



**HAL**  
open science

# Fluides à seuil en milieux confinés : microstructure, glissement et films de savon

Justin Péméja

► **To cite this version:**

Justin Péméja. Fluides à seuil en milieux confinés : microstructure, glissement et films de savon. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1112 . tel-03585777

**HAL Id: tel-03585777**

**<https://theses.hal.science/tel-03585777>**

Submitted on 23 Feb 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Numéro National de Thèse : 2020LYSE1112

## **THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**École Doctorale N° 52**  
**Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)**

**Spécialité de doctorat : Physique**

Présentée en vue d'une soutenance le 09/07/2020, par :

**Justin Péméja**

---

# **Fluides à seuil en milieux confinés : microstructure, glissement, et films de savon**

---

Devant le jury composé de :

Lorenceau, Elise	DR CNRS	LIPhy, Université Grenoble-Alpes	Rapporteuse
Restagno, Frédéric	DR CNRS	LPS, Université Paris-Saclay	Rapporteur
Joly, Laurent	Professeur	iLM, UCBL Lyon 1	Examineur
Freyssingéas, Eric	MCF	ENS de Lyon	Examineur
Barentin, Catherine	Professeure	iLM, UCBL Lyon 1	Directrice de thèse
Le Merrer, Marie	CR CNRS	iLM, UCBL Lyon 1	Directrice de thèse

---

---

*C'est souvent par surprise  
Que survient le désarroi*

*Pour ramener des larmes  
Il suffit de glisser  
Le doigt sur la joue  
De bas en haut  
Il s'agit de viser  
Le doigt vers la source  
Le pied dans l'eau*

*Remonter l'estuaire  
Garder l'étoile filante  
Dans l'Est lunaire  
Laisser le sourire  
Grimper les pommettes  
Laisser les faussettes  
Creuser la fente*

*Regarder l'équipage  
Une bonne fois pour toutes  
Quitter le rivage  
Orienter la proue  
Puis passer la dune  
Sans dire un mot  
De bas en haut*

*Notre barque de fortune  
Efface les maux  
Et puis les remous  
Il suffit qu'on glisse  
Dans la pirogue à vague  
Plus qu'un brin d'écume  
Sur le micro-canal*

*C'est ainsi paraît-il  
Que survient la joie*

---

Maxime PEMEja, Glissement dans un micro-canal



# Remerciements

Toutes les personnes qui m'ont accompagné, aidé, supporté et inspiré durant les trois dernières années méritent une place de choix dans ces remerciements. Je ne pourrai certainement pas en donner une liste exhaustive, au risque de m'étaler indécement sur ma vie personnelle, mais je vais quand même tenter d'être méthodique, et ceci pour une raison très simple. Si, d'aventure, vous êtes en train de lire ces remerciements, il est bien plus probable que vous soyez une personne importante de mon entourage (professionnel et/ou personnel), qu'un·e scientifique seulement intéressé·e par la dynamique de microgels de polymère confinés.

Merci tout d'abord aux membres du jury, Élise Lorenceau, Frédéric Restagno, Éric Feysingas et Laurent Joly. J'ai eu la chance de vous rencontrer en personne durant mes études, je vous estime scientifiquement et humainement, et je suis donc fier que vous jugiez mon travail. Merci plus particulièrement à Élise et Frédéric pour avoir rapporté ce manuscrit, en respectant les délais alors que je ne les avais moi-même pas tenus.

Merci à mes directrices Catherine Barentin et Marie Le Merrer. Vous m'avez transmis votre intérêt pour ce sujet et convaincu de sa grande richesse scientifique. Vous m'avez accordé votre précieuse confiance, et cela malgré mon rythme parfois décousu et mes jeux dangereux avec les deadlines. J'ai énormément appris de vos qualités de physiciennes, et j'espère pouvoir un jour me vanter faire preuve d'une attention et d'une bienveillance à l'égard de mes étudiant·es comparable à la vôtre. Le plus admirable reste sans doute l'accompagnement dont j'ai bénéficié durant les deux derniers mois de rédaction. Cette période était difficile à traverser pour tous·te·s, mais vous avez été disponibles à 200%, que ce soit au début du confinement pour m'encourager à me mettre sérieusement au travail, ou dans les derniers jours pour relire minutieusement mes chapitres à des horaires pas possibles, et répondre à mes questions par téléphone un beau dimanche ensoleillé.

Merci à l'équipe Liquides&Interfaces de l'iLM, pour l'accueil chaleureux et la bonne ambiance que chacun·e contribue à entretenir. J'ai bénéficié de conditions de travail exceptionnelles et j'en tire plein d'enseignements pour la suite. Tomber sur un groupe présentant une grande diversité d'intérêts et de compétences, toujours prêt à en faire profiter les autres, c'est déjà pas mal. Si on peut en plus y ajouter une politique d'égalité exemplaire et une vigilance à la parole et au bien-être de toutes - y compris pendant le confinement – alors là c'est le pompon !

Un grand merci aux camarades du quotidien à la Doua, en particuliers : Vicky, Clem, Tomtom, Elise, Arsène, Malèke. J'aurais pu citer d'autres personnes formidables, mais qui restent plus en périphérie de mon champ de vision. Je garderai des souvenirs impérissables de nos repas au Domus, du puit de potentiel d'Evariste Galois, et je glousse encore de nos meilleures farces en salle café, en salle scotch, ou dans le bureau de Ong. Merci aussi pour les apéros rigoureux et la relecture arrosée de mes chapitres : soyez certain·es que je vous rendrai la pareille en bonne et due forme.

Merci à mes équipes de colocataires qui se sont succédées pendant ces trois ans. Tous ces hihi et ces blablas avec vous deux Lara et Mounia, vous m'avez apporté joie pétillante, et stimulations bobio-intello-déficientes, tout ce qu'on aime en somme. Oh et puis, ce confinement qui ne présageait rien de bon avec vous Sam et Rémi, on ne s'en est pas si mal sorti·es au final hein ? Quant à la coloc de Villeurbanne... C'était évidemment un immense bonheur de finir d'écrire ma thèse dans ce havre de paix, de verdure, et de musique. Sans parler de cette somptueuse soirée de fin de thèse qui restera à jamais dans les mémoires.

---

Pendant ma thèse, j'ai pris la chance et le risque de m'adonner à beaucoup de pratiques créatives, et en particulier de courir sur des planches autres celles des estrades des amphis de fac. Ce fut tant d'occasions de travailler avec des groupes d'amies exceptionnelles, sur des projets qui ne l'étaient pas forcément, mais qui ont eu le mérite de créer des connexions indélébiles entre nous. Ces expériences m'ont grandement nourri, et m'ont apporté à la fois le carburant nécessaire à mon bien-être, tout en me demandant un investissement tel que j'en venais à douter de mes choix de vie : est-ce que je ne serais pas mieux sur scène à plein-temps ? Merci à la Fanfarovis, Double-vitrage3000, Le collectif suspendu, La Gralternative, la LIMuL, les pirates. . . Mention spéciale à BÈRK qui reste le projet musical le plus abouti et dont je suis le plus fier.

