

## Mémoire

**Auteur** : Stassart, Hippolyte

**Promoteur(s)** : Dorbolo, Stéphane

**Faculté** : Faculté des Sciences

**Diplôme** : Master en sciences physiques, à finalité approfondie

**Année académique** : 2023-2024

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/20484>

---

### *Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---



FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

---

**Ambre dissous selon le procédé de Blockx : étude des propriétés physiques**

---

HIPPOLYTE STASSART

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE  
MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

ANNÉE ACADÉMIQUE 2023-2024

# Table des matières

Plan du texte	3
<b>I Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1 Maison Blockx et ambre dissous</b>	<b>5</b>
1.1 Histoire	5
1.2 Ambre	6
1.3 Ambre dissous	10
<b>2 Genèse du mémoire</b>	<b>12</b>
<b>II Investigations</b>	<b>16</b>
<b>3 Peinture appliquée</b>	<b>18</b>
3.1 Séchage de la peinture	18
3.1.1 Dépôts sur toile	20
3.1.2 Dépôts sur verre	22
3.2 Brillance	25
3.3 Observations au microscope	27
3.4 Conclusion	30
<b>4 Rhéologie</b>	<b>31</b>
4.1 Propriétés rhéologiques : viscosité et élasticité	31
4.1.1 Viscosité	31
4.1.2 Élasticité	32
4.1.3 Modèles viscoélastiques	34
4.2 Viscosité de cisaillement	36
4.2.1 Mesures	40
4.3 Viscosité élongationnelle	43
4.3.1 Théorie	43
CaBER	45
4.3.2 Mesures	47
4.4 Conclusion	50
<b>5 Gouttes sur un plan incliné</b>	<b>51</b>
5.1 Plan incliné	51
5.1.1 Observations	52

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	2
5.2 Modèle simple pour une goutte sur plan incliné . . . . .	55
5.3 Application du modèle de Landau-Levich-Derjaguin . . . . .	58
<b>III Conclusion et compléments</b>	<b>61</b>
Conclusion et perspectives	62
A Complément sur Blockx et l'ambre	64
B Complément sur le CaBER	69
C Complément sur le problème de Landau-Levich	72
Bibliographie	80

# Plan du texte

Le texte est divisé en trois parties. La première a vocation à familiariser le lecteur avec le sujet et fournir le cadre dans lequel s'inscrit cette recherche. D'abord, au Chapitre 1 sont présentés la maison Blockx et l'ambre dissous, soubassements du mémoire dont l'introduction est nécessaire à la compréhension du Chapitre 2, dévoilant la genèse de ce travail. Ce dernier étant un mémoire en **sciences physiques**, il ne se prête pas à une revue intégrale et approfondie de la maison Blockx ou de l'ambre, sujets trop vastes. Le lecteur pourra se reporter aux travaux de M. Gervais [1], M. Legeard [2], D. Aleccia [3], P. Geoffroy [4] ou encore É. Geirnart [5] pour des détails concernant ces sujets.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des recherches et expérimentations réalisées pour ce mémoire. Le Chapitre 3 porte sur l'observation des mélanges (Fig. 2.2) appliqués sur toile et sur verre. L'effet de l'ambre dissous sur la couleur et la brillance de la peinture y est investigué mais également comparé entre deux substrats, l'un absorbant l'huile, l'autre pas. En outre, l'action du temps (bien que limité dans ce travail), *i.e.* le processus de séchage, sur la toile et le verre pourra être comparée. Au Chapitre 4 est détaillée la partie rhéologique de l'étude. Les viscosités de cisaillement et d'élongation sont abordées de manière théorique suivies de leurs mesures. Le Chapitre 5 présente une méthode originale, basée sur le système de goutte sur un plan incliné, pour tirer des informations sur le liquide. Il s'agit d'une méthode simple, réduisant l'intervention humaine au dépôt de la goutte, ce qui marque une nette amélioration par rapport aux dépôts du Chapitre 3.

En dernière partie, les conclusions sont tirées, les perspectives sont proposées et des compléments sont fournis.

# Première partie

## Introduction

# Chapitre 1

## Maison Blockx et ambre dissous

«...le seul véhicule vraiment précieux que pour la première fois dans ce livre je me permets d'appeler « sublime » est l'ambre liquide jaune selon la formule à laquelle est parvenu Jacques Blockx...» Salvador Dalí, 1948.

Mis au point à l'époque des Maîtres flamands<sup>1</sup> puis redécouvert par Jacques Blockx<sup>2</sup> dans les années 1860, l'ambre dissous pour peinture se voit prêter des vertus exceptionnelles [6], [7] : l'éclat, la profondeur et la transparence inédits des couleurs mais surtout l'inaltérabilité et la conservation des œuvres ont valu un prestige inouï à ce produit.

### 1.1 Histoire

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la révolution industrielle n'épargna pas le monde de l'art. En peinture, l'apparition des couleurs en tube<sup>3</sup> et des toiles préparées ouvrit la voie au travail en plein air. Cette invention marquera une étape cruciale dans l'histoire de l'art pictural. Cependant, la production massive de nouveaux matériaux ne garantit plus la qualité à laquelle étaient accoutumés nos amis peintres. C'est dans ce contexte, qu'en 1860, à la demande d'artistes proches, Monsieur **Jacques Blockx** (1844-1913), dit Jacques Blockx I<sup>4</sup> (Fig. 1.1a), chimiste belge passionné d'art, entreprit la mise au point de couleurs d'excellente qualité tant au niveau de l'esthétique que de la durabilité. Durant cinq années, il mena une quête incessante de perfectionnement le conduisant à élaborer des formulations novatrices, caractérisées par leur richesse chromatique et leur stabilité dans le temps [6]. Fort de son expérience, il fonda, en **1865**, sa propre manufacture de couleurs à Anvers, où il se consacra à la production de pigments et de médiums pour peinture de haute qualité. Dans son *Compendium à l'usage des artistes peintres*<sup>5</sup> (Fig. 1.1b), il écrit : « Nous rejetons toute couleur qui ne possède pas les qualités requises pour assurer à la peinture artistique une stabilité complète. ». L'ascension de la marque fut fulgurante. Elle séduisit les artistes éminents de l'époque, tels que James Ensor et Fernand Khnopff et devint rapidement symbole d'excellence dans le milieu artistique. Dali, Monet, Signac, Magritte, Pissaro, entre autres, utiliseront les produits Blockx [8]. Entre 1865 et 2015, l'entreprise fut reprise de père en fils sur quatre générations. À l'aube de la Grande Guerre, la fabrique

---

1. XV-XVII<sup>e</sup> siècle

2. Chimiste belge.

3. Breveté en 1841 par John Goffe Rand, peintre américain.

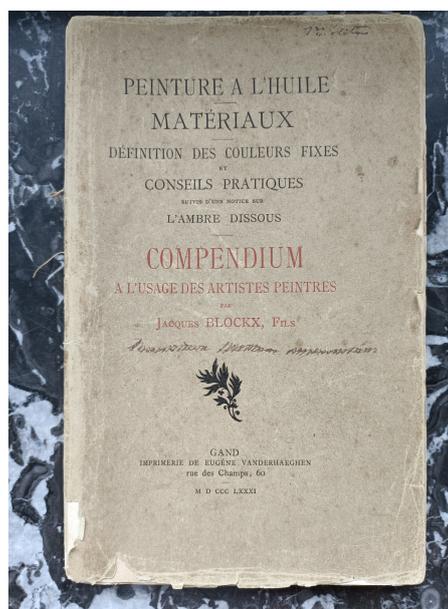
4. Il y en aura quatre : J. Blockx I (1844-1913), J. Blockx II (1881-1952), J. Blockx III (1914-1945) et J. Blockx IV (1944-)

5. Traité publié en 1881. Il sera réédité en 1891, 1904 et 1922.

déménagea à Terwagne, en région liégeoise. En 1975<sup>6</sup>, Jacques Blockx IV, arrière petit-fils du fondateur, reprit le flambeau et offrit une nouvelle dynamique à la production qui avait connu une période difficile pendant et après la Seconde Guerre mondiale. En 2003, l'atelier s'installa à Nandrin. Aujourd'hui, la marque appartient à Clairefontaine Rhodia SAS, filiale du groupe Exacompta Clairefontaine SA. Les créations Blockx n'en demeurent pas moins une référence incontestable dans le milieu artistique. L'apport de Blockx à la peinture sera approfondi dans la section 1.3 sur l'ambre dissous. Avant cela, il est nécessaire d'introduire l'ambre.



(a)



(b)

**FIGURE 1.1** – (a) Portrait de Jacques Blockx I (1844-1913) par S. Dali [7]. On lit : « Ce monsieur qui n'a jamais peint procurera plus aux peintres de demain, que ce que nous avons accompli, tous les peintres modernes réunis. Le dernier à savoir comment il fallait peindre ». (b) Exemple original de la première édition du Compendium de Jacques Blockx I publié en 1881.

## 1.2 Ambre

Cette section se base principalement sur les livres de P. Geoffroy, *Sur la route de l'ambre : l'or de la Baltique* [4], É. Geirnat, *L'ambre, miel de fortune et mémoire de vie* [5] et F. Perego *Dictionnaire des matériaux du peintre* [9].

### Qu'est-ce que l'ambre ?

L'ambre (Fig. 1.2) désigne le produit de la fossilisation d'une **résine** de plantes, principalement d'espèces de l'ordre des Pinales<sup>7</sup> (comme le pin, l'épicéa ou le sapin), ayant existé il y a entre 1 à 200 millions d'années. La résine que l'on récolte sur les arbres de nos jours est appelée colophane ou rosine.

6. Entretien avec Jacques Blockx IV, 28 février 2024

7. Phylum : Conifères → classe : Pinopsida → ordre : Pinales.

Qu'est-ce qu'une résine ? À l'instar de la sève, la gomme ou le latex, la résine est une substance végétale organique exsudée par certaines plantes comme moyen de protection et/ou guérison contre les blessures. Elle durcit facilement par oxydation au contact de l'air. La plante suinte un liquide hautement visqueux<sup>8</sup> (Fig. 1.2a) composé d'eau, d'huile essentielle et de résine. Exempt d'eau, le mélange prend le nom d'*oléorésine*<sup>9</sup>. Par distillation, huile et résine peuvent être séparées. Une oléorésine très répandue est la térébenthine. Celle-ci donne, une fois distillée, l'*essence de térébenthine* comme huile essentielle et la *colophane* comme résine.

Qu'est ce qu'une résine fossile ? Certaines gouttes et amas de résine, après avoir séché à l'air ont été enfouis au sol. Au gré du climat, ces morceaux furent transportés vers de vastes dépôts alluvionnaires. De nos jours, on les trouvent principalement parmi les sédiments marins et sous terre [4]. Durant ce périple de plusieurs millions d'années, la résine polymérise et devient ambre à la suite de transformations chimiques successives (la « fossilisation » par abus de langage). Ces fossiles se distinguent :

1. par leur degré de polymérisation qui dépend de l'âge géologique durant lequel la résine est formée [10, 11]. Chez les Pinacées, on différencie principalement l'ambre du copal<sup>10</sup>, plus jeune. Cependant, la production de résine et le processus de fossilisation étant continus dans l'histoire, les frontières de cette classification sont floues dans certains cas,
2. par la plante qui les a produit,
3. par leur origine géographique.

Ces trois critères définissent les variétés de résine. On en dénombre environ 80 pour l'ambre, répartis en de nombreux gisements [12]. En 1992, Anderson et al. ont proposé une classification des résines sur bases de caractéristiques structurales [13].

## L'ambre de la Baltique

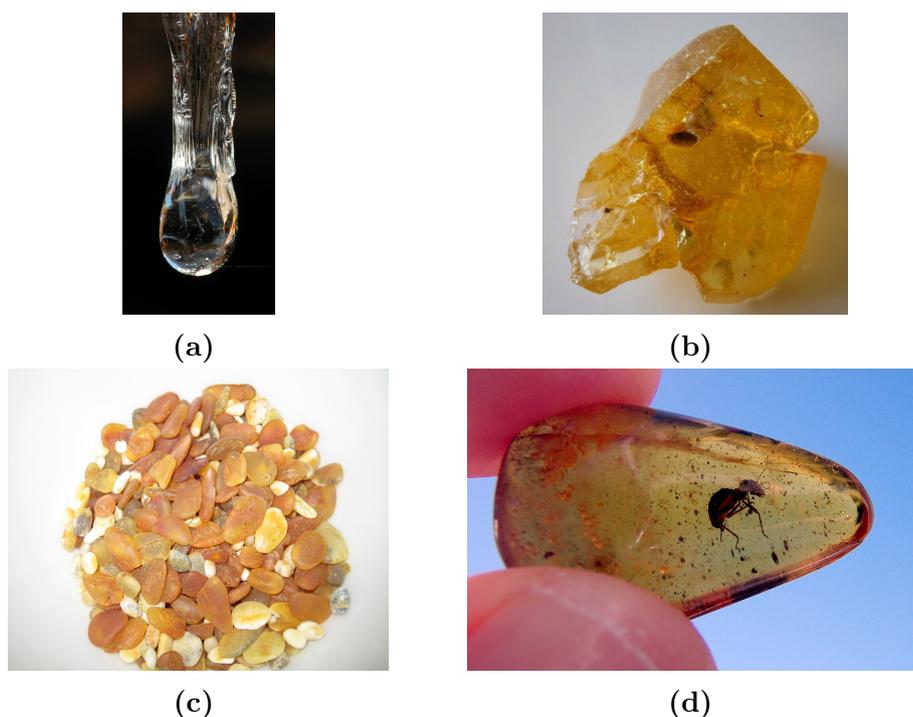
Les gisements d'ambre de la Baltique datent de 40 millions d'années et sont de loin les plus importants au monde. Originaire de Pologne, Lituanie, Danemark, Russie (oblast de Kaliningrad) ou encore d'Ukraine, cet ambre s'est révélé lors de la fonte de la calotte glaciaire scandinave donnant lieu à la Mer Baltique, il y a dix mille ans environ. L'origine botanique de cet ambre est aujourd'hui mise en doute par les nouveaux moyens technologiques [17]. Elle fut longtemps considérée comme le produit de l'arbre *Pinus succinifera* exclusivement mais il y a en réalité plusieurs espèces et/ou familles concernées. Au moins huit espèces de pins ont été identifiées dans les gisements baltes via les inclusions de fragments de bois et d'aiguilles. L'un des traits distinctifs de cette résine est sa concentration importante en acide succinique (voir détails dans la section suivante).

Bien que les gisements d'ambre de la mer Baltique jouissent d'une renommée mondiale, des formations analogues, produites à des périodes distinctes, ont également été découvertes à travers diverses régions du globe, telles que la Roumanie, la Sibérie, la Birmanie, le Liban, le Mexique, le Canada, ainsi que la République dominicaine, entre autres.

8. La *gemme*, que l'on récolte par *gemmage* dans le cas du pin.

9. Le préfixe *oléo-* signifie huile.

10. Le copal est également une résine fossile, bien qu'ils se ressemblent fortement, l'ambre et le copal n'ont pas la même origine botanique. Moins rare et moins cher que l'ambre, il peut lui servir de substitut dans diverses utilisations, notamment les vernis.



**FIGURE 1.2** – (a) Goutte de résine fraîche. [14] (b) Morceau d’ambre brut. (c) Morceaux d’ambre de la Baltique polis par le transport marin. (d) Morceau d’ambre travaillé [15]. Plusieurs inclusions sont visibles. Voir par exemple Ref. [16] pour des détails concernant la préparation et conservation de morceaux d’ambre avec inclusions.

Les fragments d’ambre sous forme de sédiments marins, tels que ceux de la Baltique, remontent à la surface de l’eau lorsque celle-ci est agitée par les courants, par exemple lors de tempêtes. Ainsi, le rejet par les flots de cette pierre mystérieuse a laissé libre cours à l’imagination des anciens pour lui attribuer une origine. Nombre de mythes et légendes sont alors apparus (voir dernière section de ce chapitre).

## Propriétés physico-chimiques

La très grande majorité des espèces d’ambre varie du jaune pâle au brun-rouge (Fig. 1.2). Il est inodore, mais dégage une légère odeur caractéristique lorsqu’il est frotté ou chauffé. L’ambre est une matière amorphe, avec une fracture conchoïdale brillante. Voici ses principales propriétés physiques [9] :

- densité : 1,05-1,10,
- indice de réfraction : 1.55,
- dureté : 2-2,5 (échelle de Mohs<sup>11</sup>),
- point de fusion : 280-380°C.

La composition chimique de l’ambre n’est pas complètement établie en raison de sa grande résistance à la dissolution dans les solvants habituels tels que l’éthanol, l’éther ou le benzène. Ces solvants n’attaquent l’ambre qu’à environ 30 %, rendant ainsi l’identification

11. Établie en 1812 par Friedrich Mohs, l’échelle éponyme est basée sur la dureté de dix minéraux allant de 1 (talc) à 10 (diamant).

complète des éléments difficile. Malgré cela, la fraction soluble de l'ambre a été étudiée et caractérisée par spectrométrie de masse [18]. Environ 70 composés organiques ont pu être identifiés. Parmi ceux-ci se trouvent essentiellement des terpènes (hydrocarbures produits par les plantes, de formule brute  $(C_5H_8)_n$ ). Sur les 39 diterpènes ( $n = 4$ ) identifiables, 21 sont des acides abiétiques ( $C_{20}H_{30}O_2$ ), 13 des acides pimariques et 5 des acides agathiques. Un autre composant important est l'acide succinique ( $C_4H_6O_4$ ). Selon sa proportion, on distingue les résinites, qui en contiennent moins de 3 %, des succinites, qui en contiennent de 3 à 8 %, comme l'ambre de la Baltique. Il est probable que l'acide succinique résulte de l'action de micro-organismes inclus dans la résine fraîche, modifiant la cellulose par fermentation. Il est responsable de l'odeur balsamique caractéristique dégagée lors du chauffage de l'ambre. La présence de soufre varie, certaines sortes en contenant jusqu'à 0,5 %, disparaissant à la pyrolyse. Une fois pyrolysé, l'ambre devient friable, plus foncé, et soluble dans certains solvants à chaud.

## Utilisation

Les ambres les plus anciens remontent au Trias, il y a entre 195 et 230 millions d'années. Les inclusions animales les plus vieilles, datent de 135 millions d'années. Grâce à ses inclusions, l'ambre offre des informations précieuses sur certains groupes d'insectes (évolution, comportement social, alimentation...) mais aussi sur l'évolution de la nature grâce aux feuilles, aiguilles, morceaux de bois etc. capturés par la résine. Par exemple, l'ambre dominicain, par le grand nombre de fossiles qu'il contient, témoin de l'existence d'une forêt tropicale aujourd'hui disparue [19].

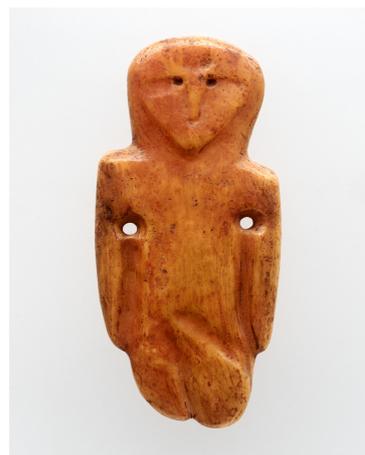
L'ambre est connu de l'Homme depuis la préhistoire. La première confirmation de son usage remonte à 30 000 ans, avec la découverte en Allemagne d'un morceau d'ambre brut perforé, tandis que son utilisation pour la confection de parures est attestée dès le VI<sup>e</sup> millénaire av. J.-C [4] (Fig. 1.3b). La route de l'ambre était l'une des plus importantes routes commerciales vers 3000 av. J.-C., reliant la mer Baltique à la mer Méditerranée.

C'est avec un morceau d'ambre que les grecs anciens ont expérimenté le phénomène d'électricité statique pour la première fois [4]. Son nom grec est « elektron », traduit en latin par « electrum », qui a donné « électricité ». L'ambre est mentionné dans une inscription assyrienne de 950 av. J.-C., relatant des caravanes allant pêcher « le safran qui attire », en référence à l'effet électrostatique [4].

Aux XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles, l'ambre liquéfié (voir section 1.3) étaient couramment utilisés pour les vernis de bâtiment, carrosserie, peinture ou instruments de musique [4]. Il était également utile en tant que médium pour peinture. Cependant, le copal et les résines synthétiques ont fini par supplanter l'ambre [4]. De nos jours, l'ambre est quasi uniquement utilisée à des fins esthétiques (bijoux, meubles, décorations...) (voir par exemple Fig. 1.3a).



(a)



(b)

**FIGURE 1.3** – (a) Chambre d’ambre au Palais Catherine à Pouchkine en Russie. Elle fut offerte au tsar russe Pierre le Grand en 1716, pillée par l’armée allemande durant la Seconde Guerre mondiale puis reconstituée de 1976 à 2003. De Ref. [20]. (b) Copie d’une figurine d’ambre anthropomorphique par Vytautas Galdikas (1967). L’œuvre originale fait partie d’une collection de 434 pièces découvertes à Juodkrante en Lituanie au XIX<sup>e</sup> siècle. Ces pièces ont été datées de 3000 avant J-C. De Ref. [21].

## Légendes et faits divers

Depuis la préhistoire, l’ambre a été utilisé en bijouterie et comme objet de culte. Certaines croyances attribuent à cette résine des propriétés purifiantes agissant positivement sur les systèmes endocrinien et digestif, et aidant à combattre la fatigue et la dépression.

Dans la mythologie, l’ambre est souvent associé aux pleurs des dieux. Les Phéniciens<sup>12</sup> l’appelaient « Jain-intar », signifiant « résine de mer ». La légende la plus proche de la réalité est celle où l’ambre est décrit comme les pleurs d’un arbre tombant dans l’eau et se métamorphosant. William Arnold Buffum, dans son livre "The Tears of the Heliades" publié en 1896, explore ces aspects mythologiques.

Le 29 octobre 1996, quelques morceaux d’ambre furent emportés dans l’espace par les astronautes Pedro Duque et John Glenn lors d’une mission de la navette Discovery, témoignant de l’intérêt et la fascination persistants pour cette objet.

L’ambre est à la fois un témoignage riche à la fois de l’histoire de la Terre et de significations culturelles et scientifiques.

## 1.3 Ambre dissous

« Trouver une matière donnant aux couleurs à l’huile les qualités nécessaires de solidité et de beauté et en même temps assez d’éclat pour supprimer l’emploi du vernis, tel est le but que je me suis efforcé d’atteindre. » J. Blockx I.

Mais pourquoi l’ambre ?

12. Peuple antique d’une région correspondant approximativement au Liban actuel.

« Sachant que de tous les corps résineux l'ambre ou succin est celui qui offre le plus d'avantages de par sa dureté, son brillant et par la belle couleur qui lui est propre, il a dès le début fixé mon attention. La difficulté était de parvenir à le liquéfier sans en altérer les qualités et sans en changer la couleur ; pour cela il fallait le dissoudre. » J. Blockx I.

Les maîtres flamands (XV-XVII<sup>e</sup> siècle) sont les premiers à avoir réussi à dissoudre de l'ambre pour leurs peintures. Au début du XVII<sup>e</sup> siècle, T. de Mayerne, médecin et scientifique suisse, mentionne l'utilisation des vernis à l'ambre par des peintres, pour leur capacité à sécher rapidement et à adoucir les couleurs sans altérer l'œuvre. Cependant, il présente l'ambre dissous comme un secret perdu de la peinture [22].

Pour dissoudre l'ambre dans les huiles et essences utilisées pour les vernis, il faut généralement le pyrolyser. Or, le souhait d'en faire un vernis est motivé par sa grande résistance chimique et physique, due à sa nature macromoléculaire. Une fois pyrolysé, l'ambre est dénaturé et le vernis est très éloigné de la résine d'origine.

En 1867, Jacques Blockx a développé un procédé, gardé secret, permettant de dissoudre l'ambre de la Baltique sans pyrolyse. Ce produit se révéla rapidement sensationnel au près des artistes. Il sera présenté à l'Exposition universelle de Paris en 1878. L'ambre dissous deviendra le produit phare de la maison Blockx. Un des artistes les plus célèbres ayant utilisé l'ambre dissous de Blockx est Salvador Dalí, qui en fit l'éloge, notamment dans son texte « 50 secrets of Magic Craftsmanship » [7]. Dans ce manuel, l'auteur mentionne la « *résine d'ambre jaune liquide selon la formule mise au point par Blockx* », qu'il qualifie de « *sublime* » et considère comme le seul héritier digne de l'huile de lin pour les retouches. Il recommande, à l'instar des anciens peintres flamands, d'utiliser l'ambre liquide mélangé à de la peinture à l'huile (une goutte d'ambre pour cinq d'huile) pour les glacis et l'ambre liquide pur comme vernis.

# Chapitre 2

## Genèse du mémoire

### Genèse du mémoire

La documentation scientifique en lien direct avec le sujet est inexistante. Cette situation présente un aspect tout à fait réjouissant : elle offre une liberté immense à la direction d'étude entreprise. Néanmoins, cette liberté peut se révéler à double tranchant avec le risque de se disperser en touchant à tout, n'approfondissant rien.

Alors, comment s'est construit ce travail ? Au commencement était Jacques Blockx IV, qui, en 2021, lègue les archives de la fabrique à l'Université de Liège. On y trouve livres, courriers, commandes, matériel de laboratoire, huiles, pigments, tubes de peinture, nuanciers... À partir de ce moment, Catherine Defeyt, en collaboration avec le Centre Européen d'Archéométrie et les Musées Royaux des Beaux-Arts de Belgique, entreprend un projet d'envergure pour répertorier, digitaliser et analyser ces archives [8]. De ce projet sont nés deux travaux de fin d'études en conservation artistique. Le premier porte sur le vernis à l'ambre dissous et la conséquence de son emploi pour la conservation-restauration de tableaux [1]. Le second a pour objectif de « caractériser et d'étudier les produits de peinture à l'huile achetés par l'entreprise belge (Blockx) au fil du temps et de les mettre éventuellement en relation avec les matériaux utilisés par l'artiste Salvador Dalí » [3].

Comme évoqué, la réputation de l'ambre dissous s'est construite sur ses qualités uniques depuis cinq siècles. Mais, d'où viennent ses propriétés géniales et sont-elles avérées ? Telles sont les deux questions fondamentales sur le sujet. Dans ce contexte, le présent travail tente de dégager des pistes de réponses, par le moyen de la physique appliquée.

Comment cela s'est déroulé ? Voici la liste initiale des produits Blockx disponibles (voir Fig. 2.1) :

- (a) huile de lin,
- (b) huile d'œillette,
- (c) solution « ancienne » d'ambre dissous dans l'huile de lin en proportion de 5 parties d'ambre pour 100 parties d'huile,
- (d) solution « ancienne » d'ambre dissous dans l'huile de lin en proportion de 10 parties d'ambre pour 100 parties d'huile,
- (e) solution « ancienne » d'ambre dissous dans l'huile de lin en proportion de 25 parties d'ambre pour 100 parties d'huile,
- (f) solution « ancienne » d'ambre dissous dans l'huile d'œillette en proportion de 5 parties d'ambre pour 100 parties d'huile,

- (g) solution « ancienne » d'ambre dissous dans l'huile d'aspic en proportion inconnue.
- (h) solution « récente » d'ambre dissous dans l'huile de lin en proportion de 5 parties d'ambre pour 100 parties d'huile,
- (i) solution « récente » d'ambre dissous dans l'huile de lin en proportion de 10 parties d'ambre pour 100 parties d'huile.



**FIGURE 2.1** – (a) Huile de lin. (b) Huile d'œillette. (c) Solution « ancienne » d'ambre dissous dans huile de lin en proportion 5/100. (d) Solution « ancienne » d'ambre/huile de lin en proportion 10/100. (e) Solution « ancienne » d'ambre/huile de lin en proportion 25/100. (f) Solution « ancienne » d'ambre/huile d'œillette en proportion 5/100. (g) Solution « ancienne » d'ambre dissous/huile d'aspic en proportion inconnue. (h) Solution « récente » d'ambre/huile de lin en proportion 5/100. (i) Solution « récente » d'ambre/huile de lin en proportion 10/100.

