes, d'origine convective, générées par la matrice qui l'empêche de relaxer. Les changements de l'angle d'orientation, se révèlent comme des "artéfacts" car on mesure une orientation apparente d'une forme peu banale qui résulte de l'adaptation forcée de la goutte, et plus précisément des contours de la goutte à l'écoulement de la matrice.

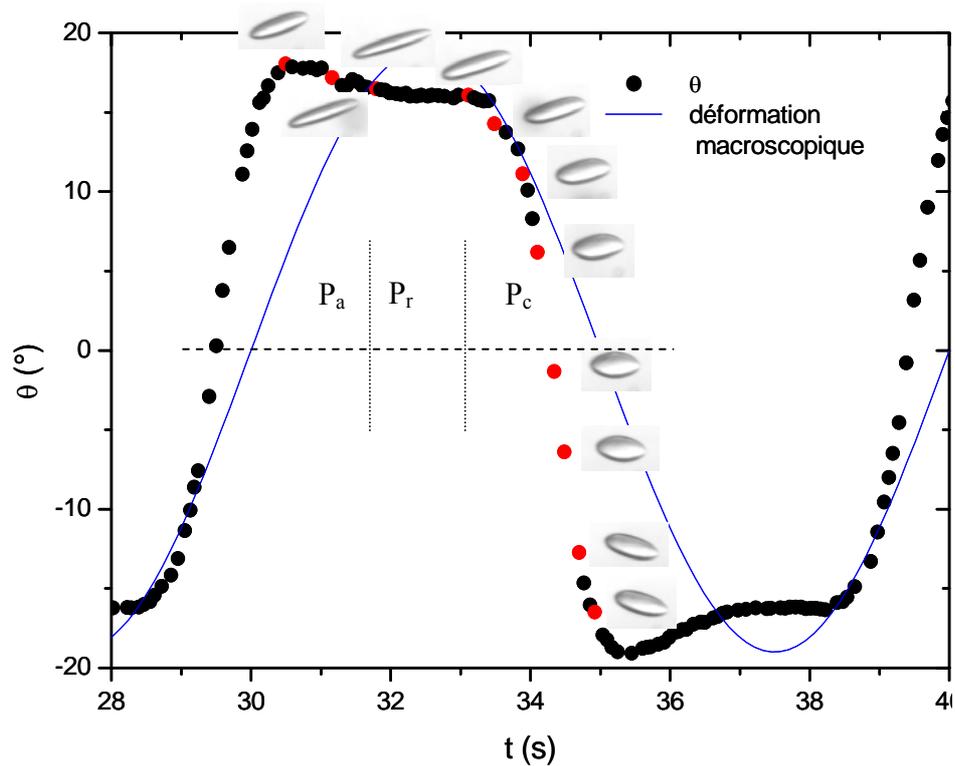


figure V. 8. Variation de l'orientation d'une goutte de PU ($K=0,34$) dans du PDMS ($\eta_m=32,2$ Pa.s) durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et de déformation maximale $\gamma_0=2$. Les images correspondent respectivement aux points indiqués différemment sur le graphe.

Pour finir de décrire l'état de déformation de la goutte durant un écoulement oscillatoire, il nous reste à étudier et à analyser la variation des trois axes, en commençant par le grand axe L de la goutte.

V.2.2. Axe L

Tout d'abord, et bien que la goutte n'ait absolument pas une forme d'ellipsoïde de révolution, nous allons faire cette approximation dans la procédure de traitement d'images. En effet, nous avons constaté que cette approximation n'altère que très peu les résultats (< 10 % d'erreur). En clair, les dimensions déterminées par une méthode d'analyse d'image supposant que la goutte a une forme d'ellipsoïde, diffèrent d'au plus 10 % de la taille réelle déterminée par une mesure directe sur les images. Pour des raisons de commodité, nous avons continué de considérer cette approximation, conscients de l'erreur qui entachera la valeur absolue des résultats.

Le grand axe L de la goutte déformée (figure V.9), varie de façon périodique comme $|\gamma(t)|$, la valeur absolue de $\gamma(t)$, c'est-à-dire avec une fréquence double de $\gamma(t)$. En effet, la goutte ne peut naturellement pas différencier le sens des oscillations : "la goutte ne peut apprécier si elle penche du côté droit ou côté gauche". Néanmoins, un déphasage s'installe dès la première demi-période entre les oscillations de la goutte et la déformation macroscopique qui sera conservée tout au long des oscillations suivantes. On peut considérer que l'axe L commence à diminuer et atteint sa taille minimale avant que $\gamma(t)$ ne devienne nulle. Une augmentation de l'amplitude des oscillations γ_0 induit un accroissement des longueurs maximale et minimale de L .

Dans le régime stationnaire, $\lambda_L(t)$ est de la même forme que la prédiction du modèle affine mais avec des maximums et des minimums différents. En effet, contrairement au cas d'une déformation affine, la goutte n'oscille pas autour d'une forme sphérique et la longueur maximale de l'axe L dépend du rapport de viscosités.

En se basant, d'un côté, sur la description des mécanismes d'écoulement identifiés et décrits plus haut, et d'un autre côté, sur l'homothétie de forme entre les variations temporelles de l'axe L et celle d'une prédiction affine, nous proposons le modèle phénoménologique suivant pour décrire le changement de forme de la goutte lors d'oscillations de fortes amplitudes.

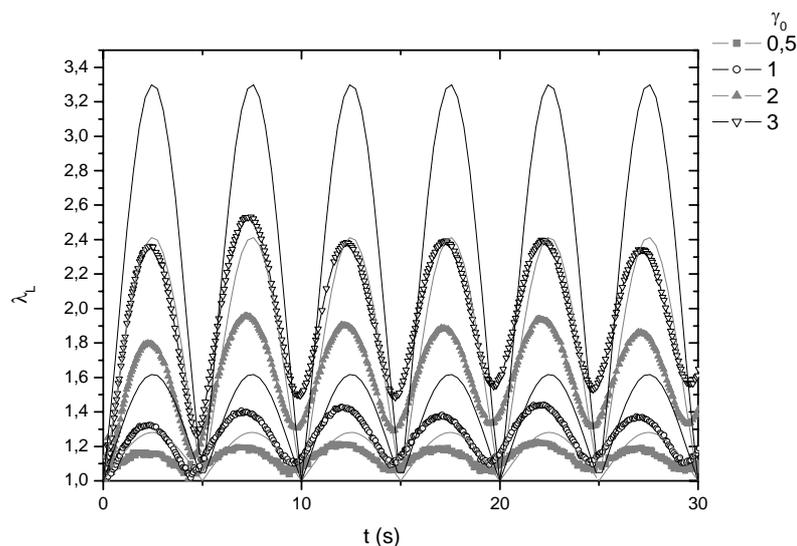


figure V. 9. Variation temporelle du taux d'étirement du grand axe de l'ellipsoïde λ_L d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz. Les lignes continues représentent les prédictions du modèle affine pour le même γ_0 .

Modèle

Comme nous venons de le voir, $\lambda_L(t)$ montre trois différences avec la prédiction du modèle affine : un déphasage persistant et constant pendant toutes les oscillations, un maximum légèrement plus faible que si la goutte suivait affinement les déplacements de la matrice et un minimum naturellement différent de 1 car la goutte n'a pas le temps de relaxer entièrement sa forme pendant les sollicitations. Le modèle que nous allons développer sera donc basé sur le modèle affine et rendra compte de ces différences en s'inspirant des mécanismes d'écoulement que nous avons proposé. Comme nous allons raisonner sur des axes normalisés, nous proposons de considérer le taux d'allongement λ .

En observant les oscillations de λ en fonction du temps, et l'allure de la prédiction affine, on considère que $\lambda(t)$ prend, mathématiquement, la même expression, donnée par le modèle affine (noté λ_1), limitée par la valeur maximale de λ (λ_{Lmax}) et corrigée par une valeur que nous noterons λ_{Lamp} . Cette dernière grandeur représente l'amplitude des oscillations de la goutte : la différence entre le maximum et le minimum de $\lambda_L(t)$. Formellement, $\lambda_L(t)$ serait une fonction de λ_1 , λ_{Lmax} et λ_{Lamp} qu'il convient alors d'exprimer.

$$\lambda_L(t) = F[\lambda_1(t), \lambda_{Lmax}, \lambda_{Lamp}] \quad (V. 8)$$

Tout, d'abord, dans le cas d'une déformation affine, le taux d'allongement de l'axe L au cours des oscillations, noté λ_1 , s'exprimerait comme suit [4]:

$$\lambda_1(t) = \sqrt{1 + \frac{\gamma^2(t)}{2} + \frac{\gamma(t)}{2} \sqrt{4 + \gamma^2(t)}} \quad (V. 9)$$

$\gamma(t)$ est la déformation macroscopique mais qui tient compte du déphasage Δ_L entre $L(t)$ et le déplacement des plateaux de la géométrie. Tout se passe comme si les oscillations de l'axe L étaient en phase avec une déformation macroscopique qui s'exprimerait par :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin[2\pi f(t + \Delta_L)] \quad (V. 10)$$

Pour tenir compte de la relaxation incomplète de la goutte pendant les oscillations, nous proposons de retrancher à $\lambda_{L\max}$ une quantité égale à λ_{Lamp} via une fonction $f(t)$ qui devrait s'exprimer simplement en fonction de la prédiction affine λ_1 .

$$\lambda_L(t) = \lambda_{L\max} - \lambda_{Lamp} f(t + \Delta_L) \quad (V. 11)$$

Il en ressort que $f(t)$ doit satisfaire les deux conditions suivantes :

- à λ_{\max} : $f(t) = 0$
- à λ_{\min} : $f(t) = 1$

Une expression simple peut être une fonction linéaire qui dépendrait de λ_1 .

$$f(t) = \frac{[\lambda_{L\max} - \lambda_1(t + \Delta_L)]}{\lambda_{L\max} - 1} \quad (V. 12)$$

Cette expression est assez représentative de la réalité. En effet, si on trace $\lambda_L(t)$ en fonction de λ_1 (figure V.10) on remarque bien une dépendance linéaire.

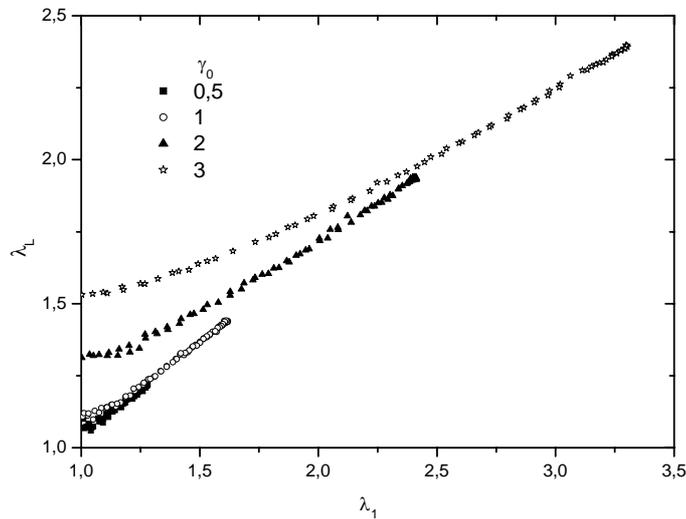


figure V. 10. Evolution de λ_L en fonction de λ_1 pour une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS ($\eta_m=32,2$ Pa.s) durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz.

Reste maintenant à exprimer λ_{Lamp} . Le fait que l'axe L n'oscille pas autour d'une forme sphérique est probablement dû aux mécanismes d'écoulement. Leur étude a montré qu'un processus de relaxation apparaissait pendant une période assez courte, de l'ordre d'un quart de période (ce temps sera explicité plus loin). Ce qui nous amène à penser, qu'après être amenée à sa dimension maximale, la goutte rentre dans son processus de relaxation (pendant le plateau de l'angle d'orientation) sans être perturbée par l'écoulement de la matrice alentour. Une fois arrivée à la limite de son plateau (de l'angle d'orientation) la goutte se trouve entraînée dans la troisième phase dite "d'écoulement convectif". A ce stade, nous avons vu que le périmètre de la goutte et sa dimension au niveau du plan médian restent inchangés pendant toute la durée de la phase. La dimension au niveau du plan médian correspond à la dimension minimale autour de laquelle la goutte oscille. La dimension minimale de la goutte serait donc entièrement déterminée par la phase de relaxation ou plus précisément, par le moment où la goutte s'est "frustrée" dans sa relaxation. Génériquement, on écrirait λ_{Lamp} comme :

$$\lambda_{Lamp} = \lambda_{Lmax} (1 - G(t_c)) \quad (V. 13)$$

où $G(t)$ est la fonction de relaxation de forme de la goutte et t_c serait la durée pendant laquelle la goutte a pu relaxer.

Cas des grandes déformations

Dans le cas des grandes déformations, nous avons établi (chapitre IV) que la relaxation de l'axe L suit le premier mécanisme identifié par le temps caractéristique τ_1 :

$$\ln(\lambda_L) \propto -\frac{t}{\tau_1} \quad (V. 14)$$

d'où

$$\lambda_{Lamp} = \lambda_{Lmax} \left(1 - e^{-\frac{t_c}{\tau_1}} \right) \quad (V. 15)$$

L'expression du taux principal d'étirement devient donc :

$$\lambda_L(t) = \lambda_{L\max} \left[1 - \left(1 - e^{-\frac{t_c}{\tau_1}} \right) \frac{\lambda_{L\max} - \lambda_1(t + \Delta_L)}{\lambda_{L\max} - 1} \right] \quad (\text{V. 16})$$

Il nous reste à introduire la variation de $\lambda_{L\max}$. Par analogie avec les essais de relaxation (chapitre IV), si l'on trace $\lambda_{L\max}$ en fonction de $\lambda_{1\max}$, le maximum enregistré pour une déformation affine dans des conditions analogues (figure V.11), on constate une simple variation linéaire de $\lambda_{L\max}$ en fonction de $\lambda_{1\max}$, dont la pente est désignée par p_1 .

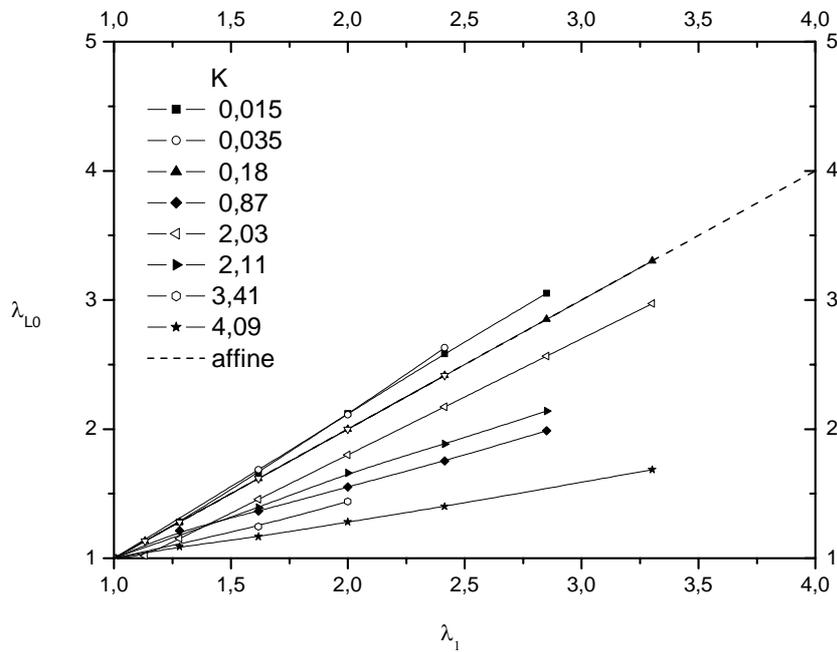


figure V. 11. Variation du taux d'étirement maximal du grand axe de l'ellipsoïde λ_{L0} en fonction de λ_1 d'une goutte de PU dans du PDMS durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz.

Le facteur p_1 présenterait à priori la même dépendance avec le rapport de viscosités K que son homologue en relaxation et $\lambda_{1\max}$ qui s'exprime comme suit [4] :

$$\lambda_{L\max} = p_1(\lambda_{1\max} - 1) + 1 \quad (\text{V. 17})$$

avec

$$\lambda_{1\max} = 0.5\gamma_0 + 0.5\sqrt{4 + \gamma_0^2} \quad (\text{V. 18})$$

Nous pouvons maintenant proposer l'équation complète du modèle permettant de décrire l'évolution du taux d'étirement de l'axe L pour les grandes déformations :

$$\lambda_L(t) = p_1 \left[\lambda_{1\max} \left[1 - \left(1 - e^{-\frac{t_c}{\tau_1}} \right) \frac{\lambda_{1\max} - \lambda_1(t, \Delta_L)}{\lambda_1 - 1} \right] - 1 \right] + 1 \quad (\text{V. 19})$$

Cas des petites déformations

Dans le cas des faibles déformations, la relaxation de l'axe L suit le deuxième mécanisme (chapitre IV) caractérisé par le temps τ_2 :

$$\ln(\lambda_L) \propto e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{V. 20})$$

d'où

$$\lambda_{1amp} \propto \lambda_{L\max} \left[1 - \exp\left(\exp\frac{-t}{\tau_2}\right) \right] \quad (\text{V. 21})$$

L'expression du taux d'étirement du grand axe pour les faibles déformations devient alors :

$$\lambda_1(t) = p_1 \left[\lambda_{1\max} \left[1 - \left(1 - \exp\left(\exp\frac{-t_c}{\tau_2}\right) \right) \frac{\lambda_{1\max} - \lambda_1(t + \Delta_L)}{\lambda_{1\max} - 1} \right] - 1 \right] + 1 \quad (\text{V. 22})$$

Il apparaît que l'expression de λ_L dépend de trois variables d'ajustement : t_c , Δ_L et p_1 . Le graphe de la figure V.12 montre un exemple d'ajustement et permet de constater la bonne cohérence entre le modèle et les données expérimentales. La question est alors de savoir quel sens physique véhiculent ces variables et comment peut-on les prédire ? Et quels effets auront les paramètres de l'expérience (γ_0 , f et K en particulier) sur ces variables ?