Force est de citer quelques amies que j'ai admirées au cours de ces aventures, et qui resteront d'énormes influences pour moi : Tomtom, Roro, Valou, Jacquelou, Zach, Antton, Jaja, Jujo, Winnie, Corto, CamCam, Raph, Ann, Michou, Léo, Valentine, Leez, Alice, Hugh, Samuel, Lucie, Gorge, Pleuh...

Merci à Terre d'Ancrages, pour les rencontres pleines de trésors, pour l'acquisition de compétences connexes en cuisine et en secrétariat, et surtout pour les prises de conscience qui ont petit à petit entraîné ma politisation radicale, et qui m'ont amené progressivement vers le monde militant intersectionnel lyonnais. C'est en piochant dans tous ces univers à la fois que je formerai ma dream-team pour aller faire la révolution : Claire, Raphaëlle, Ahmed, Darius, Alice, Léna, Quentin, Miche, Nolwenn, Marie, Thibeau, Sana, Gildas, Théo, Winnie, Sam, Gousse, Cobie, et la liste est encore longue...

Merci à toutes ces personnes inspirantes qui ont croisé ma route et contribué à mon bien-être pendant cette période : Scaro, Miette, Ninou, Lumi, Pauline, Sam, Calypso, Ben, Ronan, Billy, Clémentine, Soléanne...

Merci à mes amies artistes, qui agrémentent avec brio ce manuscrit de quelques touches sensibles : Maxime, Victor, Winnie, Sam, Soléanne.

Merci aux amies d'enfance du groupe BBT, vous entretenez nos liens fragilisés par le monde des adultes et je vous en suis tellement reconnaissant. C'est peut-être pour me tenir à l'oeil, car vous savez mieux que personne à quel point c'est la pire idée du monde que je devienne le prof de vos enfants.. ?

Merci aux petits parents, pour leur compréhension et leur soutien inconditionnel.

Merci enfin, et encore, à Winnie, pour être cette personne exceptionnelle qui m'apporte tant.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Notions introductives</b>	<b>5</b>
1.1 Rhéologie .....	6
1.1.1 Solide, liquide, ou les deux ? .....	6
1.1.2 Généralités sur les fluides complexes .....	8
1.2 Fluides à seuil .....	11
1.2.1 Le "jamming", à l'origine de la contrainte seuil .....	11
1.2.2 La loi de Herschel-Bulkley .....	11
1.2.3 Tour d'horizon des modèles .....	12
1.2.4 Limites de la rhéologie globale .....	14
1.3 Microgels de polymère .....	18
1.3.1 Présentation .....	18
1.3.2 Le Carbopol .....	19
1.4 Glissement des fluides complexes sur une paroi .....	21
1.4.1 Approche historique du glissement et motivations .....	21
1.4.2 Mesures de longueurs de glissements .....	23
1.4.3 Glissement de lubrification des fluides complexes .....	24
1.4.4 Loi de friction des fluides à seuil .....	25
1.5 Capillarité et films minces .....	28
1.5.1 La tension de surface : approche macroscopique .....	28
1.5.2 Approche microscopique d'une interface .....	31
1.5.3 Dynamique d'une interface .....	32
1.5.4 Entraînement d'un film libre stationnaire : modèle de Frankel .....	34
<b>2 Préparation et caractérisation macroscopique des suspensions de microgels</b>	<b>37</b>
2.1 Préparation des systèmes .....	37
2.1.1 Préparation des gels de Carbopol .....	37
2.1.2 Utilisation d'autres fluides complexes .....	39



2.2	Une expérience typique de rhéologie .....	40
2.2.1	Principe .....	40
2.2.2	Protocole .....	40
2.2.3	Résultats et analyse .....	42
2.3	Comparaison des rhéologies de différents gels de Carbopols.....	43
2.3.1	Influence de la concentration en Carbopol sur les courbes d'écoulement.....	43
2.3.2	Module élastique et concentration de jamming .....	45
2.3.3	Bilan des données rhéologiques .....	48
2.4	Rhéologie des autres systèmes .....	50
2.4.1	PAA non-réticulé .....	50
2.5	Mesures de tension superficielle .....	50
2.5.1	Expérience de la goutte pendante.....	50
2.5.2	Résultats et discussion .....	52
2.6	Conclusion .....	53
<b>3</b>	<b>Etude de la microstructure du Carbopol par microscopie confocale de fluorescence</b>	<b>55</b>
3.1	Introduction .....	55
3.1.1	Motivations.....	55
3.1.2	État de l'art .....	56
3.2	Quelques éléments de théorie sur les solutions de polymère.....	57
3.2.1	Chaîne de polymère isolée.....	57
3.2.2	Chaîne de polymère neutre en régime semi-dilué .....	59
3.2.3	Modélisation du Carbopol.....	62
3.3	Méthodes expérimentales.....	67
3.3.1	Addition directe de fluorophores dans les gels.....	67
3.3.2	Greffage covalent de fluorophores sur les monomères .....	68
3.3.3	Microscopie confocale de fluorescence.....	69
3.3.4	Analyse des images .....	71
3.4	Résultats et discussion .....	72
3.4.1	Influence du protocole de préparation .....	72
3.4.2	Discussion sur le lien entre $R$ mesuré, $R$ théorique, et les données de la littérature .....	73
3.4.3	Influence de la concentration en Carbopol.....	74
3.4.4	Comparaison des deux fluorophores .....	75
3.4.5	Influence de la concentration en fluorophore sur la mesure .....	77
3.4.6	Résultats du greffage covalent .....	83
3.5	Conclusion .....	85
<b>4</b>	<b>Glissement à la paroi d'un micro-canal</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction .....	88
4.2	Article : Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels.....	88

4.3	Compléments à la publication .....	97
4.3.1	Obtention des profils de vitesse .....	97
4.3.2	Stabilité de la loi de friction du Carbopol vis-à-vis du cisaillement .....	98
4.3.3	Contrainte à la transition de régime .....	99
4.3.4	Effets instationnaires .....	100
4.4	Conclusion .....	101
<b>5</b>	<b>Films de savon de fluides complexes</b> .....	<b>103</b>
5.1	Introduction .....	103
5.2	Méthodes expérimentales.....	107
5.2.1	Dispositif de tirage de film .....	107
5.2.2	Mesure d'épaisseur par réflectométrie.....	107
5.2.3	Mesure d'épaisseur par transmission .....	109
5.2.4	Comparaison des deux méthodes .....	113
5.3	Épaisseur du film entraîné.....	115
5.3.1	Comportement général .....	115
5.3.2	Plateau de l'épaisseur à basse vitesse.....	116
5.3.3	Comportement à haute vitesse .....	118
5.3.4	Discussion sur le taux de cisaillement dans le film .....	119
5.4	Évolution du film aux temps longs.....	124
5.4.1	Comportement général .....	125
5.4.2	Instabilité et rupture du film .....	125
5.5	Conclusion .....	127
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>131</b>
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>142</b>
	<b>A Compléments sur les expériences de rhéologie</b> .....	<b>143</b>
A.1	Erreur sur la valeur de contrainte donnée en géométrie plan-plan.....	143
A.2	Influence du glissement .....	143
	<b>B Synthèse organique : greffage covalent de fluorophore sur le Carbopol</b> .....	<b>145</b>
B.1	Stratégie de la synthèse.....	145
B.2	Protocole.....	146
	<b>Résumé – Abstract</b> .....	<b>147</b>