Partant de connaissances quasiment nulles sur ces produits (ni recette, ni ingrédients exacts, ni âge des préparations etc), il a été décidé de s'en familiariser par deux moyens :

1. dépôt sur substrat : comparaison de peinture seule et de peinture mêlée à l'ambre dissous. C'est la manière la plus basique pour observer l'effet de l'ambre en terme de couleur, brillance, séchage, texture etc. Les dépôts sur substrats sont présentés au Chapitre 3.
2. La rhéologie : mesure des viscosités. Cette mesure constitue les premiers tests physiques réalisés sur les produits. Cela permet de quantifier les différences entre ces derniers selon l'huile (lin, œillette, aspic), la proportion d'ambre (5, 10, 25/100) ainsi que la vieillesse des produits (« anciens » et « récents » pots).

En ce qui concerne l'effet de l'ambre sur la viscosité, les mélanges à l'huile de lin étant les seuls permettant une comparaison raisonnable, les « anciens » pots ont révélé une augmentation de la viscosité avec la proportion d'ambre tandis que les « récents » montrent une diminution de celle-ci.

De ce constat est venu le besoin d'isoler le rôle de l'ambre dans le caractère visqueux des liquides. L'idéal eût été d'avoir des solutions dont la recette, les ingrédients et leurs propriétés individuelles soient connus. Ce n'était malheureusement pas le cas puisque rien n'assure que l'huile de lin présente dans les solutions d'ambre (pots (c), (d), (e), (h), (i) de la Fig. 2.1) soit la même que l'huile de lin Blockx vendue à l'heure actuelle (Fig. 2.1a).

Le 28 février 2024, une rencontre avec Jacques Blockx IV fut organisée pour savoir s'il était imaginable de préparer de nouvelles solutions. En théorie, la réponse fut positive. En pratique, cela aurait coûté un temps trop important. Toutefois, lors de cet entretien, Monsieur Blockx révéla qu'il possédait encore un flacon de solution d'ambre dissous à *vernir* (Fig. 2.3). En possession de cet échantillon, dont les composants sont connus, l'étude de l'effet de l'ambre sur la physique du fluide a été grandement facilitée. En effet, cela a permis de préparer des solutions d'ambre dissous à *peindre*<sup>1</sup> d'une part en proportion libre et d'autre part avec des huiles connues.

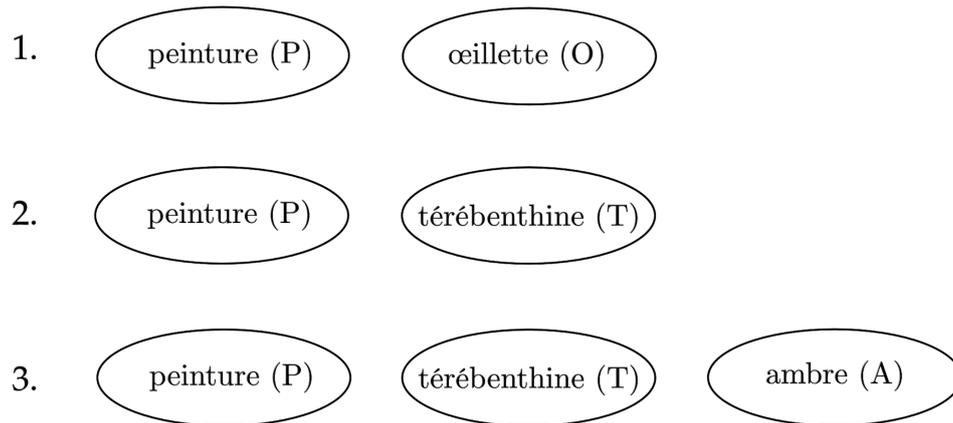
Début mars, un « système » était prêt à être étudié. Afin de limiter la complexité de ce « système », les quatre ingrédients suivant ont été choisis :

1. P = peinture à l'huile. Les pigments auraient pu être mêlés à l'huile en laboratoire. Cependant, cela aurait rajouté de la complexité au mélange. Une peinture « toute faite » composée de pigments blanc de titane mêlés à l'huile d'œillette a été utilisée.
2. O = huile d'œillette. C'est l'huile qu'on retrouve dans la peinture et dans la solution d'ambre, elle a donc naturellement été choisie.
3. T = essence de térébenthine. On en trouve en quantité non négligeable dans la solution d'ambre dissous de Blockx.
4. A = solution d'ambre dissous (Fig. 2.3). Celle-ci est constituée d'ambre, huile d'œillette et essence de térébenthine.

Composés de ces ingrédients, les mélanges présentés à la Figure 2.2 semblent potentiellement aptes à fournir des informations sur l'effet isolé de l'ambre. En effet, des mélanges avec et sans ambre peuvent être comparés, toutes autres choses restant égales par ailleurs.

---

1. Les solutions à peindre sont une base de solution à vernir diluée dans l'huile et/ou de l'essence de térébenthine.



**FIGURE 2.2** – Mélanges du « système » imaginé. P = peinture à l’huile, O = huile d’œillette, T = essence de térébenthine, A = solution d’ambre dissous.



**FIGURE 2.3** – Solution d’ambre dissous « mère », *i.e.* sans huile ajoutée après la dissolution.

# Deuxième partie

## Investigations

*« Dans l'impossibilité aussi bien physique que mathématique de chiffrer les phénomènes inhérents aux écarts avec la loi de Newton dans les milieux aussi hétérogènes que sont les peintures et aussi évolutifs une fois appliqués sur leur support, il n'est pas étonnant qu'un empirisme quasi-total règne dans ce domaine et que les résultats obtenus semblent beaucoup plus sous l'influence du hasard que régis par les lois physiques strictes applicables à des systèmes parfaits. »*

**G. Champetier**, *Physique des peintures, vernis et pigments*, 1962.

# Chapitre 3

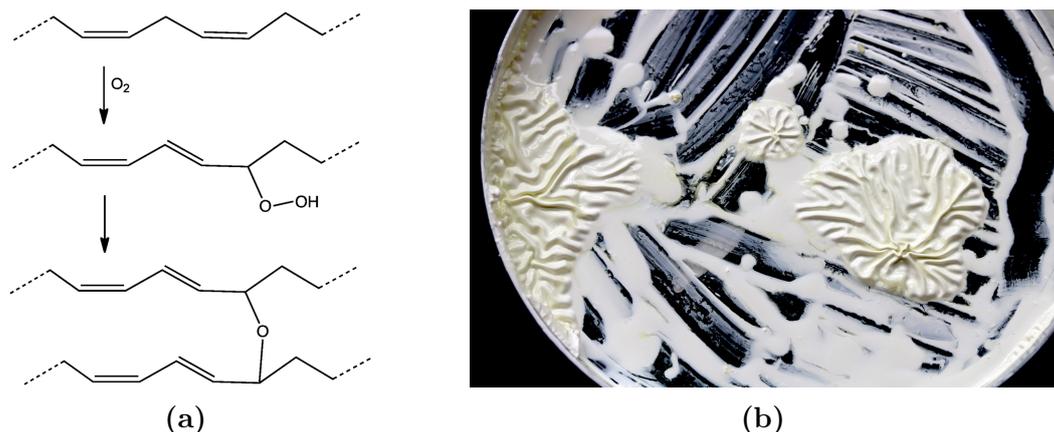
## Peinture appliquée

Ce chapitre a pour objectif d'explorer l'effet de l'ambre dissous sur la peinture une fois appliquée sur un substrat. Pour cela, différents échantillons ont été déposés sur des supports en toile et en verre. Les observations sont qualitatives, accompagnées de mesures de brillance. En complément, des images ont été réalisées au microscope électronique dans l'espoir d'obtenir des informations nouvelles sur le pouvoir de l'ambre dissous et éventuellement établir un lien entre les observations microscopiques et macroscopiques des échantillons.

### 3.1 Séchage de la peinture

La solidification d'un liquide a différentes origines. L'eau se change en glace quand la température baisse. Pour une solution aqueuse comme la peinture à l'eau, c'est l'évaporation du solvant qui cause la solidification. On parle alors de séchage. L'huile, et, par conséquent, la peinture à l'huile, quant à elles, ne sèchent pas. Elles durcissent par oxydations et réticulations successives au contact de l'air [23] (Fig. 3.1a). Se crée ainsi un film solide (Fig. 3.1b) en surface de la couche picturale. On parle de siccativité pour désigner l'aptitude d'une huile à s'oxyder et durcir plus ou moins rapidement. Plus précisément, il s'agit de « la propriété que possèdent certaines substances appliquées en couche mince, d'évoluer de façon irréversible de l'état liquide à l'état solide par polymérisation oxydative sous l'action de l'air, et éventuellement de la lumière » [24]. Par abus de langage, le mot séchage est communément admis. Dans la suite du travail, séchage et durcissement seront employés sans distinction.

L'origine de la siccativité est la présence d'insaturations dans les acides gras de l'huile. Au contact de l'oxygène, les doubles liaisons entraînent une polymérisation (Fig. 3.1a) et le durcissement du liquide. Ainsi, la différence de composition des huiles en acides gras modifie sensiblement les caractéristiques physiques et chimiques des huiles [25]. La Table 3.1 donne les compositions en acides gras de plusieurs huiles.



**FIGURE 3.1** – (a) Schéma du processus de siccation d'un acide gras. La première étape consiste en l'oxydation des acides gras de l'huile. La seconde est la réticulation *i.e.* la création de liaisons chimiques entre ces acides gras pour former des réseaux. D'après Ref. [26]. (b) Durcissement de peinture observé durant ce travail. Les plis s'expliquent par la diminution du volume enveloppé par un film solide.

Huiles	C <sub>18:3</sub> (%)	C <sub>18:2</sub> (%)	C <sub>18:1</sub> (%)	C <sub>18:0</sub> (%)	C <sub>16:0</sub> (%)
huile de lin	48-58	13-18	17-22	4-7	5-7
huile de soja	6-12	46-56	20-30	2-7	7-10
huile de carthame	1	62-80	10-20	2-7	6-8
huile d'œillette	0	65-80	20-25	2-5	4-8

**TABLE 3.1** – Compositions moyennes en acides gras de certaines huiles végétales. Les indices  $x, y$  de la nomenclature  $C_{x:y}$  représentent le nombre de carbones et de doubles liaisons, respectivement. D'après Ref. [25].

Le degré d'insaturation d'un corps gras est exprimé par l'indice d'iode. Il représente la quantité d'iode (en grammes) qui peut se lier aux insaturations (généralement des liaisons doubles) des acides gras présents dans cent grammes de matière grasse. L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul. Il peut être évalué par titrage (méthode de Wijs). La Table 3.2 présente le classement des huiles selon l'indice d'iode<sup>1</sup>.

En peinture, l'utilisation d'huile à siccativité élevée est favorisée. Cela permet de diminuer le temps entre l'application de deux couches successives. La plus répandue est l'huile de lin avec un indice d'iode de 180. L'huile d'œillette est un peu moins siccative mais possède l'avantage de ne pas jaunir la couleur. Ainsi, elle est préférée à l'huile de lin pour les couleurs claires (cf. Fig. 3.2). Enfin, on peut mentionner l'existence de produits siccatifs, qui accélère le durcissement.

1. La position des doubles liaisons et leur conjugaison sont également nécessaires pour caractériser la siccativité d'une huile.

Type d'huile	Indice d'iode
siccative	> 150
semi-siccative	110 à 150
non siccative	0 à 110

**TABLE 3.2** – Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode. D'après Ref. [25].

Selon ses composés, une couche picturale mettra entre quelques heures et plusieurs années à se solidifier entièrement. En 2022, Janas *et al.* [27] ont étudié comment l'évolution de la composition moléculaire d'une couche de peinture à l'huile influence ses propriétés mécaniques. Pour une sélection de peintures à l'huile après environ 30 ans de séchage, ils ont montré que les films deviennent plus rigides et fragiles, avec une réduction de la déformation plastique importante en fin de séchage. Ceci constitue une avancée notable dans la compréhension du vieillissement des peintures. Jusqu'ici, l'apparition de craquelures et mouvements dans les couches étaient principalement comprises comme une divergence de réponse aux contraintes (humidité, température...) entre le support et les premières couches lui étant appliquées.

### 3.1.1 Dépôts sur toile

Le test de dépôt sur toile semble légitime lorsqu'il s'agit d'évaluer les effets de l'ambre dissous pour *peinture artistique*. La première raison est simplement la volonté de se rapprocher de la réalité des artistes utilisant l'ambre dissous. La seconde raison est que la toile a la faculté d'absorber une partie de l'huile, ce qui rend la comparaison avec le verre, qui n'absorbe rien, d'autant plus intéressante. Pour ce premier essai, les mélanges sont composés de peinture (blanc de titane) et des solutions d'ambre à l'huile de lin 5 et 10 % (respectivement notées AL5 et AL10, cf. Fig. 2.1h et 2.1i). Voici les mélanges correspondant aux numéros de la Fig. 3.2 :

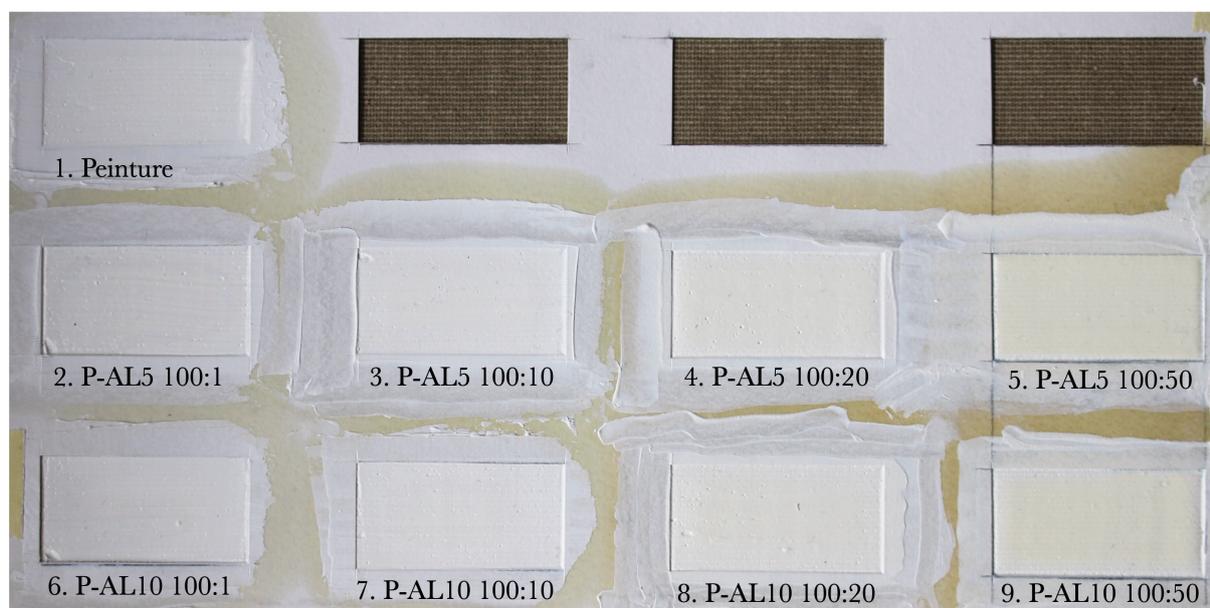
1. peinture ;
2. peinture/AL5 - 100/1 = proportion en poids ;
3. peinture/AL5 - 100/5 ;
4. peinture/AL5 - 100/20 ;
5. peinture/AL5 - 100/50 ;
6. peinture/AL10 - 100/1 ;
7. peinture/AL10 - 100/5 ;
8. peinture/AL10 - 100/20 ;
9. peinture/AL10 - 100/50.

Voici les observations notables lorsque la proportion d'ambre dissous augmente :

- (a) jaunissement : flagrant sur la Fig. 3.2, il est dû à la couleur naturelle de l'ambre et accentué par l'utilisation d'huile de lin,
- (b) atténuation des irisations : cet aspect se remarque nettement sur la Fig. 3.3,

- (c) brillance : la Fig. 3.3 permet de séparer les échantillons en deux groupes : les 1, 2, 6, 7 face aux 3, 4, 5, 8, 9. Le premier groupe présente un zone centrale moins brillante que son contours. L'inverse est observé pour le second groupe. Dans ce dernier, la surface de la zone centrale brillante croît dans l'ordre 3, 8, 4, 9, 5,
- (d) homogénéisation de la couche : cet aspect se révèle par l'atténuation du marquage dans la peinture de l'outil utilisé pour étaler (Fig. 3.4, comparer échantillon 2 et 5).

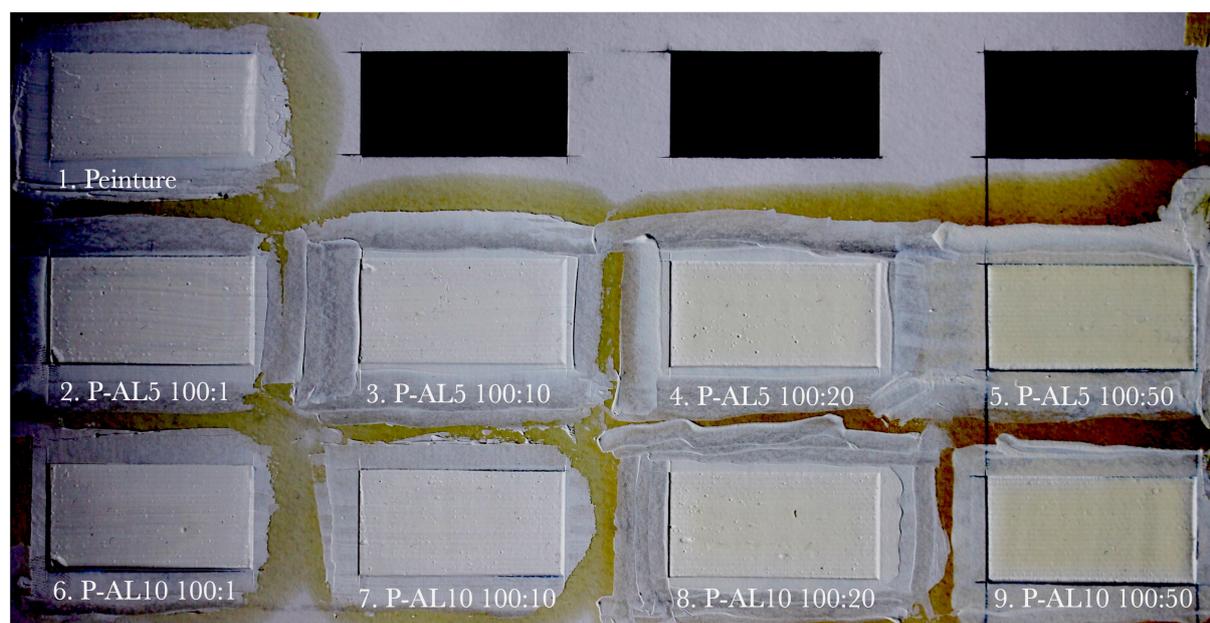
Les images ne permettent pas d'observer une quelconque différence entre AL5 et AL10.



**FIGURE 3.2** – Photographie des étalements. Le jaunissement de la peinture nettement visible lorsque la proportion d'ambre dissous augmente. P = peinture, AL5/10 = solution d'ambre dissous dans l'huile de lin 5/10 %.



**FIGURE 3.3** – Photographie des étalements. Sur cette image, la lumière favorise la brillance et l'apparition d'irisations. P = peinture, AL5/10 = solution d'ambre dissous dans l'huile de lin 5/10 %.



**FIGURE 3.4** – Photographie des étalements. Sur cette image, le contraste a été augmenté afin de mettre en avant la texture des échantillons. P = peinture, AL5/10 = solution d'ambre dissous dans l'huile de lin 5/10 %.

### 3.1.2 Dépôts sur verre

Contrairement à la toile, le verre n'absorbe rien. Le séchage *i.e.* la *siccativation* est donc plus lent. Néanmoins, comme mentionné précédemment, il est intéressant de comparer le résultat du séchage sur toile et verre.

Voici les échantillons présentés à la figure 3.5 :

1. peinture seule (**a**),
2. peinture/huile - 100/10 = proportion en poids (**c**),
3. peinture/huile - 100/20 (**e**),
4. peinture/huile - 100/30 (**g**),
5. peinture/ambre - 100/25 (**i**).

Les échantillons (**b**), (**d**), (**f**), (**h**), (**j**) sont identiques aux (**a**), (**c**), (**e**), (**g**), (**i**) respectivement avec un contraste plus élevé. La peinture est du blanc de titane, l'huile est l'huile d'œillette de Blockx (Fig. 4.11a) et l'ambre est la solution à vernir (Fig. 2.3).

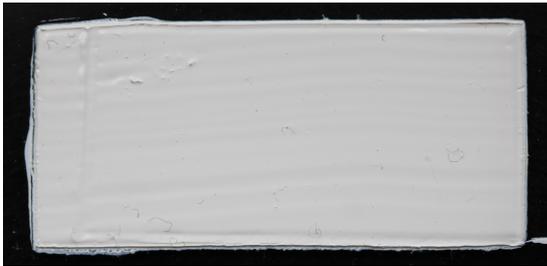
Les figures (**a**)-(**h**), montrent l'effet majeur de l'huile, un nivellement de la couche picturale. Sa manifestation est bien plus nette sur verre que sur toile puisque l'huile, non-absorbée, reste en surface. Plus la proportion d'huile est grande, plus la surface semble lisse. Enfin, à l'œil, l'ajout de l'ambre semble donner une texture légèrement granuleuse à la surface (Fig. (**i**) et (**j**)). L'imagerie au microscope (Section 3.3) permettra d'y regarder plus en détail.



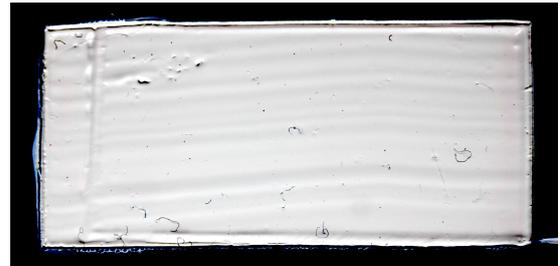
(a) Peinture seule.



(b)



(c) Peinture/huile d'œillette 100/10.



(d)



(e) Peinture/huile d'œillette 100/20.



(f)



(g) Peinture/huile d'œillette 100/30.



(h)

(i) Peinture/ambre  
100/50.

(j)

**FIGURE 3.5** – Photographies des échantillons. Chaque ligne montre un échantillon différent ; à gauche, photographie macroscopique, à droite ; même image avec contraste plus élevé.

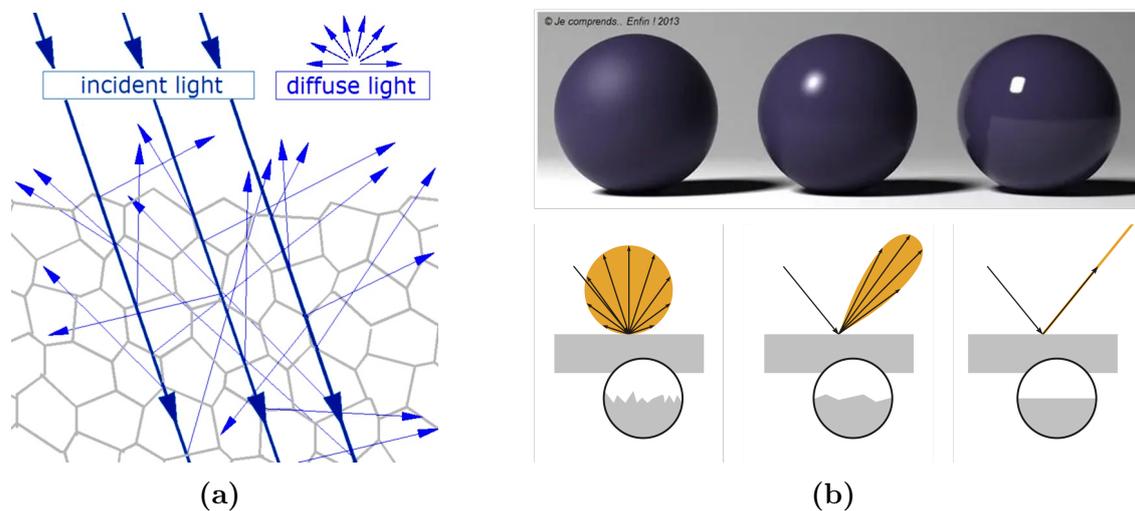
## 3.2 Brillance

La brillance est un acteur central dans l'art pictural. Que ce soit pour les artistes, les fabricants de couleurs ou les restaurateurs, cette propriété doit être maniée avec justesse. Ainsi, il paraît logique de s'attarder sur l'impact de l'ambre dissous dans la brillance d'une peinture.

La brillance résulte du phénomène de réflexion lumineuse. Il s'agit de la propriété d'un matériau quantifiant sa capacité à réfléchir les rayons lumineux de manière non-diffuse, ou *spéculaire*. Ces rayons suivent la loi de la réflexion de Snell-Descartes :

1. les rayons incidents et réfléchis et la normale sont contenus dans un même plan, le plan d'incidence (contrairement à la réflexion diffuse),
2. les angles incidents  $\alpha_i$  et réfléchis  $\alpha_r$  sont égaux *i.e.*  $\|\alpha_i\| = \|\alpha_r\|$ .

Dans la nature, la contribution diffuse de la réflexion domine généralement la spéculaire. En effet, les matériaux à brillance naturelle élevée sont peu communs. Cela s'explique par deux raisons. Premièrement, la plupart des surfaces ne sont pas parfaitement opaques. Ainsi, la lumière peut pénétrer le matériau et y subir des réflexions multiples avant d'en sortir de manière isotrope (Fig. 3.6a). Deuxièmement, toute surface présente des aspérités ou défauts qui contribuent à la rugosité du matériau. La taille des aspérités affecte le comportement de la lumière sur une surface. Plus cette taille est petite par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident ( $\sim 10^{-6}$  m pour la lumière visible), plus la réflexion devient parfaitement spéculaire. À l'inverse, plus les défauts sont grands par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident, plus la diffusion est importante et l'objet revêt un aspect mat (Fig. 3.6b). Cette propriété peut être expérimentée par tout un chacun : lorsqu'un objet est poli, sa brillance augmente car la taille des aspérités est réduite.



**FIGURE 3.6** – (a) Comportement de la lumière à l'intérieur d'un matériau [28]. (b) Illustration de la réflexion purement diffuse (à gauche) et purement spéculaire (à droite). Au centre, un mélange des deux, appelé réflexion diffuse orientée. Adapté de Ref. [29] et [30].

Maintenant que la brillance est introduite, parlons de sa mesure. L'instrument utilisé est un brillancemètre (Fig. 3.7). Il fonctionne comme suit : un faisceau lumineux, à une intensité et un angle incidents constants, est dirigé vers la surface. L'intensité de la lumière

réfléchi à un angle opposé et égal est alors mesurée. La brillance est exprimée sur une échelle de 0 à 100 en *gloss unit* (GU), qui est le ratio entre la mesure sur l'échantillon et une mesure de référence fournie avec l'appareil (pastille noire brillante dans le cas du brillancemètre de la Fig. 3.7).

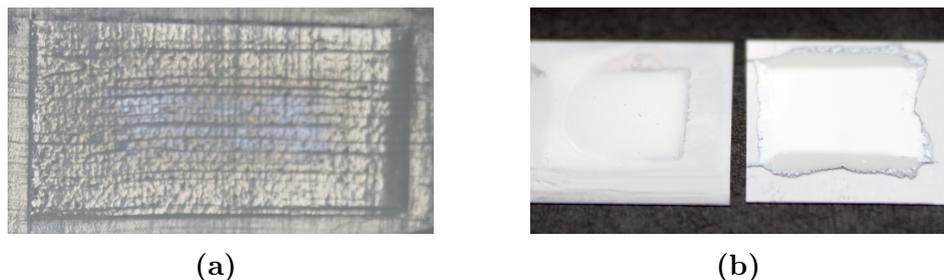


**FIGURE 3.7** – Brillance mètre à angle d'incidence de 60° utilisé pour ce travail.

La Table 3.3 fournit les mesures de brillance pour les échantillons sur verre et sur toile. Sur verre, il est clair que l'huile impacte sensiblement la brillance. Sur toile, il est difficile de tirer une quelconque conclusion. En effet, la mesure de la brillance fournit des résultats fortement éloignés pour deux échantillons de même composition (lignes 1 et 2 de la Table 3.3). Cette différence est visible à l'œil nu (Fig. 3.8a) : au centre de l'échantillon 2, une zone moins brillante que son contours apparaît (mentionné à la Section 3.1.1) tandis que ce n'est pas le cas pour l'échantillon 1. Ce phénomène pourrait trouver son origine dans le processus de séchage qui ne se serait pas déroulé de la même manière au sein des deux échantillons pour une raison non maîtrisée (température, humidité de l'air...).