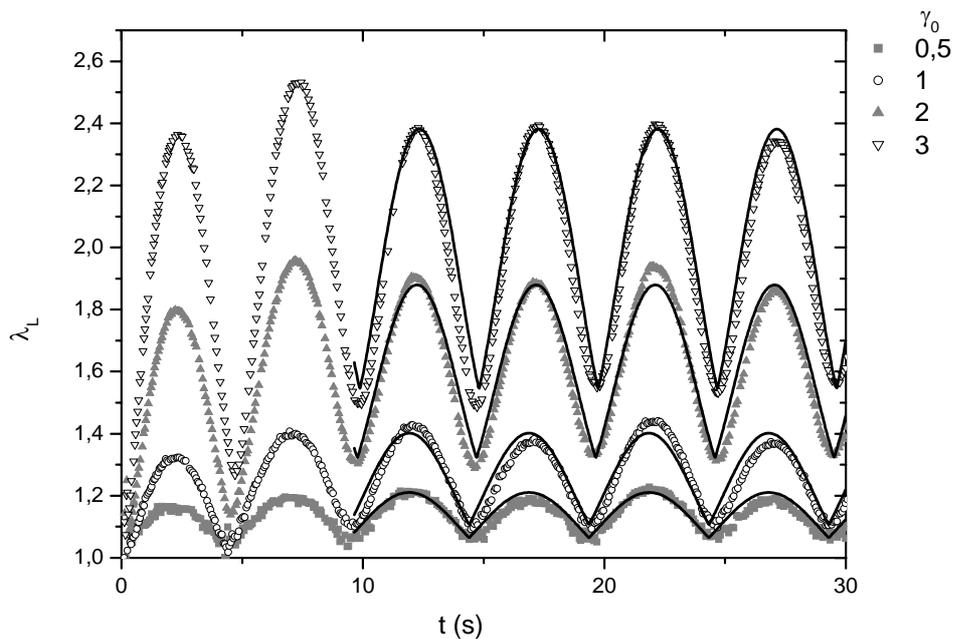


figure V. 12. Variation temporelle du taux d'étirement du grand axe de l'ellipsoïde λ_L d'une goutte e PU ($K=2,11$) dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz. Les lignes continues représentent les prédictions du modèle de l'équation V.19.

Bien que la démarche soit empirique, nous allons tenter de comprendre les variations de ces trois variables avec les paramètres de l'expérience. A défaut de présenter un modèle plus fondamental, nous allons essentiellement tenter de dégager des comportements universels de nos analyses.

Effet de γ_0 , f et K sur p_L

D'après le graphe de la figure V.11, la pente p_L se détermine, comme en relaxation, en traçant, le taux d'étirement maximal du grand axe de l'ellipse en fonction de l'étirement principal de la déformation de la goutte.

La pente p_L dépend de K : relativement constante en-dessous de $K=1$, diminue rapidement au fur et à mesure que K augmente. Ce qui est assez prévisible : plus la goutte est visqueuse par rapport à la matrice plus il est difficile de la déformer dans l'écoulement par la même amplitude

γ_0 . Par ailleurs, on constate que la relation liant la pente au rapport de viscosités K suit l'expression prédite par Delaby et al [81], à un facteur $3/4$ près (figure V.13) :

$$p_L = \frac{3}{4} f_2 \quad (\text{V. 23})$$

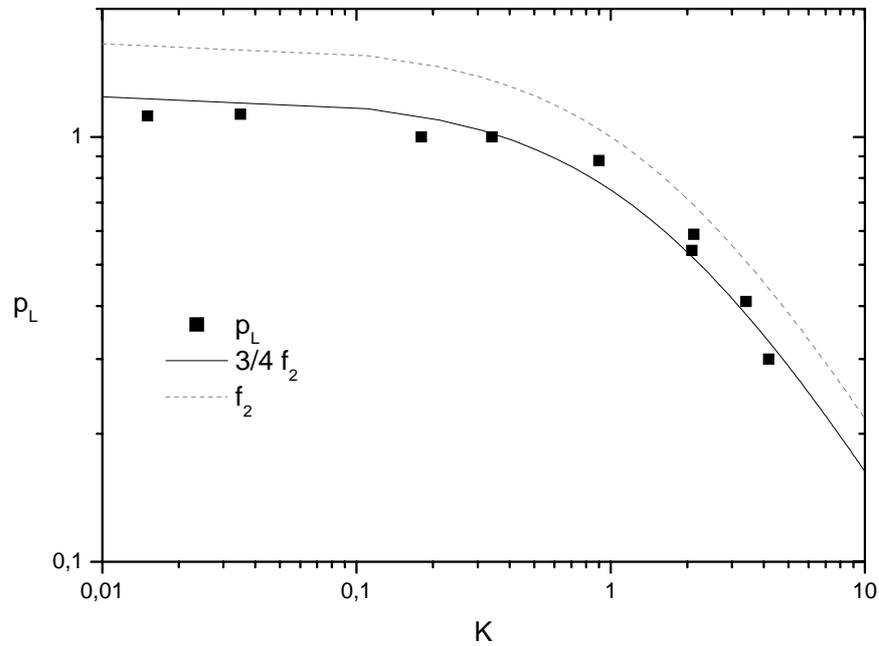


figure V. 13. Variation de p_L avec le rapport de viscosités K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz. La courbe discontinue représente l'expression de la fonction f_2 (équation I.32 du chapitre I). La courbe continue, ajustant les points expérimentaux, est l'expression de f_2 corrigée par un facteur $3/4$.

La différence avec les résultats de Delaby et al proviendrait de deux facteurs :

- la relaxation de la goutte, pendant les oscillations, tendrait à diminuer, malgré tout, la déformation maximale de la goutte. Bien que nous ayons décomposé la déformation de la goutte, pendant les oscillations, en trois régimes qui quasiment, se suivent, il est clair qu'ils se mélangent malgré tout. De ce fait, il est naturel que la goutte ne puisse se déformer comme si elle était soumise à un saut de déformation pur.
- l'élasticité de la goutte tendrait à s'opposer à la déformation de la goutte, comme pour les expériences de relaxation (chapitre IV).

Aucun effet notable de la fréquence sur la pente p_L n'a été observé sur la gamme de fréquence étudiée (0,05 à 0,4 Hz) (figure V.14). On peut également remarquer un bruit relativement important au niveau des données, pour les rapports de viscosité K proches de 4. Ceci est dû au fait que la goutte se déforme peu, ce qui engendre plus d'erreurs sur les mesures.

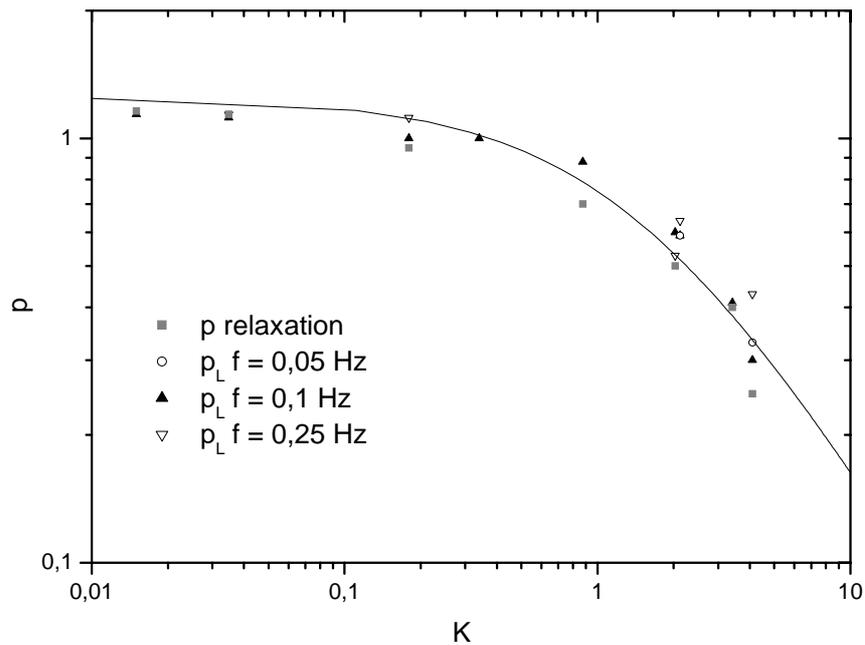


figure V. 14. Variation de p_L avec le rapport de viscosités K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations (fréquence 0,05 à 0,25 Hz). La courbe représente l'ajustement des points expérimentaux par l'expression de f_2 corrigée par un facteur $3/4$.

Effets de γ_0 , f et K sur ΔL

Le déphasage Δ_L , décroît et tend vers 0 à mesure que γ_0 ou f augmentent. Ce résultat est attendu, car plus γ_0 ou f augmentent, plus le taux de cisaillement apparent ($2\pi\gamma_0 f$) s'accroît. La goutte, via son temps de relaxation caractéristique, ne devrait plus avoir le temps de relaxer et donc suivrait de près la déformation de la matrice. C'est, en quelque sorte, la mesure macroscopique de la viscoélasticité de la goutte.

Il serait donc pertinent, de comparer le produit de ce temps de déphasage Δ_L par la fréquence pour obtenir une variable adimensionnelle et observer son évolution en fonction du nombre capillaire apparent. Ceci est représenté par la figure V.15.

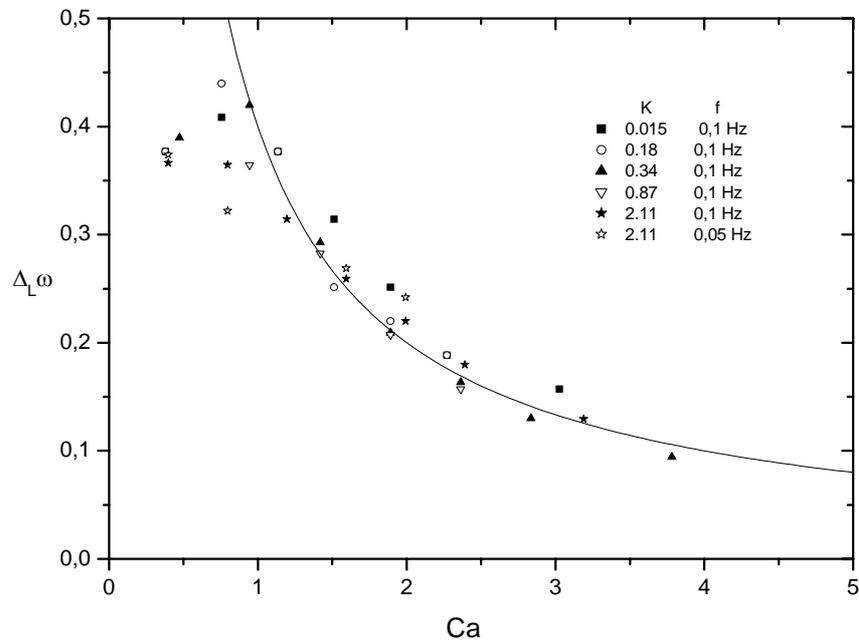


figure V. 15. Variation de Δ_L pour différents rapports de viscosité K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations.

Bien que les données soient légèrement bruitées, surtout pour les faibles déformations car le déphasage est plus difficile à mesurer, toutes se trouvent réunies autour de la même courbe :

$$\Delta_L \omega \propto \frac{1}{Ca} \quad (\text{V. 24})$$

Le facteur de proportionnalité est précisément de 0,4. Le déphasage est donc indépendant de la viscosité de la goutte.

La relation V.24, permettant de déterminer Δ_L , donne des déphasages inférieurs à 0,1 s pour une fréquence de 0,25 Hz et inférieurs à 0,03 s pour une fréquence de 0,4 Hz. Ces valeurs sont trop faibles pour être mesurables avec précision, avec l'équipement considéré. Le déphasage

paraît donc inexistant pour les fréquences supérieures à 0,4 Hz. Ceci justifie en partie l'importance du bruit, en dessous de $Ca=1$.

Effets de γ_0 , f et de K sur t_c

Sur le graphe de la figure V.16, t_c est porté en fonction de l'amplitude de la déformation γ_0 . Le temps t_c , rappelons-le, caractérise le temps, plus exactement la durée sur laquelle la goutte relaxe lors d'expérience de LAOS. Quelque soit le rapport K , t_c tend vers 0 pour les faibles déformations et augmente ensuite avec γ_0 . Plus le rapport K est important, plus t_c évolue rapidement.

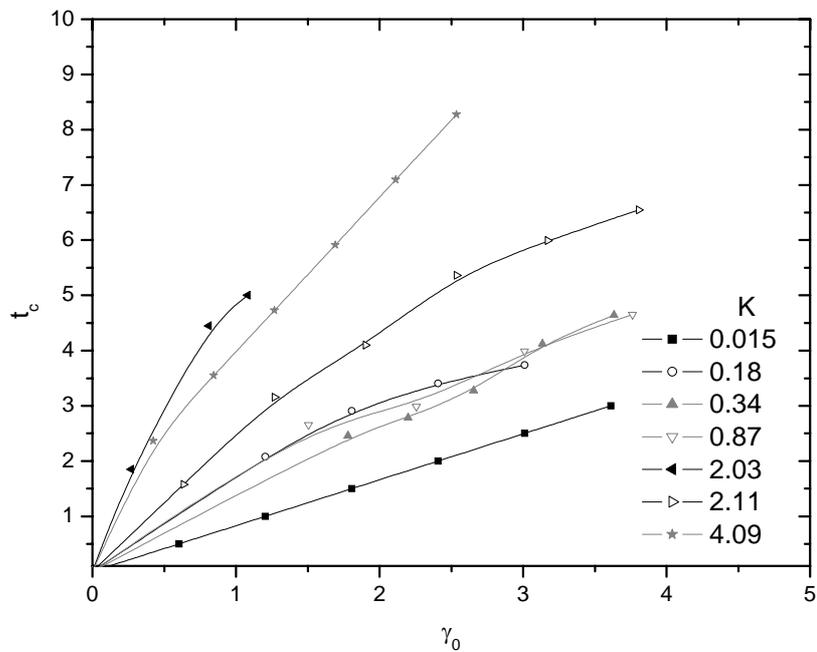


figure V. 16. Variation de t_c en fonction de γ_0 , pour différents rapports de viscosité K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations (fréquence 0,1 Hz-0,4 Hz).

Il paraît judicieux de comparer ce temps t_c au temps caractéristique de l'expérience Ca/ω (figure V.17).

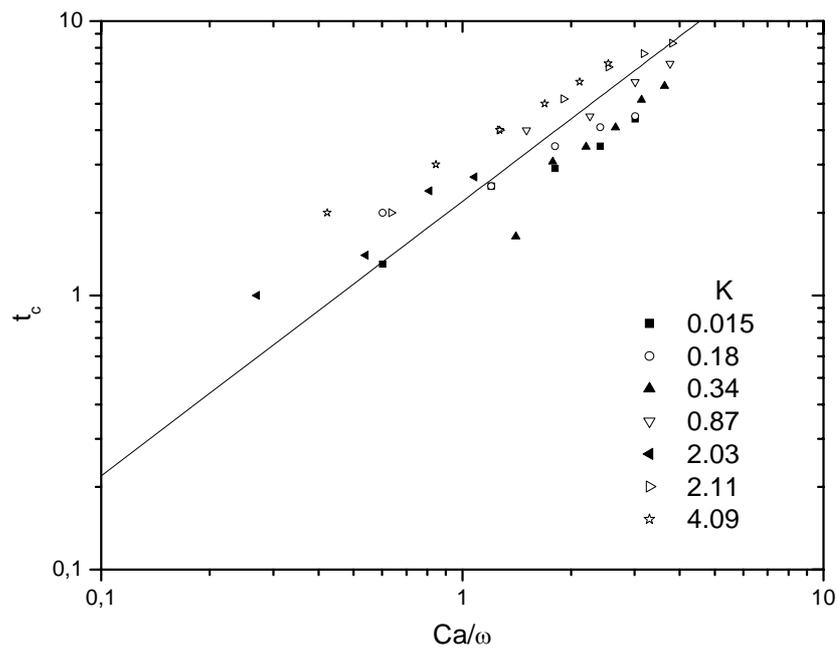


figure V. 17. Variation de t_c pour différents rapports de viscosité K d'une goutte de PU dans du PDMS 30000 durant des oscillations (fréquence 0,1 Hz-0,4 Hz).

Malgré des données bruitées, t_c paraît proportionnel au temps Ca/ω et ce, quelque soit le rapport K .

$$t_c \propto \frac{Ca}{\omega} \quad (\text{V. 25})$$

Le modèle que nous venons de développer peut également être appliqué à l'axe B, via quelques modifications.

V.2.3. Axe B

Dans le régime stationnaire, les évolutions temporelles des axes L et B (figure V.18) montrent de fortes similitudes : la période, le déphasage Δ_L et l'amplitude des oscillations sont identiques. En effet, bien que les maximums et les minimums des axes L et B soient différents, leurs écarts sont les mêmes en échelle logarithmique. C'est pour cette raison que les dimensions

normalisées des axes de la goutte sont tracées en échelle logarithmique. Ce qui sous-entend que l'amplitude des oscillations de l'axe B soit l'inverse de celle de L :

$$\lambda_B = \frac{1}{\lambda_L} \quad (\text{V. 26})$$

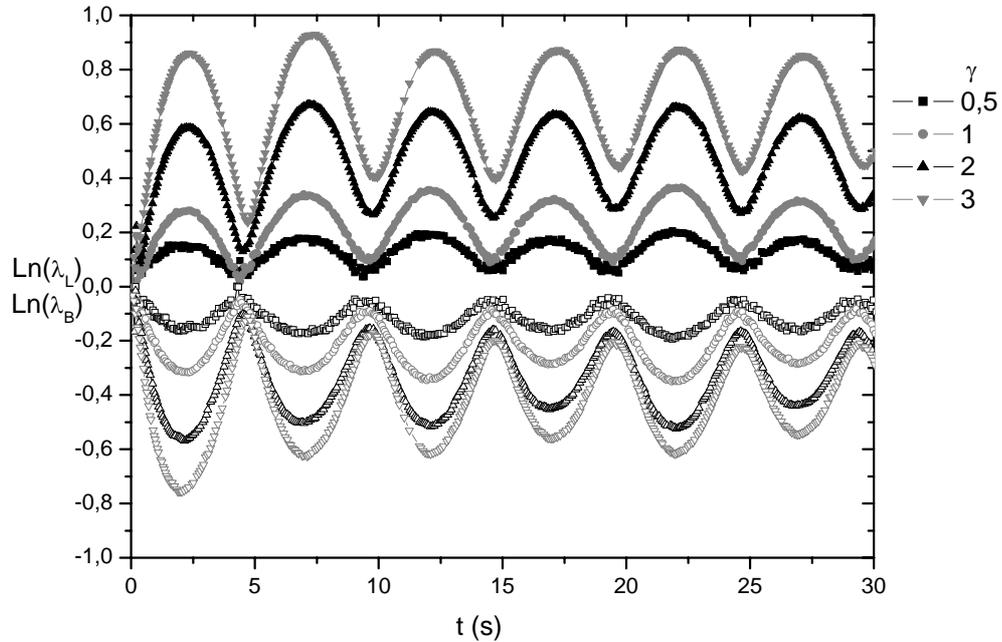


figure V. 18. Evolution temporelle des axes normalisés d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et pour différents γ_0 .