# Introduction générale

Croyez-moi ou non, mais au moment où j’entrepris de rédiger une introduction à mon manuscrit de thèse, je renversai une tasse de café sur mon lit. À ma décharge, ma maladresse inconditionnelle et celle de la personne qui partageait cet instant avec moi ne sont pas les seules responsables de cet incident regrettable. J’accuserais donc volontiers la gravité, l’affinité de la solution aqueuse avec les fibres de cellulose constituant le drap et favorisant son imbibition, ou encore l’évaporation hétérogène de l’eau qui laissera par la suite des tâches disgracieuses. Ironie du sort, le flacon de lessive était vide, et cet écoulement tragique entraîna sur le champ une séance de préparation de produits détergents « maison », repoussant une fois de plus l’écriture de ce paragraphe.

Ce préambule, laissant un souvenir amer, illustre le fait que la manipulation des fluides est un savoir-faire que nous développons depuis des millénaires. Ils sont omniprésents dans notre quotidien, et la compréhension et le contrôle de leur comportement représentent un enjeu de taille dans tous les domaines de la physique, qu’il s’agisse de la description de l’univers, du mouvement des micro-organismes, des dynamiques atmosphériques et océaniques ou de la conception de dispositifs microfluidiques pour des applications industrielles ou médicales. Il serait pourtant bien naïf de penser que cette ancienne et intense pratique des fluides ait permis d’en comprendre toutes les propriétés, et que l’innovation sur leur utilisation aujourd’hui ne concerne plus que des défis technologiques. En effet, en progressant dans mes études de physique, je me suis moi-même posé des questions qui reviennent d’ailleurs très fréquemment dans les multiples discussions que j’ai pu avoir sur mon sujet de thèse avec des personnes non-initiées : pourquoi la recherche fondamentale sur les fluides est-elle encore aussi active aujourd’hui ? Que nous reste-t-il à explorer ? Ces questions me sont posées avec insistance, et souvent avec une pointe d’hilarité, au fur et à mesure que je présente les systèmes que j’étudie. En effet, mes objets d’étude sont des fluides a priori très anodins, dans lesquels on n’a plus l’habitude de trouver une certaine fascination : pâte de dentifrice, mayonnaise, mousse, peinture, gels hydroalcooliques... On me demande ensuite souvent pourquoi les physicien·nes n’ont toujours pas trouvé la recette magique de la mayonnaise (végétalienne) stable dans le temps, et impossible à rater. La réponse est très simple, et justifie ma thèse : si la recherche sur ces fluides est si active depuis trente ans<sup>1</sup>, c’est qu’il nous reste encore énormément de choses à comprendre sur eux.

Malgré leur apparente diversité, les matériaux que je viens de citer présentent plusieurs caractéristiques communes. À notre échelle macroscopique, ils se comportent comme des solides si on ne les sollicite pas suffisamment fort. Par exemple, sous l’effet de son propre poids seulement, le gel hydroalcoolique posé sur une surface horizontale semble immobile. En revanche, si on applique sur lui une contrainte suffisante, il peut s’écouler selon les mêmes lois que les liquides. Cette transition vers l’état liquide sous la contrainte est appréciable pour nous, car elle permet d’extraire le gel à travers un petit orifice en appliquant une pression sur son contenant, mais aussi de se l’étaler sur les mains. On appelle ces matériaux des *fluides à seuil*, faisant ainsi référence au seuil de contrainte qu’il faut appliquer au fluide pour qu’il puisse être décrit comme un liquide.

L’origine commune des caractéristiques des fluides à seuil est leur structure microscopique. Celle-ci est constituée d’objets élastiques et déformables, de taille micrométrique, comprimés les uns sur les autres, et se trouvant ainsi *bloqués* dans un état hors-équilibre. Ces objets sont des bulles pour une mousse, des gouttes pour une émulsion, et des réseaux de polymères gonflés pour un gel. La contrainte seuil provient de la résistance

---

1. Le prix Nobel de Pierre Gilles de Gennes en 1991 attira une remarquable attention de la communauté scientifique à la physique de la matière molle.

élastique de la structure à une faible sollicitation. Le fluide que j'étudie est un gel de polymère nommé Carbopol, formé d'une assemblée de pelotes de polymère gonflées appelées *microgels*. Au cours de ma thèse, un soin particulier a été accordé à la caractérisation et à la modélisation de la microstructure du gel.

Mon travail s'inscrit dans la problématique des écoulements de fluides à seuil *confinés* à de petites échelles, de l'ordre de 10 à 100 microns. Dans mes expériences sur le Carbopol, le confinement joue deux rôles sur les écoulements. Premièrement, il exacerbe les effets de surface. Deuxièmement, à cause de la structure granulaire, le confinement peut mettre en défaut la description du fluide en terme de milieu continu. J'ai ainsi étudié les gels de Carbopol dans deux situations de confinement, intéressantes aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue des applications : l'écoulement dans un micro-canal, et l'écoulement dans un film de savon.

L'écoulement d'un fluide à seuil dans un micro-canal en laboratoire peut modéliser un écoulement dans les pores d'une roche (boues dans la nature, gels utilisés pour la fracturation hydraulique), ou bien dans un capillaire (industrie cosmétique, applications médicales). Parmi les caractéristiques spécifiques aux fluides à seuil dans cette situation, on trouve le *glissement aux parois*, qui est celle sur laquelle nous nous concentrerons. Bien que souvent peu significatif, le glissement s'observe aussi à l'échelle macroscopique. Par exemple, si on reprend le gel hydroalcoolique, il suffit de le poser sur une surface inclinée et bien lisse, comme un mur en carrelage par exemple, pour le voir glisser en bloc sur la surface en conservant sa forme initiale. Afin de prédire et contrôler les propriétés de glissement, il convient de comprendre le lien entre la contrainte (ici liée au poids du gel) et la vitesse de glissement (qui est ici simplement la vitesse de l'échantillon puisqu'il glisse en bloc).

