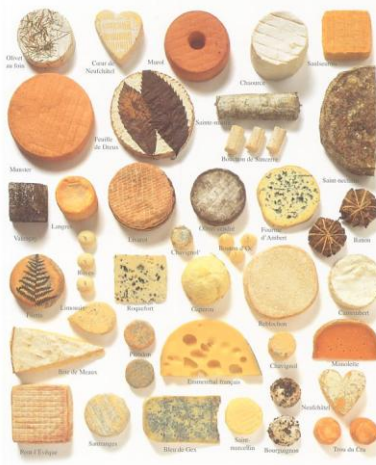


Résumé détaillé en français

FROMAGES DE FRANCE / FRENCH CHEESE



LES FROMAGES DE CHÈVRE



MISE EN ŒUVRE DE NANOCOMPOSITES. Mélange en voie fondue.

Les propriétés des matériaux polymères dépendent directement de leur chimie. Le seul moyen de changer les propriétés d'un matériau polymère sans changer sa nature chimique la plus intime est le *compoundage* – l'introduction d'additifs chimiquement et/ou physiquement hétérogènes et leur dispersion dans la matrice polymère d'accueil, qui se fait typiquement *en voie fondue*. Les facteurs responsables de la majorité des problèmes liés au compoundage sont :

- ▲ la *chimie* de la *matrice polymère* d'accueil ;
- ▲ les *propriétés physico-chimiques* des *additifs* ;
- ▲ le *taux d'additifs* dans le mélange ;
- ▲ le *procédé de mise en oeuvre* choisi pour le compoundage.

La qualité et les performances des matériaux composites à matrice polymère dépendent certainement des propriétés intrinsèques des matériaux dont ils sont constitués, mais aussi de *la capacité du procédé de mise en œuvre à obtenir la meilleure dispersion possible de tous les composants du mélange dans la totalité du volume du polymère transformé* – afin que l'on puisse assumer que toute échantillon de matériau composite, quelle que soit son origine, ait les mêmes propriétés souhaitées.

Traditionnellement, le compoundage s'articule en trois étapes, toutes essentielles pour obtenir de bons résultats : *l'alimentation*, *le mélangeage* et *la granulation*. On remarquera que *l'extrusion* et *l'injection* – les procédés de mise en œuvre des matériaux plastiques les plus diffusées – comportent toutes les deux une étape de *mélange en voie fondue* : l'objectif de l'extrusion est la formulation des granulés composites, qui seront ensuite refondus lors de l'injection moulage pour enfin obtenir des pièces ayant la forme souhaitée. On remarquera également que l'extrusion et l'injection partagent la même complexité géométrique des outils de transformation, car toutes les deux sont réalisées à l'aide de *systèmes vis/fourreau* ayant des profils de vis adaptés à chaque application et à chaque matériau. La question que l'on se pose est donc la suivante : *comment se comportent les additifs renforçants (les charges) quand ils sont mélangés à un polymère fondu transformé dans un système vis/fourreau ?*

Pour que le procédé de mise en œuvre soit performant, le mélange en voie fondue doit l'être aussi – ce qui signifie que les performances globales sont influencées aussi bien par le choix de l'outil de transformation (*conception et sélection du profil de la vis*) que par son utilisation (*optimisation des paramètres de mise en œuvre*). Le meilleur choix repose sur la définition des résultats que l'on veut obtenir et de comment peut-on les obtenir – autrement dit, *le meilleur choix dérive de la compréhension des phénomènes* (c'est-à-dire les mécanismes de mélange, dispersion et distribution des charges) *mais aussi de la connaissance et de la maîtrise des outils de transformation* dont on dispose à l'heure actuelle (les systèmes vis/fourreau). Les systèmes vis/fourreau pour la transformation des matériaux polymères et de leurs composites sont identifiés par le *diamètre nominal de la vis (D)* et par la *longueur de sa portion filetée (L)*, cette dernière étant composée de trois sections géométriquement bien distinctes : la *section d'alimentation* (chenal à profil constant et plutôt profond), la *section de transition* (chenal à profil variable et profondeur décroissante) et la *section de pompage* (chenal à profil constant et profondeur réduite). Nous nous sommes intéressés seulement à la section de pompage, dans laquelle le polymère est entièrement fondu et qui transporte et mélange davantage la matière pour en assurer l'homogénéité physique, chimique et thermique jusqu'à son injection dans le

moule. Mélanger consiste à utiliser l'énergie mécanique pour développer un champ de vitesse et induire ainsi du mouvement au sein du fluide transformé, de façon à ce que tout champ de concentration à gradient initialement élevé soit homogénéisé. Malgré le caractère universel du mélange, les phénomènes qui le dominent sont encore méconnus et pas tout à fait compris et maîtrisés. S'il est vrai que les aspects cinématiques et les différentes échelles (temporelle et spatiale) du mélange de deux fluides ont été analysés et décrits, on ne peut tout de même pas ignorer que les récents progrès réalisés par la science et le génie des matériaux n'arrêtent pas de lancer des défis de plus en plus ardues aux ingénieurs procédés. Les nanocomposites à matrice polymère et à base d'argile attirent encore (et depuis quelque temps, désormais) une attention croissante, tant de la part du monde académique que de l'industrie, imposant ainsi des critères d'homogénéité du mélange plus stricts et étendus jusqu'aux plus petites échelles. Pour que ces avancements technologiques soient également intéressants du point de vue économique, l'objectif à se donner aujourd'hui est la réalisation de mélanges homogènes sur plusieurs échelles et, surtout, jusqu'à l'échelle moléculaire – si possible en se servant des outils de transformation traditionnels, opportunément optimisés.

Traditionnellement les écoulements sont étudiés grâce à des *expériences de visualisation* – plus précisément, depuis que Reynolds (1883) découvrit l'existence des différents régimes d'écoulement (*laminaire*, *turbulent* et de *transition*) en visualisant le comportement d'un traceur coloré injecté isocinétiquement au centre d'un cylindre transparent dans lequel un fluide transparent s'écoulait avec un débit connu. Le régime d'*écoulement laminaire*, en particulier, est observé lorsque les fluides s'écoulent à faible vitesse, et d'autant plus facilement s'ils sont aussi hautement visqueux. Comme les polymères (thermoplastiques) à l'état fondu possèdent généralement des viscosités élevées, et comme le volume mis à disposition pour l'écoulement dans les systèmes vis/fourreau est réduit, le seul régime d'écoulement que l'on puisse observer pour un polymère fondu dans le chenal d'une vis d'extrusion ou d'injection est le régime d'écoulement laminaire : les mécanismes responsables du *mélange distributif*, donc, se réduisent à une séquence d'*étirement*, *découpage* et *recombinaison* de lamelles de fluide qui glissent les unes sur les autres sans se croiser et qui, en s'étirant, deviennent plus minces et facilitent la diffusion moléculaire entre couches voisines. Pour que le mélange soit efficace, l'approche traditionnelle exige que les lamelles de fluide soient assez fines et réparties de façon homogène dans la totalité du volume de matière transformée : évidemment, ces critères ne suffisent plus lorsque l'on s'attaque aux nanocomposites à matrice polymère et à base de charges lamellaires (la diffusion des macromolécules de polymère à l'intérieur des galeries étant considérée comme