L'ajout d'essence de térébenthine à la peinture diminue considérablement la brillance par rapport à la peinture seule ou la peinture et l'huile. L'échantillon adopte une surface mate. C'est ce que tente de mettre en évidence la Fig. 3.8b où sont placés l'un à côté de l'autre les échantillons peinture/huile 100/30 et peinture/térébenthine.

Enfin, les mesures semblent indiquer que la présence d'ambre dissous diminue la brillance. Rappelons que l'ambre dissous contient de l'huile et de l'essence de térébenthine. Bien que leur proportion ne soit pas connue, il est raisonnablement compréhensible que la brillance du mélange peinture/ambre se situe entre celles des mélanges peinture/huile et peinture/térébenthine. Quant à l'impact isolé de l'ambre dissous sur la brillance, les mesures ne permettent pas de conclure.



**FIGURE 3.8** – (a) Échantillon « peinture 2 ». (b) À gauche, mélange peinture/térébenthine. À droite, mélange peinture/huile. La différence de réflexion lumineuse entre les deux est nettement visible.

Support	Échantillon	Brillance [GU]
Toile	peinture 1	$61.8 \pm 3.1$
Toile	peinture 2	$39.3 \pm 0.1$
Toile	peinture/huile - 100/20	$45.5 \pm 3.1$
Verre	peinture	$61.6 \pm 3.4$
Verre	peinture/huile - 100/10	$66 \pm 1.8$
Verre	peinture/huile - 100/20	$96.5 \pm 0.3$
Verre	peinture/huile - 100/30	$98.3 \pm 0.1$
Verre	peinture/térébenthine - 100/50	$28 \pm 0.5$
Verre	peinture/ambre - 100/50	$86.7 \pm 0.8$

**TABLE 3.3** – Mesures de brillance avec le glossmètre.

### 3.3 Observations au microscope

Le microscope électronique à balayage révèle des traits invisibles à l'œil nu, comme la rugosité. Comme expliqué, celle-ci peut être reliée à la brillance d'un matériau. L'observation au microscope est donc tout à fait justifiée dans le cadre de cette recherche. Elle permet de clore la partie qualitative des investigations sur l'ambre dissous, avec une éventuelle corrélation entre les aspects microscopiques et macroscopiques.

Voici les échantillons passés au microscope :

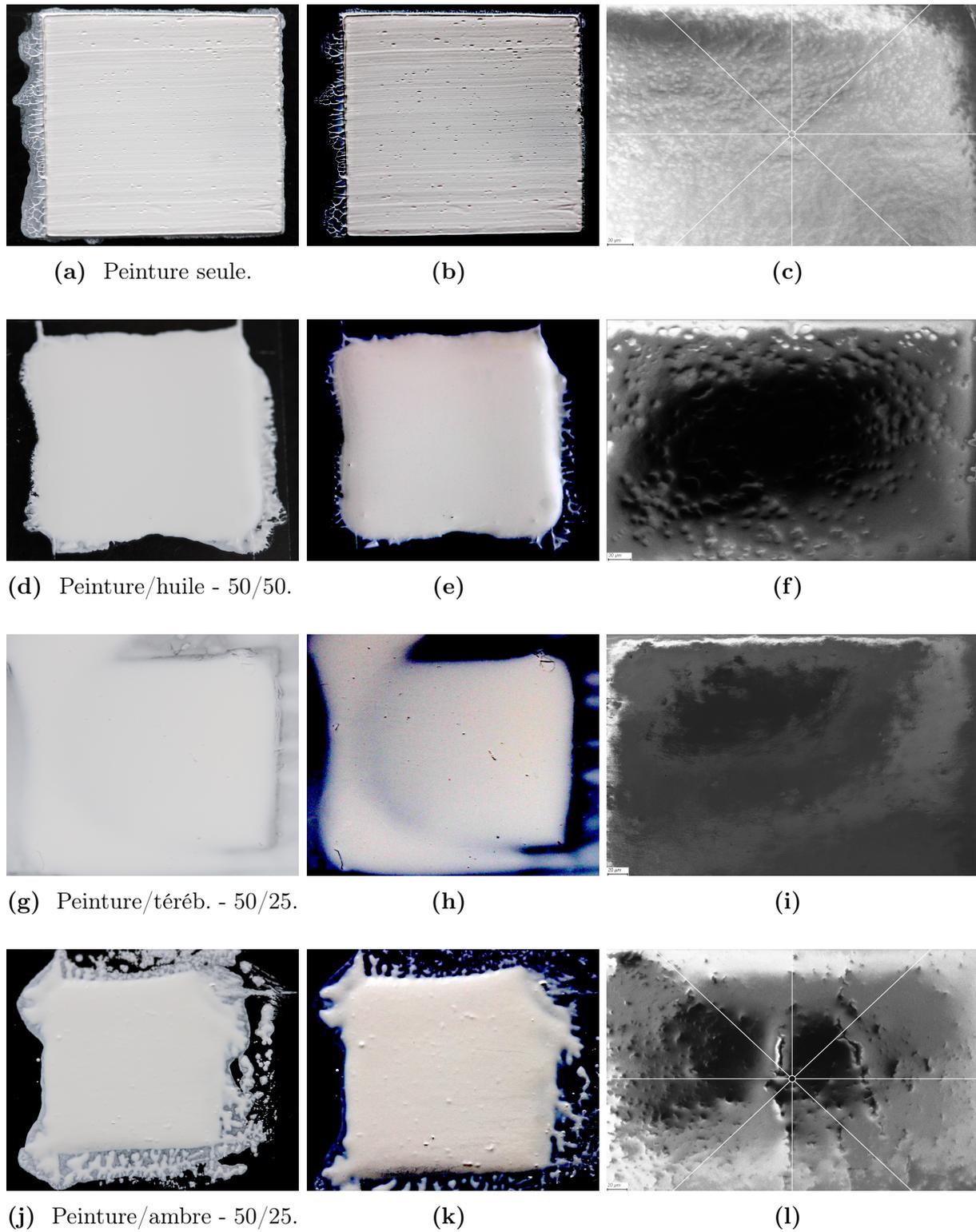
- peinture seule (c),
- peinture/huile - 100/50 (f),
- peinture/térébenthine - 100/50 (i),
- peinture/ambre - 100/50 (l).

La Fig. 3.9 montre les images prises au microscope. Pour faciliter la comparaison entre les photographies microscopiques et macroscopiques, ces dernières sont également reprises dans la figure. Deux questions se posent :

1. *L'ambre dissous influe-t-il sur la structure microscopique de la peinture ?*
2. *L'état de surface microscopique peut-il être relié à la brillance des différents échantillons ?*

Pour répondre à la première question, la Fig. 3.9l plaide en faveur de l'affirmative. Cependant, il est difficile d'expliquer l'aspect fortement texturé de l'échantillon.

Pour la seconde question, les images ne corroborent pas ce qui a été dit dans la Section 3.2. En effet, l'échantillon à la plus faible brillance, le mélange peinture/térébenthine, présente la surface la plus lisse de toutes (Fig. 3.9i). À l'inverse, le mélange peinture/huile, malgré sa grande brillance, est affecté par les plus grosses aspérités. Des phénomènes physiques autres que l'état de surface semblent avoir une incidence sur la brillance des échantillons.



**FIGURE 3.9** – Photographies des échantillons. Chaque ligne montre un échantillon différent, de gauche à droite : photographie macroscopique, photographie macroscopique avec contraste élevé, image au microscope électronique à balayage.

## 3.4 Conclusion

Que peut-on dire sur l'ambre dissous à la fin de ce premier chapitre? D'abord, la rencontre avec le produit, matérialisée par les dépôts sur toile et sur verre, a mis en avant le rôle important de l'huile dans le lissage (macroscopique) des surfaces. Les mesures de brillance ont montré que l'ajout d'huile élève la brillance, ce phénomène étant d'autant plus marqué sur le verre que sur la toile, capable d'absorber l'huile. De plus, les images au microscope électronique plaident en faveur d'un impact de l'ambre dissous dans la structure microscopique de la peinture. Cependant, il ne peut être exclu que cela soit le résultat de la térébenthine ou de l'huile utilisées lors de la fabrication de la solution d'ambre dissous, qui ne sont pas identiques à celles du laboratoire. Enfin, les images au microscope électronique n'ont pas été concluantes quant au lien entre les observations microscopiques et macroscopiques du point de vue de la brillance.

# Chapitre 4

## Rhéologie

Parmi les vertus supposées de l'ambre dissous, Monsieur Blockx décrit une influence sur les propriétés rhéologiques de la peinture : « *En mélangeant du succin dissous aux couleurs broyées à l'huile, on constate immédiatement un changement considérable dans leur état physique. Elles acquièrent de la consistance, du moelleux, et un grand éclat.* » [6].

La rhéologie est une branche de la physique qui s'attache à étudier la déformation et à caractériser les écoulements de la matière. Elle est abondamment présente dans la vie quotidienne, des produits hygiéniques et alimentaires au sang qui coule dans nos veines.

Plus précisément, le rhéologue étudie les relations, dites *constitutives*, entre les contraintes et le taux de déformation :

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}, \quad (4.1)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta\mathbf{E}, \quad (4.2)$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est le tenseur des contraintes,  $P$  la pression isotrope,  $\mathbf{I}$  la matrice identité,  $\boldsymbol{\tau}$  le tenseur des contraintes supplémentaires,  $\eta$  la viscosité dynamique, et  $\mathbf{E}$  le tenseur des taux de déformation. La connaissance de la relation (4.1), accompagnée des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement (équations de *Navier-Stokes* qui donnent un système d'équations pour la vitesse et la pression), permet de fermer les problèmes de caractérisation d'écoulements. Les propriétés fondamentales en rhéologie sont la viscosité et l'élasticité, regroupés sous le nom de *viscoélasticité*.

### 4.1 Propriétés rhéologiques : viscosité et élasticité

#### 4.1.1 Viscosité

La viscosité peut être interprétée comme la propriété d'un fluide, soumis à une ou plusieurs contraintes, caractérisant sa résistance à l'écoulement. La forme que prend cette résistance permet une classification entre les fluides. Une première distinction est faite entre les fluides dits *newtoniens* et *non-newtoniens*. Les premiers ont une viscosité  $\eta$  constante quelles que soient les contraintes et déformations qu'ils subissent. La viscosité des seconds présente une dépendance au taux de déformation *i.e.*  $\eta = \eta(\mathbf{E})$  et/ou au temps *i.e.*  $\eta = \eta(t)$ . La figure 4.1 reprend les comportements principaux. Ceux-ci seront discutés dans la Section 4.2.

Un aspect de la viscosité rarement présenté dans les cours de physique des fluides de base est sa dépendance au type d'écoulement. En effet, il est nécessaire de distinguer la

viscosité sous cisaillement  $\eta_s$  de la viscosité sous extension  $\eta_e$  ;  $\eta_s$  représente la résistance au cisaillement tandis que  $\eta_e$  représente la résistance à l'élongation. Dans ces deux cas, la viscosité n'est pas définie de la même manière. La viscosité de cisaillement est la plus fréquemment utilisée car la plupart des écoulements sont dominés par des contraintes cisailantes. Un écoulement purement cisailant (Couette, Poiseuille, etc.) est plus aisé à mettre en œuvre qu'un écoulement purement élongationnel. Cependant, en pratique, des écoulements complexes combinant cisaillement et élongation sont le plus souvent rencontrés.

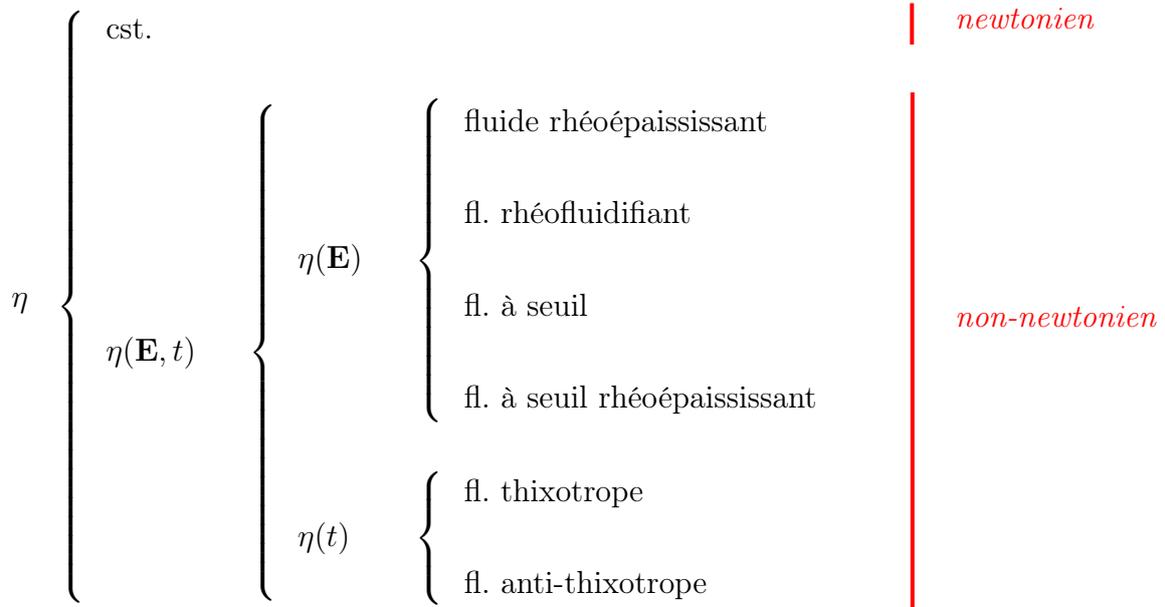


FIGURE 4.1 – Classement des principaux comportements rhéologiques.

### 4.1.2 Élasticité

Dans son article de 1867, *On the dynamical theory of gases* [31], Maxwell remarque que tous les liquides possèdent des propriétés élastiques en plus des propriétés visqueuses. On parle dès lors de *viscoélasticité*. Maxwell généralise la loi de Newton (*Principia Mathematica*, 1687 [32]) pour les fluides en la combinant à la loi de Hooke (*De Potentia Restitutiva*, 1678 [33]) pour les solides. Est alors introduit un temps caractéristique, le *temps de relaxation*,  $\lambda$ , propre à chaque fluide. Ce temps correspond à la transition entre les régimes élastique (Hooke) et visqueux (Newton) dans l'évolution de la déformation d'un fluide :

$$\begin{cases} \text{Hooke } \tau = G\gamma = G\dot{\gamma}t \\ \text{Newton } \tau = \eta\dot{\gamma} \end{cases} \Rightarrow G\dot{\gamma}t = \eta\dot{\gamma} \Leftrightarrow t \equiv \lambda = \frac{\eta}{G}, \quad (4.3)$$

avec  $\tau$ , la contrainte,  $\gamma$ , la déformation,  $t$ , le temps,  $\eta$ , la viscosité dynamique et  $G^1$ , le module élastique du solide. Ce dernier est le pendant de la viscosité de cisaillement pour les solides, il quantifie la résistance au cisaillement<sup>2</sup>. Prenons l'eau, son temps de relaxation vaut,

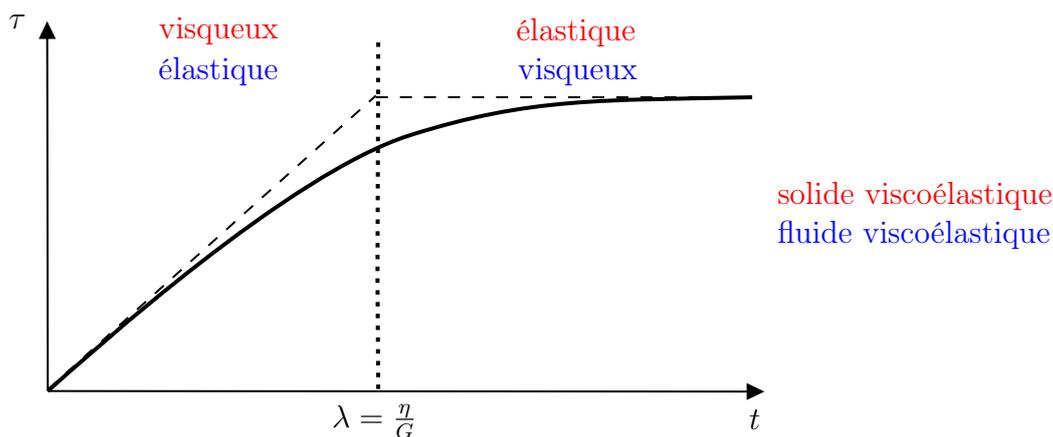
$$\lambda_{\text{eau}} \approx \frac{10^{-3}}{10^9} = 10^{-12} \text{ s}, \quad (4.4)$$

1. Communément appelé *module de relaxation* dans le cadre des fluides viscoélastiques, il peut dépendre du temps et de la déformation *i.e.*  $G = G(t, \gamma)$ .

2. Les modules de cisaillement, élongation et compression ne sont pas identiques.

avec  $G = G_{\text{glace}}$  (on considère la molécule d'eau). Ce temps est extrêmement faible, cela explique pourquoi le caractère élastique de l'eau n'est pas observé au quotidien. Ceci est valable pour la plupart des liquides formés de petites molécules [34]. À l'autre extrémité, le manteau terrestre possède un temps de relaxation de plusieurs centaines d'années, ce qui ne permet pas d'observer son caractère visqueux à l'échelle de temps d'une expérience humaine. Entre les deux, le Silly Putty<sup>3</sup> est un exemple connu de fluide viscoélastique. Avec un temps de relaxation d'environ 0.1 s [35], ce matériau rebondit comme un solide élastique lorsqu'il est jeté au sol mais s'écoule comme un fluide visqueux, sous l'action de son poids, lorsqu'il est posé sur un support pendant un temps prolongé ( $\sim$  minute).

Les exemples discutés ci-dessus mettent en avant l'importance du temps d'observation ou d'expérimentation dans l'apparence revêtue par une matière<sup>4</sup>. Les fluides viscoélastiques répondent élastiquement aux temps  $t < \lambda$  et de manière visqueuse aux temps  $t > \lambda$  (en bleu dans la Fig. 4.2). Ceux-ci sont à distinguer des solides viscoélastiques, qui, à l'inverse, présentent des comportements visqueux pour  $t < \lambda$  et élastique pour  $t > \lambda$  (en rouge dans la Fig. 4.2). Notons que le temps d'observation n'est pas le seul facteur déterminant le comportement visqueux ou élastique. En effet, pour les fluides anisotropes tels que les cristaux liquides, la réponse à une sollicitation dépend de la direction de celle-ci [34].



**FIGURE 4.2** – Représentation qualitative de la transition entre les régimes élastique et visqueux d'un fluide en fonction du temps  $t$  et de la contrainte de cisaillement  $\tau$ .  $\lambda$  est le temps de relaxation élastique du fluide.

3. Polymère à base de silicium, constitué d'un mélange de silicone (polydiméthylsiloxane), de silice et d'acide borique [35].

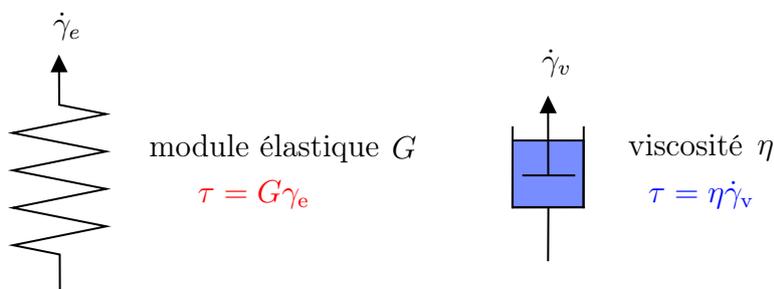
4. Pour définir le comportement d'un matériau, M. Reiner propose, en 1964, un nombre sans dimension, le nombre de Deborah<sup>5</sup> [36]. Il s'écrit

$$D = \frac{\lambda}{t} \begin{cases} \gg 1 & \text{le matériau revêt un aspect solide (e.g. l'eau),} \\ \sim 1 & \text{le matériau revêt un aspect viscoélastique (e.g. le Silly Putty),} \\ \ll 1 & \text{le matériau revêt un aspect fluide (e.g. le goudron).} \end{cases} \quad (4.5)$$

avec  $\lambda$ , le temps de relaxation du matériau et  $t$ , le temps d'observation ou de l'expérience.

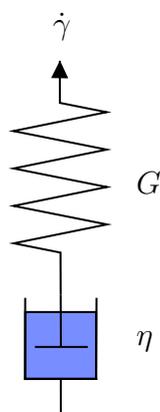
### 4.1.3 Modèles viscoélastiques

Les modèles quantitatifs décrivant la viscoélasticité sont phénoménologiques. Ils sont construits en combinant des éléments mécaniques pour décrire les propriétés élastiques et visqueuses des matériaux. L'élasticité (solide hookéen idéal) est représentée par des ressorts, la viscosité par des amortisseurs visqueux (Fig. 4.3). Il existe autant de modèles que de combinaisons possibles de ces éléments. Seuls les principaux sont présentés ici.



**FIGURE 4.3** – Représentation schématique d'un ressort de module  $G$  et amortisseur de viscosité  $\eta$ . Les indices e et v signifient élastique et visqueux, respectivement.

- (a) **Maxwell** : proposé par Maxwell en 1867 pour les fluides viscoélastiques, il s'agit du modèle le plus simple. Il se limite à un matériau possédant un seul temps de relaxation  $\lambda$  soumis à un cisaillement. En série sont assemblés un ressort et un dissipateur visqueux (= élément de Maxwell), respectivement caractérisés par un module élastique  $G$  et une viscosité  $\eta$  (Fig. 4.4).



**FIGURE 4.4** – Représentation schématique du modèle de Maxwell.

Dans cette configuration, les taux de déformation élastiques et visqueux s'additionnent tandis que la contrainte est identique sur les deux éléments,

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v, \quad (4.6)$$

$$\tau = \tau_e = \tau_v, \quad (4.7)$$

ce qui donne,

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \eta \dot{\gamma}. \quad (4.8)$$

Cette équation a pour solution,

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \right]. \quad (4.9)$$

On retrouve ainsi le comportement de la Fig. 4.2. Il est courant d'écrire cette solution sous sa forme intégrale,

$$\tau(t) = \frac{\eta}{\lambda} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda}\right] \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (4.10)$$

- (b) **Jeffrey** : la représentation est composée d'un élément de Maxwell ( $G$ ,  $\eta_0 = \lambda_0 G$ ) associé en parallèle avec un second amortisseur de viscosité  $\eta_1$  (Fig. 4.5). On trouve alors l'équation de Jeffrey,

$$\tau + \lambda_0 \dot{\tau} = (\eta_0 + \eta_1) \dot{\gamma} + \eta_1 \lambda_0 \ddot{\gamma}. \quad (4.11)$$

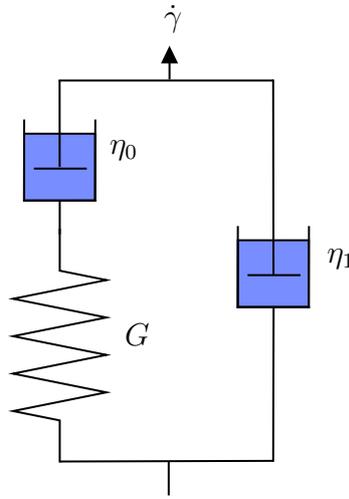


FIGURE 4.5 – Représentation schématique du modèle de Jeffrey.

Ce modèle convient assez bien aux solutions de polymères, émulsions et suspensions diluées dans un solvant newtonien, l'amortisseur en parallèle représentant la contribution du solvant tandis que l'élément de Maxwell décrit les polymères ou particules en suspensions.

- (c) **Maxwell généralisé** : cette généralisation du modèle de Maxwell correspond mieux aux fluides viscoélastiques usuels. Le modèle se compose de  $N$  éléments de Maxwell ( $G_i, \eta_i, i = 1, \dots, N$ ) placés en parallèle (Fig. 4.6). Ainsi, pour chaque élément, on a

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{e,i} + \dot{\gamma}_{v,i}, \quad (4.12)$$

$$\tau_i = \tau_{e,i} = \tau_{v,i} \quad (i = 1, \dots, N). \quad (4.13)$$

ce qui donne,

$$\tau(t) = \sum_i \tau_i = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda_i}\right] \dot{\gamma}(t') dt'. \quad (4.14)$$

Pour une distribution continue de temps de relaxation  $H(\lambda)$  dont les temps de relaxation se trouvent entre  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$  [34], l'Eq. (4.14) devient,

$$\tau(t) = \int_0^\infty \frac{H(\lambda)}{\lambda} \left[ \int_{-\infty}^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\lambda}\right] \dot{\gamma}(t') dt' \right] d\lambda. \quad (4.15)$$

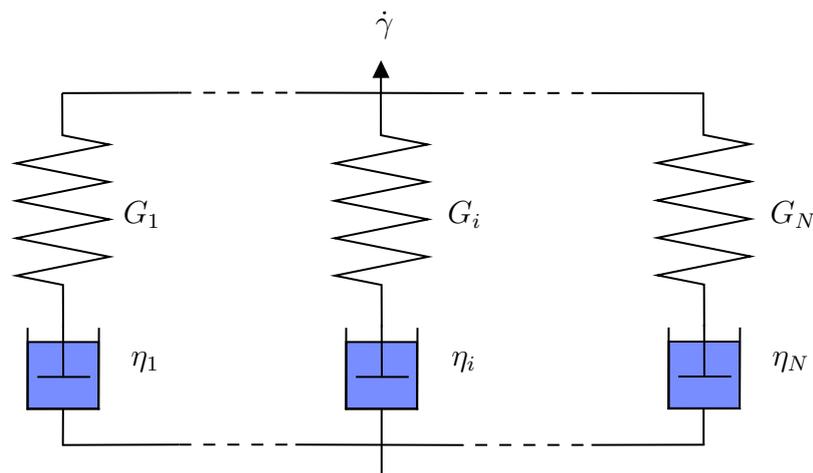


FIGURE 4.6 – Représentation schématique du modèle de Maxwell généralisé.

Enfin, il est important de noter que, la loi de Hooke étant valable pour de faibles déformations, il en va de même pour les modèles utilisant cette loi pour décrire le caractère élastique d'un fluide. Ceci définit le cadre de la *viscoélasticité linéaire* i.e. la relation entre la contrainte et le taux de déformation est linéaire. Aux grandes déformations, des phénomènes non-linéaires apparaissent. Ces déformations sont décrites par des modèles de *viscoélasticité non-linéaire*. On peut entre autres citer les modèles Maxwell convecté supérieur, Oldroyd-A, Oldroyd-B, FENE et FENE-P, qui décrivent les liens entre entités par des ressorts non-linéaires.

## 4.2 Viscosité de cisaillement

La mesure rhéologique la plus commune est celle de la viscosité de cisaillement. L'instrument *ad-hoc*, le rhéomètre, est un appareil capable d'imposer une contrainte  $\tau$  ou un taux de déformation  $\mathbf{E}$  à un fluide et de mesurer l'autre. Connaissant la relation constitutive qui les relie, du type de l'Eq. (4.1), la viscosité apparente  $\eta_s(\dot{\gamma})$  peut être déduite. Cette relation dépend du fluide et des caractéristiques de l'écoulement mis en œuvre. La géométrie de l'instrument intervient dans la mesure du paramètre non-imposé.