L'expression de l'axe B dans le temps se déduit facilement de l'équation de l'axe L (équation V. 19) :

$$\lambda_B(t) = \frac{1}{p_B \left[\lambda_{1\max} \left[1 - \left(1 - e^{-\frac{t_c}{\tau_1}} \right) \frac{\lambda_{1\max} - \lambda_1(t + \Delta_L)}{\lambda_{1\max} - 1} \right] - 1 \right] + 1} \quad (\text{V. 27})$$

Un seul paramètre reste à étudier : le facteur p_2 qui reflète le niveau auquel la goutte se contracte lors de ses oscillations.

Effets de γ_0 et K sur p_B

Comme nous l'avons vu précédemment, il est plus judicieux de comparer le λ_B avec l'inverse de λ_1 , car plus la déformation macroscopique est importante, plus l'axe B se contracte (figure V.19).

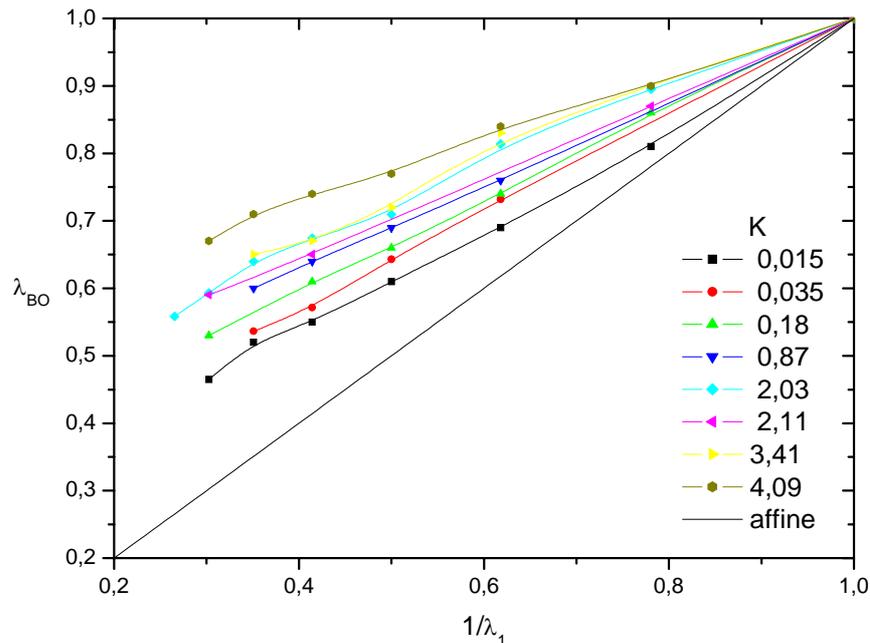


figure V. 19. Variation du taux de déformation de l'axe B, λ_{BO} , pour le maximum en fonction de $1/\lambda_1$ d'une goutte de PU dans du PDMS durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz.

La valeur p_B de l'équation V.27 se déduit aisément du graphe précédent (figure V.20) ; il s'agit de la pente des courbes λ_{BO} en fonction de l'inverse de λ_1 . Le comportement de cette pente p_2 , qui traduit le décalage du maximum de B avec les prédictions du modèle affine, se divise en deux parties.

Pour K supérieur à 1, la pente p_2 suit le même comportement que p_1 . Pour des valeurs de K inférieures à 1, la différence entre p_1 et p_2 est quasi constante (30 %). L'axe B s'éloigne davantage des prédictions de la déformation affine que l'axe L, ce qui implique, pour compenser cette différence, une déformation de l'axe W.

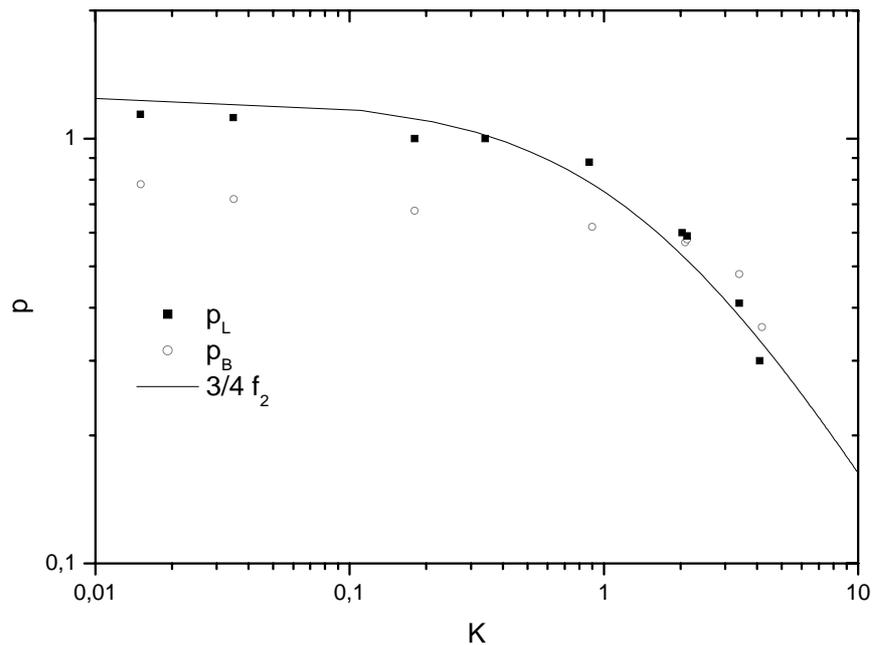


figure V. 20. Variation de p_1 et p_2 pour différents rapports de viscosité K d'une goutte de PU dans du PDMS durant des oscillations.

V.2.4. Axe W

Pour compenser la déformation supérieure de l'axe L vis-à-vis de l'axe B, l'axe W se contracte. L'évolution de λ_W est représentée pour différent γ_0 sur le graphe de la figure V.21. Comme point de repère, nous y avons également reporté, λ_L .

Par comparaison avec L et B, l'axe W se déforme peu et présente un déphasage différent. Dans un premier temps, on pourrait penser que l'axe W est en avance sur la déformation macroscopique. En fait, W est significativement en déphasage avec la variation des axes L et B. Le déphasage de W ne semble quasiment pas varier avec γ_0 . Cette différence de comportement entre l'axe W et les deux autres axes peut représenter, tout simplement, la dépendance non linéaire du volume avec les axes de la goutte. Elle reflète partiellement l'importance d'une observation dans le plan de la vorticité. Nous nous sommes limités à ces observations qualitatives du déphasage de W, car le bruit sur cette mesure est trop important.

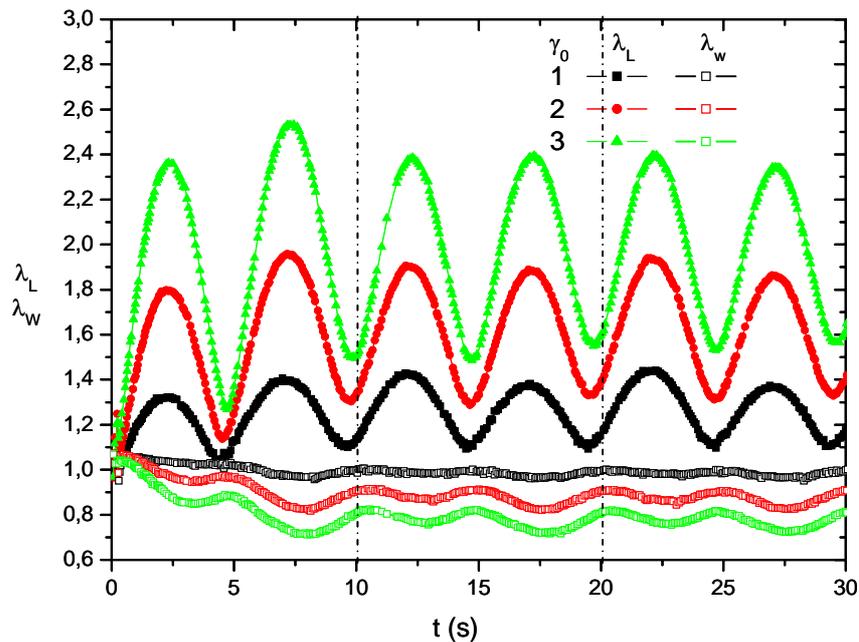


figure V. 21. Evolution temporelle des axes normalisés λ_L et λ_W , d'une goutte de PU ($K=2,11$) dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz et pour différentes γ_0 .

En considérant les dimensions normalisées de la goutte, et en tenant compte de la barre d'erreur inhérente à notre approximation (ellipsoïde) et la précision des mesures, à 10 % près, on peut considérer que le volume de la goutte est constant durant toute l'expérience car, l'hypothèse d'incompressibilité semble réaliste. Le volume normalisé V/V_0 s'écrit alors :

$$\frac{V}{V_0} = \lambda_L \lambda_B \lambda_W \quad (\text{V. 28})$$

Le graphe de la figure V.22 représente les trois axes normalisés maximums et le volume normalisé correspondant pour différentes déformations et deux valeurs de K .

Pour des valeurs de λ_L inférieures à 2, l'approximation de la forme ellipsoïdale est rigoureuse. Dans le cas des plus grandes déformations, l'erreur reste faible, au maximum 10 %. L'axe W peut donc raisonnablement se déterminer à partir des deux autres axes, grâce à la conservation du volume.

$$\lambda_W(t) = \frac{1}{\lambda_L(t)\lambda_B(t)} \quad (\text{V. 29})$$

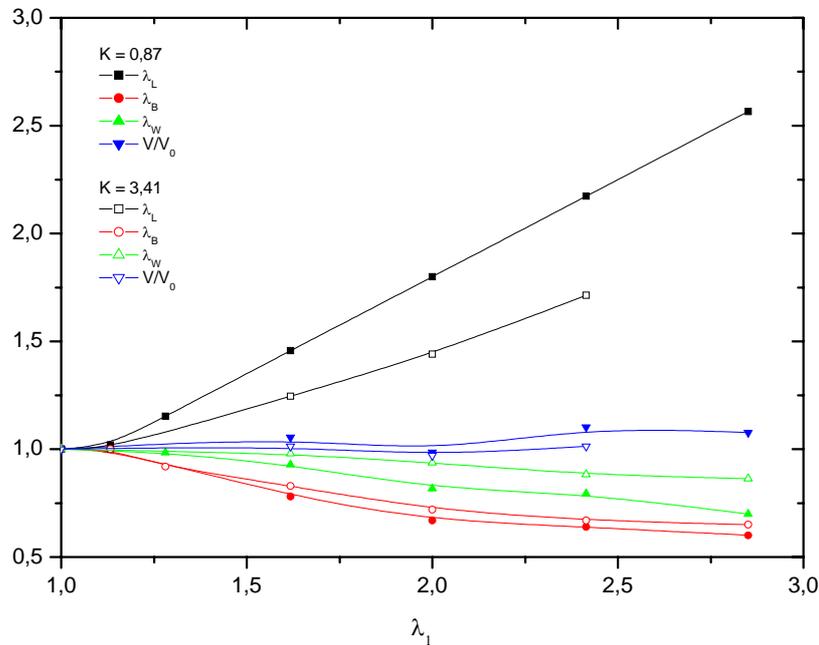


figure V. 22. Variation des trois axes maximums et du volume normalisé en fonction de λ_1 .

V.3. Conclusion

Nous venons d'étudier le comportement d'une goutte isolée de PU dans une matrice de PDMS lors de cisaillements de faibles et de fortes amplitudes. Dès l'application de l'écoulement, la goutte initialement sphérique se déforme, tout d'abord, en ellipsoïde de révolution puis s'oriente dans la direction de l'écoulement. Dans le cas des faibles déformations, la goutte reste ellipsoïdale tout au long de la déformation et redevient sphérique pour $\gamma(t)$ proche de 0. Au contraire, dans le cas des grandes déformations, la goutte s'allonge davantage et prend une forme de diamant pour $\gamma(t)$ proche de 0. La réponse de la forme de la goutte n'est pas en phase avec la déformation, et ce déphasage est plus important dans le plan de la vorticité.

Les trois axes normalisés λ_L , λ_B et λ_W ont un comportement périodique et ce quelque soit le rapport de viscosités K . La période, pour les trois axes, est la même que la valeur absolue de la

déformation extérieure, c'est-à-dire le double de la fréquence imposée. La courbe d'évolution temporelle des trois axes se divise en deux parties, l'une transitoire et l'autre stationnaire. Le régime transitoire dure toujours une période égale à celle de la déformation macroscopique ($1/f$).

La forme particulière de diamant serait le résultat des mécanismes d'écoulement intra et extra goutte. L'analyse de la variation temporelle de l'orientation de la goutte nous a permis d'identifier trois mécanismes d'écoulement : pseudo-affine, relaxation forcée et convectif.

Nous avons proposé un modèle pour décrire la variation des axes dans le régime stationnaire. Il est basé sur le modèle affine, en y incorporant trois modifications :

- Le déphasage Δ_L traduit le fait que la goutte commence à relaxer avant que la déformation $\gamma(t)$ ne commence à changer de signe. Il est inversement proportionnel à $Ca \cdot \omega$. L'étude d'autres systèmes avec une structure où une tension interfaciale différente, permettrait de généraliser ou de compléter ce résultat.
- Les prédictions de la déformation affine ne prévoient pas, contrairement à nos résultats, la déformation de l'axe W. La contraction de l'axe B n'est pas suffisante pour compenser l'allongement de l'axe L. Ce résultat est pris en compte par la différence entre les facteurs p_1 et p_2 . L'axe L suit les résultats de Delaby et al [81] à 25 % près. Il reste cependant à quantifier ce décalage pour l'axe B.
- En LAOS, la goutte n'oscille pas autour de sa forme sphérique. Cette singularité est prise en compte via le temps t_c , caractéristique du temps pendant lequel la goutte relaxe, et qui se trouve proportionnel à Ca/ω .

Finalement, il serait intéressant d'étendre ce type d'expériences à d'autres systèmes, en particulier ou avec des rhéologies singulières (rhéofluidifiant, fluide à seuil) pour généraliser cet approche.

Par ailleurs, il nous semble intéressant d'introduire des tensioactifs afin de modifier la dynamique de l'interface, et d'observer son effet sur les oscillations sous fortes amplitudes de la goutte.

Chapitre VI.

Influence de la structure du
polymère de la goutte
sur sa déformation

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet de la structure moléculaire du polymère de la goutte dans une matrice newtonienne (PDMS) soumise à des expériences de déformation/relaxation et de cisaillement sinusoïdal de faibles et larges amplitudes. Le polymère constituant la goutte est soit un polyuréthane linéaire (PU linéaire) ou soit un PU ramifié. Ces deux PU ont même viscosité. Nous pouvons ainsi comparer l'influence de la structure de la goutte en utilisant deux PU de même viscosité.

VI.1. Système

Le polydiméthylsiloxane utilisé dans ce chapitre est le PDMS 30000 fourni par Rhodia dont la rhéologie a été traitée dans le chapitre III. Il s'agit d'un polymère newtonien de viscosité 32,2 Pa.s.

La polycondensation d'un poly(oxypropylène)diol et d'un poly(oxypropylène)triol avec l'hexaméthylène diisocyanate donne respectivement un PU linéaire et un PU branché. La viscosité des gouttes est ajustée en faisant varier le rapport stœchiométrique r entre les fonctions hydroxyle et isocyanate. La synthèse et la caractérisation de ces PU ainsi que les précurseurs sont décrites dans le chapitre III. Le PU linéaire et le PU branché ont respectivement un rapport r de 0,6 et de 0,3. Ces deux polyuréthanes ont été caractérisés par SEC et en rhéologie.

VI.1.1. SEC des polyuréthanes

L'analyse SEC (annexe II et figure VI.1) de ces deux polyuréthanes nous permet d'accéder à leur masse molaire M_n et à leur indice de polymolécularité I_p (tableau VI. I). Il apparaît que les deux PU présentent le même indice de polymolécularité I_p , mais tout de même légèrement plus élevé pour le PU ramifié. La masse du PU linéaire est plus importante en comparaison avec le PU ramifié.