un des mécanismes responsables de l'exfoliation, c'est-à-dire du *mélange dispersif*). D'ailleurs, si les expériences de visualisation à l'aide de traceurs colorés ont – depuis désormais plus d'un siècle et suite à l'exemple donné par Reynolds – contribué à la compréhension des mécanismes d'écoulement et de mélange entre deux fluides, rares sont les applications de telles méthodes (ou d'autres méthodes similaires) à l'étude de la distribution et dispersion de charges au sein d'un fluide. Cette observation est d'autant plus légitime car il s'agit, ici, d'étudier le mélange d'un polymère fondu avec des charges lamellaires (qui ont une structure complexe multi échelle et aucune propriété optique native remarquable) dans un système ayant une géométrie complexe (système vis/fourreau). La question que nous nous sommes posée ensuite est donc la suivante: *comment visualiser le procédé de mise en œuvre des nanocomposites à matrice polymère et à base d'argile, sachant que ni les outils de transformation traditionnels (à parois opaques) ni les argiles (optiquement inertes) ne permettent la visualisation ?*

Le fait que les particules du renfort puissent se briser ou s'agréger davantage pendant le mélange, ne fait que rendre l'analyse de l'écoulement encore plus complexe. Lorsqu'il s'agit d'étudier simultanément l'écoulement d'un polymère fondu et son mélange avec des charges lamellaires, le *mélange dispersif* (fortement lié aux propriétés physico-chimiques des particules inorganiques, c'est-à-dire à leur taille, leur morphologie et leur compatibilité avec la matrice organique) devient, évidemment, aussi important que le *mélange distributif* (dépendant plutôt de la géométrie de l'outil de transformation, ainsi que des paramètres de la mise en œuvre). Les notions d'*agrégation* et d'*agglomération* (et aussi de *dispersion* et de *distribution*) sont plutôt génériques, certes, mais suffisamment précises pour décrire les macro- et micro-composites, dans lesquels les particules du renfort sont assez grandes et ont une morphologie assez simple. En revanche, la morphologie des nano-composites à base d'argile peut être complexe et certainement plus variée – de ce fait, une utilisation équivalente des mêmes notions crée souvent de la confusion et se révèle parfois erronée. La littérature montre clairement que des morphologies nanocomposites peuvent être obtenues par mélange en voie fondue de polymères avec des charges lamellaires : nombreux sont les travaux qui ont été consacrés à la modification de la chimie de surface des argiles (*compatibilisation*) mais, mises à part les prédictions d'une probable influence des paramètres de mise en œuvre sur les morphologies obtenues, aucun travail n'a encore proposé de conclusions univoques à ce sujet. En relation aux avantages des nanocomposites par rapport aux composites traditionnels : la littérature d'aujourd'hui abonde de revues et travaux expérimentaux plus ou moins pointus célébrant les améliorations présumées

que l'on obtiendrait grâce à des morphologies nanostructurées. *Oui, mais à quelle échelle de production arrive-t-on à assurer le contrôle d'une morphologie nanocomposite ?*

La révolution opérée par les morphologies nanocomposites repose sur la création d'une interface exceptionnellement grande que les nanocharges mettent à disposition pour établir des interactions avec la matrice – d'où la présence de fortes interactions entre les particules mêmes et, donc, la tendance à former des agrégats. Les premières utilisations des argiles avaient pour objectif de renforcer la matrice organique par introduction d'agrégats inorganiques de taille micrométrique. Les résultats obtenus, pourtant, n'étaient pas manifestement meilleurs par rapport aux résultats déjà garantis par les composites traditionnels : les argiles sous forme d'agrégats n'ont pas d'avantages par rapport aux charges micrométriques traditionnelles, car l'intérêt majeur leur dérive seulement des feuillets élémentaires, et ces derniers ne peuvent être exploités que si l'on disperse parfaitement les argiles au sein de la matrice polymère. C'est pour cela que les nanocomposites polymère/argile n'ont fait leur apparition sur le marché que bien après les premiers brevets sur leur fabrication ; pour cette même raison, ces matériaux innovants peinent à trouver leur marché de niche... *une nouvelle méthode pour le suivi en ligne des évolutions morphologiques des mélanges polymère/argile pendant le procédé de mise en œuvre pourrait contribuer de façon significative au développement des nanocomposites à base de charges lamellaires.*

La morphologie des nanocomposites à base de charges lamellaires est difficile à caractériser et, comme le montrent les discordances parfois présentes dans la littérature, presque autant difficile à décrire. Le niveau technique atteint de nos jours met à notre disposition de nombreuses techniques de caractérisation, aussi bien *ex situ* que *in situ*. Les techniques *ex situ* les plus communes sont la *Diffraction des Rayons X (DRX)* et la *Microscopie Electronique à Transmission (MET)*, mais d'autres techniques ont été utilisées – la *Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*, la *Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)*, la *rhéologie*, la *Microscopie à Force Atomique (AFM)*, les techniques de diffusion des rayons X (*Wide-Angle* et *Small-Angle X-ray Scattering, WAXS* et *SAXS*), la *Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide*. Chacune de ces techniques possède des avantages et des désavantages ; le principal désavantage commun à toutes les techniques de caractérisation *ex situ* reste, en tous cas, l'impossibilité de corréler de manière directe et univoque la morphologie obtenue au procédé de mise en œuvre par lequel il a été possible de l'obtenir. Bref, les techniques *ex situ* ne démystifient pas vraiment le procédé de mise en œuvre qui, au contraire, demeure inconnu, tel qu'une « *boîte noire* ».

Les techniques *in situ* ont été traditionnellement développées pour des études de dynamique des fluides, plutôt que pour des analyses morphologiques de fluides mélangés à des additifs (ou bien à des charges). Comme cela avait été le cas pour Reynolds, c'est le fait d'*avoir visualisé ce qui se passe pendant le procédé de mise en œuvre* (Maddock, 1959) qui a indiqué le chemin aux chercheurs. Mais Maddock venait tout juste de lancer une idée, car son système ne permettait pas vraiment le suivi en ligne : le procédé devait être stoppé pour pouvoir récupérer les informations. Les techniques *in situ* telles que le moulinet, la *Vélocimétrie Doppler par Laser* (LDV), la *Vélocimétrie par Imagerie de Particules* (PIV), la *Vélocimétrie Doppler par Ultrasons* (UDV) ont été généralement développées à l'échelle des laboratoires de recherche, qui disposent d'équipements et de savoir-faire adaptés. Mais d'autres techniques *in situ* ont été développées, et ont rencontré un discret succès même en dehors des laboratoires de recherche fondamentale : c'est le cas des techniques qui se servent de *sondes locales* comme les pigments (*colorimétrie*), les *fluorophores*, les traceurs ayant une signature *infrarouge* reconnaissable ou des propriétés spécifiques de *conductivité*, les sondes sensibles aux *variations de pH*, etc. Ces techniques (et en particulier la *Fluorescence Induite par Laser*, LIF) sont typiquement utilisées pour mesurer des valeurs locales (moyennées dans le temps) de concentration, afin d'estimer le temps de mélange, ou encore pour calculer la *Distribution des Temps de Résidence* (RTD) du matériau à l'intérieur de l'outil de transformation. Les sondes employées représentent rarement des additifs intéressants pour la qualité du mélange : en général elles n'apportent aucune propriété – mise à part, évidemment, celle qui permet le suivi. On est donc obligé d'accepter le risque que la présence d'un matériau sonde puisse modifier les écoulements et, par conséquent, fausser la visualisation...