De manière générale, les rhéomètres possèdent deux modes de fonctionnement. Le fonctionnement en « taux de déformation contrôlé » est approprié à l'étude de procédés influencés par la vitesse d'écoulement tels que l'application de revêtements par pulvérisation ou de peintures au pinceau. Le fonctionnement en « contrainte contrôlée » permet de simuler des procédés dépendant de la force, comme la force nécessaire pour amorcer le pompage d'un liquide (dans les puits de pétrole par exemple) ou pour extraire une pâte d'un tube.

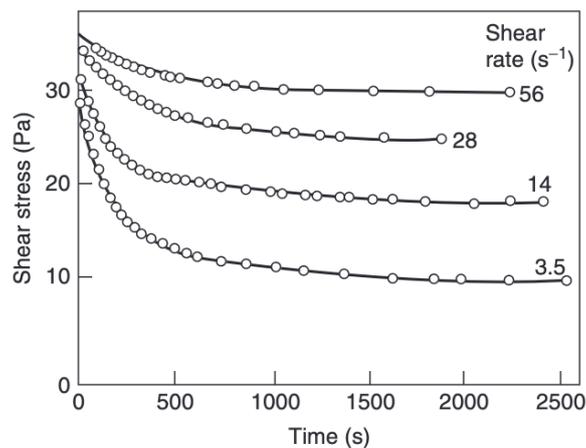
La plus fondamentale des mesures consiste en l'application d'un cisaillement *pur*. Dans ce cas,  $\mathbf{E}$  n'a qu'une seule composante indépendante non nulle,  $E_{xy} = E_{yx} = \dot{\gamma}/2$ , et l'Eq. (4.2) s'écrit

$$\tau = f(\dot{\gamma}) = \eta_s(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \Leftrightarrow \eta_s(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (4.16)$$

où  $\dot{\gamma}$  est appelé *taux de cisaillement*.

Comme mentionné dans la Section 4.1.1, selon la forme que prend la fonction  $f(\dot{\gamma}, t)$ , les fluides sont classés en différentes catégories :

1. fluides *newtoniens* :  $f(\dot{\gamma}, t) = f(\dot{\gamma})$  est linéaire,
2. fluides *non-newtoniens* :  $f(\dot{\gamma}, t)$  n'est pas linéaire :
  - (a) fluides *rhéopaisissants* ou *dilatants* :  $\eta_s$  augmente avec  $\dot{\gamma}$ ,
  - (b) fluides *rhéofluidifiants* ou *pseudo-plastiques* :  $\eta_s$  diminue avec  $\dot{\gamma}$ ,
  - (c) fluides *viscoplastiques* : présentent une contrainte seuil à dépasser pour les mettre en mouvement. Le dentifrice dans son tube en est un exemple,
  - (d) fluides dépendants du temps :  $\eta_s$  varie dans le temps pour  $\dot{\gamma}$  fixé. la viscosité des fluides *thixotropes* diminue avec le temps (Fig. 4.7), celle des fluides *anti-thixotropes* augmente avec le temps. Si le taux de cisaillement est augmenté puis diminué jusqu'à sa valeur initiale, un boucle d'hystérèse apparaît.



**FIGURE 4.7** – Données représentatives montrant la thixotropie dans une suspension de boue rouge à 59 % (en poids). À taux de déformation fixé, la contrainte nécessaire diminue, ce qui indique une baisse de la résistance à l'écoulement c'est-à-dire de la viscosité. De Ref. [37].

La figure 4.8 schématise qualitativement ces comportements. La viscoélasticité, dont il a été question dans la section précédente, ne se mesure pas en cisaillement simple. En effet, de petites déformations sont appliquées à ces fluides sous la forme d'oscillations.

Mathématiquement, les fluides présentés dans la Fig. 4.8 sont décrits par différents modèles phénoménologiques :

- (a) fluides *rhéopaisissants* : décrits par une loi de puissance de la forme

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \Leftrightarrow \eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad n > 1, \quad (4.17)$$

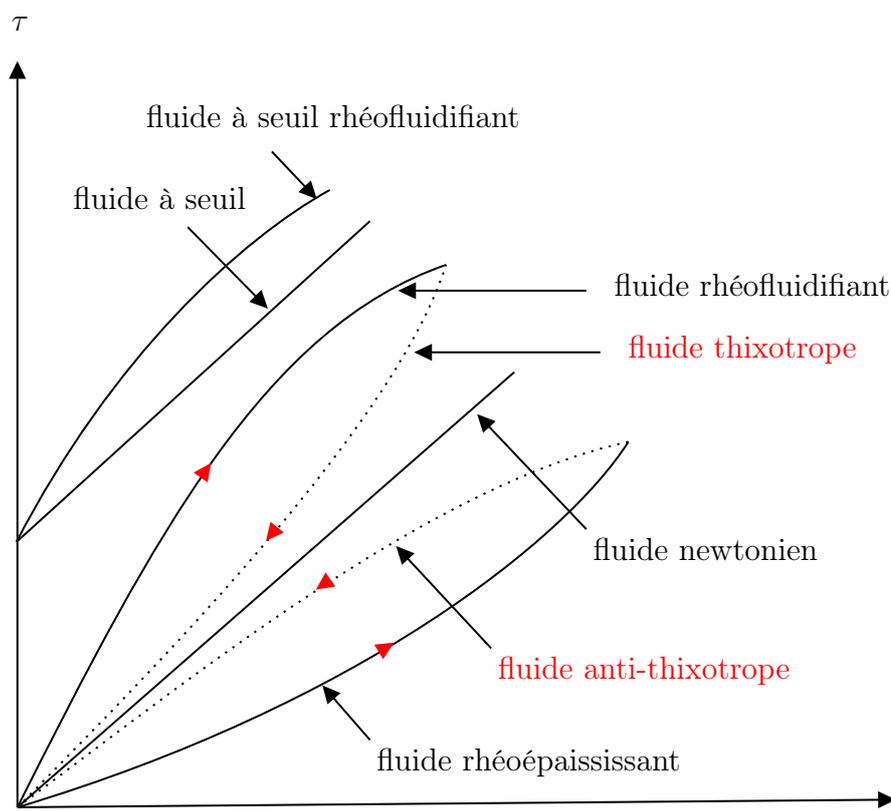
où  $n$  et  $m$  sont des constantes empiriques à déterminer selon le fluide.

- (b) fluides *rhéofluidifiants* : également décrits par une loi de puissance, ou loi de *Ostwald-de Waele*, de la forme

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \Leftrightarrow \eta = m\dot{\gamma}^{n-1}, \quad 0 < n < 1. \quad (4.18)$$

Cette équation se généralise pour les autres écoulements,

$$\boldsymbol{\tau} = 2m\dot{\gamma}^{n-1}\mathbf{E}. \quad (4.19)$$

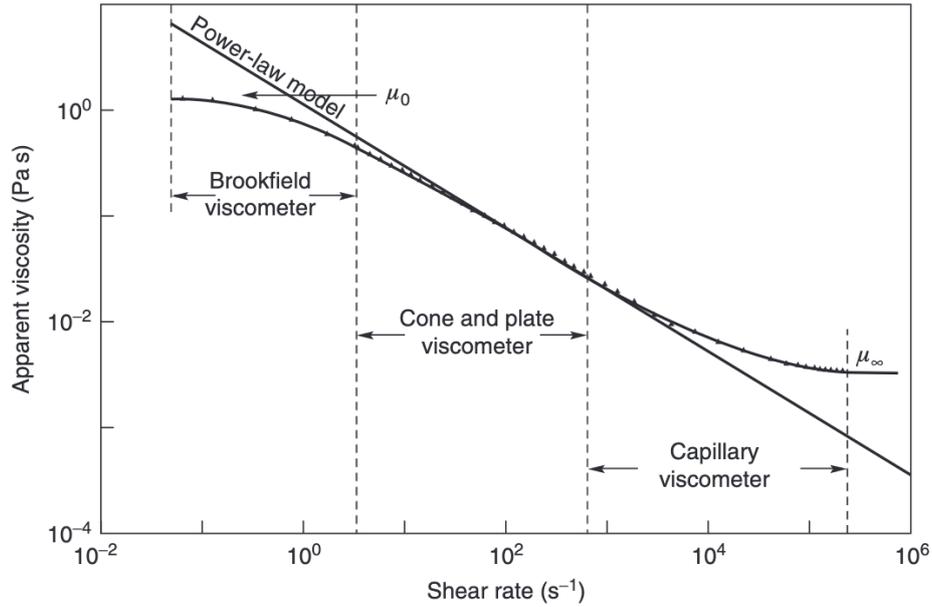


**FIGURE 4.8** – Représentation qualitative des principaux comportements rhéologiques. Adapté de Ref. [37].

Le cadre d'application de la loi d'Ostwald-de Waele est restreint à une certaine gamme de taux de déformation, il ne convient pas aux très faibles et très grands taux de déformation. Pour cela, d'autres équations sont alors utilisées, comme celle de Cross (1965) par exemple,

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (a\dot{\gamma})^m}, \quad (4.20)$$

où  $\eta_{\infty}$  et  $\eta_0$  correspondent aux valeurs limites de la viscosité.  $n < 1$  et  $a$  sont des constantes empiriques à déterminer selon le fluide. Une autre conséquence de l'écart à la loi de puissance des fluides rhéoépaississants aux très faibles et très grands taux de déformation est que le rhéomètre doit être adapté à la mesure. Ceci est montré à la Fig. 4.9.



**FIGURE 4.9** – Démonstration des viscosités à cisaillement nul et à cisaillement infini pour une solution de polymère diluée. De Ref. [38].

- (c) fluides *viscoplastiques* : deux modèles principaux décrivent ces fluides, celui de *Bingham* et de *Herschel-Bulkley*. Tous deux posent une contrainte seuil  $\tau_0$ . Une fois cette dernière dépassée, un fluide de Bingham présente une viscosité constante tandis qu'un fluide d'Herschel-Bulkley se comportera selon une loi de puissance. Pour Bingham,

$$\tau \leq \tau_0 : \eta = \infty, \quad (4.21)$$

$$\tau > \tau_0 : \eta = \eta_0 + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}. \quad (4.22)$$

Pour Herschel-Bulkley,

$$\tau \leq \tau_0 : \eta = \infty, \quad (4.23)$$

$$\tau > \tau_0 : \eta = m\dot{\gamma}^{n-1} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}. \quad (4.24)$$

- (d) fluides dépendants du temps (de Ref. [37]) : il existe principalement trois approches distinctes : le continuum, la micro-structure et la cinétique structurale. Pour la première, les équations constitutives existantes (comme les modèles de Bingham ou Herschel-Bulkley) sont ajustées pour les rendre dépendantes du temps. Cette approche ne permet pas de lier les paramètres mathématiques aux processus physiques qui causent les changements structurels du matériau. La deuxième approche requiert une connaissance détaillée des forces inter-particulaires, ce qui n'est pas aisé. Enfin, les modèles de cinétiques structurales se basent sur un paramètre scalaire,  $\xi$ , allant de 0 (structure complètement décomposée) à 1 (structure complètement formée). Le modèle proposé par Houska en 1981 [39] comprend deux équations : la première relie la contrainte de cisaillement au taux de cisaillement pour des valeurs fixes de

$\xi$ . La seconde décrit la variation de  $\xi$  dans le temps,

$$\tau = (\tau_0 + \xi\tau_1) + (m_0 + \xi m_1)\dot{\gamma}^n, \quad (4.25)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = a(1 - \xi) - b\xi\dot{\gamma}^\epsilon, \quad (4.26)$$

où  $\tau_0$ ,  $m_0$ ,  $a$ ,  $b$  et  $n$  sont des paramètres propres au matériaux tandis que  $\tau_1$ ,  $m_1$  et  $\epsilon$  sont liés à la cinétique.

### 4.2.1 Mesures

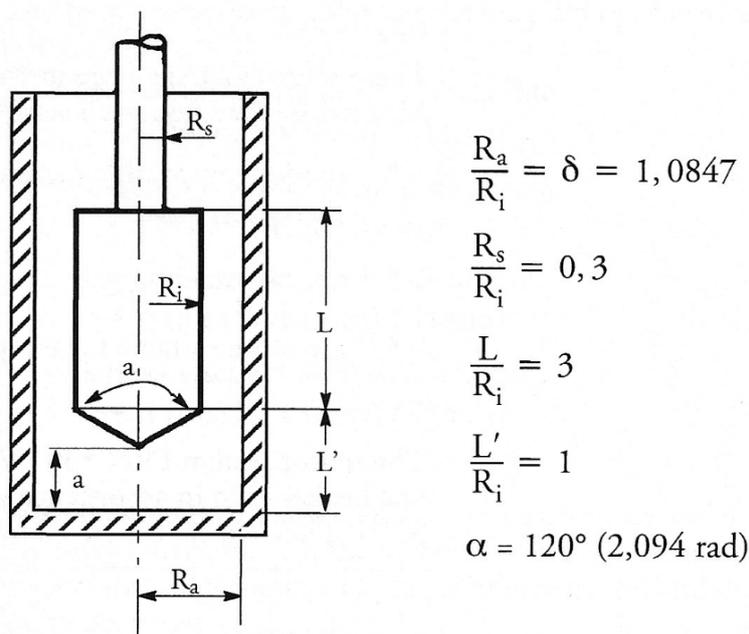
Les mesures de viscosité ont été réalisées avec la géométrie cylindrique du rhéomètre HAAKE MARS 3 de la marque Thermo-Fisher (Fig. 4.10). Pour une utilisation en taux de déformation contrôlé, le moment de force nécessaire pour atteindre le taux imposé est mesuré. La contrainte  $\tau$  est alors calculée selon

$$\tau = A\Gamma, \quad (4.27)$$

où  $A$  ( $\text{m}^3$ ) est un facteur géométrique et  $\Gamma$  le moment de force (N m). Pour une utilisation en contrainte contrôlée,  $\dot{\gamma}$  est la vitesse angulaire atteinte suite à l'application de la contrainte. On a

$$\dot{\gamma} = M\Omega, \quad (4.28)$$

où  $M$  (adimensionnel) est un facteur géométrique et  $\Omega$  la vitesse angulaire mesurée ( $\text{s}^{-1}$ ).



**FIGURE 4.10** – Schéma de la géométrie DIN 20 du rhéomètre HAAKE MARS 3 (Thermo Fisher) utilisé pour les mesures de viscosité de ce travail. Cette disposition consiste en deux cylindres coaxiaux dont le cylindre intérieur est à base conique, ce qui permet d'éviter les effets d'extrémités au niveau de la base horizontale.

Voici la liste des liquides dont la viscosité a été mesurée :

- (a) huile d'œillette (Fig. 2.1b),

- (b) huile de lin purifiée (Fig. 2.1a),
- (c) mélange peinture/huile d'œillette en proportion 50/50,
- (d) mélange de peinture/essence de térébenthine en proportion 50/50,
- (e) mélange de peinture/essence de térébenthine/solution d'ambre dissous à vernir (Fig. 2.3) en proportion 50/45/5.

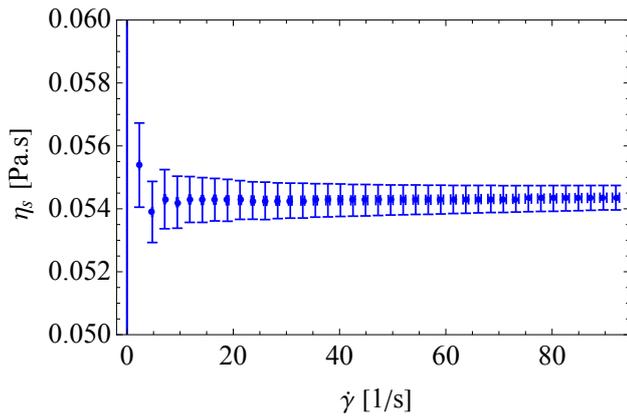
Les résultats sont présentés à la Fig. 4.11. Comme l'on pouvait s'y attendre, les huiles d'œillette et de lin sont newtoniennes. La seconde est légèrement moins visqueuse que la première.

La peinture étant sous forme de pâte, il n'est pas possible de mesurer sa viscosité avec le rhéomètre à disposition. Ainsi, l'ajout d'huile permet de rendre la peinture plus liquide afin de tester son comportement rhéologique. L'huile d'œillette est préférée puisque la peinture en contient déjà<sup>6</sup>. Les résultats montrent que le mélange se comporte comme un fluide d'Herschel-Bulkley. En effet la contrainte seuil,  $\approx 4$  Pa, est nettement visible (Fig. 4.11c.bis) suivie d'une décroissance de la viscosité avec le taux de déformation (Fig. 4.11c).

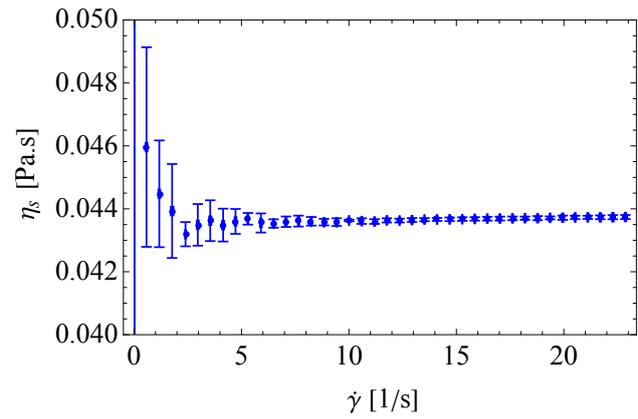
Finalement, les mesures d'intérêt particulier dans le cadre de ce travail sont les deux dernières. Les mélanges ont été choisis afin de mettre en avant le rôle de l'ambre. À l'évidence, la viscosité du mélange croît avec la quantité d'ambre dissous puisque celui-ci est largement plus visqueux que la térébenthine. Ce n'est pas l'objectif de la présente étude, qui, pour rappel, cherche à identifier les effets physiques de l'ambre dissous dans le cadre de la peinture artistique. La proportion de 50/45/5 de peinture/ térébenthine/ambre respecte les recommandations de S. Dali, qui préconise une goutte d'ambre dissous pour cinq d'huile [7]. Les mesures indiquent une légère augmentation de la viscosité pour le mélange peinture/térébenthine/ambre par rapport au mélange peinture/térébenthine. Cependant, cette différence est bien trop faible que pour constituer un argument favorable à l'usage d'ambre dissous du point de vue de la viscosité. Notons également que le comportement rhéoépaississant est toujours présent pour les deux mélanges. L'ambre dissous, dans la proportion étudiée, ne semble donc pas modifier cette propriété.

---

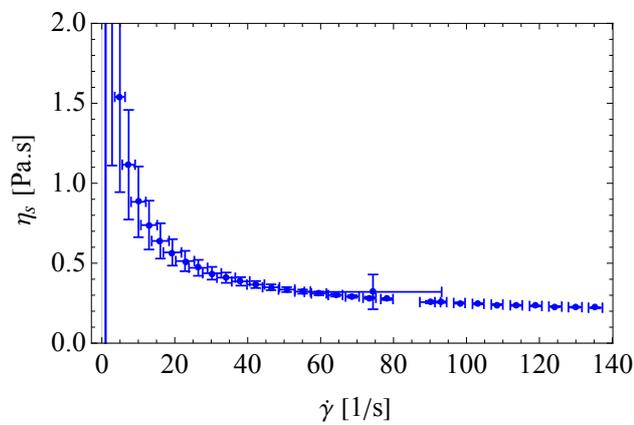
6. L'huile d'œillette est favorisée pour les blancs car elle ne jaunit pas.



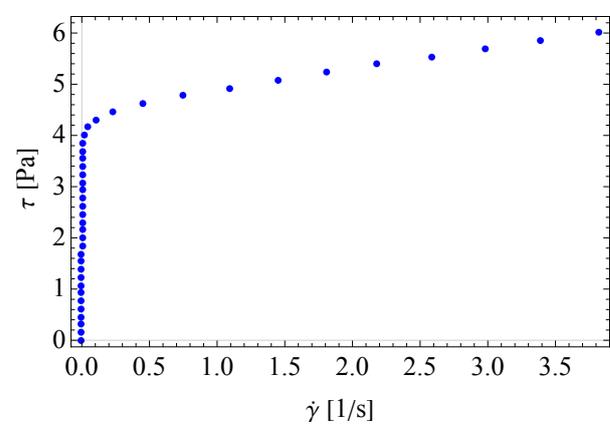
(a) Huile d'œillette.



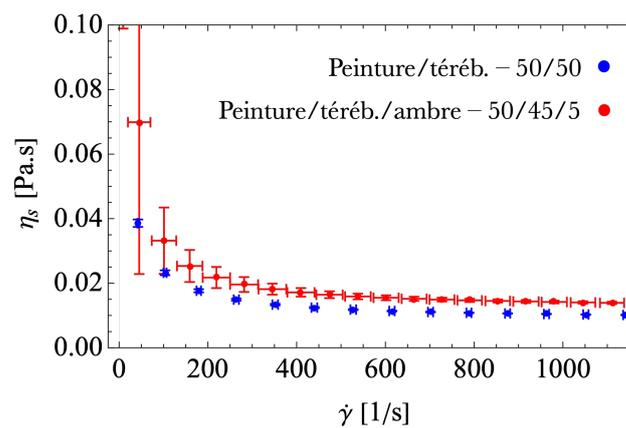
(b) Huile de lin purifiée.



(c) Mélange peinture/huile d'œillette en proportion 50/50. Viscosité en fonction du taux de cisaillement.



(c)bis Mélange peinture/huile d'œillette en proportion 50/50. Contrainte en fonction du taux de déformation.



(d) En bleu, mélange peinture/térébenthine en proportion 50/50. En rouge, mélange peinture/térébenthine/ambre en proportion 50/45/5.

FIGURE 4.11 – Viscosités  $\eta_s$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ .

## 4.3 Viscosité élongationnelle

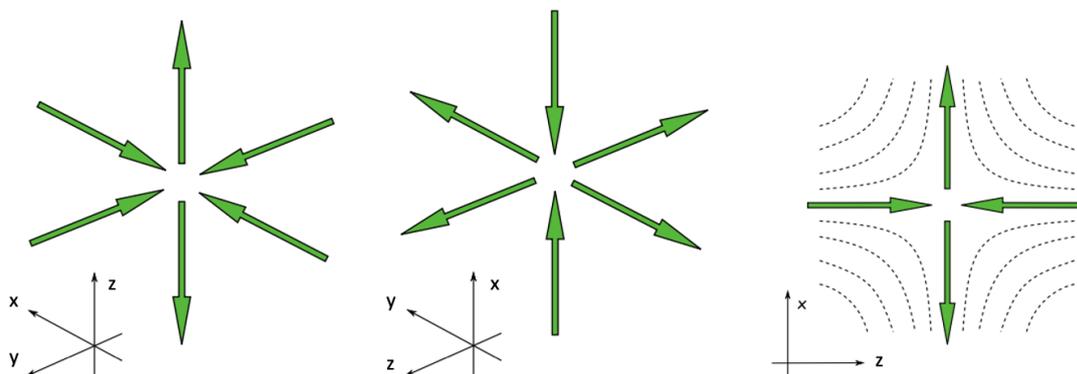
### 4.3.1 Théorie

Les principaux écoulements élongationnels sont uniaxiaux, biaxiaux et plans (Fig. 4.12). Les champs de vitesse  $\mathbf{u}$  correspondant sont fonction de  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$  avec  $\epsilon$  la déformation. On a

$$\text{— élongation uniaxiale : } \quad \mathbf{u} = (-\dot{\epsilon}x, -\dot{\epsilon}y, 2\dot{\epsilon}z), \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} -\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 2\dot{\epsilon} \end{pmatrix},$$

$$\text{— élongation biaxiale : } \quad \mathbf{u} = (-2\dot{\epsilon}x, \dot{\epsilon}y, \dot{\epsilon}z), \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} -2\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{pmatrix},$$

$$\text{— élongation plane : } \quad \mathbf{u} = (\dot{\epsilon}x, 0, -\dot{\epsilon}z), \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix}.$$



**FIGURE 4.12** — Représentation des principaux écoulements élongationnels. De gauche à droite, extension uniaxiale, biaxiale et plane. Adapté de Ref. [40].

La viscosité *élongationnelle* est donc définie comme

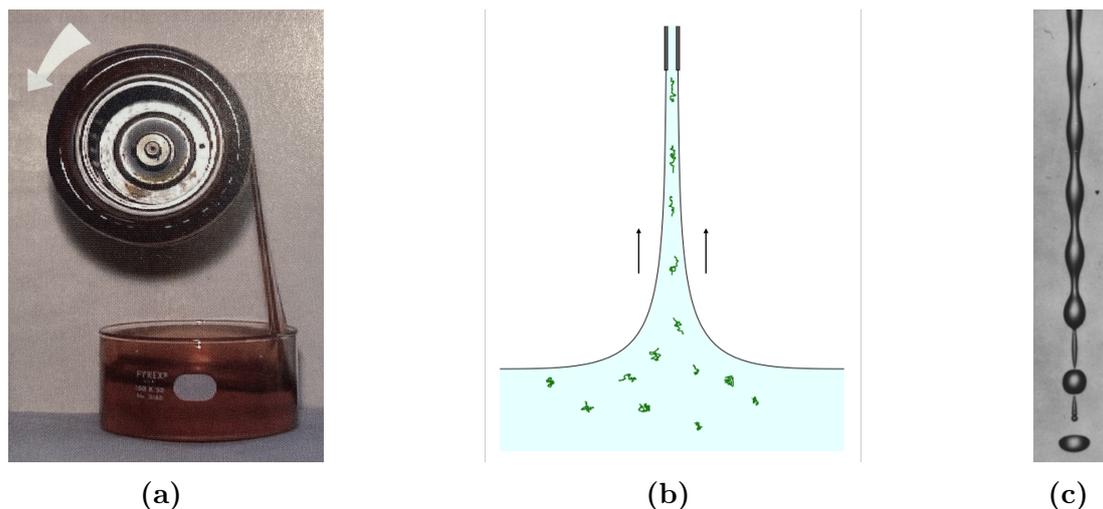
$$\eta_e = \frac{\tau_{zz} - \tau_{xx}}{\dot{\epsilon}}. \quad (4.29)$$

Pour un fluide newtonien (ou un fluide viscoélastique soumis à un faible taux de déformation *i.e.*  $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$ ), on a simplement  $\tau_{ij} = 2\eta_s E_{ij}$ . Cela donne, pour un écoulement uniaxial,

$$\frac{\eta_e}{\eta_s} = 3. \quad (4.30)$$

Mis en évidence par Trouton pour la première fois en 1906, il donnera son nom à cette relation entre viscosité allongée et cisaillement. Ce nombre prend la valeur de 4 pour un

écoulement plan et de 6 pour un écoulement biaxial. Pour les fluides non newtoniens, les différences de contraintes normales  $N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$  et  $N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz}$  peuvent être importantes. Le nombre de Trouton prend alors des valeurs bien supérieures à 3. Notamment pour les fluides viscoélastiques composés de polymères,  $\eta_e$  peut être des centaines de fois plus grands que  $\eta_s$  [41]. Cette propriété des fluides polymériques a des conséquences pratiques intéressantes. Dans l'industrie textile par exemple, cela permet d'enrouler les fibres autour d'une bobine (Fig. 4.13.a) en compensant la tension superficielle, ce qui ralentit l'établissement de l'instabilité Plateau-Rayleigh (Fig. 4.13.c) [42]. C'est aussi cette propriété qui rend possible l'effet siphon (Fig. 4.13.b).



**FIGURE 4.13** – (a) Enroulement d'un fluide viscoélastique autour d'une bobine. D'après Ref. [42] (b) Effet siphon : en vert, les macromolécules polymères sont étirées par l'écoulement, ce qui crée une résistance importante. D'après Ref. [40]. (c) Apparition de l'instabilité de Plateau-Rayleigh dans un filament liquide. D'après Ref. [43].