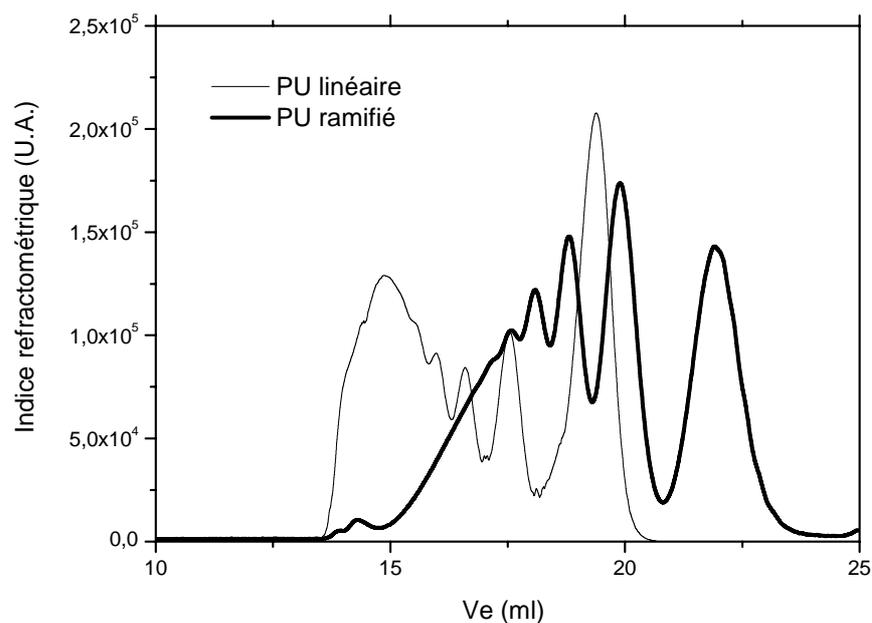


figure VI. 1. Chromatogrammes du PU linéaire et de PU ramifié.

PU	M_n (g/mol) (eq. PS)	I_p
PU linéaire	6700	1.8
PU ramifié	1670	2.0

figure V. 23. Tableau VI. 1. Propriétés moléculaires du PU linéaire et du PU ramifié.

VI.1.2. Rhéologie des PU

L'étude de l'écoulement stationnaire s'est faite sur un rhéomètre à contrainte imposée, l'AR1000 à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (annexe III) avec une géométrie cône – plan de 40 mm de diamètre et d'angle 2° . La viscosité dynamique, mesurée dans l'écoulement stationnaire, est la même pour les

deux PU, 11 Pa.s (figure VI.2). Elle est constante sur toute la gamme du taux de cisaillement exploré. Le rapport de viscosités K sera donc de 0,37 pour les deux systèmes PU linéaire / PDMS 30000 et PU ramifié / PDMS 30000.

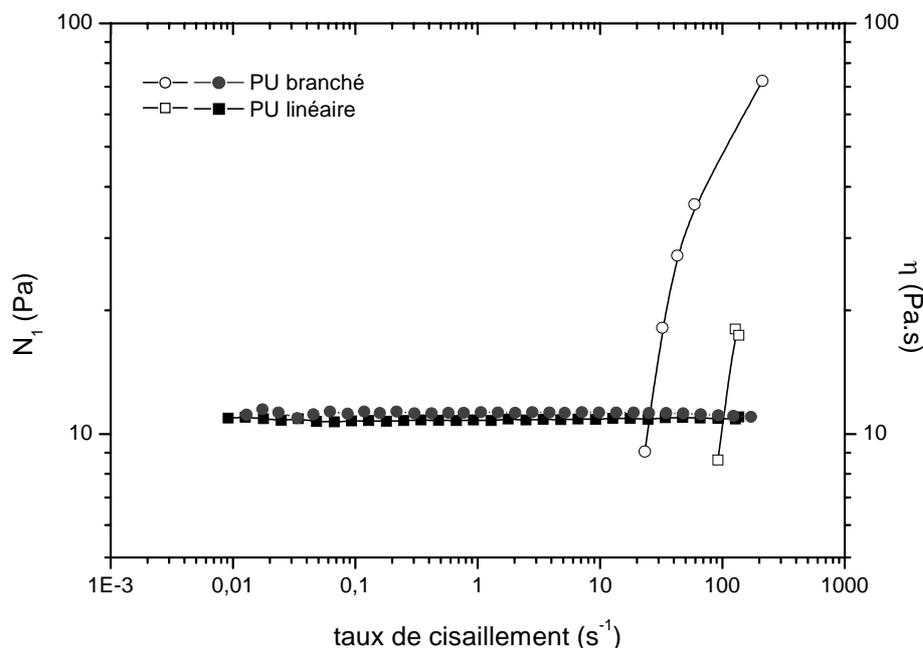


figure VI. 2. Viscosité et contraintes normales du PU linéaire et branché.

Contrairement au PDMS 30000, les deux PU montrent des contraintes normales (N_1) à fort taux de cisaillement. Elles apparaissent à un taux de cisaillement inférieur pour le PU ramifié que pour le PU linéaire. La présence de contraintes normales pour le PU linéaire est sûrement due à la présence de grandes chaînes dues à la polymolécularité relativement importante du polymère.

Les PU ont aussi été caractérisés en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire (annexe III). Nous avons utilisé un appareil à déformation imposée avec une géométrie plan – plan de diamètre 20 mm et un entrefer de 2 mm. A chaque température (entre -40°C et 20°C), le balayage en fréquence se fait entre 0.01 et 100 rad/s. La superposition temps – température nous a permis d’obtenir une courbe maîtresse (figure VI.3) à la température de référence de 20°C . La déformation est de moins de 2 % pour rester dans le régime linéaire. Les deux systèmes ont le même module de perte G'' à basses fréquences, ce qui est en accord avec les mesures de viscosités dynamiques. Cependant, le module élastique du PU ramifié est légèrement supérieur à celui du PU linéaire. Les temps de relaxations terminaux des deux PU sont de 0,86 ms

pour le PU linéaire et de 0,28 ms pour le PU branché. Ces temps de relaxation sont faibles en comparaison avec les fréquences (0,05 à 0,4 Hz) utilisées dans les expériences de déformations sinusoïdales des gouttes.

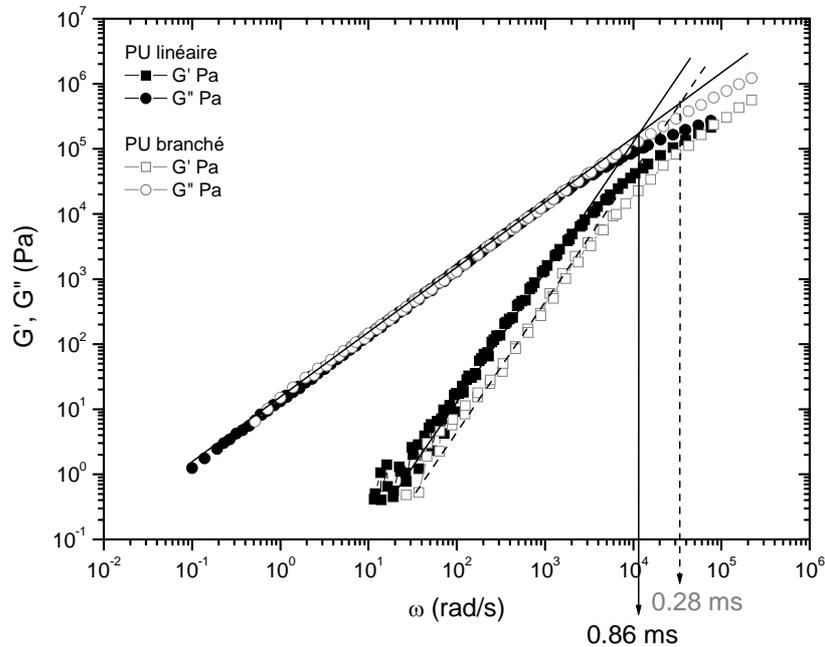


figure VI. 3. Modules dynamiques des PU linéaire et ramifié.

Ces deux PU vont être utilisés dans un premier temps comme goutte isolée dans le PDMS 30000 pour des expériences de déformation/relaxation.

VI.2. Résultats en relaxation

A l'application de la déformation, la goutte s'allonge et s'oriente avec un angle θ par rapport à la direction de l'écoulement. Quelque soit la structure de la goutte, l'angle θ est le même que celui prédit par la déformation affine (figure VI.4)

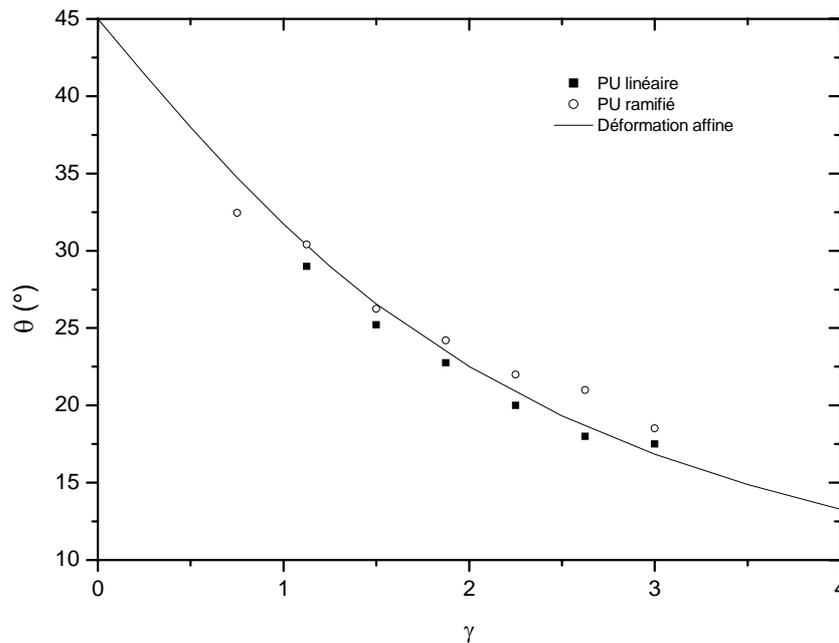


figure VI. 4. Evolution de l'angle d'orientation de la goutte en fonction de γ_0 pour le PU linéaire et ramifié. La courbe continue représente la prédiction du modèle affine :

$$\theta_{\text{affine}} = \frac{1}{2} \cot^{-1} \left(\frac{\gamma_0}{2} \right).$$

L'application de la déformation engendre tout d'abord une contraction de l'axe B et l'allongement de l'axe L. L'axe W ne subit pas de variation à cet instant. Par la suite, l'axe W se contracte puis se dilate, alors que l'axe L se contracte et l'axe B se dilate. Pour étudier la différence entre les deux PU, nous allons tout d'abord nous attarder sur le grand axe de la goutte.

Pour les deux structures (figure VI.5), nous retrouvons les mêmes comportements décrits dans le chapitre IV. La relaxation de $\ln(\lambda_L)$ se déroule en deux étapes. Il diminue tout d'abord de façon linéaire avec un temps caractéristique τ_1 puis de façon exponentielle avec un temps τ_2 . Les deux temps de relaxation τ_1 et τ_2 sont indépendants de la déformation extérieure et de la structure du PU. Le changement de processus se produit toujours pour une même valeur de $\ln(\lambda_L)=0,34$. Un décalage horizontal de ces courbes est possible pour les deux structures conduisant à la construction de courbes maîtresse comme il a été précédemment établi. Ce décalage est sensiblement le même pour les deux structures et suit l'expression proposée dans le chapitre IV (équation IV.21) (figure VI.6).

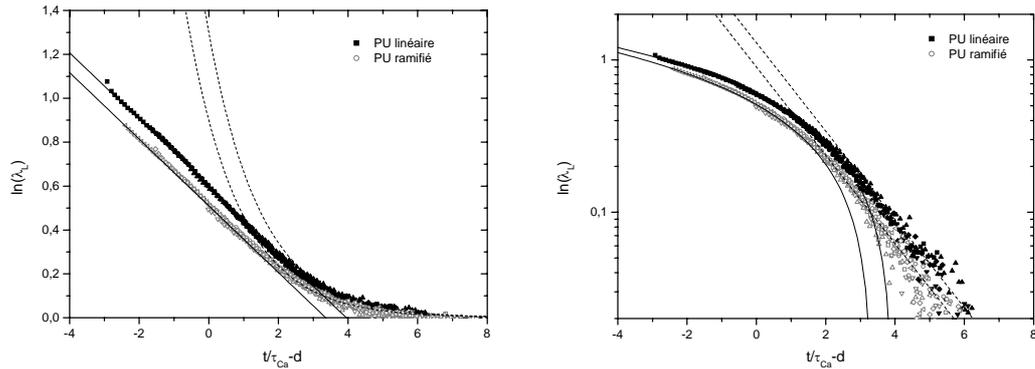


figure VI. 5. Courbes maîtresses à $\gamma_{réf}=1,5$ de $\ln(\lambda_L)$ durant la relaxation pour le PU linéaire et ramifié. Les courbes représentent les résultats expérimentaux, les lignes continues le processus de décroissance linéaire et les lignes discontinues, le processus de décroissance exponentiel.

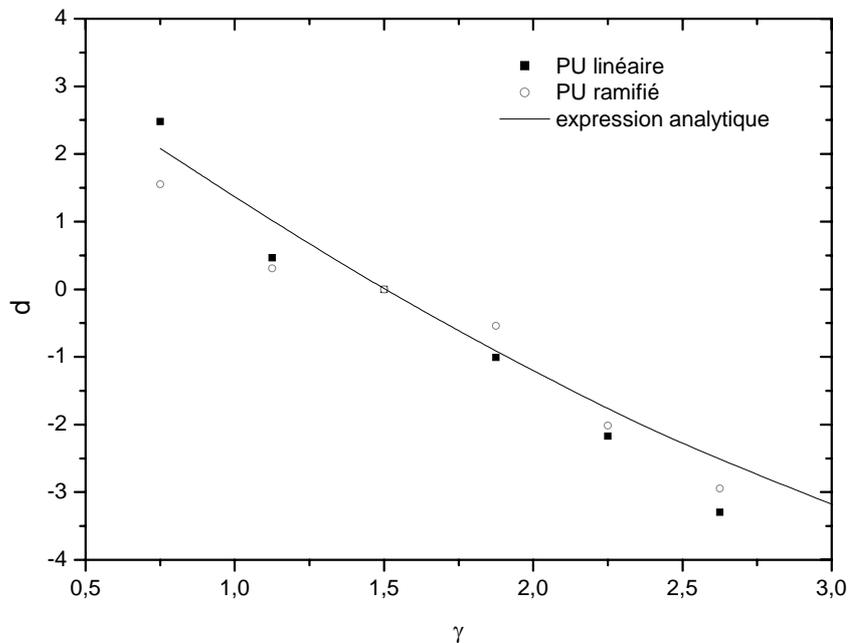


figure VI. 6. Evolution du décalage avec la déformation extérieure, pour différents K .

Pour des expériences de déformation/relaxation, l'effet de la structure ne se voit que sur l'allongement maximal λ_{L0} de la goutte (figure VI.7). Une goutte de PU ramifié se déforme approximativement de 15 % de moins que son homologue linéaire. Cette différence s'observe également sur l'axe B (figure VI.8), qui se contracte davantage à l'application de la déformation.

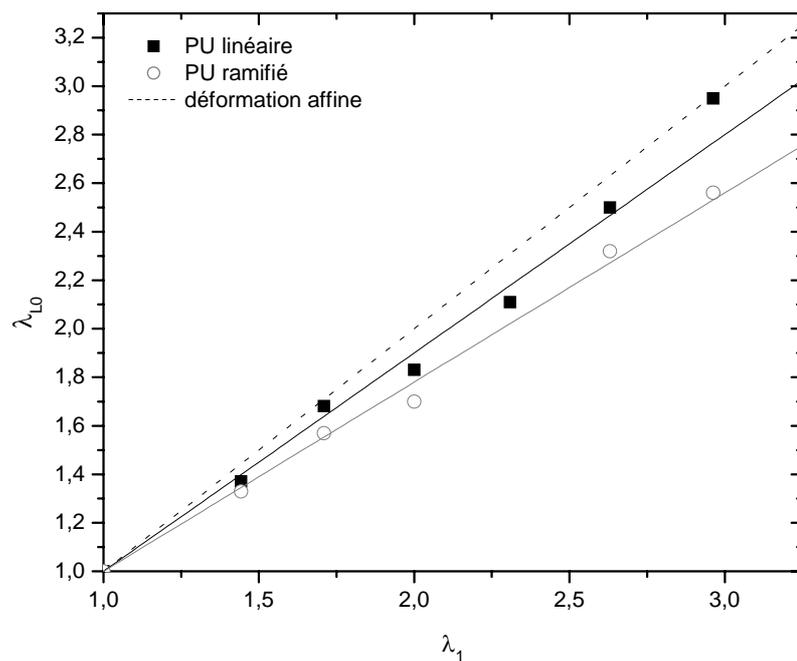


figure VI. 7. Evolution de λ_{L0} en fonction de λ_1 .

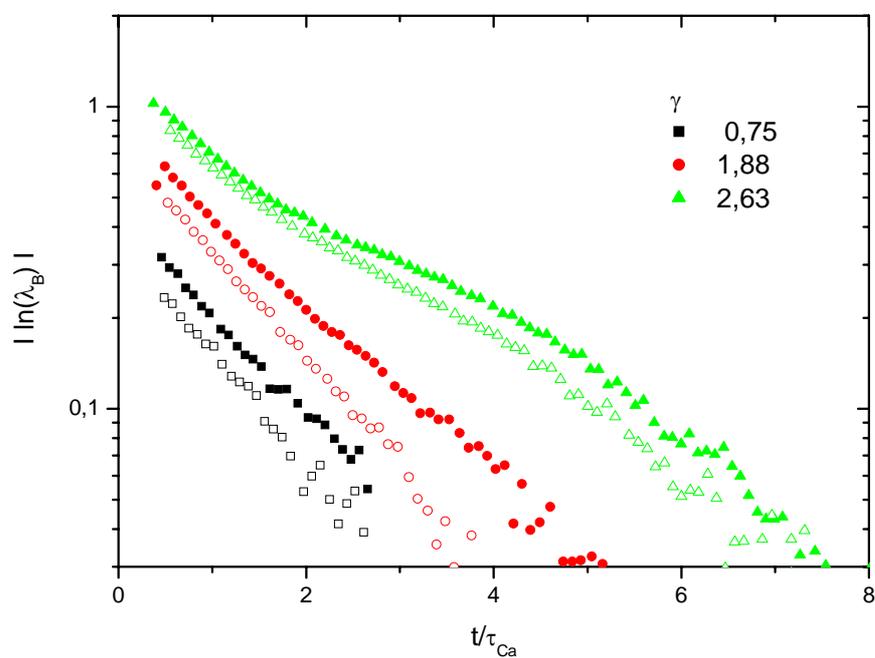


figure VI. 8. Evolution temporelle de $|\ln \lambda_B|$ pour différentes déformations. Les symboles pleins correspondent au PU linéaire et les vides au PU ramifié.