Une dernière possibilité pour la caractérisation morphologique des écoulements lors des procédés de mise en œuvre des polymères est issue de la *simulation numérique* effectuée grâce aux ordinateurs, qui ont une puissance de calcul de plus en plus développée. La simulation numérique permet, en effet, de « visualiser » les zones de mélange chaotique et d'estimer, de façon quantitative, le mélange laminaire, tout en évitant la difficulté des parois opaques des outils de transformation... ceci dit, toute simulation devrait être validée par l'expérience.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte que nous venons de décrire : les récents progrès accomplis par les ingénieurs et les chimistes poussent le marché à se tourner vers les matériaux nanocomposites polymère/argile, mais aucun marché significatif ne pourra s'ouvrir si aux avantages technologiques n'est associé aucun avantage économique. Le seul moyen de rendre cela économiquement avantageux est d'adapter les outils de transformation déjà

disponibles à la mise en œuvre de cette nouvelle famille de composites – étape qui ne pourra pas être franchie à moins de passer par la compréhension des phénomènes responsables des résultats que l'on voudrait obtenir, la profonde connaissance des outils dont on dispose actuellement et la capacité de prévoir des modifications qui pourraient les adapter aux nouveaux objectifs que l'on se donne. Motivés par ce contexte, nous avons essayé de répondre tout d'abord aux questions techniques que la problématique soulève : comment visualiser des *charges lamellaires* inorganiques ayant une *structure multi-échelle* et *optiquement inertes* (1) pendant leur mélange avec un polymère fondu visqueux réalisé à l'aide d'*outils à parois opaques* (2) ? Nous avons surmonté la première difficulté technique en rédigeant et puis en mettant en place un protocole de photo-fonctionnalisation d'argiles commerciales. La différence principale par rapport aux méthodes classiques de traçage (LDV, PIV) et aux méthodes qui se servent de sondes locales plus traditionnelles (LIF) est que, dans notre cas, *ce sont les charges elles-mêmes qui font office de sondes* – autrement dit, tous les ingrédients contribuent activement aux propriétés finales du mélange. De plus, en contrôlant le comportement en fluorescence des charges lamellaires photo-fonctionnalisées et, surtout, en corrélant leur émission aux possibles morphologies (agglomérée, intercalée, exfoliée), le suivi en ligne du mélange polymère/argile aurait un avantage double :

- ▲ les dimensions réduites des argiles photo-fonctionnalisées (même si agrégées, elles ne mesurent pas plus d'une dizaine de microns) en feraient des traceurs optimaux pour visualiser le *mélange distributif* sans perturber l'écoulement ;

- ▲ les propriétés optiques des argiles photo-fonctionnalisées pourraient être, selon la nature de la molécule fluorescente sélectionnée, sensibles aux changements de l'environnement et fournir par spectrofluorimétrie des renseignements à propos du *mélange dispersif*.

Par rapport à la deuxième difficulté technique : nous avons repris une maquette froide (Visiovis) qui avait été assemblée auparavant dans nos laboratoires et qui présentait l'avantage considérable d'être constituée d'un système vis/fourreau dont le fourreau est entièrement transparent, mais qui avait été initialement conçue pour d'autres objectifs (Moguedet, 2005), et nous l'avons adaptée et développée davantage pour qu'elle nous permette de visualiser le mélange d'un polymère fondu avec les argiles précédemment photo-fonctionnalisées.

PHOTO-FONCTIONNALISATION. Charges lamellaires.

Le but principal de cette première partie du travail de thèse étant de trouver une *méthode de photo-fonctionnalisation qui puisse rendre les charges lamellaires optiquement actives*, nous avons d'abord sélectionné une argile commerciale organiquement modifiée (Cloisite ® 30B)

parmi les plus citées dans la littérature et trois molécules fluorescentes (9-anthracenemethanol, Nile Blue A Perchlorate et Rhodamine 6G Perchlorate), et nous avons testé plusieurs méthodes de photo-fonctionnalisation : (A) le *gonflement libre* de l'argile dans une solution contenant la molécule fluorescente (9-anthracenemethanol), (B) le *mélange en voie sèche* de l'argile avec la molécule fluorescente (9-anthracenemethanol) à l'aide d'un malaxeur, (C) le *mélange en voie fondue* de l'argile avec la molécule fluorescente (9-anthracenemethanol) et enfin (D) l'*échange cationique* de l'argile avec une molécule fluorescente ionique (Nile Blue A Perchlorate et Rhodamine 6G Perchlorate). Les échantillons ainsi modifiés ont été caractérisés (avant et après lavage, si possible) par *Diffraction des Rayons-X* (DRX), *Analyse ThermoGravimétrique* (ATG), *Analyse Élémentaire* (AE), *Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier* (IRTF), *ATG couplée IR* (ATG-IR) et *spectrofluorimétrie*. La détermination de la configuration des molécules fluorescentes suite aux interactions avec la structure inorganique qui les accueille est indispensable pour comprendre le mécanisme de photo-fonctionnalisation (évaluer s'il s'agit de l'adsorption de monomères, dimères ou agrégats d'ordre supérieur), pour juger la qualité des complexes inorganiques-organiques photo-fonctionnels obtenus (c'est-à-dire pour vérifier qu'ils soient effectivement photo-actifs et comprendre quelles informations peut-on déduire à partir des mesures de fluorescence) et utiliser les charges photo-fonctionnalisées de manière efficace et pertinente pour le suivi en ligne du mélange polymère/argile. En général, l'objectif de la photo-fonctionnalisation est de *greffer/adsorber une molécule fluorescente* (espèce optiquement active) *sur les feuillets de silicate, aux bords de ces mêmes feuillets, ou encore de les introduire à l'intérieur des galeries comprises entre les feuillets*. Les techniques de caractérisations ont été utilisées pour : vérifier que la photo-fonctionnalisation a bien eu lieu ; essayer de comprendre où est-ce que les molécules fluorescentes ont été adsorbées (à l'extérieur ou bien à l'intérieur des espaces interfoliaires) ; prouver l'efficacité du lavage suivant la photo-fonctionnalisation ; tester l'activité optique des complexes inorganiques-organiques obtenus.