La mise en œuvre d'un écoulement extensionnel pur est souvent compromise par l'apparition de cisaillement. En effet, on le retrouve notamment à la surface du fluide ou dans les zones de contact avec les parois (Rozanska et al., 2014 [41]). Les écoulements élongationnels étant présents dans de nombreux procédés industriels (injection, pulvérisation, laminage, etc.), leur intérêt s'est accru ces dernières décennies. Bien que étudié par Trouton dès 1900, cela a conduit les chercheurs à développer diverses techniques pour étudier ces écoulements et mesurer la viscosité élongationnelle. Il existe de nombreuses techniques parmi lesquelles choisir. La première chose à faire est de créer un dispositif capable d'étirer le fluide. Le plus utilisé en recherche et qui est commercialisé s'appelle CaBER, pour Capillary Breakup Extensional Rheometer <sup>7</sup>.

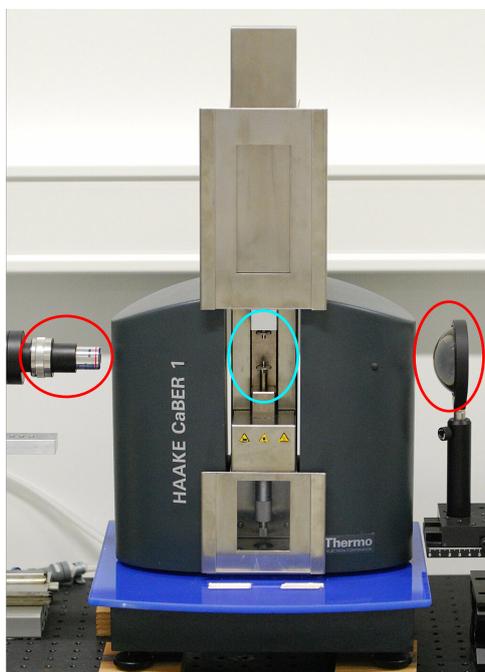
Aussi, il est important de mentionner que toutes les mesures effectuées par ces méthodes donnent accès à une viscosité *apparente*. Cela signifie simplement que la valeur est propre aux conditions d'écoulement. Puisqu'il n'est pas aisé d'obtenir des propriétés de flux extensionnels uniformes en pratique, la définition (4.30) n'est pas exactement applicable. Ainsi, toutes les mesures constituent des approximations de cette définition et il y a autant de résultats différents qu'il y a d'approximations à l'écoulement élongationnel pur.

7. Rhéomètre extensionnel à rupture capillaire.

## CaBER

CaBER est l'appareil avec lequel les mesures ont été effectuées. Cette section a pour objectif de présenter le dispositif CaBER ainsi que le contexte théorique permettant d'obtenir la viscosité extensionnelle.

Le principe est le suivant : une goutte de liquide placée entre deux plateaux est étirée jusqu'à un niveau de déformation donné. Le diamètre médian est mesuré en fonction du temps ; depuis son rétrécissement et jusqu'à ce qu'il se brise sous les actions combinées de la tension superficielle, la gravité et l'élasticité du fluide. De la mesure du diamètre médian en fonction du temps, le comportement rhéologique du liquide ainsi que la viscosité élongationnelle peuvent être extraits. Le développement du CaBER fut mené par McKinley et ses collègues du MIT au début des années 2000 sur la base de plusieurs travaux (Bazilevsky et al. [44] ; Renardy [45] ; Entov & Hinch [46]). L'appareil fut rapidement commercialisé par Thermo Fisher, sous le nom "HAAKE CaBER 1" (Fig. 4.14).

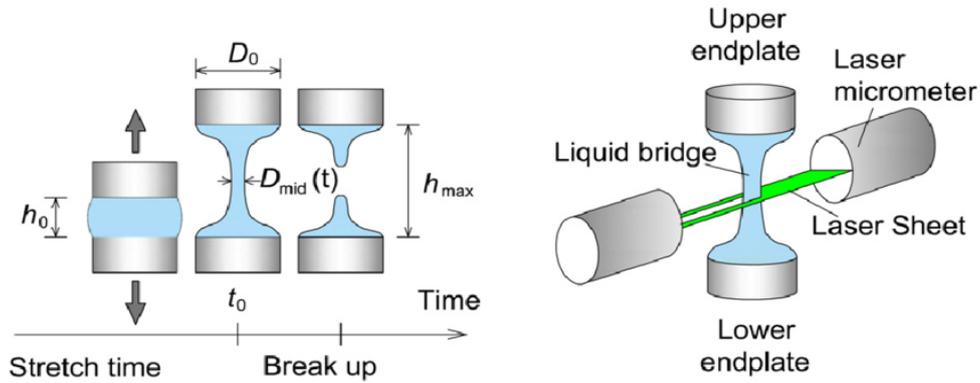


**FIGURE 4.14** – Thermo Fisher HAAKE CaBER 1. Entouré en bleu, où le liquide est placé. En rouge, l'appareil de mesure laser. D'après Ref. [47].

Voici une explication plus détaillée : avant l'étirement, le fluide forme un pont liquide stable<sup>8</sup> sous l'influence de la capillarité et de la gravité. Ensuite, l'une ou les deux plaques sont mises en mouvement jusqu'à une distance fixe, entraînant le liquide dans une configuration instable, *i.e.*  $h > 2\pi R$  (Fig. 4.15). Lorsque l'étirement s'arrête, le liquide subit l'équilibre des contraintes globales, de la tension axiale, de la tension superficielle (pression de Laplace), des forces gravitationnelles et d'inertie. Le rayon  $R(t)$  ou le diamètre  $D(t)$  du plan médian du filament est déterminé soit par mesure directe à l'aide d'un micromètre laser (Fig. 4.15), soit en l'extrayant de l'analyse d'images. L'évolution du diamètre du filament permet d'accéder au comportement rhéologique en extension (Fig. 4.16) ainsi qu'à

8. Stable au sens de Plateau [48]  $h_0 \leq 2\pi R$ ,  $R$  le rayon des plaques. Ou en utilisant la longueur capillaire  $l_c$  :  $h_0 \leq l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{1/2} = 1.52$  mm.

ses paramètres, tels que la viscosité élongationnelle apparente et le temps de relaxation des liquides.



**FIGURE 4.15** – Schéma de l'implémentation du pont liquide et de la mesure du diamètre (avec laser). D'après Ref. [49].

Bingham Plastic	Power Law Fluid	Newtonian	Elastic Fluid

**FIGURE 4.16** – Représentation et évolution qualitatives du rayon médian pour différents comportements de fluides. Adapté de Ref. [50].

Pour un fluide newtonien, le diamètre évolue selon la formule de McKinley & Tripathi [51] (voir annexe B pour le développement détaillé) :

$$\frac{dD_{mid}(t)}{dt} = -(2X - 1) \frac{\sigma}{\eta_e} = -0.1418 \frac{\sigma}{\eta_s}, \quad (4.31)$$

ou

$$D_{mid}(t) = D_{mid,0} - (2X - 1) \frac{\sigma}{\eta_e} t, \quad (4.32)$$

avec  $\sigma$ , la tension de surface,  $\eta_s$ , la viscosité de cisaillement,  $\eta_e$ , la viscosité élongationnelle et  $D_{mid,0} = D_{mid}(t = 0)$  avec  $t = 0$  lorsque l'étirement s'arrête. La valeur de  $X = 0,7127$  fut déterminée par Papageorgiou [52] pour les fluides newtoniens visqueux puis confirmée par les simulations numériques et les expériences de McKinley et Tripathi [51].  $D_{mid}$  diminue linéairement avec le temps. Les solutions pour la rupture d'un filament de fluide

newtonien prédisent toutes la forme de l'Eq. (4.32) mais, selon les approximations faites, le facteur  $X$  varie ( $\sim 0,5-1$ ). Pour un filament parfaitement cylindrique de fluide newtonien visqueux,  $X = 1$ .

Pour les fluides viscoélastiques, le filament décroît de façon exponentielle avec le temps (Fig. 4.16). Entov & Hinch [46] ont détaillé le cas d'une solution de polymères diluée décrite par un modèle FENE<sup>9</sup> présentant des spectres de temps de relaxation  $\lambda_i$  et de modules de relaxation  $G_i$  :

$$D_{\text{mid}}(t) = \sum_i \left( \frac{G_i D_{\text{mid},0}^4}{4\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_i}\right). \quad (4.33)$$

Cette expression peut être approximée en considérant uniquement les plus longs temps et module de relaxation  $\lambda$  et  $G$  (modèle Oldroyd-B) :

$$D_{\text{mid}}(t) \approx \left( \frac{GD_{\text{mid},0}^4}{4\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda}\right). \quad (4.34)$$

Lorsqu'ils sont étirés, les polymères jouent également un rôle de stabilisation du filament en lui donnant une forme cylindrique uniforme. En conséquence, le temps de rupture est plus long pour le fluide viscoélastique (Fig. 4.17). De plus, la contribution du polymère à la viscosité,  $\eta_p$ , et le temps de relaxation augmentent à mesure que le poids moléculaire des chaînes polymères,  $M_w$ , augmente :

$$\eta_p \propto M_w^{\frac{1}{2}}, \quad \lambda \propto M_w^{\frac{3}{2}}. \quad (4.35)$$

Finalement, il est nécessaire de considérer l'extensibilité finie des polymères pour décrire la rupture des fluides élastiques. En effet, Entov & Hinch [46] ont montré que la diminution de diamètre proche de la rupture s'écarte de la décroissance exponentielle et se rapproche d'un comportement linéaire (Fig. 4.17). Cela se produit lorsque les chaînes polymères sont complètement étirées et que les contraintes élastiques ne peuvent plus résister à la pression capillaire.

### 4.3.2 Mesures

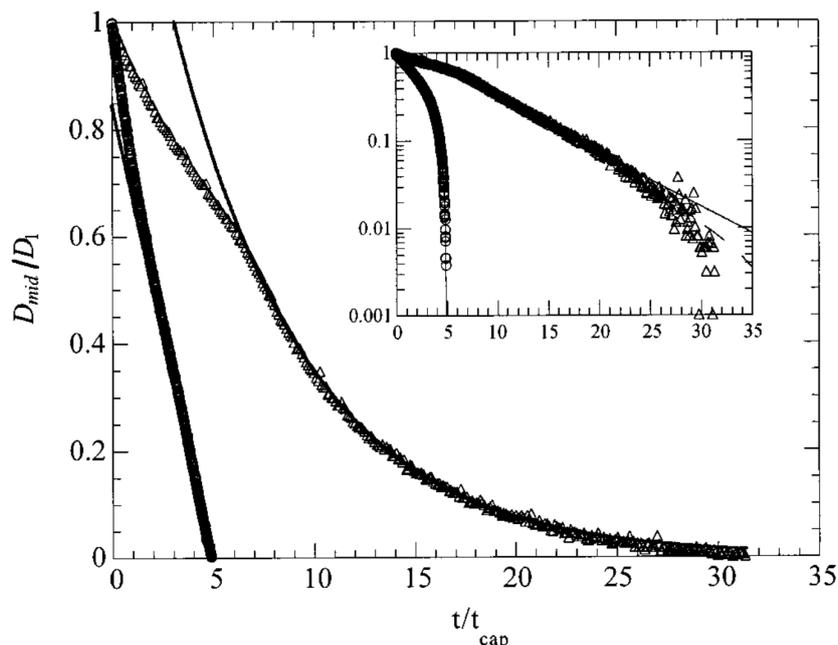
Afin de compléter l'étude du système présenté en introduction (Fig. 2.2), le comportement des mélanges **2** (peinture/térébenthine 50/50  $\equiv$  T) et **3** (peinture/térébenthine/ambre 50/45/5  $\equiv$  A) a été testé en écoulement élongationnel. À cette fin, un CaBER « maison » a été utilisé. Le dispositif (Fig. 4.18) se compose de deux éléments principaux :

1. un dispositif permettant d'étirer du liquide (placé entre deux plaques).
2. un appareil capable de suivre l'évolution du diamètre médian.

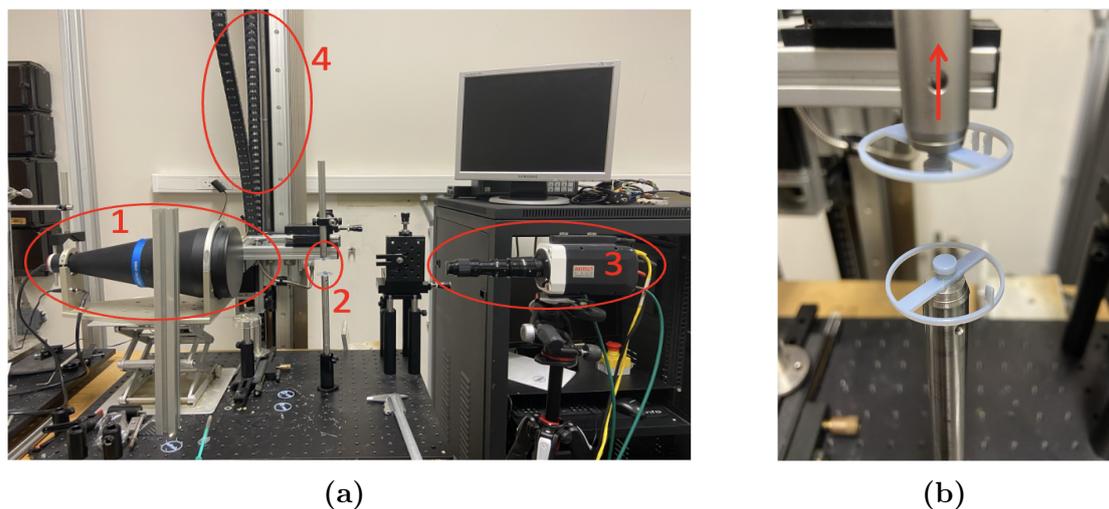
Pour le premier, un bras mécanique solidaire au plateau supérieur a été employé. La plaque inférieure est fixe. Le bras, connecté à un ordinateur, permet de choisir la distance qui sépare les plaques ainsi que la vitesse de séparation (entre 1 et 50 mm/s). Les plaques sont en plastique (mouille bien) et leur diamètre est de 6 mm. Pour le second, une caméra rapide (Phantom MIRO M310) et une lumière télécentrique ont été placées de part et d'autre du filament liquide. L'utilisation de la lumière offre une meilleure observation.

---

9. *Finitely Extensible Nonlinear Elastic*. Des grains représentent les segments inflexibles de monomères et des ressorts non linéaires schématisent l'interaction entre ces monomères [53].



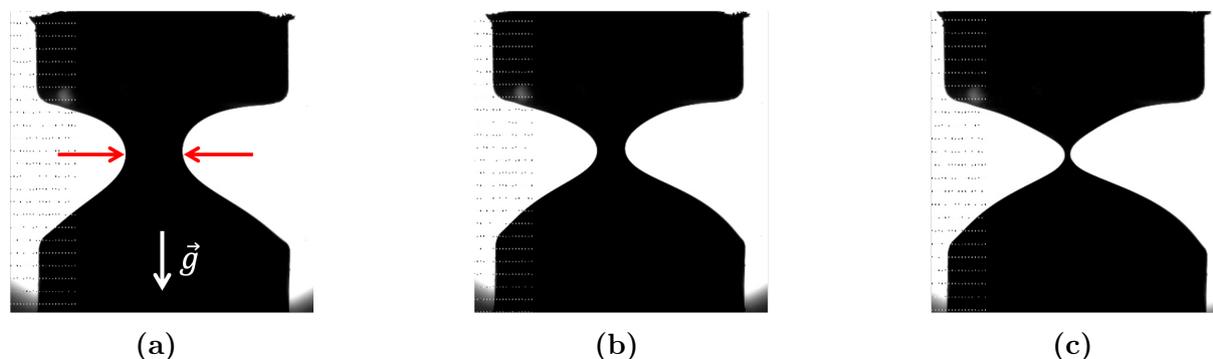
**FIGURE 4.17** – Profils de diamètre pour des fluides newtonien et élastique : l'oligomère de styrène ( $\circ$ ) et un fluide Boger ( $\triangle$ , polystyrène de poids moléculaire élevé dissous dans une huile newtonienne, cela résulte en un fluide élastique à viscosité constante), respectivement.  $t_{\text{cap}} = \frac{\eta D_0}{2\sigma}$  avec  $\eta = \eta_{\text{shear}} + \eta_p$ . Le fluide newtonien évolue de manière linéaire avec le temps, tandis que le fluide de Boger s'amincit de manière exponentielle. Les courbes pleines montrent les ajustements aux données mesurées. L'encadré montre les mêmes données sur une échelle semi-logarithmique, et la ligne pointillée correspond à un ajustement linéaire des données obtenues pour le fluide de Boger à des temps longs  $t/t_{\text{cap}} \geq 20$ . D'après Ref. [54].



**FIGURE 4.18** – Montage expérimental. (a) 1. Lumière télécentrique. 2. Plaques où le liquide est placé. 3. Caméra. 4. Bras mécanique. (b) Zoom sur les plaques. La flèche rouge montre la direction du mouvement de la plaque supérieure.

Pour chaque expérience, une goutte de liquide est insérée entre les plaques au moyen d'une seringue assurant un pont liquide stable, soit  $h_0 = 1$  mm. Après avoir étiré le fluide,

le processus d'amincissement est enregistré par la caméra (fps = 2800). Ensuite, le film est analysé comme une séquence d'images avec le programme ImageJ afin d'extraire le diamètre du plan médian (flèches rouges sur la Fig. 4.19). L'étape suivante consiste à transformer les pixels en millimètres et à faire la correspondance entre les images et le temps. Finalement, le diamètre au fil du temps peut être tracé.



**FIGURE 4.19** – Exemple d'observations de l'évolution du filament. Le temps est compté à partir de l'arrêt de l'élongation. (a)  $t = 0$  s. (b)  $t = 0.115$  s. (c)  $t = 0.168$  s.

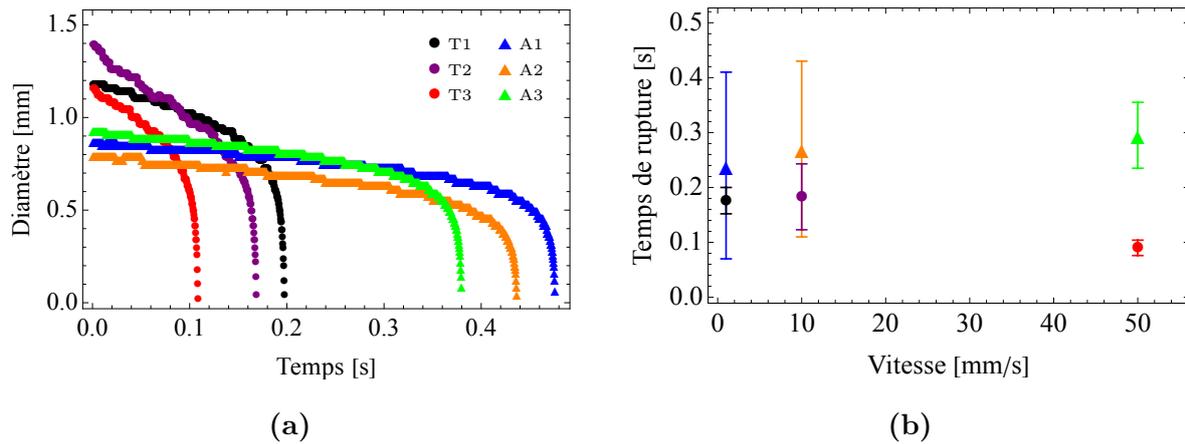
La Table 4.1 donne la nomenclature attribuée aux échantillons selon les paramètres de la manipulation.

Échantillon	T1	T2	T3	A1	A2	A3
Mélange	T	T	T	A	A	A
Gap [mm]	2	2	2	2	2	2
Vitesse [mm/s]	1	10	50	1	10	50

**TABLE 4.1** – Présentation des échantillons. T pour le mélange peinture/térébenthine 50/50. A pour le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/45/5.

Deux observations intéressantes peuvent être faites à partir des mesures présentées à la Fig. 4.20 :

1. les diamètres médians suivent tous le même type d'évolution dans le temps (Fig. 4.20a) : succession de deux décroissances linéaires : une première à une vitesse  $v_1$ , une seconde à une vitesse  $v_2 > v_1$ , précédant la rupture, moins longue que la première. Les profils observés correspondent à ceux des fluides à seuil et des fluides en loi de puissance (cf. Fig. 4.16), comme l'indiquaient les tests en cisaillement (cf. Section 4.2.1),
2. le temps jusqu'à la rupture est plus long en présence d'ambre dissous, quelle que soit la vitesse de séparation des plaques (Fig. 4.20b). Cette propriété peut éventuellement être reliée aux composants polymériques de l'ambre dissous qui offrent une résistance supérieure en écoulement élongationnel (cf. Fig. 4.13).



**FIGURE 4.20** – (a) Évolution du diamètre médian des filaments au cours du temps. (b) Temps jusqu'à la rupture en fonction de la vitesse de séparation des plaques.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés rhéologiques que sont la viscosité, en cisaillement et élongation, ainsi que l'élasticité ont été détaillées. Les comportements des mélanges peinture/térébenthine 50/50 et peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 ont été comparés. Rien n'indique que la présence d'ambre affecte la viscosité de cisaillement. Celle-ci étant la plus expérimentée en peinture artistique, il paraît raisonnable de statuer que l'emploi d'ambre dissous dans les mixtures n'a pas de raison particulière du point de vue de leur fluidité. Le comportement des mélanges en élongation a montré un temps de rupture plus important en présence d'ambre. Enfin, en cisaillement comme en élongation, les mélanges présentent un comportement rhéofluidifiant.

# Chapitre 5

## Gouttes sur un plan incliné

Afin de s'affranchir des effets liés à l'expérimentateur dans l'obtention d'une couche picturale mince et régulière, il a été imaginé de laisser s'écouler une goutte sous l'effet de son poids le long d'un plan incliné. Ce procédé permet un étalement auto-guidé par le liquide, le seul paramètre extérieur étant l'inclinaison du plan. D'une part, cela permet de comparer la dynamique d'écoulement pour différents mélanges, fournissant ainsi des informations sur leur viscosité. De plus, la trace laissée par la goutte donne lieu à des observations intéressantes. D'autre part, ce dispositif répond à la contrainte supplémentaire de cette recherche, à savoir une quantité limitée du liquide d'intérêt, la solution d'ambre dissous.

### 5.1 Plan incliné

Une goutte de volume  $V$  posée sur un plan incliné d'angle  $\alpha$  (Fig. 5.1) ne dévale celui-ci qu'à condition qu'un angle critique  $\alpha_c$  soit atteint.

- Pour  $\alpha < \alpha_c$ , la goutte ne bouge pas. Celle-ci est attirée vers le bas sous l'effet de son poids  $\vec{P}$  et retenue sous l'effet des tensions de surface<sup>1</sup>, résultant en une force  $\vec{F}_F$ ,  $F$  pour Furmidge, qui l'a proposée [55]. On a,

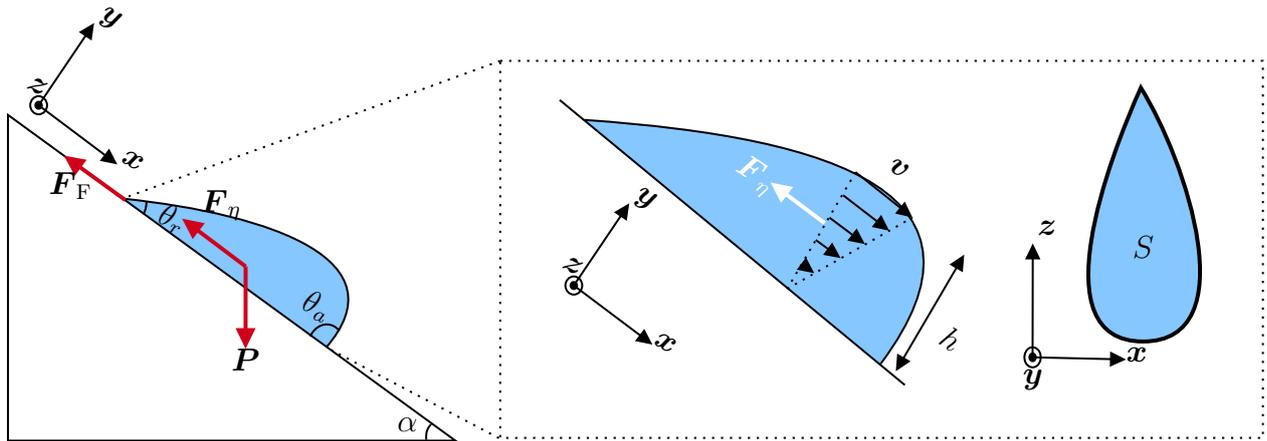
$$\|\vec{P}\| = \rho V g \sin \alpha, \quad \|\vec{F}_F\| = l \sigma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (5.1)$$

où  $\rho$  est la densité du liquide,  $V$ , le volume de la goutte,  $g$ , l'accélération gravitationnelle,  $l$ , la largeur de la goutte,  $\sigma$ , la tension de surface air/liquide,  $\theta_r$ , l'angle de recul de la goutte et  $\theta_a$ , son angle d'avancée.

- Lorsque  $\alpha \geq \alpha_c$ , la viscosité  $\eta$  du liquide intervient comme  $\vec{F}_\eta \propto -\eta \vec{v} \frac{S}{h}$ , avec  $S$ , la surface de contact avec le support et  $h$ , la hauteur de la goutte.

---

1. Les angles  $\theta_{r,a}$  résultent d'un équilibre entre  $\sigma_{\text{liquide-support}}$ ,  $\sigma_{\text{liquide-air}}$ ,  $\sigma_{\text{support-air}}$  (Loi de Young-Dupré).



**FIGURE 5.1** – Schéma d'une goutte sur un plan incliné. À droite, détail du profil de vitesse à l'intérieur du liquide.

### 5.1.1 Observations

L'angle choisi pour cette expérience est  $45^\circ$ . Cette valeur correspond à un compromis pour obtenir

1. une vitesse suffisante pour dévaler le plan. Deux possibilités : augmenter l'angle ou augmenter le volume. Cette deuxième possibilité est plus compliquée à mettre en œuvre en ce qu'elle nécessite une intervention supplémentaire de l'expérimentateur. Ainsi un angle plus élevé à volume moindre fut choisi.
2. Une vitesse pas trop élevée afin que la vitesse initiale puisse être déterminée avec précision.

Lors des premiers essais, trois mélanges ont été comparés :

1. peinture/huile d'œillette 50/50,
2. peinture/huile d'œillette/ambre dissous 50/45/5,
3. peinture/huile d'œillette/ambre dissous 50/25/25.