L'axe W du PU ramifié montre également une courbe en cloche si l'on considère le logarithme du temps. De même que le PU linéaire, cette courbe est une gaussienne (figure VI.9) :

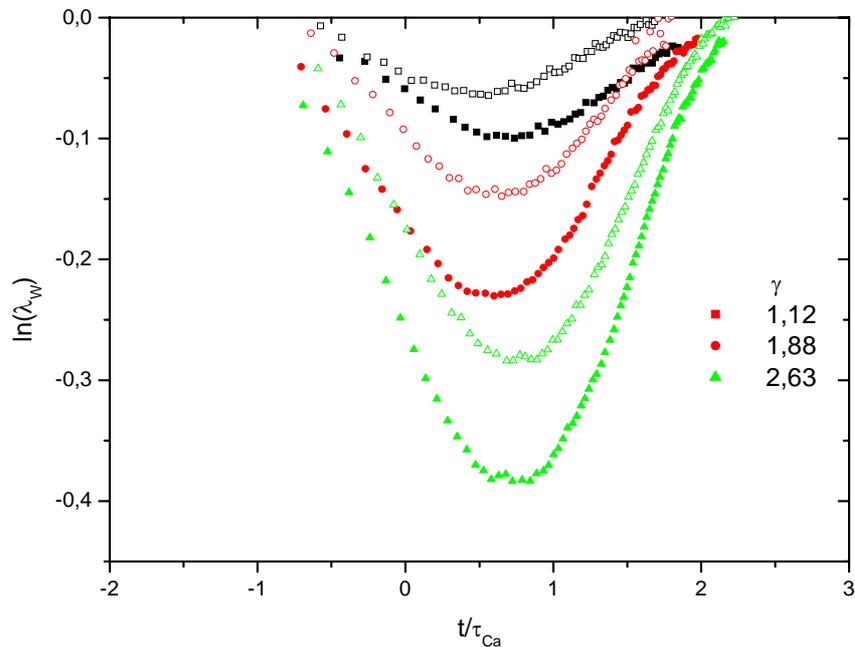


figure VI. 9. Evolution temporelle de $\ln(\lambda_w)$ pour différentes déformations. Les symboles pleins correspondent au PU linéaire et les vides au PU ramifié.

Les ajustements montrent que $w_{1/2}$, mi hauteur de la gaussienne, est toujours égale à $\ln(\tau_1)$ quelque soit la structure du PU. Le deuxième paramètre, le centre de la gaussienne, t_R , est légèrement plus faible pour le PU ramifié. Cette différence est attendue car la goutte du PU ramifié se déforme moins. Elle a donc besoin de moins de temps pour retrouver sa forme sphérique. Discutons maintenant de l'effet de la structure sur la valeur minimal de λ_w .

Dans la chapitre IV, nous avons vu que le changement de régime faible déformation/grandes déformations se produisait toujours pour $\ln(\lambda_L)=0,34$. Cette valeur est obtenue pour une déformation de la matrice donnée, appelé $\lambda_{1critique}$. Elle peut être déterminée grâce à l'équation reliant l'étirement principal de la goutte à celle de la matrice (équation IV.15 du chapitre V). Elle dépend donc à la fois du rapport de viscosités K qui est identique ici, et du facteur p_L , qui lui est différent pour les deux structures. Ce $\lambda_{1critique}$ est donc respectivement de 1,39 et 1,54 pour le PU linéaire et ramifié. Au delà de cette valeur critique, λ_{Wmin} diminue avec l'inverse de λ_1 (figure VI.10)

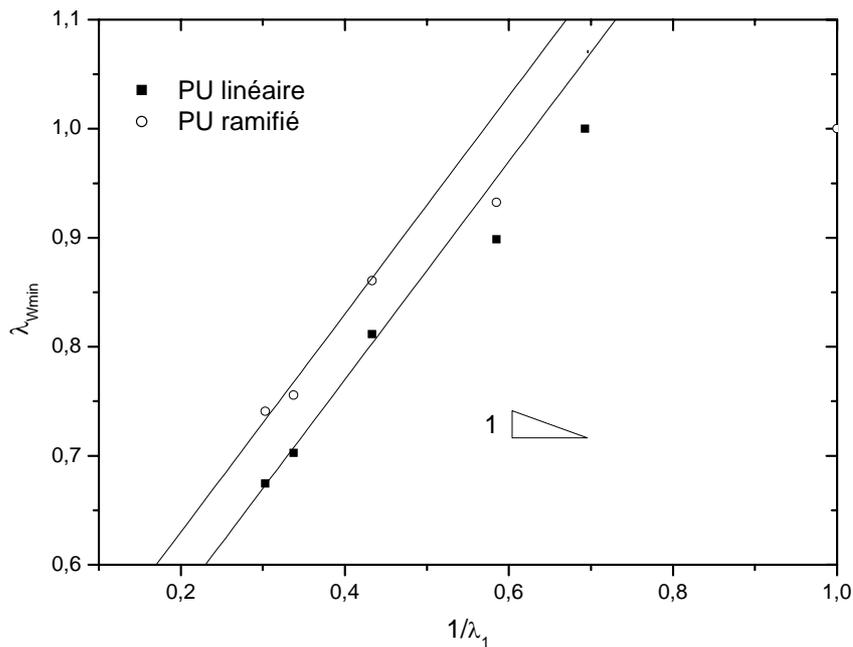


figure VI. 10. Evolutions des λ_{Wmin} en fonction de λ_1 pour le PU linéaire et le PU ramifié.

Regardons maintenant l'effet de la structure lors d'expérience de cisaillement sinusoïdale de large amplitude LAOS.

VI.3. Résultats en LAOS

Les deux types de gouttes présentent qualitativement le même comportement en cisaillement sinusoïdal. A l'application de l'écoulement, la goutte initialement sphérique se déforme en un ellipsoïde de révolution inclinée le long de la direction de l'écoulement. Pour les faibles déformations ($\gamma_0 < 1$), la goutte reste ellipsoïdale. Pour les grandes déformations ($\gamma_0 > 1$), la goutte s'allonge davantage et prend une forme de diamant pour $\gamma(t)$ voisin de 0. Nous observons également un gonflement de l'axe W dans les premiers instants d'application de $\gamma(t)$ et ce, quelque soit la structure du PU. Avant d'aborder plus en détail l'évolution temporelle des axes, nous allons nous intéresser à l'orientation de la goutte dans l'écoulement.

VI.3.1. Angle

Pour les deux types de PU, l'orientation de la goutte θ (figure VI.11) est une fonction périodique non sinusoïdale, avec la même période que celle de la déformation $\gamma(t)$. Dès que $\gamma(t)$ est appliquée, la goutte prend une valeur proche de 45° puis diminue. Le régime transitoire, qui dure 1 période, est le même pour les deux PU. Une différence cependant existe dans ce régime : le déphasage est plus important pour le PU ramifié.

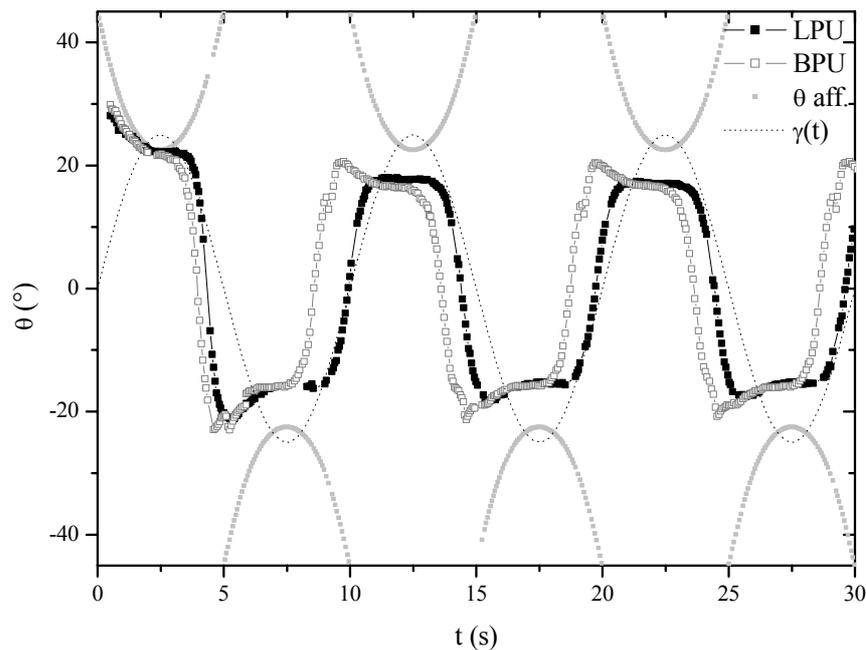


figure VI. 11. Evolution de l'orientation de la goutte pour le PU linéaire et le PU ramifié.

Les trois mécanismes d'écoulement décrits dans le chapitre V, affine, relaxation forcée et convectif sont visibles pour les deux structures. En particulier, pour un même γ_0 , l'écoulement affine est moins distinct dans le cas du PU linéaire que dans le cas du ramifié. Cet écart est probablement dû au caractère élastique moins important du PU linéaire par rapport au PU ramifié.

L'écoulement convectif est quant à lui plus important pour le PU linéaire. Ceci est caractérisé par une forme de diamant plus marquée et une variation quasi linéaire de l'angle θ avec $\gamma(t)$. Le PU branché semble anticiper légèrement le changement d'orientation.

Durant le mécanisme d'écoulement, répertorié comme la relaxation forcée, aucune différence n'est observée entre les deux PU, car l'angle θ tend vers le même angle au plateau quelque soit γ_0 (figure VI. 12). Ce dernier est 20 % plus faible que θ_{affine} .

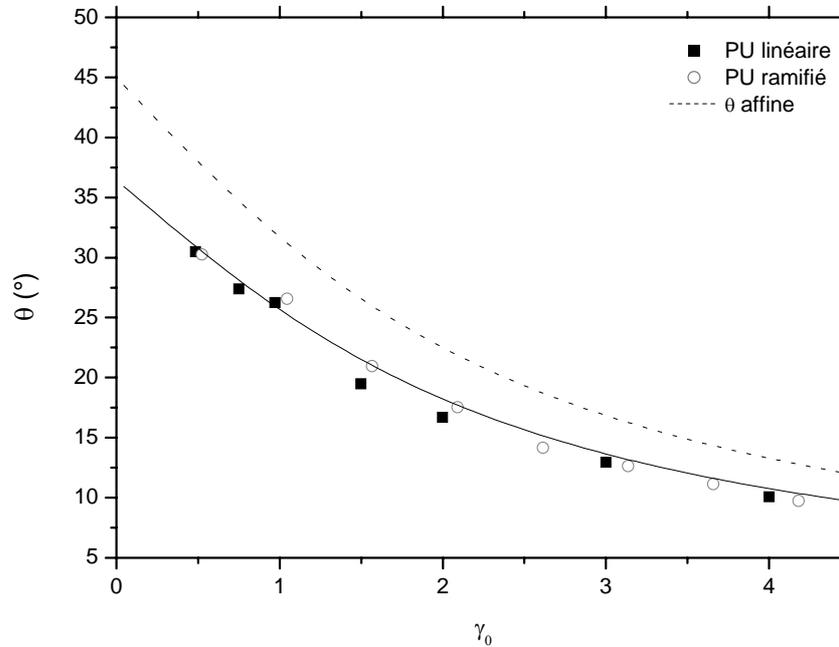


figure VI. 12. Comparaison entre la prédiction affine et l'angle au plateau du PU linéaire et ramifié.

Nous allons maintenant étudier l'effet de la structure du polymère sur la variation dimensionnelle de la goutte.

VI.3.2. Axes

Les évolutions générales des trois axes de la goutte sont les mêmes quelque soit la structure du PU. La structure du PU influe sur trois paramètres, les maximums et les minimums des axes de la goutte ainsi que sur le déphasage.

Une augmentation de la déformation γ_0 induit une diminution de $\lambda_{B_{\text{max}}}$, $\lambda_{B_{\text{min}}}$, $\lambda_{W_{\text{max}}}$ et $\lambda_{W_{\text{min}}}$ (figure VI.13). $\lambda_{L_{\text{max}}}$ et $\lambda_{L_{\text{min}}}$ sont légèrement plus importants pour le PU linéaire par rapport au ramifié.

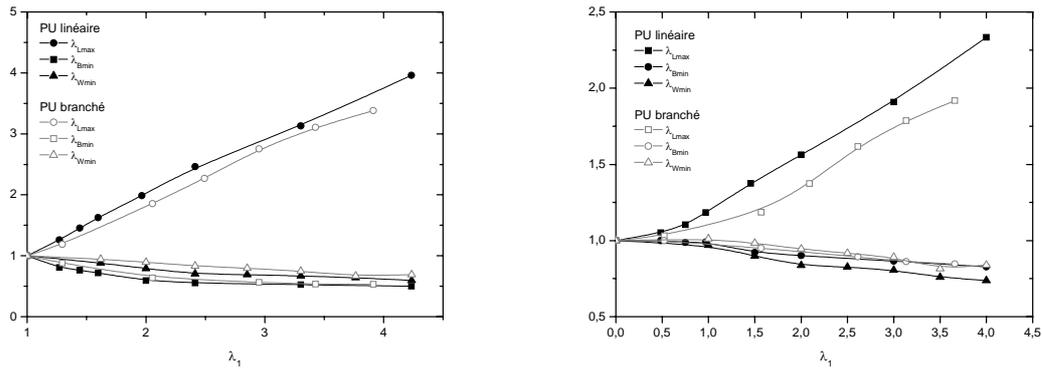


figure VI. 13. Evolution des extremums des trois axes de la goutte en fonction la déformation principale λ_1 .

Un autre moyen de caractériser l'efficacité d'un écoulement sinusoïdal sur la déformation d'une goutte est d'analyser l'amplitude des axes de la goutte déformée, définie comme :

$$\lambda_{Lamp} = \lambda_{Lmax} - \lambda_{Lmin} \quad (VI. 1)$$

Pour les axes B et W, les mêmes valeurs sont tracées en fonction de λ_1 sur la figure IV.14. Les amplitudes des axes de la goutte sont indépendantes de la structure du PU contrairement aux extremums (figure VI.13). Seule la relaxation de la goutte gouverne l'amplitude des oscillations de ses axes. Or comme nous venons de le voir, la cinétique de relaxation de la goutte est indépendante de sa structure. Ce qui explique l'invariance des amplitudes λ_{Lamp} avec la structure de la goutte.

Les modèles proposés pour l'évolution temporelle (équations V.19, V.27 et V.29) des axes lors d'un cisaillement sinusoïdale, sont donc toujours valables pour le PU ramifié. Le paramètre t_c reste identique pour les deux structures car l'amplitude des oscillations des axes ne dépend pas de la structure. Seul le facteur p et le déphasage ΔL en dépendent.

Le paramètre p_L du PU ramifié est 15 % moins important que son homologue linéaire (figure VI.15) comme pour les expériences de déformation/relaxation.

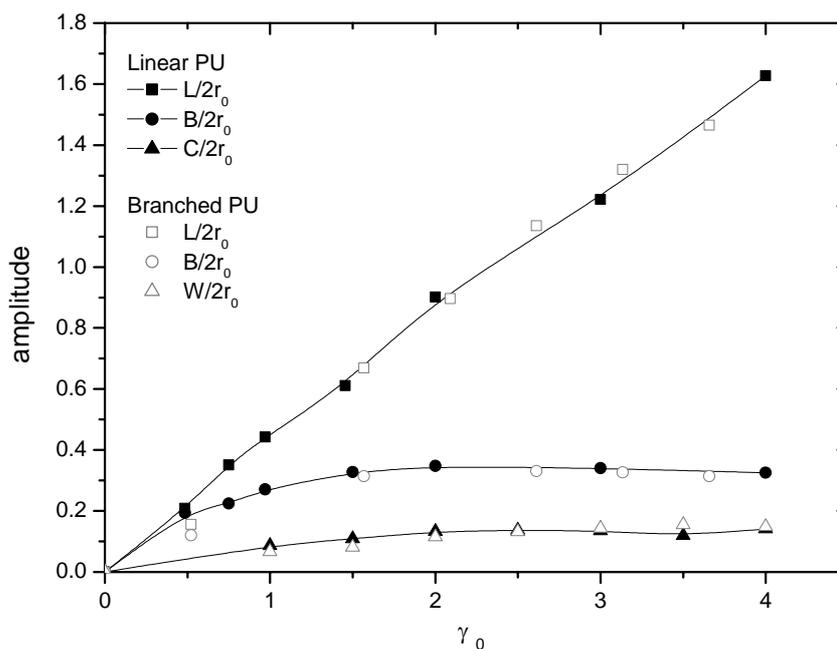


figure VI. 14. Evolution des amplitudes des trois axes de la goutte en fonction la déformation principale λ_1 .