La méthode (A) était censée faciliter la diffusion des molécules fluorescentes dans les galeries – grâce à la tendance prononcée que les argiles ont à gonfler dans un milieu aqueux ou solvaté (exceptionnellement, dans notre cas, le milieu responsable du gonflement devait être aussi un bon solvant pour la molécule fluorescente). Que ce soit avec ou sans la molécule fluorescente, les gels que nous avons obtenus étaient à chaque fois bien gonflés et homogènes, mais difficiles à sécher : même si quelques unes des techniques de récupération/séchage que nous avons essayées étaient plus efficaces que d'autres, nous ne sommes jamais parvenus à éliminer complètement le solvant résiduel.

Les problèmes rencontrés lors de l'élimination complète du solvant résiduel nous ont forcés à chercher une méthode alternative, qui ne demande aucun solvant. En effet, la méthode (B) nous a clairement montré tous les avantages de l'absence de solvants ; pourtant, elle n'est pas adaptée à la photo-fonctionnalisation des charges lamellaires, car en absence d'une phase liquide (quelle qu'elle soit sa nature) les molécules ne peuvent pas vraiment diffuser – d'ailleurs le mélange n'est pas non plus efficace, car une phase sèche n'est pas bien capable de transférer le cisaillement imposé par le malaxeur.

La méthode (C) a été donc mise en place en prenant inspiration des avantages des deux autres méthodes : nous voulions profiter des mécanismes de diffusion, sans pour autant utiliser un milieu aqueux ou solvaté – nous avons donc choisi de remplacer les solvants par la phase liquide obtenues par fusion de la molécule fluorescente. Bien que cette méthode nous ait donné des gels équivalents (en termes de gonflement) à ceux obtenus par la méthode (A), le besoin d'un excès remarquable de molécule fluorescente ne correspond pas à des critères économiques. Nous avons constaté que, malheureusement, une modification réalisée avec une molécule neutre (9-anthracenemethanol) n'est pas stable – au contraire, elle est tout à fait réversible et ne résiste pas aux lavages.

La méthode (D) dérive des techniques d'échange cationique traditionnellement utilisées pour caractériser et fonctionnaliser les minéraux argileux et qui, en particulier, sont souvent adoptées pour modifier le caractère hydrophile des argiles en organophile. L'idée d'effectuer un deuxième échange avec une molécule fluorescente ionique est inspiré des travaux récents d'un groupe de chercheurs du *National Institute of Standards and Technology* (NIST) à Gaithersburg, Maryland (USA). Cette méthode – que nous avons réalisée avec deux molécules fluorescentes à deux différentes concentrations dans le milieu d'échange – s'est révélée encore une fois la plus efficace pour la fonctionnalisation des charges lamellaires gonflantes – que ce soit avec le Nile Blue A Perchlorate ou la Rhodamine 6G Perchlorate.

Nous avons ensuite décidé d'*optimiser les paramètres pour l'échange cationique* (D) et de définir la nature et la concentration de la molécule fluorescente la plus efficace. Pour ce faire, nous avons tout d'abord comparé les résultats obtenus en échangeant la même argile avec deux concentrations différentes de la même molécule fluorescente – correspondantes à 100% et 25% du taux de surfactant présent dans les galeries de la Cloisite ® 30B (dénommées 1MC et 0.25MC, respectivement). Effectivement, lorsqu'il s'agit de fluorescence, la *concentration de fluorophore* devient vite un factor primordial à cause du risque de *quenching* (diminution, voir disparition totale de l'intensité émise) et de la tendance spontanée des molécules fluorescentes

(surtout ioniques) à s'assembler en structures supramoléculaires, lesquelles peuvent parfois être désirables mais doivent être tout de même maîtrisées. Nous avons montré que l'échange cationique en présence d'un excès de molécule fluorescente est possible mais pas nécessaire, car une fraction considérable de molécules fluorescentes ne pénètre pas dans les galeries et, même si c'est le cas, ne subit l'échange et est donc éliminée lors des lavages. En conclusion, *nous avons retenu une concentration optimale correspondante à 25% du taux de surfactant présent dans les galeries de l'argile organiquement modifiée.*

Par rapport aux *choix de la molécule fluorescente*: sur la base de plusieurs évidences expérimentales, nous nous sommes plutôt orientés vers la *Rhodamine 6G Perchlorate* – laquelle s'est révélée non seulement plus efficace en termes d'échange cationique et d'expansion des galeries des argiles, mais aussi mieux détectables par les différentes techniques d'analyse employées (DRX et ATG, plus particulièrement). En plus, les plages d'absorption et d'émission de la Rhodamine 6G Perchlorate nous sont apparues mieux adaptées aux caractéristiques techniques de l'outil de visualisation pour lequel nous avons entrepris cette démarche de photo-fonctionnalisation. Nous avons aussi constaté que, indépendamment de sa concentration, *la Rhodamine 6G Perchlorate est responsable d'un gonflement qui correspond toujours à une distance interfoliaire de 22 Å* : nous avons émis l'hypothèse (supportée par des cas similaires présents dans la littérature et concernant l'absorption de molécules de solvant dans les galeries d'argiles organiquement modifiées) que les molécules fluorescentes diffusent dans les galeries et s'intercalent entre les chaînes carbonées initialement présentes, en remplissant ainsi les sites ioniques qui n'ont pas été occupés à cause de l'encombrement stérique, de façon à entourer la base des chaînes aliphatiques, à les supporter et à forcer l'angle initial de la configuration paraffinique à subir une augmentation (de 37° à 49°). Le remplissage des sites ioniques vacants par les molécules fluorescentes accroît la fraction de matière organique stablement adsorbée dans les galeries et, par conséquent, rend le « *recouvrement* » des surfaces inorganiques plus efficace, améliorant ainsi l'efficacité globale de l'échange cationique et regagnant une Capacité d'Echange Cationique (CEC) plus importante. Ce phénomène se vérifie chaque fois que les galeries d'argile se trouvent à accueillir deux espèces chimiques de taille différente : l'efficacité d'occupation du volume globalement disponible au sein des galeries en est améliorée. Le recouvrement de la CEC est le seul aspect qui pourrait éventuellement rendre le Nile Blue A Perchlorate préférable par rapport à la Rhodamine 6G Perchlorate – du moins il a le mérite de nous avoir révélé que l'efficacité des échanges cationiques ne dépend pas seulement de la

concentration de surfactant et de la température, mais aussi de la nature chimique, de la taille maximale (D_{\max}), de la configuration et du volume occupé par ses molécules.