Un film de savon est une fine pellicule de liquide confinée entre deux interfaces liquide-air. Il s'agit du constituant élémentaire d'une mousse, qui donne ainsi un point de départ pour l'étude des propriétés de ces matériaux que l'on trouve dans l'industrie cosmétique, l'industrie agro-alimentaire, ou comme précurseurs des mousses solides dans l'industrie du bâtiment. La formation et la stabilité d'un film de savon d'un liquide simple — tel qu'une solution aqueuse contenant des tensioactifs — sont des phénomènes étudiés depuis longtemps sur lesquels beaucoup d'éléments sont désormais compris. En revanche, peu de travaux se sont intéressés aux films de savon de fluides à seuil, problème complexifié à la fois par la prise en compte de la rhéologie non-newtonienne et de l'élasticité du fluide, et par la présence d'une microstructure de taille non négligeable par rapport à l'épaisseur des films.

## Organisation du manuscrit

Le chapitre 1 me permet d'introduire non seulement des définitions et notions préliminaires qui faciliteront la compréhension de mes résultats, mais aussi les contextes et les enjeux scientifiques variés dans lesquels s'inscrit mon travail de thèse. On peut résumer ce chapitre en quatre messages principaux :

- La rhéologie fournit les outils théoriques et expérimentaux pour caractériser le comportement intermédiaire entre solide et liquide des fluides à seuil. C'est une approche macroscopique nécessaire, mais pouvant être insuffisante voire mise en défaut aux petites échelles.
- Le Carbopol est constitué d'une suspension dense de microgels de polyélectrolyte. Il est souvent considéré comme un système modèle pour l'étude des fluides à seuil. Pourtant, sa microstructure est mal connue et dépend du type de produit utilisé.
- Le glissement des fluides complexes aux interfaces est un domaine de recherche très actif. En particulier, les lois de friction des fluides à seuil sont connues pour faire intervenir la taille de la microstructure et son niveau de compression (modèle élasto-hydrodynamique), mais l'état des connaissances souffre d'un manque d'unification de tous les comportements observés.
- Les propriétés mécaniques des interfaces, caractérisées entre autres par la tension de surface, peuvent être modifiées par des tensioactifs. Lorsqu'on crée un film d'eau savonneuse, son épaisseur est fixée par la compétition entre les forces interfaciales et la viscosité du liquide (modèle de Frankel).

Chacun de ces messages constitue une amorce à l'un des chapitres qui suit.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des protocoles de préparation des gels de Carbopol, et à leur caractérisation macroscopique (rhéologie et tension de surface). Les expériences de rhéologie permettent de dégager des éléments importants de la physique des suspensions de microgels qui seront précieux dans la suite de mon travail. En particulier, on détermine la contrainte seuil  $\sigma_V$ , le module élastique des microgels  $G_p$ , et la concentration de *jamming*  $c^*$ .

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation microscopique des suspensions de Carbopol. La théorie des polyélectrolytes nous permet de proposer une modélisation du microgel de Carbopol, dont on déduit la distance moyenne entre deux enchevêtrements grâce à la rhéologie. Le rayon du microgel, noté  $R$ , est obtenu par microscopie confocale de fluorescence, et mesure de l'ordre du micromètre. Ayant l'objectif de la mesure de  $R$  en toile de fond, nous étudions l'interaction de la microstructure avec différents fluorophores. Nous développons aussi une technique de marquage covalent du Carbopol par une molécule fluorescente, qui vient consolider nos mesures de  $R$  et apporter des perspectives intéressantes pour des études ultérieures.

Dans le chapitre 4, je présente notre étude du glissement des suspensions de Carbopol contre une paroi. Nous mesurons le profil de vitesse de l'écoulement du gel dans un canal par vélocimétrie de particules. Nous en déduisons la vitesse de glissement, que nous étudions en fonction de la contrainte hydrodynamique à la paroi (loi de friction). Grâce à notre dispositif, la vitesse de glissement varie sur quasiment 7 ordres de grandeur, ce qui nous permet d'observer la transition entre deux régimes de friction. Les lois de friction de chaque régime sont reliées quantitativement aux propriétés microscopiques de la suspension. Nous mettons en évidence le rôle d'une contrainte caractéristique  $\sigma_E$  sur la délimitation entre les deux régimes de glissement, dont la valeur dépend uniquement de l'état de compression du système.

Le chapitre 5 présente les résultats d'expériences de tirage de films savonneux à interfaces libres, formés à partir de suspensions de Carbopol. Deux types d'expériences sont mis en œuvre afin d'étudier l'épaisseur du film stationnaire en formation, ainsi que son évolution ultérieure : la réflectométrie, et l'absorption de la lumière par un colorant. Le film mesure quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. Aux basses vitesses d'entraînement, son épaisseur tend vers une constante, dont la valeur semble être fixée par la microstructure et non par ses propriétés rhéologiques macroscopiques. Enfin, nous observons une instabilité originale du film aux temps longs : initialement homogène, celui-ci se sépare en zones d'épaisseurs différentes.



# Chapitre 1

## Notions introductives

---

<b>1.1 Rhéologie.....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Solide, liquide, ou les deux?.....	6
1.1.2 Généralités sur les fluides complexes.....	8
<b>1.2 Fluides à seuil.....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Le "jamming", à l'origine de la contrainte seuil.....	11
1.2.2 La loi de Herschel-Bulkley .....	11
1.2.3 Tour d'horizon des modèles.....	12
1.2.4 Limites de la rhéologie globale.....	14
<b>1.3 Microgels de polymère.....</b>	<b>18</b>
1.3.1 Présentation .....	18
1.3.2 Le Carbopol.....	19
<b>1.4 Glissement des fluides complexes sur une paroi.....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Approche historique du glissement et motivations.....	21
1.4.2 Mesures de longueurs de glissements .....	23
1.4.3 Glissement de lubrification des fluides complexes.....	24
1.4.4 Loi de friction des fluides à seuil .....	25
<b>1.5 Capillarité et films minces .....</b>	<b>28</b>
1.5.1 La tension de surface : approche macroscopique.....	28
1.5.2 Approche microscopique d'une interface .....	31
1.5.3 Dynamique d'une interface .....	32
1.5.4 Entraînement d'un film libre stationnaire : modèle de Frankel .....	34

---



## 1.1 Rhéologie

### 1.1.1 Solide, liquide, ou les deux ? <sup>1</sup>

La rhéologie (du grec rheo, couler et logos, étude) est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte mécanique. Notre expérience quotidienne de la sollicitation de la matière, couplée à des souvenirs de nos cours de sciences de la tendre époque, nous donne une certaine intuition du vocabulaire employé pour décrire les propriétés des matériaux. En particulier, les petit-es comme les grand-es sauront aisément distinguer l'état solide et l'état liquide, assurant avec conviction que le premier est dur, tandis que le second coule. Je vais définir ces deux modèles idéaux de matière condensée, et utiliser ce prétexte pour introduire des grandeurs physiques qui seront abondamment utilisées dans la suite de ce manuscrit.