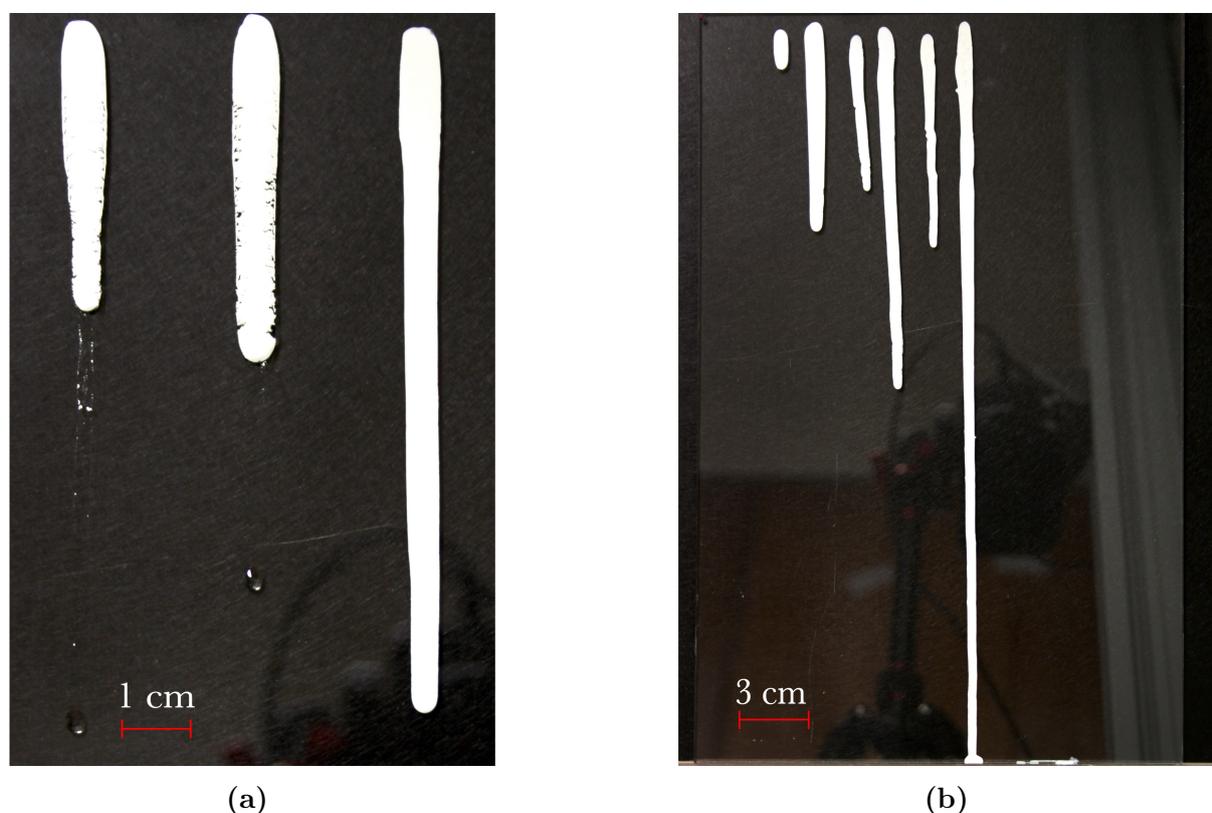
0.05 mL de ceux-ci sont placés sur le plan incliné au moyen d'une seringue, une caméra enregistrant leur évolution. Un phénomène très intéressant a alors été observé. Comme le montre la Fig. 5.2a, lorsque la quantité d'huile diminue et celle d'ambre dissous<sup>2</sup> augmente, l'huile et la peinture se séparent (Fig. 5.2a, gauche et milieu). Alors, l'huile, moins visqueuse que la peinture, méandre au travers de cette dernière, s'amasse au bas de la goutte puis dévale la plaque de verre, emportant dans sa course quelques fragments de peinture qu'elle laisse éparés dans sa traînée (Fig. 5.2a, gauche et milieu). À l'inverse, lorsque l'ambre dissous est présent en quantité « suffisante »<sup>3</sup>, la traînée devient alors homogène et lisse (Fig. 5.2a, droite). Ce phénomène sera nommé « stabilisation » pour la suite.

2. Rappel : le terme « ambre dissous » désigne la solution d'ambre dissous (Fig. 2.3) contenant de l'ambre, de l'huile et de l'essence de térébenthine.

3. Ce point de transition n'a pas été étudié ici.

De cette observation vient la question de l'origine de cette stabilisation. Deux hypothèses sont envisageables :

1. elle résulte de la diminution de quantité d'huile. Malheureusement, pour une proportion d'huile  $X < 50$  dans le mélange peinture/huile 50/ $X$ , celui-ci est trop visqueux que pour s'écouler. L'essai n'a donc pas été réalisé,
2. elle résulte de la augmentation de quantité d'ambre dissous, auquel cas il reste à déterminer les rôles respectifs de l'ambre et de la térébenthine. L'ambre « pur » n'existant pas<sup>4</sup>, il n'est pas possible de comparer des mélanges peinture/térébenthine et peinture/ambre « pur ». Par conséquent, seul le mélange peinture/térébenthine fut testé. Résultat, l'essence de térébenthine donne le même effet que la solution d'ambre dissous (Fig. 5.2b), à savoir une traînée stable et homogène. Pour cet essai, deux volumes (0.05 et 0.1 mL) ont été testés pour chaque mélange afin d'obtenir des traînées assez longues, ce qui est utile dans la section suivante.



**FIGURE 5.2** – (a) Premier test de gouttes sur plan incliné. De gauche à droite : peinture/huile 50/50, peinture/huile/ambre 50/45/5, peinture/huile/ambre 50/25/25. (b) Deuxième test de gouttes sur plan incliné. De gauche à droite : peinture/térébenthine 50/50 0.05 mL, peinture/térébenthine 50/50 0.1 mL, peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 0.05 mL, peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 0.1 mL, peinture/térébenthine/ambre 50/25/25 0.05 mL, peinture/térébenthine/ambre 50/25/25 0.1 mL.

En résumé, les observations sont les suivantes :

1. le mélange peinture/huile 50/50 est instable,
- 
4. L'ambre brut est dissous dans de l'huile.

2. le mélange peinture/huile/ambre 50/45/5 est instable,
3. le mélange peinture/huile/ambre 50/25/25 est stable,
4. le mélange peinture/térébenthine 50/50 est stable,
5. le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 est stable,
6. le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/25/25 est discuté ci-dessous.

Ainsi, l'observation 1 permet d'affirmer que l'huile joue un rôle déstabilisateur au sein du mélange. Une question subsiste : le rôle déstabilisateur de l'huile persiste-t-il lorsqu'elle est présente en moindre quantité ? Autrement dit, un mélange peinture/huile 50/ $X$   $X < 50$  est-il stable ? Il est probable que non mais l'inverse ne peut être exclu tant que le test n'a pas été réalisé. L'observation 4 montre que l'essence de térébenthine joue un rôle stabilisateur. Le rôle de l'ambre, quant à lui, n'est pas clairement identifiable. Comme le montre la Fig. 5.3, la traînée du mélange peinture/térébenthine/ambre 50/25/25 (extrême droite) n'est pas homogène et lisse. À l'instar du mélange peinture/huile 50/50, une séparation des constituants semble avoir lieu. Cependant, cette séparation apparaît sous la surface contrairement au dernier mélange mentionné où huile et peinture sont totalement séparées (Fig. 5.2a, gauche et milieu). Sont-ce les effets combinés de l'huile (contenue dans l'ambre dissous) et de l'essence de térébenthine ou est-ce celui de l'ambre ? Seul l'essai d'un mélange peinture/huile/térébenthine pourrait le dire.

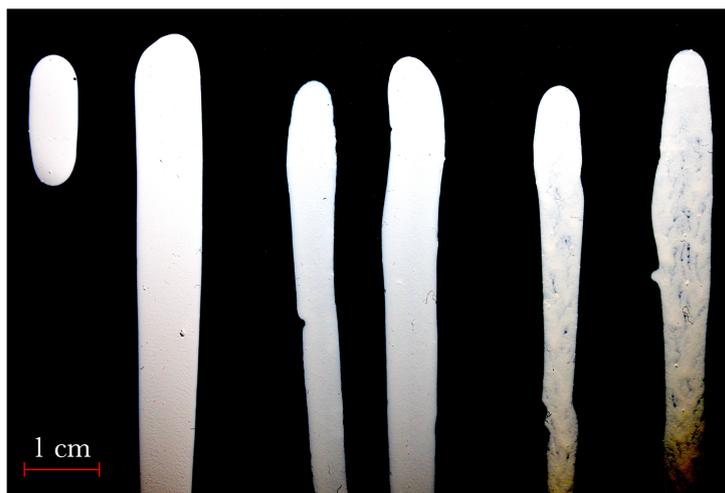
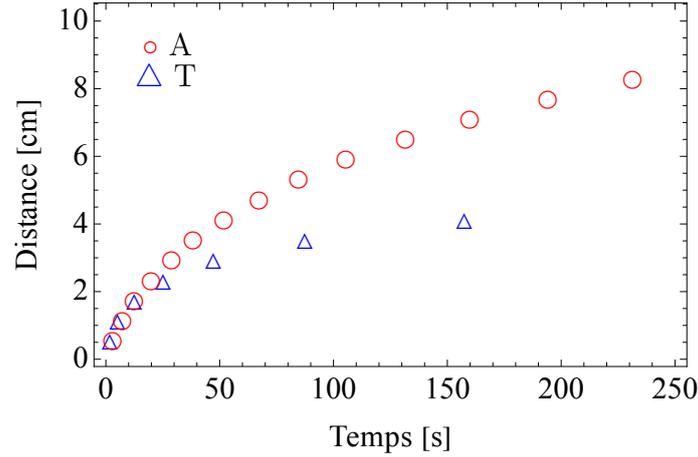


FIGURE 5.3 – Zoom sur le haut de la Fig. 5.2b avec contraste élevé.

Enfin, les positions des gouttes ( $V = 0.1$  mL) au cours du temps pour les mélanges  $T \equiv$  peinture/térébenthine 50/50 et  $A \equiv$  50/45/5 sont données à la Fig. 5.4. On y voit les gouttes ralentir avec le temps. Ceci s'explique par la perte de masse des gouttes le long du plan. Petit à petit, les effets visqueux et capillaires équilibrent le poids.



**FIGURE 5.4** – Mesures de l'évolution de la position des gouttes en fonction du temps. Au fur et à mesure qu'elles avancent, les gouttes perdent de la masse, ce qui explique leur ralentissement, les effets visqueux et capillaires équilibrant le poids.

## 5.2 Modèle simple pour une goutte sur plan incliné

Essayons d'établir une équation pour la dynamique de la goutte. Dans le cas d'une goutte sur plan incliné, le liquide coule sous l'action de son poids. Cependant, il ne s'agit pas d'une goutte dévalant simplement un plan incliné. En effet, l'originalité du cas présent réside dans la perte de masse de la goutte au fur et à mesure de la descente. Au cours du temps, le volume peut s'écrire

$$V(t) = V_0 - hlx(t), \quad (5.2)$$

avec  $V_0$  le volume initial de la goutte,  $x(t)$ , sa position,  $h$  l'épaisseur de la traînée et  $w$ , sa largeur. En considérant uniquement le poids, il est alors clair que la vitesse d'écoulement ne sera pas constante. Cependant, il faut encore considérer les actions de la tension superficielle  $\sigma$  et de la viscosité  $\eta$ . Pour la tension de surface, on a

$$F_\sigma \propto \sigma l, \quad (5.3)$$

avec  $l$ , la largeur de la goutte. Pour le frottement visqueux, on a

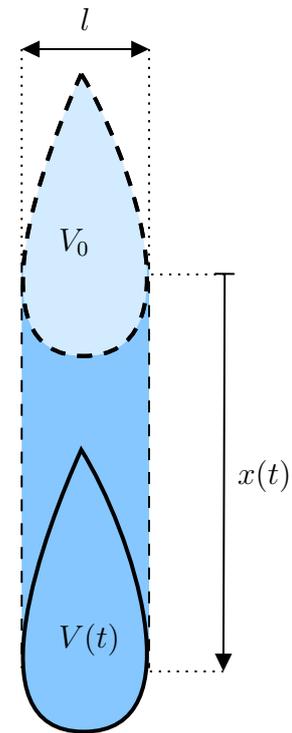
$$F_\eta \propto \eta \dot{x}(t) \frac{S}{\delta}, \quad (5.4)$$

avec

$$S \propto l^2, \quad \text{et} \quad \delta \propto \frac{V(t)}{l^2}, \quad (5.5)$$

respectivement la surface de la goutte et l'épaisseur effective de cisaillement. Au total, le mouvement est décrit par

$$\ddot{x}(t) \propto g \sin(\theta) - \frac{\sigma l}{\rho V(t)} - \frac{\eta \dot{x}(t) l^4}{\rho V^2(t)}, \quad (5.6)$$

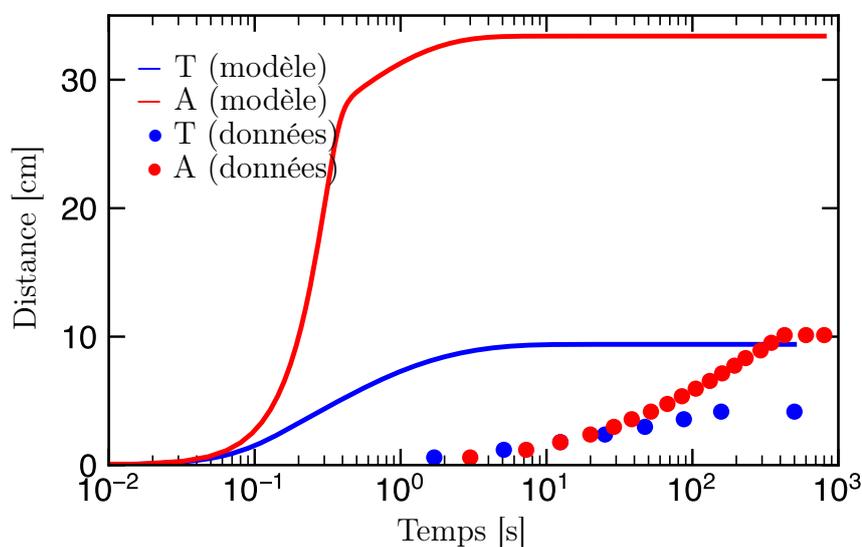


**FIGURE 5.5** – Schéma d'une goutte se déplaçant avec  $x(t)$ , laissant derrière elle une traînée de largeur  $l$ . Le volume de la goutte est une fonction du temps  $V(t)$ , décroissante avec le temps.

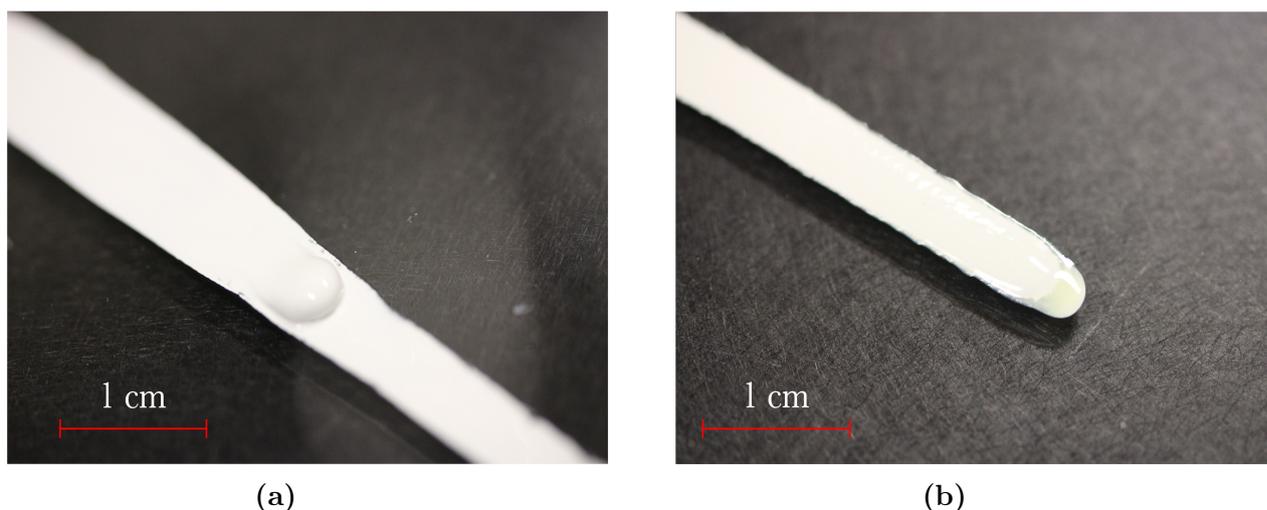
où  $\rho$ , est la masse volumique. La résolution de cette équation donne accès  $x(t)$  et  $\dot{x}(t)$ . La Fig. 5.6 montre  $x(t)$  fourni par le modèle pour les valeurs des paramètres renseignées à la Tab. 5.1 et les viscosités  $\eta_T \approx 0.038$  Pa.s et  $\eta_A \approx 0.07$  Pa.s. Le modèle (lignes continues) décrit une augmentation de la vitesse dans les premiers instants, suivie d'une descente à vitesse constante avant de s'arrêter. Physiquement, cette évolution s'explique par une action prépondérante de la gravité sur la goutte pour commencer. À mesure que la masse diminue, les actions combinées de la tension de surface et la viscosité, jouant un rôle de frein, prennent de l'ampleur. La goutte s'arrête soit lorsque tout le volume initial est répandu dans la traînée, soit lorsque le poids de la goutte n'est plus suffisant pour contrebalancer les effets de tension de surface et viscosité.

Qualitativement, les données expérimentales présentent une dynamique semblable au modèle ; une vitesse croissante qui atteint un maximum puis retombe à zero. De plus, la différence entre les deux mesures expérimentales va dans le même sens que le modèle ; le mélange peinture/térébenthine 50-50 ( $\equiv T$ ) va moins loin que le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 ( $\equiv A$ ). Cependant, la Fig. 5.6, permet de constater que le modèle décrit une descente de la goutte plus rapide et plus longue que les mesures expérimentales. En outre, l'arrêt final de la goutte paraît moins brusque dans le modèle que pour les données expérimentales. Discutons les points pouvant rendre compte de ces observations :

1. la goutte est représentée par un parallélépipède rectangle dont seule l'épaisseur  $\delta$  varie, ce qui est une approximation de la réalité,
2. l'Eq. (5.8) ne reprend pas tous les phénomènes affectant la goutte. Comme en attestent les images de la Fig. 5.7, des phénomènes non maîtrisés surviennent. Par exemple, on voit sur la Fig. 5.7a qu'une deuxième coulure est apparue par dessus la traînée initiale ou encore à la Fig. 5.7b, on distingue une séparation des composants dans la coulure. À ces observations s'ajoutent l'évaporation et le séchage, dont le modèle proposé ne tient pas compte, et qui pourraient être facteurs importants,
3. le liquide. Les mélanges utilisés présentent des comportements complexes non maîtrisés qu'il est difficile d'intégrer dans le modèle.



**FIGURE 5.6** – Évolution d’une goutte, dont le volume diminue, sur un plan incliné. En bleu, modèle et données pour le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 ( $\equiv$  T). En rouge, modèle et données pour le mélange peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 ( $\equiv$  A).



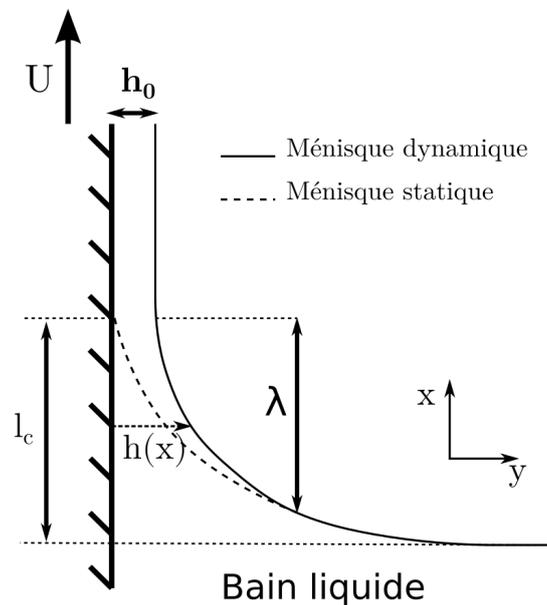
**FIGURE 5.7** – (a) Couleure secondaire apparue sur la traînée principale. (b) Séparation des composants observée en aval de la traînée du mélange peinture/térébenthine/ambre.

### 5.3 Application du modèle de Landau-Levich-Derjaguin

Nos gouttes qui dévalent et étalent leur liquide n'est pas sans rappeler le problème dit de *Landau-Levich-Derjaguin* (LLD) consiste à exprimer l'épaisseur d'un film liquide déposé sur une plaque suite au retrait de celle-ci depuis un bain contenant le liquide (Fig. 5.8). L. Landau et B. Levich, en 1942, suivi de B. V. Derjaguin en 1943, ont proposé le résultat suivant pour l'épaisseur du film [56, 57] (voir détails dans l'Annexe C),

$$h_0 = 0.94l_c \left( \frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (5.7)$$

avec  $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$ , la longueur capillaire. Le terme  $\frac{\eta U}{\sigma}$  est appelé *nombre capillaire*, noté  $Ca$ . Il s'agit d'un nombre sans dimension quantifiant l'importance des effets visqueux face à ceux de la tension superficielle.



**FIGURE 5.8** –  $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$  la longueur caractéristique du ménisque statique,  $\lambda$ , celle du ménisque dynamique,  $h_0$ , l'épaisseur du film déposé,  $U$ , la vitesse de retrait de la plaque et  $h(x)$  l'épaisseur au niveau du ménisque. De Ref. [58].

L'objectif de cette section est d'appliquer ce modèle au système goutte/plan incliné afin d'établir dans quelle mesure il se révélerait être un outil efficace pour obtenir des informations sur un liquide à partir d'une faible quantité, à savoir quelques gouttes. Bien sûr, la situation étudiée diverge de celle du modèle LLD en plusieurs points. Dans ce modèle, le plan est vertical, la quantité de liquide est infinie et il n'y a pas d'effets parasites tels que le démélange du liquide (cf. Fig 5.7b), l'évaporation ou encore le séchage.

Si le modèle s'applique correctement aux deux mélanges tests peinture/térébenthine 50/50 ( $\equiv T$ ) et peinture/térébenthine/ambre 50/45/5 ( $\equiv A$ ), il pourra dès lors être appliqué à un liquide de concentration plus élevée en ambre dissous. Non seulement cet aboutissement serait utile dans le cadre de ce travail, puisque l'on cherche à caractériser l'ambre dissous dont la quantité est fortement limitée, mais il présente également un intérêt général en physique, à savoir comment obtenir des informations sur un liquide à

partir d'une faible quantité. Ci-dessous, le modèle est appliqué et les résultats comparés aux valeurs réelles de viscosité, connues par ailleurs (cf. section 4.2).

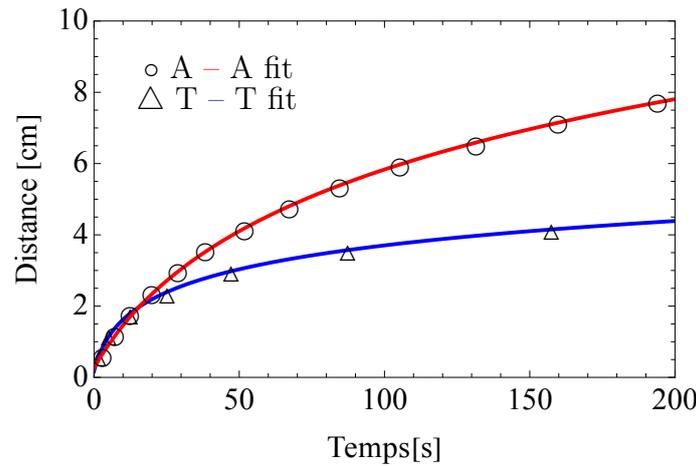
Connaissant la hauteur des traînées laissées par les gouttes (Fig. 5.2b) sur le plan incliné et leur vitesse de formation, la relation (5.7) permet de remonter à une valeur de viscosité. Le chemin inverse revient évidemment au même. Reprenons l'Eq. (5.7),

$$h_0 = 0.94l_c \left( \frac{\eta U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \Leftrightarrow \eta = \left( \frac{h_0}{0.94l_c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma}{U} = \left( \frac{h_0 \rho^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{2}}}{0.94\sigma^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sigma}{U} = \frac{h_0^{\frac{3}{2}} \rho^{\frac{3}{4}} g^{\frac{3}{4}} \sigma^{\frac{1}{4}}}{0.94^{\frac{3}{2}} U}. \quad (5.8)$$

Cette relation requiert la connaissance de la vitesse d'écoulement,  $U$ , et l'épaisseur des traînées,  $h_0$ . L'épaisseur des traînées est mesurée à l'aide d'un profilomètre (voir Annexe C). Concernant la vitesse, la valeur choisie correspond à l'instant initial de la descente. À cet instant, la contrainte sur la goutte, nécessaire pour comparer les valeurs de viscosités calculées avec celles mesurées, peut être estimée par le poids. Pour obtenir cette vitesse, une fonction<sup>5</sup>

$$x(t) = c_1 \ln[c_2(t + c_3)], \quad (5.9)$$

est ajustée sur la mesure de la position des gouttes en fonction du temps (voir Fig. 5.9). La dérivée de cette expression donne alors la vitesse, que l'on évalue en  $t = 0$ . Connaissant les vitesses et hauteurs, l'Eq. (5.8) permet d'obtenir  $\eta_T$  et  $\eta_A$  (voir Tab. 5.1).



**FIGURE 5.9** – Évolution de la position des gouttes en fonction du temps (cf. Fig. 5.4) avec les ajustements correspondant.

Afin de les comparer aux viscosités mesurées au rhéomètre, la contrainte (force/surface) doit être estimée :

$$\begin{aligned} \tau \propto \frac{F}{S} &\approx \frac{\rho V_0 g \sin(45)}{l^2} \\ &= \frac{1310 \times 10^{-7} \times 9.81 \times \sin(45)}{0.005^2} \\ &= 36.35 \text{ Pa}, \end{aligned}$$

5. Physiquement cette fonction n'est pas adaptée à la physique du problème considéré puisqu'elle ne converge pas. Cependant, elle s'ajuste très bien avec les mesures, ce qui permet d'en dériver une vitesse plus précise qu'un ajustement linéaire sur les deux premiers points de mesures. Cette fonction provient de la Ref. [59], qui l'utilise pour ajuster les données d'une goutte sans traînée.

ce qui correspond à une viscosité  $\eta_T \approx 0.012$  Pa.s et  $\eta_A \approx 0.016$  Pa.s (cf. Fig. 4.11d).

\	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\sigma$ [N/m]	$h_0$ [mm]	$U_0$ [mm/s]	$\eta_{LLD}$ [Pa.s]	$\eta_{mesure}$ [Pa.s]
T	1310	0.028	0.090	0.323	0.140	0.012
A	1310	0.030	0.025	0.145	0.047	0.016

**TABLE 5.1** – Propriétés et caractéristiques des mélanges et des traînées associées.

Les valeurs fournies par le modèle de Landau-Levich-Derjaguin,  $\eta_T \approx 0.14$  Pa.s et  $\eta_A \approx 0.047$  Pa.s, ont une différence d'un ordre de grandeur avec les mesures  $\eta_T \approx 0.012$  Pa.s et  $\eta_A \approx 0.016$  Pa.s. Cette divergence n'est pas totalement démesurée mais atteste un manque cruel de précision. De plus, le modèle LLD fournit une viscosité  $\eta_A < \eta_T$ , ce qui ne reflète pas la réalité (cf. Fig. 4.11d). Quelles pourraient être les origines de cet écart au modèle LLD ?

1. La dynamique. Le problème de LLD est sous l'hypothèse d'une vitesse de dépôt constante, ce n'est pas le cas ici. En outre, la vitesse utilisée dans l'Eq. (5.8) est la vitesse initiale, ce qui constitue une approximation,
2. la géométrie. Le problème de LLD ne se soucie pas de la largeur du film déposé. Dans le cas d'une goutte, la largeur du système est très petite ( $< 1$  cm),
3. le liquide. Les mélanges utilisés présentent des comportements complexes ; leurs propriétés ne sont pas parfaitement connues ni maîtrisées,
4. le montage expérimental. Plusieurs étapes de la manipulation sont sources d'approximations : le dépôt de la goutte, la mesure de son évolution, la mesure de l'épaisseur des traînées ou encore la mesure des viscosités ;

Troisième partie  
Conclusion et compléments

# Conclusion

Par son sujet, une application de la physique au service de l'art et son histoire, ce travail illustre la vaste étendue des possibilités offertes par cette science fabuleuse qu'est la physique. L'objectif était de confronter les propriétés supposées vertueuses de l'ambre dissous pour peinture artistique à une analyse scientifique rigoureuse. Ce mémoire, constituant une des seules études scientifiques sur les propriétés physiques de l'ambre dissous, n'avait pas l'ambition de répondre définitivement aux questions relatives à l'utilité du produit, mais simplement d'introduire des pistes de réponses objectives et paver la voie pour des recherches futures. La réalisation de cet objectif s'est déroulée en trois temps :

Dans un premier temps, un examen qualitatif de l'impact de l'ambre dissous sur les couleurs, la surface et la brillance de la peinture fut mené. Cette première approche fut matérialisée par des dépôts sur toile et sur verre. Ceux-ci ont mis en lumière le rôle important de l'huile dans le lissage des surfaces. Les mesures de brillance ont révélé que l'ajout d'huile augmente significativement la brillance, particulièrement sur le verre. Ensuite, les observations au microscope électronique n'ont pas permis d'établir un lien clair entre les observations microscopiques et macroscopiques au niveau de la brillance. Enfin, les images obtenues au microscope électronique ont suggéré que l'ambre dissous pourrait influencer la structure microscopique de la peinture. Cependant, cette observation pourrait également être attribuée à la térébenthine ou à l'huile présentes dans la solution d'ambre.