Enfin, en comparant par ATG les différents échantillons (avant et après lavage) obtenus avec les deux molécules fluorescentes et les deux concentrations, nous avons remarqué que :

▲ toute argile photo-fonctionnalisée lavée est plus stable (ou, du moins, autant stable) que la Cloisite® 30B lavée – ce qui signifie que *la photo-fonctionnalisation ne diminue pas la stabilité thermique des argiles* ;

▲ toute argile photo-fonctionnalisée est *stabilisée par le lavage* (y comprise la Cloisite® 30B commerciale) ;

▲ les deux molécules fluorescentes sont stabilisées, pour $T > 300^\circ\text{C}$, grâce à la protection thermique (*propriété barrière*) des feuillets de silicate ;

▲ dans tous les cas, l'argile *la plus stable* est celle qui a été échangée avec 1MC de molécule fluorescente, et puis lavée ;

▲ dans tous les cas, l'argile *la moins stable* est celle qui a été échangée avec 1MC de molécule fluorescente, mais pas lavée.

COMPLEXES PHOTO-FONCTIONNELS. Echange cationique.

Nous avons donc mis au point et optimisé un protocole de photo-fonctionnalisation pour des charges lamellaires commerciales organiquement modifiées (Cloisite® 30B) sélectionnées parmi les plus utilisées : il s'agit d'un *deuxième échange cationique réalisé dans une solution 90/10 eau permutée/éthanol à 80°C en présence d'une quantité de molécule fluorescente ionique égale à 25% du taux de surfactant présent initialement dans les galeries de l'argile*. En prévision des applications que nous comptons faire des complexes photo-fonctionnels ainsi obtenus, nous avons préféré la *Rhodamine 6G Perchlorate* au Nile Blue A Perchlorate.

En se basant sur le protocole précédemment rédigé, nous avons ensuite réalisé d'autres complexes photo-fonctionnels et, ici, nous présentons et comparons les résultats obtenus à partir de *quatre argiles commerciales* (Cloisite® Na⁺, Cloisite® 30B, Cloisite® 10A et Cloisite® 15A). En particulier, dans cette sélection nous avons inclus aussi une *argile commerciale 100% inorganique* (Cloisite® Na⁺) parce que nous estimions que le même procédé réalisé en absence de molécules organiques dans les espaces interfoliaires ferait une bonne référence pour mieux comprendre certains mécanismes d'adsorption et d'échange cationique. Les autres argiles ont été sélectionnées sur la base de leur fréquence d'utilisation (on les retrouve souvent dans les publications scientifiques) et de leur surfactant : la Cloisite® 30B contient une longue chaîne

aliphatique et deux courtes chaîne terminées –OH, la Cloisite ® 10A contient une longue chaîne aliphatique et un cycle aromatique, la Cloisite ® 15A contient deux longue chaîne aliphatiques. L'argile hydrophile et ces argiles organophiles présentent des distance interfoliaire variables : 12.4 Å (Cloisite ® Na⁺), 17.5 Å (Cloisite ® 30B), 19.2 (Cloisite ® 10A), 25.7 (Cloisite ® 15A). Après avoir caractérisé les matériaux dans leur état initial (les argiles et la Rhodamine 6G Perchlorate), nous avons comparé les résultats obtenus pour la série de quatre argiles photo-fonctionnalisées. L'analyse élémentaire nous a fourni toutes les tendances attendues par rapport aux pourcentages atomiques de Na, C, N, H et Si. En particulier, pour les argiles commerciales pas encore fonctionnalisées mais lavées, nous avons observé que la variation en pourcentage de C adsorbé est inversement proportionnelle à la masse molaire du surfactant – autrement dit, le pourcentage de sites Na⁺ remplacés lors d'un échange cationique diminue d'autant plus que l'encombrement stériques des molécules de surfactant augmente. Cette observation peut paraître logique mais devient essentielle pour comprendre la notion de « recouvrement » et pour une meilleure exploitation de la CEC d'une argile. En effet, l'analyse élémentaire nous montre que le pourcentage atomique de N augmente pour toutes les argiles après photo-fonctionnalisation : cette augmentation prouve qu'un deuxième échange cationique avec une petite molécule (plus petite que le surfactant utilisé pour le premier échange cationique) permet de mieux exploiter la CEC de l'argile et améliore donc le recouvrement de la surface inorganique par les molécules organiques. Par spectrofluorimétrie nous avons vérifié que les quatre complexes inorganiques-organiques sont effectivement photo-actifs. Nous avons remarqué un léger déplacement hypsochromique seulement dans les spectres d'absorption et d'émission du complexe obtenu à partir de la Cloisite ® 10A – ce qui pourrait être lié à la présence d'un cycle aromatique dans la structure des molécules de surfactant. D'autres caractérisations en fluorescence, plus développées et mieux adaptées, seraient nécessaires pour comprendre ce genre de phénomènes ; l'objectif de la photo-fonctionnalisation dans ce travail de thèse était principalement de rendre les argiles optiquement actives, et nous l'avons atteint.

PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE. Suivi en ligne du mélange.

Les procédés de mise en œuvre tels que l'extrusion et l'injection moulage sont réalisés à l'aide d'outils de transformation ayant des géométries plutôt complexes et, par conséquent, leur suivi en ligne est particulièrement difficile. Nous présentons, ici, un outil original et innovant (la Visiovis) intégralement conçu, assemblé et développé dans nos laboratoires sur une période totale d'environ cinq ans – un peu plus que deux ans dans le cadre d'un précédent travail de

thèse (Maël Moguedet, Thèse de Doctorat, 2005) et les trois ans prévus pour le travail de thèse qui fait l'objet de ce manuscrit (Antonella Esposito, Thèse de Doctorat, 2008). Comme son nom l'indique, la Visiovis est un outil consacré à la visualisation des procédés de mise en œuvre. Pourquoi ? Parce que cette maquette comprend un système vis/fourreau qui a la particularité d'être constitué d'un fourreau transparent – ce qui permet de visualiser les écoulements en temps réel et dans toutes les directions. La Visiovis avait été initialement conçue pour visualiser les trajectoires 3D d'une seule particule fluorescente plongée dans un fluide transparent : il s'agissait, donc, d'un simple problème de dynamique des fluides. Au cours de ces trois dernières années, nous avons légèrement modifié sa configuration initiale pour l'adapter au suivi en ligne du mélange polymère/nanocharges (plus en particulier, pour la caractérisation de la dispersion et distribution de charges lamellaires dans un polymère fondu) – ce qui pourrait nous renseigner sur le procédé de mise en œuvre des nanocomposites par mélange en voie fondue. Il faut dire que Moguedet et ses collaborateurs conçurent le système vis/fourreau de la Visiovis pour que ses paramètres géométriques soient semblables aux valeurs caractéristiques des sections de pompage des vis d'extrusion et d'injection industrielles.

Après avoir évalué les avantages et les désavantages du système dans sa configuration initiale, nous l'avons modifié et y avons intégré un spectromètre afin d'en augmenter davantage les potentialités.