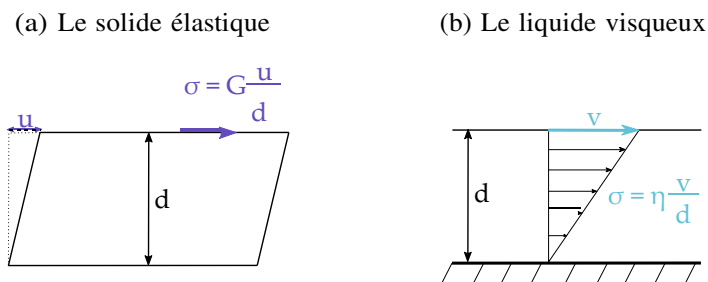


Figure 1.1: Schémas illustrant les lois idéales de cisaillement des solides (a) et des liquides (b).

#### Le solide est élastique

Un solide est un matériau qui conserve sa forme en absence de force extérieure appliquée, ou en présence d'une force assez faible (comme la gravité) pour que la déformation ne soit pas visible à l'œil nu. En appliquant une force plus importante, le solide va se déformer, mais si la force n'est pas trop grande, puis supprimée, il reprend sa forme initiale. Cette propriété de réversibilité de la déformation, nommée *élasticité*, est à la fois nécessaire et suffisante à un matériau pour appartenir à la catégorie de solide. La déformation élastique d'un solide est illustrée sur la figure 1.1(a). Le taux de déformation du solide, noté  $\gamma$ , est défini par le rapport  $u/d$ . Celui-ci produit dans le solide une contrainte qui lui est proportionnelle, et qui tend à le ramener à sa forme initiale :

$$\sigma = G \frac{u}{d} = G\gamma . \quad (1.1)$$

Cette équation constitue la loi de Hooke de déformation élastique des solides. Elle introduit la contrainte de cisaillement  $\sigma$ , qui est la force par unité de surface (exprimée en Pa) que le solide oppose à sa déformation.  $G$  est appelé le module élastique de cisaillement, il permet de quantifier la rigidité du solide. Il est de l'ordre de  $10^6$  pour un morceau de caoutchouc, et de  $10^{11}$  Pa pour du verre.

#### Le liquide coule

Un liquide soumis à son propre poids occupe tout le volume qu'on lui met à disposition. Les molécules qui constituent le liquide sont soumises à l'agitation thermique (la température) et sont en constante évolution, il n'a donc aucune organisation interne. Toute sollicitation du matériau entraîne alors une transformation irréversible, c'est ce qu'on nomme l'écoulement. Néanmoins, les molécules ne sont pas indépendantes les unes des autres dans leurs mouvements. Elles s'attirent et s'entrechoquent, si bien qu'un mouvement d'ensemble de ces particules en

<sup>1</sup>. Ce paragraphe a été rédigé de façon à être accessible à tous-tes, et relève donc plus de vulgarisation scientifique que d'une véritable entrée en matière. La-e lecteur-ice initié-e pourra se suffire de la figure 1.1 pour la définition des notations, et aller directement au paragraphe 1.1.2.

un point donné entraîne un mouvement de leurs congénères dans le même sens. Imaginons un bateau voguant à la surface de la mer : celui-ci entraîne nécessairement les molécules d'eau à son contact, ainsi que plusieurs couches de fluide en dessous de lui. Il faut descendre au-delà d'une certaine profondeur pour que l'eau reste immobile et ne ressente pas le passage du bateau. La capacité des liquides à s'écouler librement est donc limitée par cette propriété qui tend à établir un champ de vitesse homogène, et qui se nomme la viscosité, notée  $\eta$ . La figure 1.1(b) illustre la mise en mouvement d'une couche inférieure de fluide, provoquée par la contrainte fluide de la couche supérieure se déplaçant à la vitesse  $v$  :

$$\sigma = \eta \frac{v}{d} = \eta \dot{\gamma}, \quad (1.2)$$

où l'on a introduit le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , dérivée temporelle du taux de déformation. Un liquide est dit *simple*, ou *newtonien*, lorsque il répond instantanément à une sollicitation selon l'équation 1.2 appelée loi de Newton, avec une viscosité  $\eta$  constante, c'est-à-dire indépendante du temps, de l'intensité de la force appliquée, de sa direction, et de l'histoire des contraintes antérieures subies par le fluide. C'est le cas de l'eau ( $\eta \sim 10^{-3}$  Pa.s), du glycérol ( $\eta \sim 1$  Pa.s), ou encore du miel liquide ( $\eta \sim 10^2$  Pa.s). Notons que cette situation suppose que le taux de cisaillement soit homogène, et donc un profil de vitesse linéaire. Les liquides ne respectant pas l'équation (1.2) avec  $\eta$  constante sont appelés les liquides *non-newtoniens*, ils font partie de la famille plus large des fluides complexes qui auront toute notre attention au paragraphe 1.1.2.

### Et la piscine à balles ?

Quelle est la différence entre une piscine d'eau et une piscine à balles, et pourquoi peut-on dire sans ambiguïté que l'une est liquide, et que c'est moins évident pour l'autre ? Les molécules d'eau constituant la piscine mesurent de l'ordre de  $10^{-10}$  m, sont indéformables, et sont en perpétuel réarrangement. Les balles de plastiques mesurent de l'ordre de  $10^{-2}$  m, et sont déformables élastiquement. Bien trop grandes pour ressentir l'agitation thermique, ces dernières se compriment les unes sur les autres sous l'effet de leurs propres poids et semblent immobiles.

Armés de courage, prenons notre élan et plongeons la tête la première dans les deux piscines. Que se passe-t-il ? Au début du mouvement, les comportements des deux piscines sont très similaires, notre énergie cinétique propulse les particules autour de nous, elles roulent les unes sur les autres et dissipent notre énergie en nous ralentissant. Néanmoins, nous nous accorderons sur le fait que nous ralentirons beaucoup plus vite dans la piscine à balles, jusqu'à un moment intéressant où nous allons nous immobiliser, immergés sous les balles. La piscine à balle est-elle alors "au repos" ? Certainement pas ! Le poids de notre corps comprime les balles, et elles-même se compriment les unes sur les autres en se déformant élastiquement, prêtes à restituer cette énergie stockée dès que nous bougerons à nouveau. En l'état, notre corps n'exerce plus sur ce milieu une contrainte de cisaillement suffisante pour réarranger la structure.