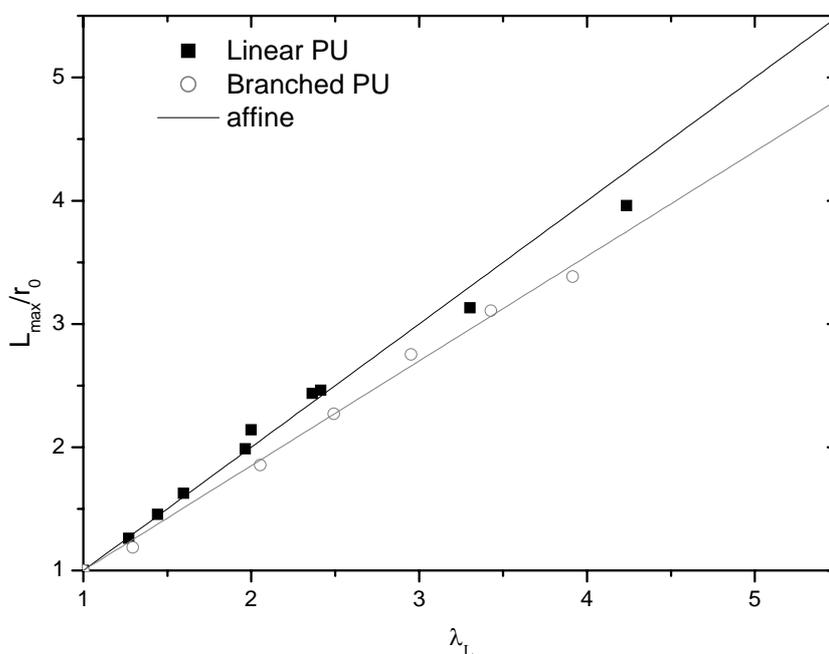


figure VI. 15. Variation taux d'étirement maximale du grand axe de l'ellipsoïde λ_{L0} en fonction de λ_1 d'une goutte de PU linéaire ou ramifié dans du PDMS 30000 durant des oscillations de fréquence 0,1 Hz.

Le déphasage (figure VI. 16) Δ_L du PU ramifié suit, à un facteur près, la même loi que celle du PU linéaire (équation V.24 du chapitre IV) :

$$\Delta_L \omega = \frac{0,6}{Ca} \quad (\text{VI. 2})$$

Δ_L est légèrement plus faible pour le PU ramifié.

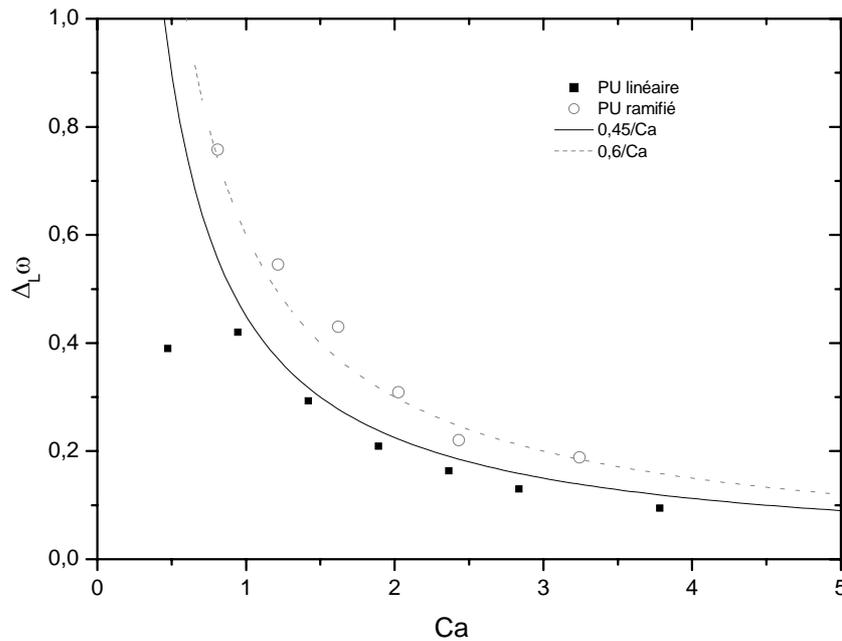


figure VI. 16. Variation de Δ_L pour le PU linéaire et ramifié pour une fréquence de 0,1 Hz.

VI.4. Interprétation

Les amplitudes des axes de la goutte sont identiques pour les deux PU mais les extrémités sont légèrement supérieures pour le PU linéaire. Cela suggère que le PU ramifié relaxe plus rapidement ou résiste davantage à la déformation que le PU linéaire.

Pour comprendre l'effet de la structure sur le comportement d'une goutte durant un cisaillement sinusoïdal de large amplitude, différentes voies peuvent être considérées : viscoélasticité linéaire des polymères, caractérisation des paramètres de relaxation de la goutte ou la considération des mécanismes d'écoulement.

Les mesures dynamiques sous cisaillement nous donnent des temps de relaxation différents (0,86 ms pour le PU linéaire contre 0,28 ms pour le PU ramifié) pour les deux polymères. Cependant, en comparaison avec le taux de cisaillement, nous avons, dans le cas le plus défavorable quand $\gamma_0 = 5$:

$$\omega\tau \leq 0,003 \quad (\text{VI. 3})$$

On peut donc penser que les temps de relaxation des polymères, très faibles comparés au temps caractéristique de l'expérience, ne peuvent pas expliquer le comportement de la goutte déformée.

Une autre explication est de considérer les temps de relaxation caractéristiques de la goutte qui sont du même ordre de grandeur que le temps de l'expérience. Néanmoins, à partir des expériences de relaxation, nous avons établi que les gouttes des deux PU ont les mêmes temps de relaxation, τ_1 et τ_2 . Ce résultat n'est pas surprenant car les deux temps de relaxation sont gouvernés par la tension interfaciale des deux PU. Ces derniers sont constitués avec le même monomère et ont donc la même tension interfaciale.

Que se soit en relaxation ou en LAOS, la déformation maximale atteinte par la goutte est plus importante pour le PU linéaire que pour le PU ramifié. Ainsi le caractère élastique du PU ramifié apparaît aux temps courts, où le taux de déformation est plus important. Dans ces conditions, l'effet de la structure du polymère ne peut pas être entièrement expliqué par le taux de déformation relativement important mais, sans doute, par les écoulements élongationnels qui apparaissent à l'intérieur de la goutte.

En travaillant sur la coalescence d'une goutte newtonienne dans une matrice newtonienne (avec un rapport de viscosités K de 7,2) Verdier et Brizard [71] ont souligné l'importance des écoulements élongationnels à la fin du processus de relaxation. La vitesse du cisaillement élongationnels peut atteindre $6 \mu\text{m/s}$ à l'intérieur de la goutte.

Il est bien connu que le comportement élongationnels des polymères, spécialement pour les hautes déformations, est très sensible à la structure moléculaire. Deux polymères ayant la même viscosité sous cisaillement peuvent présenter un comportement distinct lors d'expérience d'élongation. On peut donc spéculer que la déformation d'une goutte isolée dans une matrice de polymère incompatible est influencée non seulement par ses propriétés rhéologiques sous

cisaillement mais aussi par ses propriétés élongationels où la structure de polymère joue un rôle significatif.

VI.5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'effet de la structure du polymère de la goutte sur son comportement en déformation. Le choix des polymères s'est porté sur un PU linéaire et un PU ramifié ayant la même viscosité. La matrice reste la même pour les deux PU.

Quelque soit la structure du PU, les gouttes présentes, dans l'ensemble, le même comportement aussi bien lors d'expérience de relaxation-déformation et que lors d'un cisaillement sinusoïdale de large amplitude. Néanmoins, la structure de la goutte engendre quelques différences.

En relaxation et en LAOS, la déformation maximale atteinte par la goutte est plus importante pour le PU ramifié que le PU linéaire. La structure ramifiée résiste davantage à l'écoulement.

Dans le cas des grandes déformations, nous avons observé une évolution de l'axe W lors des expériences de relaxation et de LAOS pour les deux structures. La valeur minimale atteinte par W , $\lambda_{W\min}$ varie avec $1/\lambda_1$ pour les deux structures. Néanmoins, pour une déformation γ_0 donnée, l'axe W du PU ramifié se contracte moins que son homologue linéaire. Ce résultat va également dans le sens d'une résistance à la déformation plus importante pour le PU ramifié.

Ces différences de comportement peuvent provenir des propriétés élongationels qui dépendent de la structure du polymère. Ces écoulements élongationels sont très importants à la fin de la relaxation d'une goutte.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

L'objectif de notre travail était d'étudier le comportement sous grandes déformations de gouttes de polymère dans une matrice newtonienne.

Dans cette optique, un appareillage de cisaillement contrarotatif a été développé permettant de conserver la goutte dans le champ d'observation tout au long de différentes histoires de déformation possibles. Les dimensions des trois axes de la goutte et son orientation sont recueillies en fonction de la déformation appliquée, de manière synchronisée avec la déformation appliquée.

Le système choisi est formé d'une goutte de polyuréthane (PU) dans une matrice de polydiméthylsiloxane (PMDS). Les Différents PU sont synthétisés au laboratoire, ce qui nous a permis de balayer une large gamme de viscosité et de structure, en contrôlant le rapport stœchiométrique et la nature des précurseurs.

Nous avons tout d'abord décrit le comportement complet de la relaxation de forme de la goutte suite à un saut de déformation. Quel que soit le rapport de viscosités (goutte/matrice), nous avons observé un comportement universel pour la relaxation complète du grand axe de l'ellipsoïde. La déformation de Henky relaxe suivant deux processus. Le premier processus décroît linéairement avec le temps quant les déformations sont importantes. Le deuxième processus présente une dépendance exponentielle avec le temps pour les faibles déformations. Les deux temps de relaxations caractéristiques, respectivement τ_1 et τ_2 , sont liés par un facteur constant et indépendant du rapport de viscosité. Le changement de régime, ainsi que les cinétiques de relaxation peuvent être simplement expliqués par la géométrie de la goutte, où la courbure qui se trouve directement liée à la pression de Laplace est le paramètre clé de ce mécanisme. Contrairement au modèle affine, l'axe W évolue dans le cas des grandes déformations. $\ln(\lambda_w)$ suit un comportement en logarithme du temps, qui s'apparente à une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est égale au logarithme du premier temps de relaxation τ_1 . L'orientation de la particule est la même que celle prédite par le modèle affine, et demeure constante pendant toute la relaxation de forme de la goutte.

Dans le cadre d'un cisaillement oscillatoire de fortes amplitudes, la goutte n'oscille pas autour d'une forme sphérique mais autour d'une forme de "diamant". La réponse de la forme de la goutte n'est pas en phase avec la déformation et ce déphasage est plus important dans le plan de la vortécité (axe W). La forme particulière de diamant est due aux mécanismes d'écoulement que nous avons pu identifier pour la première fois. En particulier, l'analyse de ces mécanismes nous a permis de proposer un modèle, dérivé du modèle affine qui décrit la variation temporelle des trois axes dans le régime stationnaire, via des paramètres physiques directement liés au système et aux conditions expérimentales.

L'effet de la structure de la goutte sur son comportement en déformation a été également étudié. Le choix des polymères s'est porté sur un PU linéaire et un PU ramifié ayant même viscosité. La matrice reste la même pour les deux PU. Cette étude suggère que le PU ramifié relaxe plus rapidement, ou résiste davantage à la déformation que le PU linéaire. On a spéculé que la déformation d'une goutte isolée dans une matrice de polymère incompatible est influencée non seulement par ses propriétés rhéologiques sous cisaillement, mais également par ses propriétés élongationnelles où la structure de polymère joue un rôle significatif.

Perspectives

Le dispositif de cisaillement contrarotatif PCI pourrait être amélioré davantage, notamment en intégrant un contrôle de température. En effet, cet aspect peut être utile dans deux cas de figures. Le premier, consisterait à pouvoir changer le rapport de viscosité et/ou la tension interfaciale par un simple changement de température en gardant le même système goutte/matrice. Le second aspect consisterait à une ouverture vers d'autres études où l'on s'intéresserait par exemple à l'effet du cisaillement sur la morphologie de systèmes qui présenteraient une séparation de phase ou une transition quelconque ("jamming" de la phase dispersée) avec la température.

Les polymères obtenus présentent des indices de polymolécularité plus faibles que les systèmes commerciaux ayant servi à la plupart des études publiées dans la littérature. Néanmoins, nous pensons qu'il serait intéressant de pouvoir synthétiser, pour les études futures,

des polymères monodisperses par d'autres voies de synthèse (polymérisation radicalaire contrôlée par exemple). On pourrait ainsi quantifier l'effet de la polymolécularité sur le comportement des gouttes sous fortes déformations.

Par ailleurs, cette étude peut être étendue à d'autres systèmes goutte/matrice pour valider et compléter nos résultats. En particulier, sur la relaxation universelle des gouttes, on pourrait analyser l'effet d'un changement de tension interfaciale par ajout de tensioactifs. Si l'on garde les autres paramètres constants, quel serait l'effet de la dynamique de surface sur la relaxation de la goutte ?

L'utilisation de PU ramifié a permis de montrer un effet intéressant de la structure du polymère sur le comportement dans le domaine des larges déformations. Cette étude peut être élargie à d'autres PU de différentes viscosités. Cela permettrait de quantifier plus précisément l'effet de la structure du polymère de la goutte sur les différents facteurs p (expériences de déformation-relaxation et de LAOS) et sur le déphasage Δ_L (observé lors des expériences de LAOS).

Finalement, nous pensons qu'il faudrait proposer une modélisation plus fondamentale, des différents phénomènes observés, aussi bien sur la relaxation de la goutte que pour son comportement lors des oscillations de larges amplitudes.

Annexes

Annexe I : détermination des paramètres de l'ellipse par la méthode des moments d'inertie

Le logiciel Imaq® détermine les axes L et B de l'ellipse pour des images réalisées dans le plan xy à partir des moments d'inertie d'une image binaire. Le tenseur de moment d'inertie I est exprimé dans la référentiel de l'ordinateur, où l'unité est le pixel, par :

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} \\ I_{yx} & I_{yy} \end{pmatrix} \quad (\text{An I. 1})$$

avec

$$I_{xx} = \iint (x - x_0)^2 dx dy \quad (\text{An I. 2})$$

$$I_{yy} = \iint (y - y_0)^2 dx dy \quad (\text{An I. 3})$$

$$I_{xy} = I_{yx} = \iint (x - x_0)(y - y_0) dx dy \quad (\text{An I. 4})$$

où x_0 et y_0 sont les coordonnées du centre de l'ellipse dans le plan xy. Dans la base principale des moments d'inertie de la goutte, le tenseur I est diagonalisé :

$$I = \begin{pmatrix} I_1 & 0 \\ 0 & I_2 \end{pmatrix} \quad (\text{An I. 5})$$

où I_1 et I_2 sont les moments d'inertie principaux. Pour une ellipse, ils s'écrivent :

$$I_1 = \frac{\pi L^3 B}{64} \quad I_2 = \frac{\pi L B^3}{64} \quad (\text{An I. 6})$$

On peut en déduire la valeur des axes L et B via :

$$L = 2 \left(\frac{16I_1^3}{\pi^2 I_2} \right)^{1/8} \quad B = 2 \left(\frac{16I_2^3}{\pi^2 I_1} \right)^{1/8} \quad (\text{An I. 7})$$

Un programme permet d'extraire les valeurs propres de la matrice pour déterminer I_1 , I_2 et l'orientation de la goutte pour chaque image. Les axes de l'ellipse sont donnés en pixels. Il faut les normaliser par la valeur initiale du rayon, donnée également en pixels.

Annexe II : Caractérisation par Chromatographie d'Exclusion Stérique

Le principal objectif de la S.E.C. est le fractionnement de polymères en solution selon leur taille ou plus précisément selon leur volume hydrodynamique. Cette technique permet d'accéder à la distribution des objets présents et aux masses moyennes en nombre et en masse.

La S.E.C. est une chromatographie en phase liquide à haute pression, son principe repose sur la nature de la phase stationnaire des colonnes dans lesquelles on injecte le polymère en solution très diluée. En effet ces colonnes sont remplies de matériaux poreux. Si on injecte un ensemble polydispersé de macromolécules en tête de colonnes, ces macromolécules vont s'attarder plus ou moins longtemps dans les pores selon leur taille et vont être éluées selon des volumes hydrodynamiques V_H décroissants. Les petites molécules vont pouvoir visiter les pores les plus petits et les moins accessibles et vont par conséquent rester plus longtemps dans la colonne. Les grosses molécules, vont se contenter de traverser la colonne en utilisant les grands espaces du matériau de remplissage (volume interstitiel V_i). Le volume qu'une molécule peut visiter est le volume accessible (V_{acc}). Il est composé du volume interstitiel (V_i) auquel on ajoute une fraction du volume poreux (V_p). Le volume d'éluion d'une macromolécule (V_e) est donc toujours compris entre V_i (cas d'une exclusion totale) et V_i+V_p si la molécule est suffisamment petite pour visiter tout le volume poreux. On a alors la relation suivante :

$$V_e = V_i + KV_p \quad (\text{An II. 1})$$

avec $K = V_{acc}/V_p$: K décrit de degré de pénétration de l'échantillon dans le volume poreux.

Afin de caractériser les fractions éluées, il est nécessaire de placer en sortie de colonne un détecteur qui va différencier chaque espèce. De plus en plus fréquemment, plusieurs détecteurs sont placés en série à la sortie de l'appareil. Celui que nous avons utilisé est un réfractomètre différentiel (R410 de Millipore-Waters). C'est le détecteur de base. Il permet de mesurer l'incrément de l'indice de réfraction de la solution au cours de l'éluion. La différence entre l'indice de réfraction de la solution et celui du solvant permet de détecter les différentes espèces

et d'en mesurer la concentration après un étalonnage préalable et adapté aux macromolécules analysées.

Finalement, le traitement informatique des chromatogrammes permet d'effectuer les sommations nécessaires pour calculer les différentes masses moyennes, M_n , M_w et l'indice de polymolécularité I_p .

Cette analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique peut se faire à deux niveaux:

- une analyse qualitative par observation du chromatogramme. A partir d'une courbe d'étalonnage, les différentes masses moyennes sont calculées ainsi que l'indice de polymolécularité.
- une analyse quantitative grâce aux calculs des sommations sur le massif. La qualité d'un produit est liée à la présence ou non de traînées, de pieds de pics élargis, de pics dédoublés...

Cet étalonnage peut être de 3 types différents:

- étalonnage classique réalisé à partir d'étalons polystyrène (PS). Les masses obtenues sont donc en équivalents PS.
- étalonnage universel. Il est particulièrement intéressant si on le simplifie quelque peu. On considère que l'exposant "a" de la loi de Mark-Houwink du PS et des polyols est identique, soit 0,7. Il en ressort un encadrement du facteur de Benoît qui est différent suivant le polyol considéré.