En résumé, la Visiovis se compose actuellement de :

- ▲ un *système vis/fourreau* : une vis à pas carré (pas 40 mm, diamètre à cœur 30 mm) est ajustée dans un fourreau en PMMA (diamètre 40 mm) avec une profondeur du chenal de 5 mm ;
- ▲ un *moteur électrique* qui actionne la vis (vitesse_{max} 44 tr/min, couple_{max} 9 N·m) ;
- ▲ une *ouverture* qui permet d'introduire le fluide et le mélange maître avec le traceur ;
- ▲ un *tuyau* qui connecte la sortie à l'entrée et réalise un circuit fermé ;
- ▲ un *support mobile* autour du système pour installer ce qu'il faut pour la visualisation ;
- ▲ quatre *caméras CCD* (Basler A301F) alignées le long du fourreau : enregistrement de 80 images/s, résolution 640 × 480 pixels avec une profondeur de 8 bits (256 niveau de gris) ;
- ▲ une *source laser pulsée* (λ 532 nm, puissance nominale 20 mW CW) ;
- ▲ un système optique qui crée une *nappe laser* (bidimensionnelle) à partir de la source laser pulsée (monodimensionnelle) ;
- ▲ un *transducteur électromécanique* (essentiellement un interrupteur) qui connecte la rotation de la vis aux caméras et pilote ainsi l'acquisition d'images (une image par tour de vis) ;

- ▲ un *spectromètre* (USB2000+, Oceanoptics) interfacé avec le système vis/fourreau via une *fibre optique* (diamètre 600 μm , résolution 2.5 nm) positionnée à l'opposée des caméras ;
- ▲ un *robinet* situé au milieu du tuyau de recirculation, qui facilite la vidange.

Une fois que la configuration de la Visiovis a été modifiée et que les charges lamellaires ont été photo-fonctionnalisées, nous avons effectué une *calibration* « qualitative » des systèmes de détection (caméras CCD et spectromètre) – le but étant de vérifier d'abord que les complexes photo-fonctionnels aient une émission en fluorescence suffisamment intense pour être captée et, ensuite, d'estimer la concentration d'argile photo-fonctionnalisée nécessaire pour une détection optimale. La calibration des systèmes de détection a été effectuée avec le complexe à base de Cloisite® 30B. Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs mélanges maîtres à base de Siliconöl M10000 (huile silicone transparente – essentiellement du PDMS terminé méthyle – viscosité 10 Pa·s) et ayant des concentrations d'argile photo-fonctionnalisée connues et contrôlées (0%, 0.001%, 0.0025%, 0.005%, 0.01%, 0.025%, 0.05%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 1% en poids). Les mélanges maîtres ont été préparés avec un disperseur TurboTest Rayneri 33/300P équipé d'un disque dilacérateur (diamètre 60 mm) tournant à 1000 tr/min pendant 20 min. Le choix de la concentration optimale d'argile photo-fonctionnelle à introduire dans le mélange maître (qui sera ensuite injecté dans le système vis/fourreau préalablement rempli de PDMS propre) n'est pas simple et doit se baser essentiellement sur les *limites de détection* des caméras CCD et du spectromètre, mais aussi sur la *profondeur de pénétration de la nappe laser* (qui doit être au moins égale à la profondeur du chenal de la vis, c'est-à-dire au moins 5 mm). Sur la base de toutes les évidences collectées lors de la calibration, nous avons trouvé que le meilleur protocole pour effectuer les expériences Visiovis est d'injecter, dans le système vis/fourreau de la Visiovis préalablement rempli de fluide modèle transparent, 10 mL d'un mélange maître préparé avec 0.25% en poids d'argile photo-fonctionnalisée et du même fluide modèle. N'ayant pas d'autres fluides macromoléculaires transparents à proposer en alternative au PDMS, nous avons continué à utiliser l'huile silicone comme matrice modèle. En ce qui concerne les charges photo-actives : nous avons testé les quatre complexes photo-fonctionnels pour vérifier leur activité optique et, curieusement, nous avons constaté que *tous les complexes étaient correctement visualisés* par les caméras CCD *sauf celui à base de Cloisite® Na⁺*. Pour cette raison, nous avons poursuivi les expériences seulement avec les complexes photo-fonctionnels obtenus à partir des argiles organiquement modifiées (Cloisite® 30B, 10A et 15A). Par rapport à la modalité d'injection du traceur dans le système vis/fourreau : nous avons conçu deux méthodes, mais nous en avons utilisé seulement une (la seule possible, pour l'instant). La première méthode est plus adaptée à

la *modélisation du procédé d'extrusion* (mélange en voie fondue de granulés de polymère pur avec une charge sous forme de poudre, afin de formuler des granulés composites) et demande la préparation d'un « mélange maître non homogénéisé » composé de trois couches : une couche de poudre sèche entre deux couches de PDMS pur (volume total 10 mL, taux de poudre 0.25% en poids). La seconde méthode (celle que nous avons utilisée) est plus adaptée à la *modélisation de la phase de pompage du procédé d'injection moulage* (deuxième fusion et homogénéisation des granulés composites, précédemment formulés par extrusion) et demande la préparation d'un mélange maître ayant une bonne qualité (en termes de distribution et dispersion des charges), d'un volume total de 10 mL, avec un taux de charges de 0.25% en poids. Toutes les expériences ont été réalisées en injectant le mélange maître dans le système vis/fourreau via l'ouverture et grâce à une seringue de 20 mL, coupée à son extrémité de manière à éviter tout cisaillement non contrôlé. La vitesse de rotation de la vis a été réglée à 20 tr/min et les expériences ont été réalisées dans le noir. Une fois le mélange maître injecté dans le système, *l'acquisition des données est automatique* : pilotées par l'interrupteur, *les caméras acquièrent une image par tour de vis* ; le spectromètre, de son côté, est programmé pour enregistrer, via la fibre optique, *un spectre d'émission de fluorescence toutes les trois secondes*. Les deux systèmes de détection sont indispensables, car seules les caméras ne suffisent pas à obtenir une caractérisation correcte et complète du procédé de mise en œuvre des nanocomposites : la spectrofluorimétrie, sensible à des phénomènes qui intéressent une échelle spatiale plus petite par rapport aux caméras, pourrait donner quelques informations complémentaires – notamment concernant la dispersion (intercalation et/ou exfoliation) des charges lamellaires.

Les images acquises avec la Visiovis peuvent être utilisées pour *reconstruire des vidéos* (information qualitative qui permet d'évaluer directement et visuellement l'évolution temporelle de la distribution des nanocharges dans le volume de fluide compris entre deux filets, la surface de la vis et la paroi du fourreau), mais nous avons aussi essayé d'en extraire une information quantitative en mettant au point *deux traitements d'image qui peuvent être exécutés dans un environnement Matlab*. Les deux traitements se basent, respectivement, sur (1) *l'intégrale de l'écart type de luminosité* des images et (2) *la Transformée de Fourier (TF) d'images texturées*. Pour chaque image d'une séquence donnée, le traitement (1) calcule les valeurs locales de l'écart type de la luminosité sur toute la surface de l'image et trace la courbe du logarithme de l'intégrale de cet écart type en fonction du numéro qui identifie les images de la séquence.