Dans un deuxième temps, les propriétés rhéologiques de l'ambre dissous, en particulier la viscosité en cisaillement et en élongation ont été examinées. La comparaison des mélanges de peinture avec térébenthine et ambre n'a montré aucune influence notable de l'ambre sur la viscosité en cisaillement, qui est une propriété majeure d'une peinture. Ensuite, tant en cisaillement qu'en élongation, les mélanges présentent un comportement rhéofluidifiant, fréquent pour les peintures. Enfin, les tests en écoulement élongationnel ont indiqué un temps de rupture plus long en présence d'ambre. On peut raisonnablement penser que cela est lié à la nature polymérique de l'ambre dissous.

Dans un troisième et dernier temps, une méthode originale pour compléter la caractérisation de l'ambre dissous fut mise au point, à savoir l'écoulement sur un plan incliné. Les mélanges contenant de la térébenthine et de l'ambre dissous montrent une traînée plus homogène et lisse, contrairement aux mélanges contenant uniquement de l'huile, qui montrent une nette séparation des composants. Cela indique que la térébenthine et/ou l'ambre jouent un rôle stabilisateur important, bien qu'une légère séparation des mélanges puisse apparaître en présence de térébenthine et ambre. Ensuite, deux approches ont été suivies : l'application d'un modèle dynamique pour la goutte et le modèle de Landau-Levich-Derajaguin. La première considère le mouvement de la goutte et permet de déduire la viscosité. La seconde ne considère que la vitesse et l'épaisseur du film : l'estimation de ces deux paramètres permet de déduire la viscosité. Tous les deux ont des

biais qui ont été identifiés. La complexité des mélanges étudiés a été mise en avant par la comparaison des mesures avec le modèle simple pour l'évolution d'une goutte. L'application du modèle de Landau-Levich-Derjaguin visait à évaluer sa convenance au système goutte/plan incliné. Les résultats de cette application présentent un écart d'un ordre de grandeur avec les valeurs réelles. Parmi les sources de cet écart, on peut citer la vitesse non constante de la goutte, la complexité des liquides et les approximations du modèle.

Pour conclure, maints travaux futurs sont envisageables. D'abord, la mise au point d'un état de l'art complet sur les vertus attribuées à l'ambre permettrait d'affiner les recherches visant à analyser scientifiquement ses effets. Au point de vue scientifique/physique, de nombreux points pourraient être approfondis à la suite de ce travail :

1. le lien entre la brillance et la structure microscopique de l'ambre,
2. une étude chimique : l'ambre est réputée pour une conservation des oeuvres et stabilité des couleurs inégalables,
3. l'effet des conditions de séchage (température, humidité),
4. les propriétés élastiques des mélanges,
5. l'impact de l'ambre dans les propriétés élongationnelles des mélanges,
6. la stabilisation des coulures sur plan incliné selon la composition des mélanges,
7. le modèle de gouttes sur plan incliné. Le modèle pourrait être élevé à un degré de complexité supérieure, par exemple en tenant compte des phénomènes de séchage, évaporation et séparation des composants pouvant prendre place dans la coulure,
8. le parallèle entre ce problème et celui de Landau-Levich-Derjaguin. Un développement théorique plus poussé pourrait s'avérer utile. Une amélioration du dispositif expérimental pourrait certainement diminuer l'influence humaine sur les résultats.

N'oublions pas : « *Bien qu'on ait du cœur à l'ouvrage, l'Art est long et le Temps est court.* » C. Baudelaire.

# Annexe A

## Complément sur Blockx et l'ambre

Ici sont présentées et transcrites certaines archives de la maison Blockx.

### Première affiche de présentation de l'ambre dissous de Blockx

« *Trouver une matière donnant aux couleurs à l'huile les qualités nécessaires de solidité et de beauté et en même temps assez d'éclat pour supprimer l'emploi du vernis, tel est le but que je me suis efforcé d'atteindre. Sachant que de tous les corps résineux l'ambre ou succin est celui qui offre le plus d'avantages de par sa dureté, son brillant et par la belle couleur qui lui est propre, il a dès le début fixé mon attention. La difficulté était de parvenir à le liquéfier sans en altérer les qualités et sans en changer la couleur ; pour cela il fallait le dissoudre. Après trois ans de recherches, j'ai obtenu, en 1867, de l'ambre dissous applicable à la peinture à l'huile. Depuis lors j'ai fait des expériences nombreuses afin de m'assurer si mon produit avait réellement les qualités que je lui soupçonnais tout d'abord. Pour connaître le résultat de mes essais, il fallait non pas des semaines ou des mois, il fallait des années ; voilà pourquoi j'ai attendu plus de dix ans avant de faire connaître mon ambre dissous. Aujourd'hui, je me crois autorisé à en préconiser l'emploi et à dire qu'aucune matière ne saurait donner aux tableaux les mêmes garanties de solidité, de beauté et de conservation. La suppression du vernis, cause principale de leur destruction, est seule un immense avantage. Aussi, j'ai la conviction que le monda artistique, comprenant l'importance de ma découverte, fera bon accueil à mon produit, et que son emploi se généralisera. **QUALITES.** Le véhicule de l'ambre dissous est de l'huile vierge clarifié par le repos et n'ayant subi aucune préparation (les observations que j'ai fait m'ont prouvé que ce sont les matières oxygénantes principalement les oxydes et les sels de plomb généralement employés dans la préparation des vernis d'huile et des vernis qui sont la cause première de leur rapide altération). L'ambre dissous ne contient aucun corps étranger. Exposé à la lumière ou conserver dans l'obscurité, il ne change pas de couleur. Il durcit, mais il ne devient pas cassant. Mêlé aux couleurs, il donne une couche brillante, translucide, qui ne s'emboîte, ni ne se ternit ni ne se fendille. Les couleurs conservent leur nuance propre - le blanc garde toute sa pureté. Au point de vue chimique, mon produit réunit donc toutes les garanties de fixité. **USAGE ET EMPLOI.** L'ambre dissous n°1, est spécialement destiné à la peinture artistique ; il sert à la préparation des couleurs. Dans les conditions ordinaires de température, les couleurs à l'ambre mettent de huit à dix jours à sécher ; plusieurs artistes m'ont assuré que c'est là une précieuse qualité. Le n°2, différant du*

*premier en ce qu'il est additionné d'essence de térébenthine pour en augmenter la fluidité et la dessiccation, est destiné à préparer les laques et les couleurs séchant difficilement. Appliqué sur les tableaux anciens, préalablement bien nettoyés, l'ambre dissous n°2, par sa grande pénétrabilité, ravive les couleurs et leur rend leur fraîcheur première. Une circulaire ultérieure donnera à MM. les artistes des détails plus étendus sur l'emploi de l'ambre dissous. Elle leur fera connaître aussi mes dépôts. Pour éviter la contrefaçon je déposerai un modèle de flacons revêtu d'une marque de fabrique et de ma signature, conformément à la loi. » J. Blockx 1.*

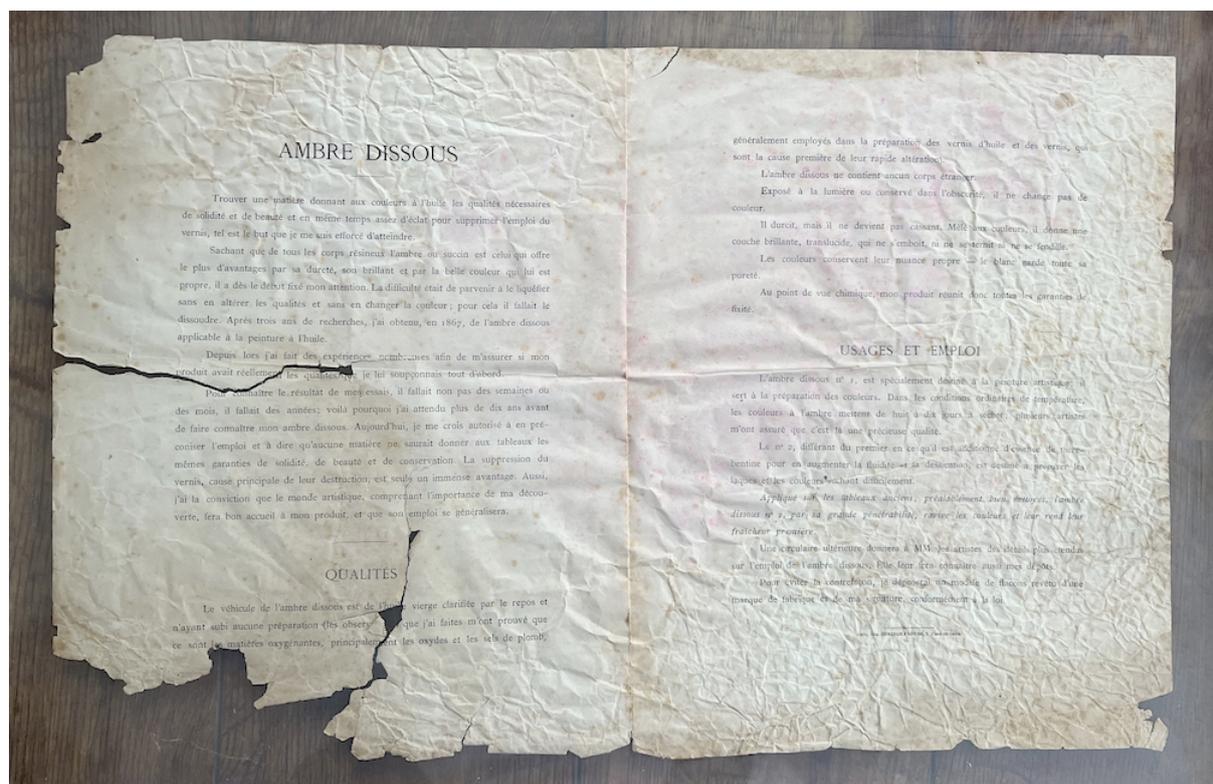


FIGURE A.1 – Première affiche de présentation de l'ambre dissous de BLockx.

## Notice Blockx

**HISTORIQUE ET CARACTÉRISTIQUES.** « *L'ambre était utilisé par les maîtres flamands des XVe et XVIe siècles. Cela explique pourquoi leurs œuvres restent dans un état de conservation si extraordinaire. En raison de sa dureté, de sa brillance et de sa couleur unique, ambre, nos propres recherches montrent qu'il peut encore être considéré comme la plus belle et la plus fiable de toutes les substances résineuses. L'ambre dissous se combine avec l'huile (qui devient son milieu), devenant ainsi une matière grasse et élastique qui ne se décomposera pas. Une fois durci, il devient un plastique ni cassant ni friable. Sa couleur ne change pas et il sèche lentement et régulièrement. Les vernis à base d'ambre dans une gamme de concentrations ont un effet réfléchissant sur les couleurs avec lesquelles il est mélangé, les rendant à la fois plus fines, plus transparentes et plus brillantes et intenses. Selon le principe « peindre finement, puis graisser », il n'est pas nécessaire d'utiliser du vernis ambré dans les premières couches. Il est plutôt recommandé d'utiliser des solutions ambrées avec des huiles de lin ou de pavot dans les couches suivantes, augmentant ainsi*

la concentration d'ambre à mesure que les couches se forment. Pour les tableaux peints directement (en plein air), un vernis ambré peut être utilisé directement avec les couleurs. A noter que le vernis ambré appliqué directement sur des panneaux non préparés, constitue un excellent support de peinture. Pour l'artiste qui utilise l'ambre dissous comme médium, qu'il le mélange directement avec ses couleurs ou qu'il utilise les solutions, il n'est pas nécessaire de vernir l'œuvre finie ; l'ambre incorporé dans la peinture l'a déjà fait pour lui puisque la couleur « enveloppée » dans une substance résineuse conservera son intégrité bien plus longtemps qu'une couleur non protégée. Les peintures à l'huile pures peuvent être vernies à l'ambre dès lors que l'on est certain que le pinceau n'endommagera pas le film superficiel et qu'une fois durci, un vernis ambré ne s'usera pas et ne nécessitera pas d'être déverni. Enfin, un tableau soit peint, soit verni avec de l'ambre peut être travaillé sans car il devient, à l'état durci, imperméable aux solvants. **MODE D'EMPLOI.** Les peintures récemment réalisées doivent être frottées avec un pinceau imbibé d'eau savonneuse. Rincer à l'eau douce et laisser sécher. On peut être certain que l'huile a été éliminée lorsque l'eau se répand uniformément sans laisser de traces ni former de gouttes. Pour préparer des tableaux anciens au vernis ambré, retirez d'abord l'ancien vernis, puis nettoyez avec un liquide composé d'une part d'alcool 90°, d'une part d'essence de térébenthine et de deux parts d'eau. Continuez jusqu'à ce que la surface soit devenue suffisamment molle pour permettre au vernis ambré d'adhérer et de pénétrer. Une fois la peinture préparée, prélevez une goutte ou deux d'ambre dissous au bout d'un pinceau étroit, court et raide et appliquez-la en veillant à passer le pinceau pour obtenir une fine couche. Vernissez chaque section jusqu'à ce que tout le tableau soit recouvert, puis lissez avec une brosse à poils larges et longs dans les deux sens. Cette opération peut être répétée plusieurs fois pour égaliser ou fluidifier le revêtement. Le pinceau large devra être nettoyé à la térébenthine puis séché plusieurs fois. Six à huit grammes de vernis dissous couvriront un mètre carré. **MEDIUM.** Selon la technique utilisée, on utilisera soit des solutions ambrées ou ambrées dissoutes, des solutions d'huile de pavot pour les zones plus claires, des solutions d'huile de lin pour les plus foncées. Les solutions permettent à l'artiste d'adapter plus facilement la consistance de ses couleurs et de réguler l'ambre au fur et à mesure de l'avancement du travail. Si le peintre utilise des solutions faibles, il pourra envisager de terminer son œuvre par une couche de vernis. **RETOUCHE.** Afin de redonner à un tableau sa valeur d'origine et d'éviter que la nouvelle couleur ne détrempe, appliquez avec le doigt ou avec un pinceau dur une légère trace de vernis ambré dilué avec une goutte de térébenthine. **SECHAGE.** Parce qu'il ne contient aucun agent desséchant, le vernis ambré ne durcira pas plus vite que les huiles. Pour garder les couleurs humides, l'œuvre peut être placée dans un endroit frais, à l'abri de la lumière. A l'inverse, le séchage peut être accéléré en plaçant l'œuvre dans un local éclairé, sec et aéré. **SOLVANTS.** L'ambre dissous et épaissi peut être dilué avec quelques gouttes de térébenthine rectifiée. Une trop grande quantité de térébenthine utilisée dans les couches aura un effet néfaste sur la solidité et le futur nettoyage de la peinture et doit donc être évitée. »

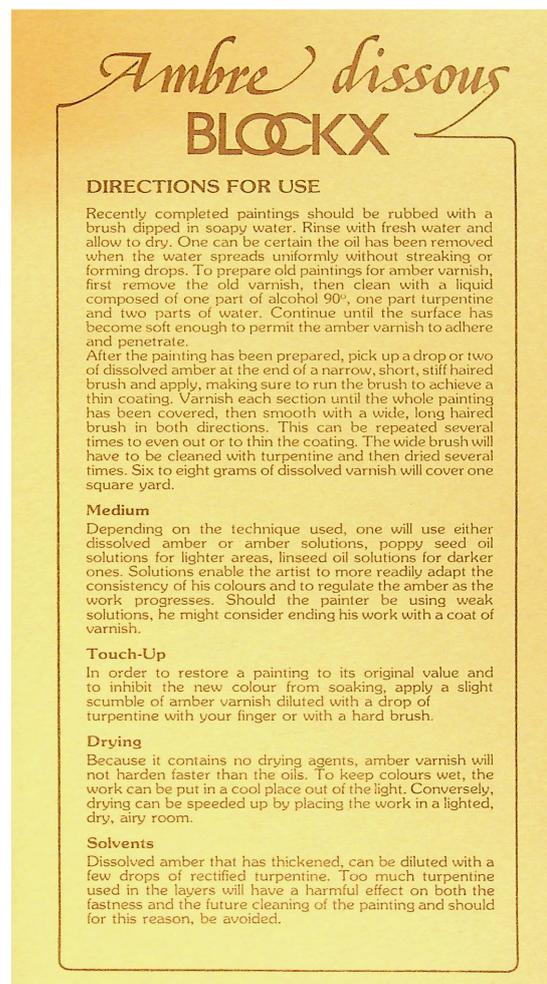
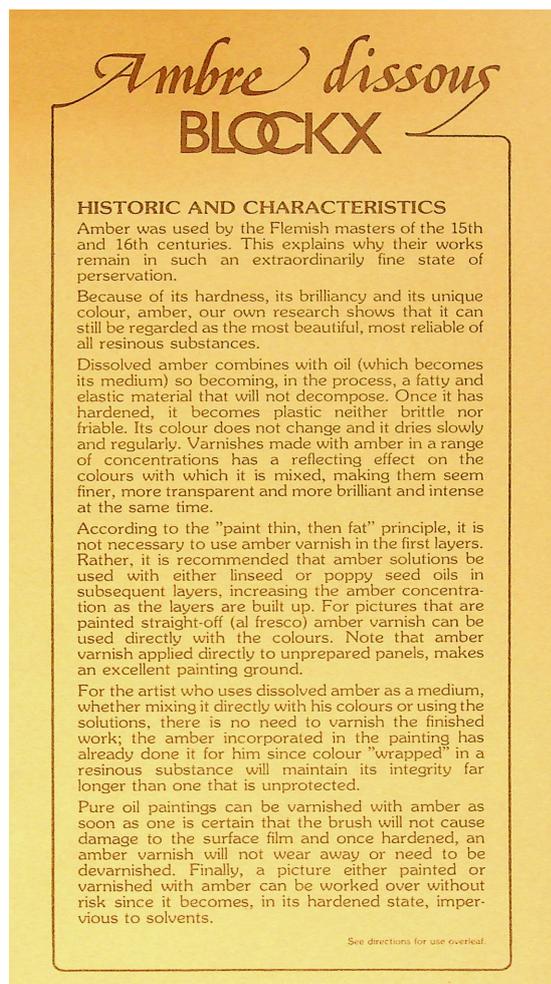


FIGURE A.2 – Notice de Blockx sur l'ambre dissous.

# BLOCKX

## *Ambre dissous*

**Van Eyck and Stradivarius - the same secret.**

The bow is to the musician what the brush is to the artist, and the skill required for handling both one and the other is born of great talent... and the right instruments.

Van Eyck and Paganini would not claim otherwise, they who gave their art brilliant prestige, where purity of tone is nothing short of magic. The gloss of their dexterity? Unfailing and arrogant fame... even time cannot breach it.

But there's a secret to their success, which can be found in «l'agneau mystique» and in the insistent tones of the «mouvement perpetuel» played on a violin made by the nimble fingers of the famous master from Crémone.

Timeless youth is the secret, capable of restoring, even after hundreds of years, vitality to each shade, and subtlety to each detail at the moment of creation. Accomplice to the glory of great artists, 'dissolved amber', also called yellow amber or «Karabé», is the enigmatic partner to unfading works of art. It occupies the artist's canvas like the superior wood possesses a violin. Tough, transparent, and elastic, it accompanies every movement of the material without cracking, always flattering the sounds and colours.

This genuine graduated lab cylinder with spout forms the packaging of Blockx' dissolved amber.  
This is not an accident. The cork is coated with wax; when rotated, the wax drops off, thereby keeping the amber from any impurity.  
After use, the cork can easily be replaced with its wax cap to avoid any deterioration.  
Moreover, when empty, the cylinder may be used for all mixing.



**FIGURE A.3** – Couverture du dépliant de présentation de l'ambre dissous de Blockx en 1986.

# Annexe B

## Complément sur le CaBER

La dynamique du diamètre est principalement conduite par les contraintes capillaires et freinée par les contraintes de traction. En première approximation, la viscosité en extension peut être obtenue à partir de l'équilibre simple des contraintes pour le plan médian du filament :

$$\tau'_{zz} - \tau'_{xx} = \frac{2\sigma}{D(t)} - (\tau'_{zz} - \tau'_{xx}). \quad (\text{B.1})$$

Le terme de gauche est la différence de contrainte normale qui décrit les effets visqueux. Le premier terme de droite est la pression de Laplace avec  $D(t)$  le diamètre au fil du temps. Le second terme est la contribution non newtonienne à la différence de contrainte normale. Elle prend différentes formes en fonction du type de fluide.

Pour l'étirement d'un filament liquide cylindrique, la déformation (*Hencky*)  $\epsilon$  et le taux de déformation  $\dot{\epsilon}$  correspondant sont définis comme suit :

$$\epsilon = \int_0^t \dot{\epsilon} dt = 2 \ln \left( \frac{D_0}{D(t)} \right), \quad (\text{B.2})$$

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2}{D(t)} \frac{dD(t)}{dt}. \quad (\text{B.3})$$

En combinant l'équation (B.3) et la définition (4.29), on obtient :

$$\eta_e = -\frac{\sigma}{\frac{dD(t)}{dt}}. \quad (\text{B.4})$$

Dans l'équation d'équilibre (B.1), la tension axiale et la gravité ont été négligées. L'équilibre général des contraintes pour le plan médian d'un filament étiré s'écrit :

$$\frac{4F_z(t)}{\pi D^2(t)} = \frac{2\sigma}{D(t)} + (\tau_{zz} - \tau_{xx}) + (\tau'_{zz} - \tau'_{xx}) - \frac{\rho g D_0^2 h_{\text{mid}}}{D(t)^2}, \quad (\text{B.5})$$

où  $F_z(t)$  est la tension axiale qui permet de maintenir le filament entre les deux plaques. Cette tension dépend des propriétés du fluide et de la forme du filament. Le dernier terme est la contribution gravitationnelle avec  $D_0$  le diamètre des plaques et  $h_{\text{mid}}$  la hauteur du plan médian du filament. Le drainage gravitationnel est dominant aux premiers stades du rétrécissement puis surmonté par l'écoulement axial induit par la capillarité. Aux instants proches de la rupture, la gravité peut être négligée (Clasen et al. [60]). Un critère sur le

nombre de Bond peut être utilisé pour déterminer si la gravité est importante ou non (McKinley & Tripathi [51]).

Les effets d'inertie peuvent également être ajoutés (voir Szabo [61]; Mathues et al. [62]) mais le terme axial disparaît au plan médian (point de stagnation) et le terme radial peut être négligé en raison de sa faible contribution (Eggers [63]). Cependant, l'inertie devient importante dans les derniers stades de la rupture et doit être prise en compte pour les décrire (Eggers [63]).

Ainsi, pendant la période intermédiaire de l'amincissement, les effets d'inertie et de gravité peuvent être négligés et l'équation (B.1) constitue la forme de base de l'équilibre des forces, étudiée dans la plupart des travaux théoriques et expérimentaux (McKinley [50]); en intégrant des modèles constitutifs appropriés en fonction du type de fluide, plusieurs solutions analytiques ont été dérivées pour décrire la dynamique de l'amincissement (Renardy [64]; Eggers [63]; Bazilevsky [44]). Ces lois d'échelle permettent de différencier les types de fluides et d'extraire leurs propriétés. Ci-dessous, le développement dans le cas de l'amincissement *visco-capillaire* (fluide newtonien) est détaillé (McKinley & Tripathi [51]; Papageorgiou [52]).

Dans le cas des fluides newtoniens,  $\tau'_{zz} - \tau'_{xx} = 0$  et, en négligeant la gravité, l'équation (B.5) devient :

$$\frac{4F_z(t)}{\pi D^2(t)} = \frac{2\sigma}{D(t)} + (\tau_{zz} - \tau_{xx}), \quad (\text{B.6})$$

Injecter cette équation dans la définition (4.29) donne :

$$\eta_e = \frac{\frac{4F_z}{\pi D^2} - \frac{2\sigma}{D}}{\dot{\epsilon}}; \quad (\text{B.7})$$

En combinant les équations (B.7) et (B.3) :

$$\frac{dD(t)}{dt} = -\frac{\sigma}{\eta_e}. \quad (\text{B.8})$$

Ainsi, si le diamètre  $D$  est mesuré au fil du temps,  $\frac{dD(t)}{dt}$  peut être trouvé par un fit les données et si  $F_z$  est connu,  $\eta_e$  peut être extrait de l'équation (B.8).

McKinley & Tripathi [51] ont observé que pour une forme de filament non cylindrique mais élancée de fluide newtonien, la force  $F_z$  est une fraction  $X$  de celle pour le cas cylindrique :

$$F_z = X\sigma\pi D(t). \quad (\text{B.9})$$

Dans l'équation (B.8) :

$$\frac{dD(t)}{dt} = -(2X - 1)\frac{\sigma}{\eta_e} = -0.1418\frac{\sigma}{\eta_s}, \quad (\text{B.10})$$

ou

$$D(t) = D_0 - (2X - 1)\frac{\sigma}{\eta_e}t, \quad (\text{B.11})$$

où  $D_{\text{mid},0} = D_{\text{mid}}(t = 0)$  avec  $t = 0$  lorsque l'étirement s'arrête (cf. Fig.4.15).

La valeur de  $X = 0.7127$  a été donnée numériquement par Papageorgiou [52] pour des fluides newtoniens visqueux et confirmée par des simulations numériques et des expériences de McKinley et Tripathi [51]. Le diamètre du plan médian diminue linéairement avec le temps. En fonction des approximations, les solutions pour la rupture du filament ont toutes prédit la forme (B.11) mais le facteur  $X$  varie ( $\sim 0.5-1$ ). Pour un filament parfaitement cylindrique de fluide newtonien visqueux,  $X = 1$  et l'équation (B.4) décrit l'amincissement.

Pour les fluides viscoélastiques, le filament est prédit pour diminuer exponentiellement avec le temps. Entov & Hinch [46] ont détaillé ce cas pour une solution polymère diluée décrite par des dumbbells FENE non interactifs qui montrent un spectre de temps de relaxation  $\lambda_i$  et des modules de relaxation  $G_i$  :

$$D(t) = \sum_i \left( \frac{G_i D_0^4}{4\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_i}\right). \quad (\text{B.12})$$

Cette expression peut être approximée en ne considérant que le temps de relaxation le plus long  $\lambda$  et le module de relaxation  $G$  (modèle Oldroyd-B) :

$$D(t) \approx \left( \frac{G D_0^4}{4\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda}\right). \quad (\text{B.13})$$

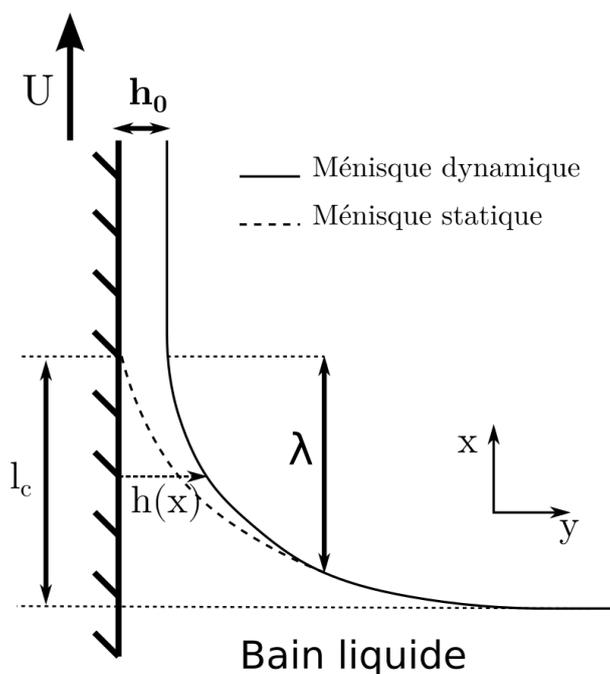
L'équation (4.31) ne prend pas en compte l'effet de la gravité. Afin d'utiliser cette équation dans son cadre d'application, McKinley & Tripathi [51] proposent de se placer dans un régime au nombre de Bond inférieur à 0,1. De cette façon, on obtient une condition sur la taille du diamètre assurant que la capillarité est bien le moteur du phénomène, dominant l'action de la gravité. Cela donne

$$Bo = \frac{\rho g D^2}{\sigma} \leq 0.1 \quad (\text{B.14})$$

## Annexe C

# Complément sur le problème de Landau-Levich

Décrivons le problème. Une plaque reposant dans un bain liquide en est retirée à vitesse constante  $\mathbf{U}$ . Peut-on obtenir une expression pour l'épaisseur  $h_0$  du film déposé sur la plaque? Voir description à la figure 5.8.