PPG diol	$0.55 < B < 0.65$
PPG triol	$0.65 < B < 0.70$
PEG diol	$0.68 < B < 0.72$

- étalonnage spécifique en polyol. Ce serait l'idéal mais il est difficile de disposer d'étalons fiables. En général, on se contente de faire l'approximation que le prépolymère est

parfaitement diol ou parfaitement triol. on mesure Son indice d'hydroxyle et on en déduit son Mn. Or tout le problème est de s'assurer de la fonctionnalité exacte de ces prépolymères. En effet, la connaissance des masses réelles de ces prépolymères hydroxylés est difficile à obtenir. La mesure de l'indice d'hydroxyle, suivant une norme précise, peut être reliée à la masse moyenne en nombre mais à partir d'une fonctionnalité théorique de 2 ou 3, ce qui ne reflète pas la réalité dans le cas d'un mélange de fonctionnalité.

La colonne utilisée pour toutes les analyses S.E.C. présentées dans cette thèse est la colonne C5, spécifique aux prépolymères dont les caractéristiques sont les suivantes : JORDI-gel (longueur 50 cm, diamètre des billes de polystyrène divinylbenzène 5 μm , porosité 500Å. Les analyses sont faites dans le THF et les colonnes sont préalablement étalonnées par des échantillons monodisperses de polystyrène de masses molaires bien définies.

Annexe III : Rhéologie

La caractérisation des propriétés rhéologiques des échantillons peut être réalisée selon deux types de régimes :

- Le régime permanent où l'on établit un rhéogramme (contrainte et viscosité en fonction du taux de cisaillement) sur l'échelle la plus étendue possible de taux de cisaillement.
- Le régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

1. Etude en régime permanent

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de contraintes, il se déforme. L'intensité et la répartition des contraintes appliquées vont alors influencer son mouvement. Les rhéomètres permettent, grâce aux outils utilisés, d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement, le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans aucun transfert de matière. Il en résulte l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force s'exerçant sur une certaine surface, on obtient la contrainte de cisaillement σ . La variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation dont la dérivée par rapport au temps notée, $\dot{\gamma}$, est égale au gradient de vitesse, également appelé taux de cisaillement.

3. Etude en régime dynamique

Matériau viscoélastique linéaire soumis à des contraintes et déformations sinusoïdales

Le régime dynamique consiste à appliquer à l'échantillon une déformation sinusoïdale $\gamma(t)$,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (\text{An III. 1})$$

et à enregistrer la contrainte résultante $\sigma(t)$, également sinusoïdale en régime stationnaire et déphasée d'un angle δ , appelé angle de perte. Dans le domaine linéaire, la contrainte a la même fréquence que la déformation.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{avec } 0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2} \quad (\text{An III. 2})$$

Cet angle de déphasage est égal à $\frac{\pi}{2}$ dans le cas d'un liquide purement visqueux et est nul pour un solide purement élastique.

La mesure de la contrainte permet de remonter via l'équation An III.4, à deux valeurs caractéristiques qui sont le module de conservation G' et le module de perte G'' , respectivement relatifs à l'élasticité et au caractère dissipatif de l'échantillon, à la fréquence considérée.

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t \quad (\text{An III. 3})$$

Traditionnellement, une autre valeur prise en compte à partir de mesures en régime dynamique est $\tan \delta$, qui n'est autre que le rapport des modules, comme le montre l'équation (An III.4).

$$\left. \begin{array}{l} G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \\ G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \end{array} \right\} \Rightarrow \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{An III. 4})$$

Superposition temps – température

A partir des mesures viscoélastiques en fonction de la fréquence, l'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures T sur une des courbes, choisie comme référence T_{ref} , via des translations horizontales et verticales . Cette équivalence permet d'écrire :

$$G'(\omega, T) = b_T G'(a_T \omega, T_{ref}) \quad (\text{An III. 5})$$

où a_T et b_T sont respectivement les coefficients de décalage horizontal et vertical.

La procédure de superposition conduit à l'obtention d'une courbe unique, à la température de référence, appelée courbe maîtresse. Cette dernière donne les caractéristiques viscoélastiques du matériau sur une gamme de fréquences considérablement élargie par rapport aux possibilités expérimentales.

Empiriquement, il a été montré que les valeurs de a_T suivent la loi de WLF (Williams, Landel et Ferry), pour $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$.

$$\log a_T = \frac{-C_1^{ref} (T - T_{ref})}{C_2^{ref} + (T - T_{ref})} \quad (\text{An III. 6})$$

où C_1^{ref} et C_2^{ref} sont des constantes qui dépendent de la nature du polymère et de la température de référence.

Toutefois, dans un domaine de température limité, et à des températures largement supérieures à T_g , la variation des coefficients de décalage horizontal peut être décrite par une loi d'Arrhénius, introduisant une notion d'énergie d'activation $\Delta E_a(T)$:

$$a_T \propto e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (\text{An III. 7})$$

4. Appareillages utilisés

Le rhéomètre AR1000 (TA Instruments)

Ce rhéomètre à contrainte imposée a été utilisé en géométrie cône plan pour les types de mesures décrites précédemment. Les problèmes d'inertie sont diminués par l'utilisation de géométries légères en aluminium anodisé. Le rhéomètre possède un système de régulation de température à effet Peltier. Les caractéristiques du rhéomètre selon les géométries utilisées sont :

Cône	Diamètre (2R) mm	Angle ϕ (°)	Gamme de contrainte (Pa)
40/2	40	2	$0,0058 < \sigma < 5958$
60/0,58	60	0,58	$0,0017659 < \sigma < 1768$

Tableau An.1. Caractéristiques des géométries utilisées

Le rhéomètre RDA II (Rheometrics dynamic analyser)

Le RDA II est un rhéomètre à déformation imposée. Cette sollicitation se fait en cisaillement, entre disques parallèles et coaxiaux dans notre cas. Grâce à un dispositif de supports et de plateaux amovibles, le RDA permet une grande variation de géométrie de ses outils, ce qui permet d'avoir accès, avec une bonne précision, à une large gamme de modules de cisaillement compris entre 0.1 et 10^9 Pascals. Dans notre cas, le diamètre des outils est 25 mm. L'épaisseur des échantillons est de l'ordre de 2 mm. Ce rhéomètre dispose de deux capteurs de force capables de mesurer des couples de 2.10^{-5} à 2.10^{-2} N.m pour l'un et de 2.10^{-4} à 2.10^{-1} N.m, pour l'autre. La gamme de températures explorable s'étend de -150°C à 500°C (azote liquide ou air comprimé).

Annexe IV : Mesure de tension interfaciale par la méthode de goutte pendante

La tension interfaciale entre deux fluides est calculée à partir de la forme du profil d'une goutte d'un premier fluide formée à l'extrémité d'un capillaire qui plonge dans une cuvette contenant le second fluide.

La forme de la goutte à l'équilibre est dû à la compétition entre la tension interfaciale et la pesanteur. La tension interfaciale tend à lui donner une forme sphérique tandis que la pesanteur tend à l'allonger, si bien que sa forme d'équilibre ressemble à celle d'une poire.

Un algorithme de calcul intégré au tensiomètre à goutte DSA 10 de chez Krüss utilise les deux équations suivantes:

- l'équation de Laplace

$$\Delta P = \Gamma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (\text{An IV. 1})$$

- l'équation d'équilibre de la goutte sous l'action de la pesanteur et de la tension interfaciale Γ

$$2 \pi x \Gamma \sin\theta = V (\rho_2 - \rho_1) g + \pi x^2 \Delta P \quad (\text{An IV. 2})$$

On écrit l'équilibre des forces au niveau de la circonférence de la goutte à la cote z (figure An.1).

Tension interfaciale : $F_1 = 2 \pi x \Gamma \sin\theta$

Poids : $P = V (\rho_2 - \rho_1) g$

Effet de la surpression interne $F' = \pi x^2 \Delta P$

Annexes

ΔP est la différence de pression de part et d'autre de l'interface, due à la courbure de l'interface

Γ est la tension interfaciale,

R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux de l'interface,

x et z sont les coordonnées de M sur le contour de l'image de la goutte,

θ est l'angle de la tangente en M au contour de l'image de la goutte,

V est le volume de la goutte sous le plan horizontal d'altitude z ,

ρ_1 and ρ_2 sont les masses volumiques des deux fluides,

g est l'accélération de la pesanteur.

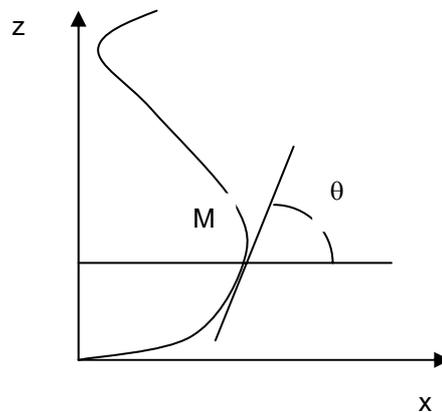


Figure An.1. Coupe d'une goutte pendante.

Pour déterminer la tension interfaciale entre deux polymères, il suffit donc de connaître leur masse volumique respective. Les masses volumiques qui nous ont servis à déterminer les tension interfaciale pour les systèmes PIB/PDMS et PU/PDMS sont répertorié dans le tableau suivant.

Produit	g (g/cm^3)
PIB	0,89
PDMS	0,99
PU	1,34

Tableau An.2. Masses volumiques.

Les valeurs de tension interfaciale, mesurées par cette méthode, sont respectivement de 2,5 mN/m et 4,7 mN/m pour les systèmes PIB/PDMS et PU/PDMS.

Annexe V : Aire normalisée de goutte

Ce paragraphe détail le calcul de l'aire de l'ellipsoïde de révolution et du cylindre à extrémités sphériques, normalisées par celle d'une sphère de rayon r_0 , en fonction du taux d'allongement de la goutte b/r_0 (figure An.2).

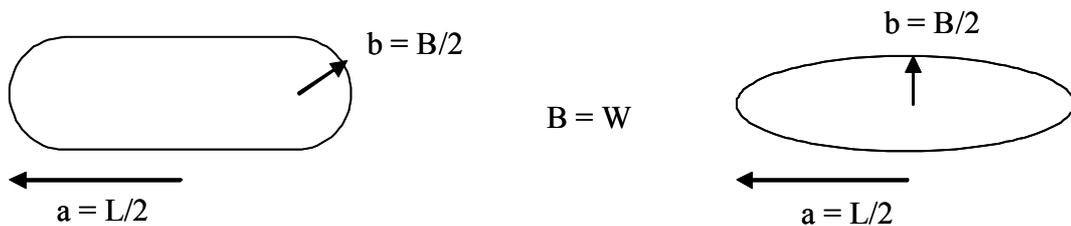


Figure An.2. Schéma de la forme cylindrique aux extrémités sphériques (à gauche) et de la forme ellipsoïde de révolution (à droite) avec les paramètres dimensionnels respectifs.

Forme cylindrique aux extrémités sphériques

La surface S_c et le volume V_c de la forme cylindrique, aux extrémités sphériques, s'expriment de la façon suivante :

$$S_c = 4\pi ab \quad \text{et} \quad V_c = \frac{4}{3}\pi b^3 + 2\pi b^2(a - b) \quad (\text{An V. 1})$$

En normalisant le volume V_c par le volume d'une sphère de rayon r_0 , $V_s = \frac{4}{3}\pi r_0^3$, on obtient une relation liant les deux axes a et b :

$$\frac{a}{r_0} = \frac{2r_0^2}{3b^2} + \frac{b}{3r_0} \quad (\text{An V. 2})$$

Annexes

Cette équation permet alors d'obtenir la relation suivante pour la normalisation de la surface de la forme cylindrique, par celle d'une sphère S_0 , ($4\pi r_0^2$) :

$$\frac{S_c}{S_0} = \frac{2r_0}{3b} + \frac{b^2}{3r_0^2} \quad (\text{An V. 3})$$

Si on pose :

$$\frac{B}{2r_0} = \frac{b}{r_0} = \lambda_B \quad (\text{An V. 4})$$

On aboutit à :

$$\frac{S_c}{S_0} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\lambda_B} + \lambda_B \right) \quad (\text{An V. 5})$$

Forme d'ellipsoïde de révolution

Le même traitement peut être appliqué à l'ellipsoïde de révolution.

Sa surface S_e et son volume V_e s'expriment de la façon suivante :

$$S_c = 2\pi \left[b^2 + \frac{a^2 b}{\sqrt{a^2 - b^2}} \arcsin \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \right] \quad \text{et} \quad V_c = \frac{4}{3} \pi a b^2 \quad (\text{An V. 6})$$

En normalisant le volume V_e par le volume d'une sphère, V_s , on obtient une relation liant les deux axes a et b :

$$\frac{a}{r_0} = \frac{r_0^2}{b^2} \quad (\text{An V. 7})$$

Cette équation permet d'obtenir la relation suivante pour la normalisation de la surface de la forme cylindrique, par celle d'une sphère S_0 :

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{2} \left[\frac{b^2}{r_0^2} + \frac{r_0}{b \sqrt{1 - \frac{b^6}{r_0^6}}} \arcsin \sqrt{1 - \frac{b^6}{r_0^6}} \right] \quad (\text{An V. 8})$$

D'où:

$$\frac{S_e}{S_0} = \frac{1}{2} \left[\lambda_B^2 + \frac{1}{\lambda_B \sqrt{1 - \lambda_B^6}} \arcsin \sqrt{1 - \lambda_B^6} \right] \quad (\text{An V. 9})$$

Annexe VI : Courbures de la forme ellipsoïdale

L'équation cartésienne de l'ellipsoïde est de la forme :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (\text{An VI. 1})$$

où a, b et c représentent les demi-axes de l'ellipse.

Pour calculer les courbures extrêmes, nous allons passer en coordonnées sphériques, ce qui nous donne l'équation paramétrique de l'ellipsoïde :

$$\begin{aligned} x &= a \cos(\theta) \sin(\phi) \\ y &= b \sin(\theta) \sin(\phi) \\ z &= c \cos(\phi) \end{aligned} \quad (\text{An VI. 2})$$

Dans les coordonnées sphériques l'équation AnVI.1 devient alors :

$$\frac{(r \cos \theta \sin \phi)^2}{a^2} + \frac{(r \sin \theta \sin \phi)^2}{b^2} + \frac{(r \cos \phi)^2}{c^2} = 1 \quad (\text{An VI. 3})$$

avec $\theta \in [0, 2\pi]$ et $\phi \in [0, \pi]$ et $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

La courbure moyenne H du cylindre prend la forme suivante :

$$H = \frac{abc \left[3(a^2 + b^2) + 2c^2 + (a^2 + b^2 - 2c^2) \cos(2\phi) - 2(a^2 - b^2) \cos(2\theta) \sin^2 \phi \right]}{8 \left[a^2 b^2 \cos^2 \phi + c^2 (b^2 \cos^2 \theta + a^2 \sin^2 \theta) \sin^2 \phi \right]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 4})$$

Dans le cas particulier d'un ellipsoïde de révolution ($c = b$), H s'écrit comme :

$$H = \frac{ab^2 \left[3(a^2 + b^2) + 2b^2 + (a^2 + b^2 - 2b^2) \cos(2\phi) - 2(a^2 - b^2) \cos(2\theta) \sin^2 \phi \right]}{8 \left[a^2 b^2 \cos^2 \phi + b^2 (b^2 \cos^2 \theta + a^2 \sin^2 \theta) \sin^2 \phi \right]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 5})$$

Le volume de l'ellipsoïde de révolution V_e , est donné par :

$$V_e = \frac{4}{3} \pi a b^2 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad (\text{An VI. 6})$$

Ce qui conduit à :

$$a = \frac{r_0^3}{b^2} \quad (\text{An VI. 7})$$

En remplaçant dans H (équation AnVI.5), on obtient :

$$H = \frac{r_0^3 \left[3 \frac{r_0^6}{b^4} + 5b^2 + \left(\frac{r_0^6}{b^4} - b^2 \right) \cos(2\phi) - 2 \left(\frac{r_0^6}{b^4} - b^2 \right) \cos(2\theta) \sin^2 \phi \right]}{8 \left[\frac{r_0^6}{b^2} \cos^2 \phi + \left(b^4 \cos^2 \theta + \frac{r_0^6}{b^2} \sin^2 \theta \right) \sin^2 \phi \right]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 8})$$

En normalisant la courbure par le rayon initiale de la goutte (r_0), on obtient :

$$C = \frac{H}{1/r_0} = \frac{r_0^4 \left[3 \frac{r_0^6}{b^4} + 5b^2 + \left(\frac{r_0^6}{b^4} - b^2 \right) \cos(2\phi) - 2 \left(\frac{r_0^6}{b^4} - b^2 \right) \cos(2\theta) \sin^2 \phi \right]}{8 \left[\frac{r_0^6}{b^2} \cos^2 \phi + \left(b^4 \cos^2 \theta + \frac{r_0^6}{b^2} \sin^2 \theta \right) \sin^2 \phi \right]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 9})$$

En remplaçant b/r_0 par λ_B , la courbure normalisée devient :

$$C = \frac{r_0^6 \left[3 \frac{1}{\lambda_B^4} + 5\lambda_B^2 + \left(\frac{1}{\lambda_B^4} - \lambda_B^2 \right) \cos(2\phi) - 2 \left(\frac{1}{\lambda_B^4} - \lambda_B^2 \right) \cos(2\theta) \sin^2 \phi \right]}{8 \left(r_0^4 \right)^{3/2} \left[\frac{1}{\lambda_B^2} \cos^2 \phi + \left(\lambda_B^4 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda_B^2} \sin^2 \theta \right) \sin^2 \phi \right]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 10})$$

Comme r_0 et λ_B sont toujours positifs, l'équation IV.10 se simplifie en :

$$C = \frac{(\lambda_B^6 - 1) \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \lambda_B^6 + 1}{2\lambda_B [(\lambda_B^6 - 1) \cos^2 \theta \sin^2 \phi + 1]^{3/2}} \quad (\text{An VI. 11})$$

Bibliographie

Bibliographie

1. Taylor, G.I., *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. Proc. R. Soc. London, SER. A, 1932. **138**: p. 41-48.
2. Taylor, G.I., *The formation of emulsions in definable Fields of flow*. Proc. R. Soc. London, SER. A, 1934. **146**: p. 201-523.
3. Mighri, F., Aji, A., and Carreau, P.J., *Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow* F. J. Rheol., 1997. **41**((5), Septembr/October): p. 1183-1201.
4. Jansseune, T., Vinckier, I., Moldenaers, P., and Mewis, J., *Transient stresses in immiscible model polymer blends during start-up flows*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2001. **99**(2-3): p. 167-181.
5. Yamane, H., Takahashi, M., Hayashi, R., and Okamoto, K., *Observation of deformation and recovery of poly(isobutylene) droplet in a poly(isobutylene)/poly(dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain*. J. Rheol., 1998. **42**((3), May/June): p. 567-580.
6. Hayashi, R., Takahashi, M., Yamane, H., Jinnai, H., and Watanabe, H., *Dynamic interfacial properties of polymer blends under large step strains: shape recovery of a single droplet*. Polymer, 2001. **42**(2): p. 757-764.
7. Rusu, D. and Peuvrel-Disdier, E., *In situ characterization by small angle light scattering of the shear-induced coalescence mechanisms in immiscible polymer blends*. Journal of Rheology, 1999. **43**(6): p. 1391-1409.
8. Okamoto, K., Takahashi, M., and Yamane, H., *Shape recovery of a dispersed droplet phase and stress relaxation after application of step shear strain s in a polystyrene/polycarbonate blend melt*. J. Rheol., 1999. **43**((4), July/August): p. 951-965.
9. Chan, P.C.H. and Leal, L.G., *An experimental study of drop migration in shear flow between concentric cylinders*. International Journal of Multiphase Flow, 1981. **7**(83-99).
10. Wannaborworn, S., Mackley, M.R., and Renardy, Y., *Experimental observation and matching numerical simulation for the deformation and breakup of immiscible drops in oscillatory shear*. Journal of Rheology, 2002. **46**(5): p. 1279-1293.
11. Deyrail, Y. and Cassagnau, P., *Phase deformation under shear in an immiscible polymer blend: Influence of strong permanent elastic properties*. Journal of Rheology, 2004. **48**(3): p. 505-524.
12. Tsakalos, A.T., Navard, P., and Peuvrel-Disdier, E., *Deformation and breakup mechanisms of single drops during shear*. J. Rheol., 1998. **42**((6), November/December): p. 1403-1417.
13. Mighri, F., Carreau, P.J., and Aji, A., *Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow*. J. Rheol., 1998. **42**((6), november/December): p. 1477-1490.
14. Elmendorp, J.J. and Maalcke, R.J., *A study on polymer blending microrheology: Part 1*. Polymer engineering and science, 1985. **25**(26): p. 1041-1047.