Cette image permet de donner une intuition de l'origine de la complexité des fluides. Je l'ai exploitée à de nombreuses reprises dans des circonstances de vulgarisation de mon sujet de thèse. La taille des constituants élémentaires d'un fluide, ainsi que la façon dont ils interagissent entre eux, détermine les propriétés d'écoulement du fluide. Pour des molécules gigantesques (tels que des polymères), ou une assemblée de gouttelettes d'huile de tailles micrométriques dispersées dans de l'eau (une émulsion), la viscosité du milieu augmente par rapport à celle de l'eau liquide, et dépend de l'intensité de la sollicitation mécanique. Lorsque les constituants élémentaires sont suffisamment gros (ou suffisamment concentrés) pour être au touche-touche, et qu'ils présentent individuellement des propriétés élastiques, telles que les balles de la piscine, on obtient un matériau ressemblant en tout point à un solide, à condition que la contrainte qu'on lui fait subir n'excède pas une certaine valeur. Reprenons l'image du corps humain en flottaison sur les balles de la piscine. La contrainte créée par une masse  $m = 100$  kg dans un champ de gravité  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$  réparti sur une surface de  $S = 0.5 \text{ m}^2$  est de l'ordre de  $mg/S \sim 2.10^3 \text{ Pa}$ , ce qui donne une idée de la *contrainte seuil* en-dessous de laquelle la piscine à balles peut stocker l'énergie sous forme élastique sans s'écouler. Prenons à présent une piscine à toutes petites balles, constituée encore d'une assemblée de boules d'air, mais qui sont cette fois-ci de taille micrométrique... Ce système est en fait ce que nous appelons communément une mousse ! La stabilité de la paroi des bulles est assurée par des molécules interfaciales (des

tensioactifs ioniques pour la mousse de savon, des protéines pour les mousses comestibles...), et les bulles sont en contact via des films d'eau (ou d'un autre solvant). Leur module élastique est lié à la tension de surface du solvant  $\gamma$  et à la taille des bulles  $R$  par  $G' \sim \gamma/R$ . Pour  $\gamma \sim 10$  mN/m et  $R \sim 1$  mm, on obtient  $G' \sim 10$  Pa, ce qui est nettement inférieur à ce qu'on a estimé pour la piscine à balles. Si déposer un objet massif sur de la mousse sans la traverser semble effectivement impossible, celle-ci apparaît bien comme solide sous le seul effet de son propre poids. Elle revient à sa position initiale suite à une déformation faible, et on peut forcer des vibrations en son sein sans qu'elle montre de réorganisation visible. En revanche, si on l'écrase avec une cuillère par exemple, elle s'écoule avec un certain taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , et on peut y définir une viscosité de façon analogue à l'équation 1.2. Ainsi, cette mousse se comporte comme un solide pour une contrainte de l'ordre de quelques Pa, et comme un liquide pour une contrainte grande devant une dizaine de Pa. On ne peut pas décréter a priori son "état physique" sans connaître les caractéristiques du mouvement.

J'espère avoir réussi à faire sentir le rôle crucial joué par la microstructure dans les propriétés macroscopiques des fluides. Celle-ci est à l'origine de l'immense diversité de comportements rhéologiques que je vais présenter de façon un peu plus technique au paragraphe suivant.

### 1.1.2 Généralités sur les fluides complexes



Figure 1.2: Exemples de fluides complexes rencontrés au quotidien. De gauche à droite : mousse de bière, ketchup, moutarde, mayonnaise, dentifrice, béton<sup>2</sup>.

#### Définition

Les fluides complexes concernent tellement de domaines différents de la physique qu'il est difficile et même peu pertinent de s'accorder sur une définition universelle de ces matériaux. Nous pouvons rester très larges en les désignant comme des systèmes auto-organisés, dont les propriétés mécaniques sont intermédiaires entre solides et liquides, et sensibles à des paramètres extérieurs (forces, température, champs électro-magnétiques...). Une définition possible, tirée de Wikipédia, s'applique bien aux systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse : les fluides complexes sont des mélanges binaires présentant une coexistence entre deux phases : solide-liquide (suspensions ou solutions contenant des macromolécules telles que des polymères ou des micelles géantes), solide-gaz (milieux granulaires), liquide-gaz (mousses) et liquide-liquide (émulsions).

Comme le montre la figure 1.2<sup>2</sup>, les fluides complexes sont omniprésents au quotidien, et la compréhension et la prédiction de propriétés adaptées à un certain besoin représente un grand enjeu à la fois fondamental et industriel. Une branche de la physique est entièrement consacrée à l'étude des mousses [1]. De nombreux travaux portent spécifiquement sur des émulsions alimentaires, telles que le ketchup [2], ou la mayonnaise [3]. Les yaourts, constitués d'un réseau de protéines, sont également très intéressants d'un point de vue fondamental puisque leur écoulement entraîne des ruptures au sein du réseau, faisant ainsi de ces matériaux des gels fragiles [4, 5].

<sup>2</sup>. Images tirées de : <https://www.usinenouvelle.com/editorial/pour-transporter-un-liquide-faites-le-mousser> ; <http://farmersalmanac.com/food/2011/06/06/make-your-own-ketchup-mustard-mayo> ; <http://www.medisite.fr/a-la-une-des-dentifrices-toxiques-pour-le-foie.732229.2035.html> ; <http://bronzoperasso.fr/bon-a-savoir-beton>

Les solutions de polymère se trouvent surtout dans d'autres usages quotidiens moins gastronomiques, comme dans les gels à cheveux, les shampoings, et autres produits cosmétiques [6]. Par exemple, la rhéologie des pâtes de dentifrice industrielles offre une grande diversité de comportements selon leur composition exacte, et des études récentes s'intéressent notamment à leur évolution temporelle [7]. D'autres exemples en lien avec ceux du quotidien sont les peintures, certaines encres, et de nombreux fluides biologiques (sang, mucus, sperme, etc) dont la dynamique d'écoulement joue un rôle crucial dans les différents systèmes vasculaires [8]. À plus grande échelle, on trouve les matériaux de construction comme certains bétons et certaines boues de forage qui présentent des comportements complexes, notamment le fait qu'ils "vieillissent" (cf paragraphe 1.2.4), et ont donc des propriétés physiques dépendantes du temps. Nous pouvons mentionner par exemple l'engouement pour les mousses de ciment, prisées pour leur manipulation aisée à l'état liquide, leurs propriétés d'isolation grâce aux bulles d'air, et leur robustesse mécanique une fois que le ciment s'est solidifié par réaction d'hydratation [9]. Enfin, les mélanges liquide-solide sont aussi présents naturellement sur Terre et donc dans le domaine de la géophysique, on peut citer les sables mouvants et le magma [10].

### Une grande diversité de comportements de la viscosité

J'ai défini la viscosité d'un fluide par la relation (1.2), en partant d'une situation de cisaillement simple, représentée figure 1.1. Il est légitime de s'interroger sur la possibilité d'étendre cette définition aux fluides complexes. Macroscopiquement, tout se passe comme si la viscosité  $\eta$  de ces derniers dépend de la façon dont ils sont excités mécaniquement. Il est donc impossible de donner la viscosité d'un fluide complexe sans préciser dans quel état mécanique il se trouve (par exemple s'il est au repos). De plus, comme nous y reviendrons au paragraphe 1.2.4, le champ de vitesse qui s'établit n'est pas, en général, linéaire comme sur le schéma. On peut déjà citer la formation de bandes de cisaillement ("shear-banding"), notion sur laquelle je reviendrai au paragraphe 1.2.4, correspondant à l'apparition de domaines distincts à l'intérieur du fluide avec des taux de cisaillement différents. La viscosité est ainsi une grandeur locale et contextuelle, et n'est plus à proprement parlé une caractéristique du fluide.