**FIGURE C.1** –  $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}$  la longueur caractéristique du ménisque statique,  $\lambda$ , celle du ménisque dynamique,  $h_0$ , l'épaisseur du film déposé,  $U$ , la vitesse de retrait de la plaque et  $h(x)$  l'épaisseur au niveau du ménisque. De Ref. [58].

Partons de l'équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (\text{C.1})$$

où :

- $\mathbf{u}$  est le champ de vitesse du fluide,
- $t$  est le temps,

- $\rho$  est la masse volumique du fluide,
- $p$  est la pression,
- $\mu$  est la viscosité cinématique,
- $\mathbf{f}$  reprend les forces volumiques appliquées sur le fluide.

Selon la direction  $x$ ,

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f_x. \quad (\text{C.2})$$

Cette dernière équation se simplifie grandement avec les hypothèses suivantes :

- l'écoulement est stationnaire ( $u_x = \text{cst.}$ )  $\Rightarrow \frac{\partial u_x}{\partial t} = 0$ ,
- le fluide est incompressible  $\Rightarrow \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0$ . En ordre de grandeur,  $\partial x \propto l_c$  et  $\partial y \propto h_0$ . Comme  $l_c \gg h_0$ , on a  $\frac{\partial u_x}{\partial x} \ll \frac{\partial u_x}{\partial y} \Rightarrow \frac{\partial u_x}{\partial y} \approx 0$ ,
- la vitesse  $u_x$  est faible *i.e.*  $u_x \ll 1 \Rightarrow u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} \approx 0$ ,
- les effets dus à la gravité sont négligés devant ceux de la tension superficielle  $\Rightarrow f_x = 0$ .

L'équation (C.2) devient

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Leftrightarrow \frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (\text{C.3})$$

avec  $\eta = \frac{\mu}{\rho}$ , la viscosité dynamique.  $[\eta] = \text{Pa.s}$ .

Regardons l'équation (C.3) en ordre de grandeur :

$$\partial p \propto \frac{\sigma}{l_c}, \quad \partial x \propto \lambda, \quad \partial^2 u \propto U, \quad \partial x^2 \propto h_0^2. \quad (\text{C.4})$$

Cela donne,

$$\frac{\sigma}{l_c \lambda} \propto \eta \frac{U}{h_0^2} \Leftrightarrow h_0 \propto \sqrt{\eta l_c \lambda \frac{U}{\sigma}} \quad (\text{C.5})$$

La courbure du ménisque dynamique est approximée par sa dérivée seconde,

$$\frac{d^2 h}{dx^2} \propto \frac{h_0}{\lambda^2}, \quad (\text{C.6})$$

que l'on égale à la courbure du ménisque statique,

$$\frac{h_0}{\lambda^2} \propto \frac{1}{l_c} \Leftrightarrow \lambda \propto \sqrt{l_c h_0}. \quad (\text{C.7})$$

Finalement, en combinant les équations (C.5) et (C.7), on trouve

$$h_0 \propto l_c \left( \eta \frac{U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{C.8})$$

Le terme  $\eta \frac{U}{\sigma}$  est appelé *nombre capillaire*, noté  $Ca$ . Il s'agit d'un nombre sans dimension quantifiant l'importance des effets visqueux à ceux de la tension superficielle.

### Mesure de l'épaisseur des traînées

À l'aide d'un profilomètre (Fig. C.2), l'épaisseur des traînées à plusieurs endroits a pu être évaluée. La Fig. C.3 montre les lignes correspondant aux profils d'épaisseur réalisés. Ces derniers sont présentés à la Fig. C.4.

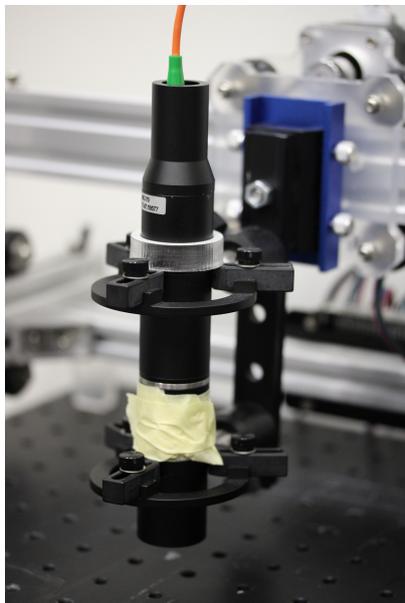


FIGURE C.2 – Profilomètre utilisé pour les mesures d'épaisseur.

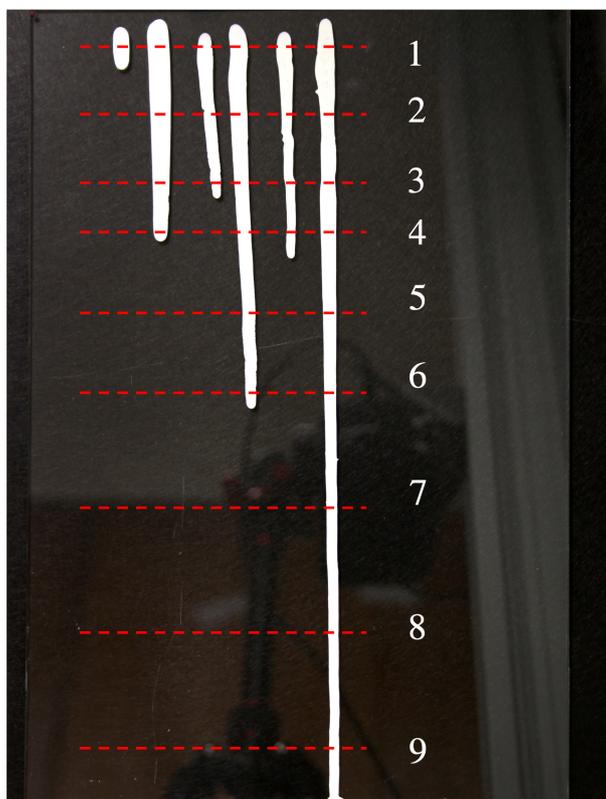
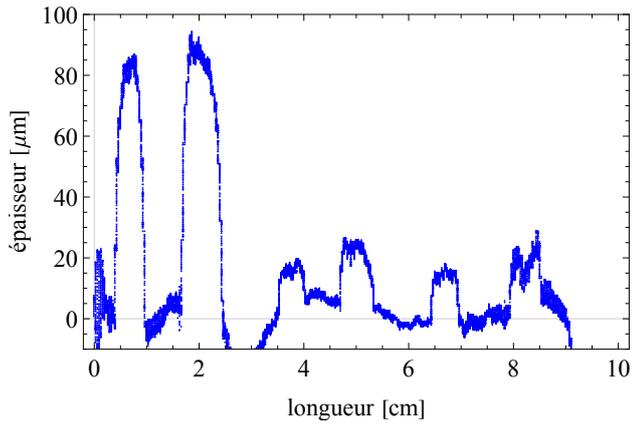
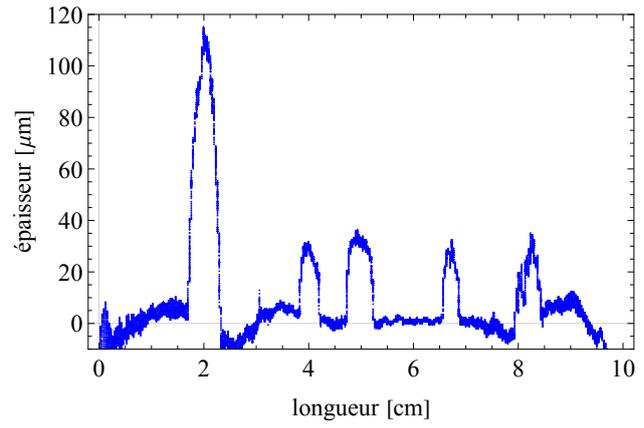


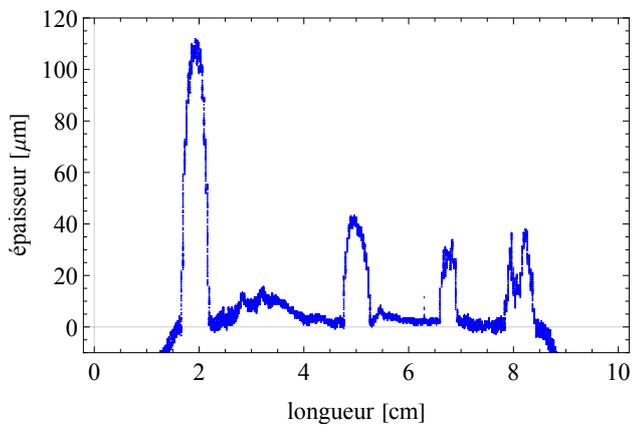
FIGURE C.3 – Traînées du deuxième essai de gouttes sur plan incliné (*cf.* Fig. 5.2a). En rouge, lignes dont l'épaisseur a été mesurée.



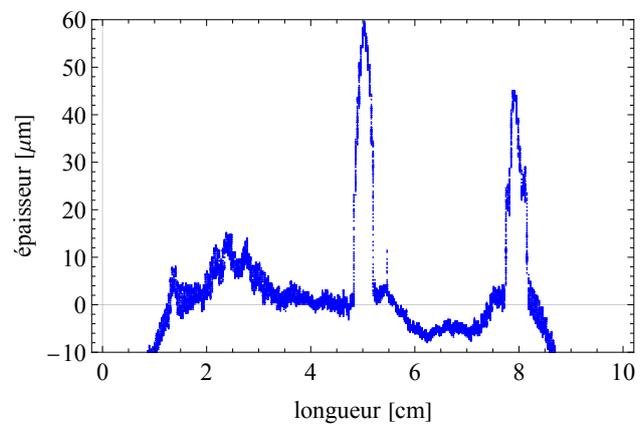
(a) Ligne 1.



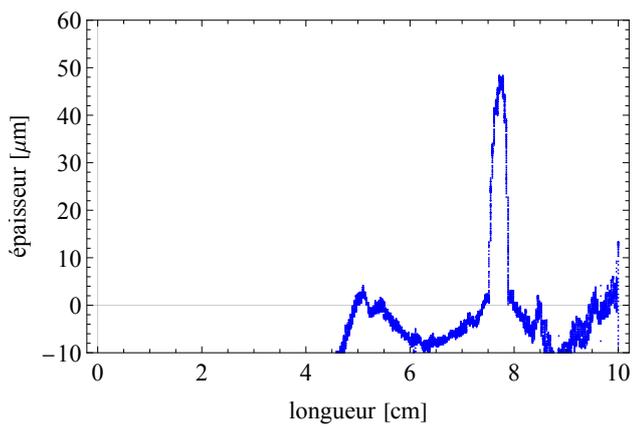
(b) Ligne 3.



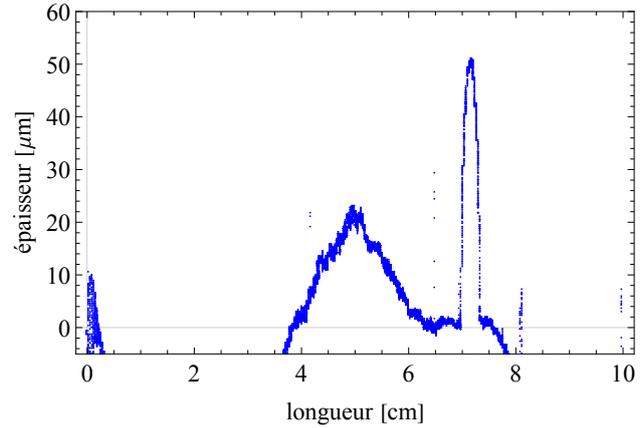
(c) Ligne 4.



(d) Ligne 6.



(e) Ligne 8.



(f) Ligne 9.

**FIGURE C.4** – Profils d'épaisseur pour différentes lignes de la Fig. C.3. (a) Ligne 1, (b) ligne 3, (c) ligne 4, (d) ligne 6, (e) ligne 8, (f) ligne 9.

# Bibliographie

- [1] Mélanie GERVAIS. *Blockx, vernis à l'ambre dissous*. 2010.
- [2] Morgane LEGEARD. *Étude des archives documentaires et matérielles de la fabrique Blockx*. 2023.
- [3] Daniela ALECCIA. *Characterization and monitoring over time of oil-based pictorial products manufactured by the Belgian company Jacques Blockx and their use in the 20th century painting The temptation of Saint Anthony by Salvador Dalí*. 2023.
- [4] Patrick GEOFFROY et Christophe DUBOIS. *La route de l'ambre*. Editions du Félin, jan. 2002.
- [5] Eric GEIRNAERT. *L'ambre, miel de fortune et mémoire de vie*. PIAT (EDITIONS DU), jan. 2002.
- [6] Jacques BLOCKX. *Compendium à l'usage des artistes peintres*. Jan. 1881.
- [7] Salvador DALÍ. *50 Secrets of Magic Craftsmanship*. Juin 1992. URL : <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA84854476>.
- [8] Catherine DEFEYT. « Blockx Artists Colors, Study of archival documents and historical materials. » In : *Université de Liège, poster présenté dans le cadre de : Technart, Lisbonne, 2023* ().
- [9] François PEREGO. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Jan. 2005. URL : <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA7857190X>.
- [10] Marie-Gabrielle DURIER. « Contribution of geochemistry and geochronology to the knowledge of the history of the uses of modern musical instruments ». Theses. Université Paris-Saclay, mai 2022. URL : <https://theses.hal.science/tel-03893655>.
- [11] Hui LI, Xuan WANG et Yong ZHU. « Identification Characteristics for Amber and its Imitation ». In : *Advances in engineering research* (jan. 2015). DOI : [10.2991/icimm-15.2015.91](https://doi.org/10.2991/icimm-15.2015.91). URL : <https://doi.org/10.2991/icimm-15.2015.91>.
- [12] Brigitte Krumbiegel GÜNTER KRUMBIEGEL. *Bernstein : Fossile Harze aus aller Welt*. Goldschneck. Jan. 2005. ISBN : 3494014000.
- [13] Ken B. ANDERSON, R.E. WINANS et R.E. BOTTO. « The nature and fate of natural resins in the geosphere—II. Identification, classification and nomenclature of resinates ». In : *Organic Geochemistry* 18.6 (1992), p. 829-841. ISSN : 0146-6380. DOI : [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90051-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90051-X). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014663809290051X>.
- [14] Contributeurs aux projets WIKIMEDIA. *Résine*. Juill. 2023. URL : [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9sine#/media/Fichier:2013-04-14\\_12-33-48-resine.jpg](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9sine#/media/Fichier:2013-04-14_12-33-48-resine.jpg).

- [15] Brocken INAGLORY. *Travail personnel - CC BY-SA 3.0*. URL : <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2578419>.
- [16] Eva-Maria SADOWSKI et al. « Conservation, preparation and imaging of diverse ambers and their inclusions ». In : *Earth-Science Reviews* 220 (2021), p. 103653. ISSN : 0012-8252. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103653>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825221001549>.
- [17] Alexander P. WOLFE et al. « A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber ». In : *Proceedings of The Royal Society B : Biological Sciences* 276.1672 (juill. 2009), p. 3403-3412. DOI : [10.1098/rspb.2009.0806](https://doi.org/10.1098/rspb.2009.0806). URL : <https://doi.org/10.1098/rspb.2009.0806>.
- [18] John S. MILLS, Raymond WHITE et Laurence J. GOUGH. « The chemical composition of Baltic amber ». In : *Chemical Geology* 47.1 (1984), p. 15-39. ISSN : 0009-2541. DOI : [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90097-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90097-4). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009254184900974>.
- [19] George O. POINAR et Roberta POINAR. *The Amber Forest*. Princeton University Department of Art, jan. 1999.
- [20] *Histoire du Salon d'ambre - Webzine Café Du Web*. URL : <http://historizo.cafeduweb.com/lire/12595-histoire-salon-ambre.html>.
- [21] *Copy of an anthropomorphic figurine from Juodkrantė - Vytautas Galdikas - Google Arts and Culture*. URL : [https://artsandculture.google.com/asset/copy-of-an-anthropomorphic-figurine-from-juodkrant%C4%97-vytautas-galdikas/YAF3T\\_Grqil09g](https://artsandculture.google.com/asset/copy-of-an-anthropomorphic-figurine-from-juodkrant%C4%97-vytautas-galdikas/YAF3T_Grqil09g).
- [22] Théodore Turquet de MAYERNE. *Pictoria sculptoria & quae subalternarum artium, 1620 : le manuscrit de Turquet de Mayerne / presente par M. Faidutti et C. Versini*. Lyon : Audin, 1974.
- [23] Jan HONZÍČEK. « Curing of Air-Drying Paints : A Critical Review ». In : *Industrial & engineering chemistry research* 58.28 (juin 2019), p. 12485-12505. DOI : [10.1021/acs.iecr.9b02567](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02567). URL : <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02567>.
- [24] J.P. HELME. *Revue française des corps gras*. T. 41. Jan. 1994, p. 13-19.
- [25] Ornella ZOVI. « Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV) ». Thèse de doct. INSA de Rouen, 2009. URL : <https://theses.hal.science/tel-00560888>.
- [26] Contributeurs aux projets WIKIMEDIA. *Siccattivazione*. Mai 2022. URL : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Siccattivazione#/media/Fichier:DryingOilDiene'.png>.
- [27] Arkadiusz JANAS et al. « Shrinkage and mechanical properties of drying oil paints ». In : *Heritage science* 10.1 (nov. 2022). DOI : [10.1186/s40494-022-00814-2](https://doi.org/10.1186/s40494-022-00814-2). URL : <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00814-2>.
- [28] Contributeurs aux projets WIKIMEDIA. *Réflexion (optique)*. Jan. 2024. URL : [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flexion\\_\(optique\)#/media/Fichier:Diffuse\\_refl.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flexion_(optique)#/media/Fichier:Diffuse_refl.gif).
- [29] Contributeurs aux projets WIKIMEDIA. *Réflexion (physique)*. Jan. 2024. URL : [https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flexion\\_\(physique\)#/media/Fichier:Reflection\\_models.svg](https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flexion_(physique)#/media/Fichier:Reflection_models.svg).

- [30] LESGENIES2STSTAN. *Principe de l'image de synthèse*. Fév. 2016. URL : <https://imagesdesynthese.wordpress.com/2016/01/25/principe-de-limage-de-synthese-2/>.
- [31] J. Clerk MAXWELL. « On the Dynamical Theory of Gases ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157 (1867), p. 49-88. ISSN : 02610523. URL : <http://www.jstor.org/stable/108968> (visité le 29/05/2024).
- [32] Isaac NEWTON. *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*. London : Royal Society, 1687.
- [33] R. HOOKE. « Lectures de potentia restitutiva, or, Of spring explaining the power of springing bodies ». In : (1687).
- [34] Patrick OSWALD. *Rhéophysique, ou comment coule la matière*. Belin. Échelles. Jan. 2005. ISBN : 2-7011-3969-4.
- [35] Rod CROSS. « Elastic and viscous properties of Silly Putty ». In : *American Journal of Physics* 80.10 (oct. 2012), p. 870-875. ISSN : 0002-9505. DOI : [10.1119/1.4732086](https://doi.org/10.1119/1.4732086). eprint : [https://pubs.aip.org/aapt/ajp/article-pdf/80/10/870/13135329/870\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aapt/ajp/article-pdf/80/10/870/13135329/870_1_online.pdf). URL : <https://doi.org/10.1119/1.4732086>.
- [36] M. REINER. « The Deborah Number ». In : *Physics Today* 17.1 (jan. 1964), p. 62-62. ISSN : 0031-9228. DOI : [10.1063/1.3051374](https://doi.org/10.1063/1.3051374). eprint : [https://pubs.aip.org/physicstoday/article-pdf/17/1/62/8261061/62\\_1\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/physicstoday/article-pdf/17/1/62/8261061/62_1_online.pdf). URL : <https://doi.org/10.1063/1.3051374>.
- [37] R.P. CHHABRA et John F. RICHARDSON. *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology : Engineering Applications*. Sept. 2008. URL : <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BA87575377>.
- [38] David V. BOGER. « Demonstration of upper and lower Newtonian fluid behaviour in a pseudoplastic fluid ». In : *Nature* 265.5590 (jan. 1977), p. 126-128. DOI : [10.1038/265126a0](https://doi.org/10.1038/265126a0). URL : <https://doi.org/10.1038/265126a0>.
- [39] M. HOUSKA. « Engineering Aspects of the Rheology of Thixotropic Liquids. » Thèse de doct. Czech Technical University of Prague, 1981.
- [40] Christophe CHEVALLIER. *Écoulements élongationnels de solutions diluées de polymères*. Jan. 2009.
- [41] Sylwia RÓŻAŃSKA et al. « Extensional viscosity measurements of concentrated emulsions with the use of the opposed nozzles device ». In : *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31.1 (mars 2014), p. 47-55. DOI : [10.1590/s0104-66322014000100006](https://doi.org/10.1590/s0104-66322014000100006). URL : <https://doi.org/10.1590/s0104-66322014000100006>.
- [42] E. GUYON, Jean-Pierre HULIN et Lionel PETIT. *Hydrodynamique physique*. Jan. 2001. DOI : [10.1051/978-2-7598-0274-6](https://doi.org/10.1051/978-2-7598-0274-6). URL : <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-0274-6>.
- [43] Frederik BRASZ. « Liquid jet formation in laser-induced forward transfer ». In : (mai 2016). DOI : [10.13140/RG.2.1.2240.6003](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2240.6003).
- [44] A.V. BAZILEVSKII et al. « "Failure of polymer solution filaments" ». In : *Vysokomolekulyar. Soedineniya, Ser. A* 39 (mars 1997), p. 474-482.

- [45] Michael RENARDY. « A numerical study of the asymptotic evolution and breakup of newtonian and viscoelastic jets ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 59.2-3 (sept. 1995), p. 267-282. DOI : [10.1016/0377-0257\(95\)01375-6](https://doi.org/10.1016/0377-0257(95)01375-6). URL : [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(95\)01375-6](https://doi.org/10.1016/0377-0257(95)01375-6).
- [46] V. M. ENTOV et E. J. HINCH. « Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 72.1 (sept. 1997), p. 31-53. DOI : [10.1016/s0377-0257\(97\)00022-0](https://doi.org/10.1016/s0377-0257(97)00022-0). URL : [https://doi.org/10.1016/s0377-0257\(97\)00022-0](https://doi.org/10.1016/s0377-0257(97)00022-0).
- [47] *CC BY-SA 4.0 Deed / Attribution-ShareAlike 4.0 International / Creative Commons*. URL : <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>.
- [48] Joseph Antoine Ferdinand PLATEAU. « Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur (3e série) ». In : *Mémoires de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique* (). URL : <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:264994747>.
- [49] Minh NGUYEN. « Investigation and prediction the extensional viscosity of okra mucilage using Giesekus model ». In : *Biorheology* 59 (sept. 2022), p. 1-14. DOI : [10.3233/BIR-220006](https://doi.org/10.3233/BIR-220006).
- [50] Gareth MCKINLEY. « Visco-elasto-capillary thinning and breakup of complex fluid ». In : *British Soc. Rheol.* (jan. 2005), p. 1-49.
- [51] Gareth H. MCKINLEY et Anubhav TRIPATHI. « How to extract the newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer ». In : *Journal of Rheology* 44.3 (mai 2000), p. 653-670. DOI : [10.1122/1.551105](https://doi.org/10.1122/1.551105). URL : <https://doi.org/10.1122/1.551105>.
- [52] Demetrios T. PAPAGEORGIOU. « On the breakup of viscous liquid threads ». In : *Physics of Fluids* 7.7 (juill. 1995), p. 1529-1544. DOI : [10.1063/1.868540](https://doi.org/10.1063/1.868540). URL : <https://doi.org/10.1063/1.868540>.
- [53] Shi JIN et Lance R COLLINS. « Dynamics of dissolved polymer chains in isotropic turbulence ». In : *New Journal of Physics* 9.10 (oct. 2007), p. 360. DOI : [10.1088/1367-2630/9/10/360](https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/360). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/360>.
- [54] Shelley L. ANNA et Gareth H. MCKINLEY. « Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids ». In : *Journal of Rheology* 45.1 (jan. 2001), p. 115-138. DOI : [10.1122/1.1332389](https://doi.org/10.1122/1.1332389). URL : <https://doi.org/10.1122/1.1332389>.
- [55] C. FURMIDGE. « Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention ». In : *Journal of Colloid Science* 17 (1962), p. 309-324. DOI : [10.1016/0095-8522\(62\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90011-9).
- [56] L. LANDAU et B. LEVICH. « Dragging of a liquid by a moving plate ». In : *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 17 (1942), p. 42.
- [57] B. V. DERJAGUIN. « On the thickness of a layer of liquid remaining on the walls of vessels after their emptying, and the theory of the application of photoemulsion after coating on the cine film ». In : *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 20 (1943), p. 349.
- [58] Contributeurs aux projets WIKIMEDIA. *Problème de Landau-Levich*. Avr. 2023. URL : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Probl%C3%A8me\\_de\\_Landau-Levich#/media/Fichier:Schema\\_landau\\_levich\\_2\\_peter\\_Favreau.svg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Probl%C3%A8me_de_Landau-Levich#/media/Fichier:Schema_landau_levich_2_peter_Favreau.svg).

- [59] Stéphane DORBOLO. « The wetting properties of frosted glass ». In : *Papers in physics* 13 (déc. 2021), p. 130006. DOI : [10.4279/pip.130006](https://doi.org/10.4279/pip.130006). URL : <https://doi.org/10.4279/pip.130006>.
- [60] C. CLASEN et al. « How dilute are dilute solutions in extensional flows? » In : *Journal of Rheology* 50.6 (nov. 2006), p. 849-881. ISSN : 0148-6055. DOI : [10.1122/1.2357595](https://doi.org/10.1122/1.2357595). eprint : <https://pubs.aip.org/sor/jor/article-pdf/50/6/849/16666262/849\1\online.pdf>. URL : <https://doi.org/10.1122/1.2357595>.
- [61] Péter SZABÓ. « Transient filament stretching rheometer ». In : *Rheologica Acta* 36.3 (jan. 1997), p. 277-284. DOI : [10.1007/bf00366669](https://doi.org/10.1007/bf00366669). URL : <https://doi.org/10.1007/bf00366669>.
- [62] Wouter MATHUES et al. « CaBER vs ROJER—Different time scales for the thinning of a weakly elastic jet ». In : *Journal of Rheology* 62.5 (août 2018), p. 1135-1153. DOI : [10.1122/1.5021834](https://doi.org/10.1122/1.5021834). URL : <https://doi.org/10.1122/1.5021834>.
- [63] Jens EGGERS. « Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows ». In : *Reviews of Modern Physics* 69.3 (juill. 1997), p. 865-930. DOI : [10.1103/revmodphys.69.865](https://doi.org/10.1103/revmodphys.69.865). URL : <https://doi.org/10.1103/revmodphys.69.865>.
- [64] Michael RENARDY. « Some comments on the surface-tension driven break-up (or the lack of it) of viscoelastic jets ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 51.1 (jan. 1994), p. 97-107. DOI : [10.1016/0377-0257\(94\)85005-4](https://doi.org/10.1016/0377-0257(94)85005-4). URL : [https://doi.org/10.1016/0377-0257\(94\)85005-4](https://doi.org/10.1016/0377-0257(94)85005-4).