15. Birkhofer, B.H., Eischen, J.-C., Megias-Alguacil, D., Fischer, P., and Windhab, E.J., *Computer-Controlled Flow Cell for the Study of Particle and Drop Dynamics in Shear Flow Fields*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**(17): p. 6999-7009.
16. Guido, S. and Villone, M., *Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow*. J. Rheol., 1998. **42**((2), March/April): p. 395-415.
17. Guido, S. and Simone, M., *Binary collision of drops in simple shear flow by computer-assisted video optical microscopy*. J. Fluid Mech, 1998. **357**: p. 1-20.
18. Bentley, B.J. and Leal, L.G., *A computer-controlled four-roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two-dimensional linear shear flows*. J. Fluid Mech., 1986. **167**: p. 219.
19. Levitt, L. and Macosko, C.W., *Influence of normal stress difference on polymer drop deformation*. Poly. Eng. and Sci., 1996. **36**(N° 12, June): p. 1647-1655.
20. Comas-Cardona, S. and Tucker-III, C.L., *Measurements of droplet deformation in simple shear flow with zero interfacial tension*, in *Mechanical and Industrial engineering*. 2000, Illinois: Urbana-Champaign. p. 51.
21. Comas-Cardona, S. and Tucker-III, C.L., *Measurements of droplet deformation in simple shear flow with zero interfacial tension*. J. Rheol., 2001. **45**(1): p. 259-273.
22. Mighri, F. and Huneault, M.A., *Dispersion visualisation of model fluids in a transparent couette flow cell*. J. Rheol., 2001. **45**(3): p. 783-797.
23. Boger, D.V. and Binnington, R., *Separation of Elastic and Shear Thinning Effects in the Capillary Rheometer*. Trans. Soc. Rheo, 1977. **24**(4): p. 515-534.
24. Riti, J.B. and Navard, P., *Constant stress and constant shear rate optical rheometry*. Synth. Polym.J., 1994. **1**(2-3): p. 1-22.
25. Grace, H.P., *Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems*. Chem. Eng. Commun., 1982. **14**: p. 225-227.
26. Rallison, J.M., *The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flow*. Annual. Reviews Fluid Mech., 1984. **16**: p. 45-66.
27. Stone, H.A., *Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids*. Ann. Rev. Fluid Mech., 1994. **26**: p. 95-102.
28. Cox, R.G., *The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow*. J. Fluid Mech., 1969. **37**(3): p. 601-623.
29. Elmendorp, J.J., *A study on polymer blending microrheology*. polymer engineering and science, 1986. **26**(6): p. 418-426.

Bibliographie

30. Rumscheidt, F.D. and Mason, S.G., *Particle motion in sheared suspensions XI. Internal circulation in fluid droplets (Experimental)*. Journal of Colloid Science, 1961. **16**: p. 210-237.
31. Torza S, C.R., Mason SG., *Rotation of viscoelastic particles in a linear shear flow*. J. Colloid Interface Sci., 1972. **28**: p. 395-415.
32. Guido, S., Greco, F., and Villone, M., *Experimental determination of drop shape in slow steady shear flow*. J. of Colloid and Interface Science, 1999. **219**: p. 298-309.
33. Chaffey, C.E. and Brenner, H., *A second-order theory for shear deformation of drops*. Journal of Colloid and Interface Science, 1967. **24**: p. 258-269.
34. Maffettone, P.L. and Minale, M., *Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1998. **78**(2-3): p. 227-241.
35. Wetzel, E.D. and Tucker, C.L., *Droplet deformation in dispersions with unequal viscosities and zero interfacial tension*. Journal of fluid mechanics, 2001. **426**: p. 199-228.
36. Jackson, N.E. and Tucker III, C.L., *A model for large deformation of an ellipsoidal droplet with interfacial tension*. Journal of Rheology, 2002. **47**(3): p. 659-682.
37. Yu, W. and Bousmina, M., *Ellipsoidal model for droplet deformation in emulsions*. J. Rheol., 2003. **47**(4): p. 1011-1039.
38. Batchelor, G.K., *The stress system in a suspension of force-free particles*. J. Fluid Mech., 1970. **41**: p. 545-570.
39. Wu, Y., Zinchenko, A.Z., and Davis, R.H., *Ellipsoidal model for deformable drops and application to non-Newtonian emulsion flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2002. **102**(2): p. 281-298.
40. Wu, Y., Zinchenko, A.Z., and Davis, R.H., *General Ellipsoidal Model for Deformable Drops in Viscous Flows*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**(25): p. 6270-6278.
41. Vanoene, H., *Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **40**(3): p. 448-467.
42. Maffettone, P.L., Greco, F., Simeone, M., and Guido, S., *Analysis of start-up dynamics of a single drop through an ellipsoidal drop model for non-Newtonian fluids*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2005.
43. Yu, W., Zhou, C., and Bousmina, M., *Theory of morphology evolution in mixtures of viscoelastic immiscible components*. Journal of Rheology, 2005. **49**(1): p. 215-236.
44. Ramaswamy, S. and Leal, L.G., *The deformation of a viscoelastic drop subjected to steady uniaxial extension flow of Newtonian fluid*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1999. **85**: p. 127-163.

Bibliographie

45. Ramaswamy, S. and Leal, L.G., *The deformation of a Newtonian drop subjected to steady uniaxial extension flow of viscoelastic liquid*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1999. **88**: p. 149-172.
46. Guido, S., Simeone, M., and Greco, F., *Effects of matrix viscoelasticity on drop deformation in dilute polymer blends under slow shear flow*. Polymer, 2003. **44**(2): p. 467-471.
47. Greco, F., *Drop deformation for non-Newtonian fluids in slow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2002. **107**(1-3): p. 111-131.
48. Maffettone, P.L., *Ellipsoidal drop model for single drop dynamics with non-Newtonian fluids*. J. Rheol., 2004. **48**(1): p. 83-100.
49. Guido, S., Simeone, M., and Greco, F., *Deformation of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under steady shear flow, experimental validation of slow flow theory*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2003. **114**(1): p. 65-82.
50. Fmumerfelt , R.W., *Drop breakup in simple shear fields of viscoelastic fluids*. Ind. Eng. Sci., 1993. **22**: p. 851-859.
51. Yue, P., Feng, J.J., Liu, C., and Shen, J., *Viscoelastic effects on drop deformation in steady shear*. Journal of Fluid Mechanics, 2005. **540**: p. 427-437.
52. Minale, M., *Deformation of a non-Newtonian ellipsoidal drop in a non-Newtonian matrix: extension of Maffettone-Minale model*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2004. **123**: p. 151-160.
53. Ghodgaonkar, P.G., and, and Sundararaj, U., *Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity*. Poly. Eng. and Sci., 1996. **36**(N° 12, June): p. 1656-1665.
54. Tjahjadi, M., Stone, H.A., and Ottino, J.M., *Satellite and subsatellite formation in capillary breakup*. J. Fluid Mech . 1992. **243**: p. 297-317.
55. Tjahjadi, M., Ottino, J.M., and Stone, H.A., *Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup*. AIChE J., 1994. **40**: p. 385.
56. Tretheway, D.C., *Deformation and relaxation of Newtonian drops in planar extensional flows of a Boger fluid*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2001. **99**: p. 81-108.
57. Lerdwijjarud, W., Larson, R.G., Sirivat, A., and Solomon, M.J., *Influence of weak elasticity of dispersed phase on droplet behavior in sheared polybutadiene/poly(dimethyl siloxane) blends*. Journal-of-rheology, 2003. **47**(1): p. 37-58.
58. Guido, S. and Villone, M., *Measurement of Interfacial Tension by Drop Retraction Analysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **209**(1): p. 247-250.

59. Sibillo, V., Simeone, M., Guido, S., Greco, F., and Maffettone, P.L., *Start-up and retraction dynamics of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under simple shear flow*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2006. **134**(1-3): p. 27-32.
60. Xing, P., Bousmina, M., Rodrigue, D., and Kamal, M.R., *Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6*. Macromolecules, 2000. **33**(21): p. 8020-8034.
61. Rundqvist T., Cohen A, and C., K., *The imbedded. disk retraction method for measurement of interfacial tension. between polymer melts*. Rheol Acta, 1996. **35**(5): p. 458-69.
62. Carriere, C.J., Cohen, A., and Arends, C.B., *Estimation of Interfacial Tension Using Shape Evolution of Short Fibers*. Journal of Rheology, 1989. **33**(5): p. 681-689.
63. Carriere, C.J. and Cohen, A., *Evaluation of the interfacial tension between high molecular weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique*. Journal of Rheology, 1991. **35**(2): p. 205-212.
64. Cohen, A. and Carriere, C.J., *Analysis of a retraction mechanism for imbedded polymeric fibers*. Rheol. Acta, 1989. **28**: p. 223-232.
65. Sigillo, I., Santo, L.d., Guido, S., and Grizzuti, N., *Comprative measurements of interfacial tension in a model polymer blend*. Pol Eng Sci, 1997. **37**(9, september): p. 1540-1549.
66. Elemans, P.H.M., Janssen, J.M.H., and Meijer, H.E.H., *The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method*. Journal of Rheology, 1990. **34**(8): p. 1311-1325.
67. Elemans, P.H.M., Bos, H.L., Janssen, J.H.M., and Meijer, H.E.H., *Transient phenomena in dispersive mixing*. Chemical Engineering Science, 1993. **48**(2): p. 267-276.
68. Tomotika, S., *On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid*. Proc. R. Soc. London, 1935. **A 150**: p. 322-336.
69. Luciani, A., Champagne, M.F., and Utracki, L.A., *Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoïdal drops*. 1997.
70. de Bruijn, R.A., *Deformation and breakup of drops in simple shear flow*. Ph.D. thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1989.
71. Verdier, C. and Brizard, M., *Understanding droplet coalescence and its use to estimate interfacial tension*. Rheol acta, 2002. **41**: p. 514-523.
72. Paliarne, J.F., *Linear rheology and viscoelastic emulsions with interfacial tension*. Rheologica Acta, 1990. **29**(3): p. 204-214.

Bibliographie

73. Palierne, J.F. and Lequeux, F., *Sausage instability of a thread in a matrix; linear theory for viscoelastic fluids and interface*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1991. **40**: p. 289-306.
74. Bousmina, M., *Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions*. Reol Acta, 1999. **38**: p. 73-83.
75. Scholz, P., Froelich, D., and Muller, R., *Viscoelastic properties and morphology of two-phase polypropylene/polyamide 6 blends in the melt. Interpretation of results with an emulsion model*. J. Rheol., 1989. **33**((3)): p. 481-499.
76. Graebling, D., Muller, R., and Palierne, J.F., *Linear viscoelasticity of incompatible polymer blends in the melt in relation with interfacial properties*. Journal de Physique IV, 1993. **3**: p. 1525-1534.
77. Graebling, D., Muller, R., and Palierne, J.F., *Linear viscoelastic behaviour of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids*. Macromolecules, 1993. **26**: p. 320-329.
78. Maffettone, P.L. and Minale, M., *Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow*. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1998. **78**: p. 227-241.
79. Almusallam, A.S., Larson, R.G., and Solomon, M.J., *A constitutive model for the prediction of ellipsoidal droplet shapes and stresses in immiscible blends*. J. Rheol., 2000. **45**((5), september/October): p. 1055-1083.
80. Janssen, J.J.M., Boon, A., and Agterof, W.G.M., *Influence of dynamic interfacial properties on droplet breakup in simple shear flow*. AIChE Journal, 1994. **40**(12): p. 1929-1939.
81. Delaby, I., Ernst, B., Germain, Y., and Muller, R., *Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers*. J. Rheol., 1994. **38**((6), November/December): p. 1705-1720.
82. Hayashi, R., Takahashi, M., Kajihara, T., and Yamane, H., *Application of large double-step shear to analyse deformation and shape recovery of a polymer droplet in an immiscible polymer matrix*. J. Rheol., 2001. **45**(3): p. 627-639.
83. Bentley, B.J. and Leal, L.G., *An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows*. J. Fluid Mech., 1986. **167**: p. 241-283.
84. Hinch, E.J. and Acrivos, A., *Long slender drops in a simple shear flow*. J. Fluid Mech., 1980. **98**: p. 305-328.
85. Cavallo, R., Guido, S., and Simeone, M., *Drop deformation under small-amplitude oscillatory shear flow*. Rheol acta, 2002. **42**: p. 1-9.
86. Guido, S., Grosso, M., and Maffettone, P.L., *Newtonian drop in a Newtonian matrix subjected to large amplitude oscillatory shear flow*. Rheol acta, 2004. **43**: p. 575-583.

Bibliographie

87. Yu, W. and Bousmina, M., *Modeling of oscillatory shear flow of emulsions under small and large deformation fields*. J. Rheol., 2002. **46**(6): p. 1401-1418.
88. Renardy, Y., *Numerical simulation of a drop undergoing large amplitude oscillatory shear*. Rheologica Acta, 2006. **45**(3): p. 223-227.
89. Le Du, G., *Appareil de cisaillement contrarotatif*. Polymère, colloïde, interface laboratory, 2003.
90. Prochazka, F., *Thèse de doctorat, CPMP UMR 6515, Université du Maine, Etude de l'évolution des relaxations dans les gels en cours de formation, application aux polyuréthanes*. 1998.
91. Foucault, F., *Thèse de doctorat, CPMP UMR 6515, Université du Maine, Développement des techniques de multi-détection: caractérisation des polymères en S.E.C*. 1998.
92. Randrianantoandro, N., Nicolai, T., Durand, D., and Prochazka, F., *Viscoelastic Relaxation of Polyurethane at Different Stages of the Gel Formation. 1. Glass Transition Dynamics*. Macromolecules, 1997. **30**(19): p. 5893-5896.
93. Prochazka, F., Nicolai, T., and Durand, D., *Dynamic Viscoelastic Characterization of a Polyurethane Network Formation*. Macromolecules, 1996. **29**(6): p. 2260-2264.
94. Vananroye, A., VanPuyvelde, P., and Moldenaers, P., *Structure Development in Confined Polymer Blends: Steady-State Shear Flow and Relaxation*. Langmuir, 2006. **22**(5): p. 2273-2280.
95. Mo, H., Zhou, C., and Yu, W., *A new method to determine interfacial tension from the retraction*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000. **91**(2-3): p. 221-232.
96. Young, T., *An essay on the cohesion of fluids*. Philos. Trans. R. Soc. London, 1805. **95**: p. 65-87.
97. Laplace, P.S., *Traité de Mécanique Céleste; Supplément au Dixième Livre, Sur l'Action Capillaire (Courcier, Paris, 1806)*.
98. Migler, K.B., *Droplet vorticity alignment in model polymer blends*. J. Rheol., 2000. **44**((2), March/April): p. 277-290.
99. Gautier, F., Goldsmith, H.L., and Mason, S.G., *Particle motions in non-Newtonian Media*. Rheol acta, 1971. **10**: p. 344-364.
100. Gupta, V.K., Krishnamoorti, R., Kornfield, J.A., and Smith, S.D., *Evolution of Microstructure during Shear Alignment in a Polystyrene-Polyisoprene Lamellar Diblock Copolymer*. Macromolecules. **28**(13): p. 4464-4474.
101. Makinen, R., Ruokolainen, J., Ikkala, O., de Moel, K., ten Brinke, G., De Odorico, W., and Stamm, M., *Orientation of Supramolecular Self-Organized Polymeric Nanostructures by Oscillatory Shear Flow*. Macromolecules, 2000. **33**(9): p. 3441-3446.