(1) INTEGRALE DE L'ECART TYPE DE LA LUMINOSITE

Interprétation. Théoriquement, plus faible est l'intégrale de l'écart type de la luminosité, plus homogène est le matériau visualisé et donc plus efficace est le mélange distributif.

Limites. L'intégrale de l'écart type de la luminosité ne sera jamais inférieure à une valeur seuil à cause de la différence entre le mélange visualisé (jamais complètement noir) et le profil de la vis (toujours complètement noir).

De plus, ce traitement ne détecte pas la *morphologie* des images texturées : *deux images ayant différentes textures pourraient donner les mêmes résultats en termes d'écart type de luminosité.*

La *Transformée de Fourier* (TF) est un algorithme qui peut codifier une image texturée en utilisant les fréquences avec lesquelles ses unités texturales élémentaires se répètent (dans notre cas, il s'agit de spirales ou volutes claires – produites par fluorescence – sur un fond noir). Comme nous avons à faire avec des séries d'images numériques (constituées de pixels), nous avons naturellement utilisé la *Transformée de Fourier* dans sa version *Discrète* (DFT). La DFT d'une image numérique donne le spectre de toutes les fréquences comprises entre une *fréquence maximale* ω_{\max} et une *fréquence minimale* ω_{\min} . Ces deux fréquences peuvent être attribuées à deux propriétés intrinsèques de toute image numérique : la présence d'une matrice régulière de pixels (*niveau de détail max*) et la dimension maximale de l'image (*niveau de détail min*), respectivement. *Une image finement texturée sera codifiée par des hautes fréquences dans le domaine de Fourier, puisque les plus hautes fréquences peuvent décrire les plus petits détails.* Pour chaque image d'une séquence donnée, le traitement (2) effectue l'anamorphose de l'image, calcule le logarithme de la norme au carré, soustrait le bruit d'une image vide choisie comme référence, calcule l'intensité moyenne de chaque fréquence entre la minimale et la maximale et trace la courbe des valeurs moyennes en fonction de la fréquence. Ensuite, à chaque image il associe la fréquence la plus significative (autrement dit, la fréquence la plus probable du point de vue statistique, que nous appellerons *fréquence représentative*) et trace la courbe de ces dernières valeurs en fonction du numéro qui identifie les images de la séquence.

Si le premier traitement d'image est intuitif et immédiat, nous avons préféré valider le deuxième en l'appliquant à une *série d'images numériques synthétiques* obtenues avec l'aide de Yves Béreaux, un des collaborateurs de Maël Moguedet à l'époque de son travail de thèse. Nous avons ainsi rapproché la modélisation numérique aux expériences de laboratoire – ce qui ouvre d'autres perspectives pour les deux secteurs.

(2) TRANSFORMÉE DE FOURIER D'IMAGES TEXTURÉES

Interprétation. Théoriquement, une fréquence nulle indiquerait un mélange parfaitement homogène, tandis que des hautes fréquences indiqueraient la présence d'unités texturales fines et régulières.

Si la miscibilité est parfaite... Plus la fréquence représentative est basse, plus homogène est le matériau visualisé et donc plus efficace est le mélange distributif.

Si la miscibilité est partielle... Plus la fréquence représentative est haute, plus la texture est fine et donc plus efficace (encore que incomplet) est le mélange distributif.

Limites. En réalité, on ne pourra jamais atteindre des fréquences nulles car toute image numérique, par définition, a des dimensions finies (*seulement une image infinie peut avoir une fréquence nulle*). Par conséquent, toute éventuelle fréquence nulle devrait être interprétée en tant que valeur relative.

De plus, le contraste entre le matériau visualisé (jamais complètement noir) et le profil de la vis (toujours complètement noir) génère une *fonction de Heaviside* (c'est-à-dire une fonction marche) qui correspond à une texture artificielle toujours présente dans les images.

Conscients du fait que le développement d'un outil pour la visualisation des procédés de mise en œuvre des nanocomposites – surtout quand il est associé à la conception de nouveaux systèmes de détection et caractérisation en ligne – n'est pas une mince affaire, nous avons continué à tester le système en ayant comme objectif d'en reconnaître les limites mais aussi les potentialités. Nous avons réalisé quelques expériences pour avoir des résultats préliminaires qui puissent aider à développer davantage cet outil. En particulier, nous avons cherché à évaluer :

▲ les *différences de comportement des trois charges lamellaires photo-fonctionnelles*, préalablement modifiées par échange cationique à partir de Cloisite® 30B, 10A et 15A ;

▲ la *possibilité d'utiliser la Visiovis pour des expériences de traçage conventionnelles* (c'est-à-dire en injectant un mélange maître chargé principalement d'argile non modifiée, mais aussi d'une petite quantité de la même argile photo-fonctionnalisée) ;

▲ la *façon dont la Visiovis visualise un changement de contre-pression*.

Les résultats préliminaires n'ont révélé *aucune différence majeure* en termes de mélange distributif entre les différents complexes photo-fonctionnels testés, et l'absence de différences (observée par tous les systèmes de détection et avec tous les traitements d'images) nous a fait émettre l'hypothèse (successivement confirmée par DRX et rhéologie) qu'*aucune des argiles ne peut établir des interactions fortes avec la matrice PDMS* – ce qui se traduit en une réduction de l'efficacité du mélange distributif et dispersif, aggravée par le fait que le profil de la Visiovis n'est pas le profil le plus adapté pour le mélange.

De ce fait, nous avons continué à travailler de préférence avec le complexe photo-actif à base de Cloisite ® 30B, et notamment nous avons préparé trois mélange maître pour essayer de vraies expériences de traçage :

▲ un mélange maître contenant 0.25% en poids d'argile photo-fonctionnalisée et 0% en poids d'argile non modifiée (*taux total d'argile 0.25% en poids*) ;

▲ un mélange maître contenant 0.25% en poids d'argile photo-fonctionnalisée et 0.75% en poids d'argile non modifiée (*taux total d'argile 1% en poids*) ;

▲ un mélange maître contenant 0.25% en poids d'argile photo-fonctionnalisée et 2.75% en poids d'argile non modifiée (*taux total d'argile 3% en poids*).

Nous avons constaté un problème majeur lié à l'augmentation du taux d'argile : le fait que *le fluide visualisé devienne de plus en plus opaque*. Par conséquent, nous avons observé que la profondeur de pénétration de la nappe laser diminue en dessous du seuil critique, et que les particules d'argile diffusent beaucoup plus la lumière d'excitation et diminuent ainsi la clarté optique du système de visualisation. Ce genre de phénomènes est invisible aux traitements d'images – d'où l'intérêt à coupler tous les systèmes de détection. En revanche, les spectres en fluorescence ne sont pas affectés par l'augmentation de concentration et continuent à détecter seulement la portion d'argile photo-fonctionnalisée.