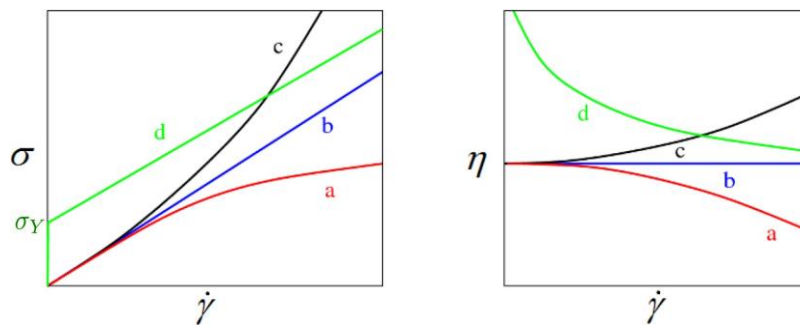


Figure 1.3: À gauche, contrainte  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour les quatre grands types de fluides. À droite, viscosité apparente  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  pour ces mêmes fluides. Les différents types de fluides sont : (a) les fluides rhéofluidifiants ; (b) les fluides newtoniens ; (c) les fluides rhéoépaississants ; (d) les fluides à seuil. Les images sont tirées de <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/comment-coulent-les-fluides.xml>.

Malgré cette difficulté inhérente aux fluides complexes, on peut quand même mesurer des viscosités moyennes lors d'expériences de rhéométrie macroscopiques que je présenterai au paragraphe 2.2, en même temps que mes résultats sur les systèmes étudiés durant ma thèse. Ces expériences mesurent  $\sigma$  et  $\dot{\gamma}$  dans la matière, ainsi que la viscosité  $\eta$  apparente, qui est définie comme le rapport de ces deux grandeurs. Les courbes ainsi obtenues sont appelées les courbes d'écoulement. On peut distinguer, en plus du cas newtonien (figure 1.3 courbe b), trois types de comportements :

- Le premier est le cas d'un fluide dit rhéofluidifiant, pour lequel la viscosité diminue avec le taux de cisaillement (figure 1.3 courbe a). C'est le cas le plus fréquent, étudié dans de nombreux fluides complexes, et qui correspond notamment aux solutions de polymère [11].

- Le deuxième cas est celui des fluides rhéoépaississants, pour lesquels la viscosité augmente avec le taux de cisaillement (figure 1.3 courbe c). Ce cas est présenté par les milieux granulaires, et s'explique par une augmentation continue de la friction entre les grains lorsqu'on augmente leur cisaillement [12]. Certaines suspensions de grains solides dans des liquides présentent quant à elle une augmentation discontinue de la viscosité. L'exemple le plus connu, y compris par le grand public, est celui des solutions d'amidon de maïs. Lorsqu'on dilue de l'amidon de maïs dans de l'eau, on constate un écoulement aisé si on le mélange lentement, mais celui-ci se durcit si on l'excite sur des temps très courts. Deux modèles expliquant le rhéoépaississement discontinu sont en concurrence depuis une vingtaine d'années. Le premier s'appuie sur la formation d'"hydroclusters" par les particules soumises aux interactions hydrodynamiques [13], le second décrit une transition de la lubrification par les couches de solvant entre les grains vers un régime de friction drastiquement plus élevé [14]. Ce n'est que récemment qu'une représentation unifiée des deux phénomènes permettant de séparer la contribution des deux mécanismes a été mise en évidence [15].
- Le troisième cas concerne les fluides à seuil, qui ont un comportement de solide élastique pur tant que l'on applique une contrainte inférieure à la contrainte seuil  $\sigma_Y$  (Figure 1.3 courbe d). En-dessous de cette contrainte, la viscosité ne peut pas être définie puisque le fluide ne coule pas. Ce cas, correspondant notamment aux gels, aux mousses, et aux émulsions, est celui qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse.

Il est important de noter que cette classification est très simpliste, et qu'en pratique les fluides peuvent présenter plusieurs de ces caractéristiques. Par exemple, les fluides à seuil sont généralement aussi rhéofluidifiants, et les fluides rhéoépaississants sont souvent rhéofluidifiants à bas taux de cisaillements.

### Visco-élasticité

Les notions présentées ci-dessus pour la viscosité correspondent à un comportement en écoulement établi (ou stationnaire). On peut se demander comment va réagir le fluide vis-à-vis d'une excitation qui présente un temps caractéristique. D'un point de vue phénoménologique, lorsque l'on va exercer des contraintes sur des temps courts, le fluide complexe aura un comportement de type solide, avec dans certains cas une réponse de type élastique ou une possibilité de fracture. Si l'on exerce des contraintes sur des temps plus longs, l'échantillon aura tendance à couler et aura donc un comportement de type visqueux avec une viscosité mesurable [16]. Pour cela, on va étudier la façon dont réagit le fluide lorsqu'il est soumis à une excitation oscillante. Le plus facile est d'imposer une excitation sinusoïdale, et de mesurer la contrainte créée en fonction des différentes fréquences. On fixe une valeur de déformation à  $\gamma_0$ , et la mesure se fait en oscillant avec une amplitude correspondant à cette déformation et une fréquence  $f = \omega/2\pi$  que l'on fera varier :

$$\underline{\gamma}(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (1.3)$$

Il est important de choisir la déformation suffisamment petite, pour rester dans le domaine linéaire.

En exprimant le module de cisaillement comme la réponse impulsionnelle du système linéaire, puis en passant dans l'espace de Fourier, on a :

$$\underline{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \dot{\underline{\gamma}}(\tau) d\tau \quad \longrightarrow \quad \underline{\sigma} = G^*(\omega) \underline{\dot{\gamma}}, \quad (1.4)$$

où  $G^* = G' + iG''$  est le module de cisaillement complexe. La partie réelle  $G'$ , appelée module élastique, contient les propriétés élastiques du fluide et fera l'objet de beaucoup d'attention dans ce manuscrit. La partie imaginaire  $G''$ , associée à la dissipation énergétique d'origine visqueuse, est appelée le module de perte. En réécrivant 1.4, on obtient :

$$\underline{\sigma} = G' \underline{\dot{\gamma}} + iG'' \underline{\dot{\gamma}} = G' \underline{\dot{\gamma}} + \frac{G''}{\omega} \underline{\dot{\gamma}}. \quad (1.5)$$

Le préfacteur  $G''/\omega$  du taux de cisaillement est homogène à une viscosité. Il correspond en fait à la partie réelle  $\eta'$  de la viscosité complexe définie par  $\underline{\eta} = \frac{G^*}{i\omega}$ . L'équation (1.5) se ré-écrit :

$$\underline{\sigma} = G' \underline{\dot{\gamma}} + \eta' \underline{\dot{\gamma}}. \quad (1.6)$$

L'équation (1.6) fait clairement apparaître les contributions élastiques et visqueuses, et peut être vue comme une généralisation des lois de Hooke et Newton aux fluides complexes. La mesure des modules élastiques et visqueux nous donne les informations nécessaires pour connaître la réponse fréquentielle de l'échantillon dans le cadre de petites déformations (régime linéaire). Lorsqu'on effectue un balayage en fréquence, on observe en général un croisement entre les deux modules, indiquant un changement du comportement visqueux vers un comportement élastique, ce qui permet de définir un temps de relaxation  $\tau$ . Ce dernier correspond à un temps caractéristique d'excitation au-dessus duquel le fluide sera plutôt visqueux et en-dessous duquel il sera plutôt élastique. Des modèles historiques des fluides complexes permettent de calculer ces grandeurs et notamment leurs dépendances en fréquence, le plus connu étant le modèle de Maxwell [16].