Pour évaluer les effets de la contre-pression, nous avons installé une vanne au milieu du tuyau qui réalise le circuit fermé, à la sortie du système vis/fourreau. Nous avons utilisé cette vanne pour régler le débit et, plus en particulier, nous avons effectué trois expériences avec :

▲ la vanne *complètement ouverte* (ce qui correspond au système non perturbé) ;

▲ la vanne *ouverte à moitié* ;

▲ la vanne *complètement fermée* (ce qui correspond à un arrêt complet du débit).

Tout système vis/fourreau est sujet à une contre-pression intrinsèque, due simplement au fait que la sortie soit représentée par une section réduite par rapport au diamètre du fourreau. La contre-pression agit contre le débit et, donc, fait obstacle à l'écoulement – ce qui fait augmenter le temps de résidence et facilite la recirculation dans le chenal de la vis. Parfois, on joue sur la contre-pression pour améliorer la qualité du mélangeage. Nous avons observé que le fait de fermer à moitié la vanne de la contre-pression ne change pas la forme globale des courbes obtenus avec les traitements d'image, mais produit quand même des changements remarquables en termes de *lissage et décalage verticales des courbes*. En revanche, quand la vanne de la contre-pression est complètement fermée, *les courbes changent radicalement d'aspect et les temps s'allongent considérablement à cause de la recirculation*.

BILAN DE LA MISE AU POINT DE LA VISIOVIS.

Problèmes rencontrés et suggestions d'amélioration.

Pour conclure, nous avons fait le bilan des progrès déjà accomplis et des améliorations qui devraient être encore apportées au système pour que la Visiovis soit vraiment un outil utile à la visualisation et, ensuite, à la compréhension et à la maîtrise du procédé de mise en œuvre des nanocomposites par mélange en voie fondue.

Fluide modèle. Nous avons constaté que *le PDMS terminé méthyle n'est pas forcément compatible avec les argiles commerciales organiquement modifiées* – censées être compatibles avec des polymères carbonés (plus nombreux et donc plus répandus que les polysiloxanes). Dans la littérature nous avons trouvé quelques confirmations du fait que *dispenser des charges dans n'importe quel polysiloxane est certainement un défi plus difficile à vaincre par rapport aux polymères carbonés*. Equilibrer la balance hydrophilie/hydrophobie n'est pas suffisant pour rendre une charge compatible avec un polysiloxane : un contrôle plus strict de la chimie de surface des charges, mais aussi de la chimie des macromolécules qui constituent la matrice, est essentiel. D'autre part, la fourreau en PMMA n'est pas compatible avec des fluides réactifs, des liquides précurseurs, des solvants (même en très faibles quantités), et ne peut pas être chauffé : le cahier des charges concernant le fluide modèle idéal pour la Visiovis est lourd et pas facile à respecter. Nous suggérons tout de même de songer à une *modification des chaînes PDMS afin d'améliorer la compatibilité entre les charges et la matrice* sans pourtant interagir avec la surface en PMMA du fourreau.

Charges photo-fonctionnelles. Dans l'hypothèse de trouver un fluide modèle mieux adapté que le PDMS terminé méthyle, à l'heure actuelle on disposerait déjà de *quatre charges lamellaires photo-fonctionnelles* – préparées à partir de la Cloisite ® Na⁺, de la Cloisite ® 30B, de la Cloisite ® 10A et de la Cloisite ® 15A. Si aucun autre fluide n'est adapté pour remplacer le PDMS terminé méthyle, nous suggérons de préparer une *nouvelle série de complexes photo-fonctionnels contenant la Rhodamine 6G Perchlorate comme espèce optiquement active, et un surfactant spécifiquement conçu pour assurer la compatibilité avec la matrice PDMS*. Nous avons déjà commencé à travailler en cette direction, mais notre travail n'a pas encore abouti par manque de temps. Enfin, une dernière possibilité est offerte par la *synthèse de billes de silice ayant une morphologie cœur-écorce* et qui pourraient envelopper la rhodamine. Dans ce cas, la Visiovis visualiserait *seulement le mélange distributif* et le spectromètre ne serait plus essentiel.

Configuration générale de la Visiovis. Nous n'envisageons *pas de modifications de la configuration générale* de la Visiovis. Nous n'avons pas remarqué de sérieux problèmes par rapport à la position des caméras, à la position de la fibre optique, à la forme et position de la nappe laser... *La source d'excitation devrait être changée seulement si un autre fluorophore est sélectionné* pour remplacer la Rhodamine 6G Perchlorate – mais nous suggérons vivement de ne pas changer de fluorophore. Le fourreau en PMMA représente en même temps une grosse limite mais aussi le plus grand avantage de la Visiovis : nous souhaiterions suggérer de *reconstruire le fourreau* (toujours en PMMA si nécessaire) *avec des parois externes carrées* – ce qui faciliterait la visualisation et éliminerait tout problème optique lié à la réflexion sur une surface courbée. Par rapport au profil de la vis : *nous invitons à tester plusieurs profils de vis afin d'en évaluer les performances*. Enfin, nous conseillons de *concevoir un dispositif fixe pour une alimentation plus fiables* du traceur à l'intérieur du système vis/fourreau et pour une meilleure répétabilité des phénomènes observés.

Exploitation des données acquises. Le rapprochement que nous avons opéré, avec la collaboration de Yves Béreaux, entre la simulation numérique et les expériences de laboratoire, représente un *point de départ extrêmement intéressant* pour d'autres futurs développements des deux secteurs. Néanmoins, la Visiovis n'a pas encore été exploitée à la hauteur de toutes ses potentialités, principalement à cause des problèmes de compatibilité rencontrés entre le fluide modèle et les complexes photo-fonctionnels à base d'argile. *Nous encourageons à poursuivre le travail en utilisant les mêmes systèmes de détection et les mêmes traitements d'image.*

Prélèvement d'échantillons et validation des résultats. Toute nouvelle technique de caractérisation se doit d'être validée par les résultats obtenus sur un même échantillon avec des techniques de caractérisation traditionnelles. Pour ce faire, il est nécessaire de pouvoir effectuer des *prélèvements d'échantillons pendant les expériences de visualisation*. Nous n'avons pas encore réalisé un dispositif qui permette le prélèvement en ligne d'échantillons, mais nous en reconnaissons l'importance. Pour l'instant, nous avons caractérisé les mélanges maître (avant l'injection dans la Visiovis) par *DRX et rhéologie* : nous avons rencontré un certain nombre de problèmes qui nous ont empêché d'effectuer une corrélation directe et fiable entre les résultats obtenus avec la Visiovis et ceux obtenus avec les techniques de caractérisation traditionnelles. Nous en avons déduit seulement une confirmation des remarques faites auparavant à propos du manque de compatibilité entre les charges photo-fonctionnelles et la matrice PDMS. Cet aspect de validation est sans doute prioritaire pour le futur développement de la Visiovis.