## 1.2 Fluides à seuil

### 1.2.1 Le "jamming", à l'origine de la contrainte seuil

Comme nous l'avons compris au paragraphe 1.1.1, la contrainte seuil a pour origine la compaction d'un ensemble désordonné de particules, permise à condition que les particules occupent un pavage suffisant de l'espace pour être en contact les unes avec les autres. Ce phénomène, appelé blocage (ou *jamming* en anglais)<sup>3</sup>, suscite un grand intérêt des physicien-nes de la matière molle depuis quelques décennies. Imaginons un système initialement dilué et non contraint, à une température fixée. L'augmentation de la densité volumique de particules conduit inévitablement à un nouveau système dans lequel les particules sont interconnectées, ce qui diminue drastiquement leurs mobilités relatives. Macroscopiquement, cela se traduit par une augmentation brutale de la viscosité lorsque la concentration devient suffisante. Il s'agit d'une transition d'un état liquide vers un état "solide" désordonné, dans lequel les particules sont piégées hors-équilibre par la friction ou la compression ayant lieu entre elles. Il y a alors deux façons de ramener le système à l'état liquide : augmenter la température pour donner l'énergie nécessaire au franchissement de la barrière cinétique, ou appliquer une contrainte supérieure à celle créée par les particules. Ces transitions universelles ont été théorisées dans des travaux tels que ceux de Trappe *et al.* [17], et illustrées dans le diagramme de phase de Liu *et al.* [18]. Pour les fluides à seuil, l'application d'une contrainte supérieure à la contrainte seuil permet de traverser la transition solide/liquide d'un système à température et densité de particules fixées. À contrainte nulle et à température ambiante, nous notons  $c^*$  la concentration correspondant au jamming. D'un point de vue pratique, le jamming s'observe par exemple lorsqu'on fait monter une mayonnaise ou une aquafaba : l'épaississement a lieu une fois que suffisamment de petits objets d'une phase ont été mélangés à l'autre phase. Le même mot est utilisé pour les milieux granulaires. En effet, lorsqu'on fait s'écouler des grains dans un tube de section de plus en plus courte, on constate qu'en général l'écoulement se bloque pour une dimension du tube nettement supérieure à celle des grains. Cet effet est utilisé de nos jours dans certaines innovations technologiques, telles que des bras de robot pouvant saisir des objets<sup>4</sup>.

### 1.2.2 La loi de Herschel-Bulkley

Parmi plusieurs modèles décrivant la rhéologie des fluides à seuil, le plus utilisé est le modèle de Herschel-Bulkley [19], noté HB et défini par

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n & \text{si } \sigma \geq \sigma_Y \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \sigma < \sigma_Y . \end{cases} \quad (1.7)$$

La loi de HB permet d'ajuster les courbes d'écoulement avec trois paramètres  $\sigma_Y$ ,  $K$ ,  $n$ . La "consistance"  $K$  joue un rôle analogue à celui de la viscosité. Le cas  $n = 1$  correspond à un fluide dit "de Bingham", représenté sur

3. Puisqu'il est abondamment utilisé tel quel par la communauté, j'écrirai plutôt jamming dans la suite de ce manuscrit.

4. L'université de Columbia a développé des bras de robots nommés "jamming grippers" et fonctionnant sur ce principe : <https://www.creativemachineslab.com/jamming-gripper.html>



la courbe (d) de la figure 1.3. En pratique, les fluides à seuil présentent un exposant  $n = 0.2-0.8$ . La dérivée de la courbe d'écoulement  $\sigma'(\dot{\gamma})$ <sup>5</sup> est alors une fonction décroissante de  $\dot{\gamma}$ .  $n$  quantifie donc le caractère rhéofluidifiant du fluide de HB. Contrairement à  $\sigma_Y$  et  $K$ ,  $n$  varie assez peu avec la concentration ou la température pour un système donné, ce qui fait de lui un paramètre caractéristique du matériau pertinent, aussi bien pour les mousses [20], que les émulsions [21] ou les microgels de polymère [22].

À grand taux de cisaillement, la contrainte seuil est négligeable et on obtient pour la courbe d'écoulement une simple loi de puissance

$$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c = \frac{\sigma_Y}{K} \Rightarrow \sigma = K\dot{\gamma}^n. \quad (1.8)$$

Le taux de cisaillement de changement de régime  $\dot{\gamma}_c$  sépare un domaine de contrainte où la dynamique est dominée par le seuil  $\sigma_Y$ , d'un domaine dominé par la contrainte visqueuse  $K\dot{\gamma}^n$  [23]. L'échelle de temps  $\tau = 1/\dot{\gamma}_c$  associée est un temps caractéristique du matériau qui s'est avéré pertinent pour décrire les mécanismes microscopiques régissant l'écoulement à des contraintes du même ordre de grandeur que  $\sigma_Y$  [24].

### 1.2.3 Tour d'horizon des modèles

Cette section résume les modèles théoriques développés pour décrire les comportements des fluides à seuil. Si la rhéologie de volume, et notamment la loi de HB, est bien comprise aujourd'hui, nous verrons au paragraphe 1.2.4 d'autres caractéristiques encore vivement débattues théoriquement.

En se penchant sur l'échelle microscopique, l'écoulement d'un système jammé se fait grâce à une succession de deux mécanismes : des déformations élastiques réversibles, et des réarrangements irréversibles ("plastiques") locaux. Le nombre de réarrangements plastiques par unité de temps en un point donné est appelé "fluidité". Intuitivement, la fluidité doit augmenter avec la contrainte locale. Cependant, elle doit aussi dépendre de la dynamique du voisinage, et plus précisément, elle doit augmenter à proximité d'une zone où la fluidité était déjà élevée. Ceci s'explique par la relaxation de la contrainte élastique, libérée suite à un évènement plastique, et se propageant de proche en proche dans le milieu. Les fluides à seuil présentent ainsi des écoulements *coopératifs*. Les modèles que je vais présenter exploitent cette idée de différentes manières. Ils s'appuient tous sur une approche mésoscopique de type champ-moyen, adaptée à ces systèmes qui présentent généralement un peu de polydispersité, et des interactions faibles et de courte portée.

Le modèle "SGR" (Soft Glassy Rheology) a été proposé par Sollich *et al.* [25] pour expliquer la transition de jamming et la mise en écoulement d'un fluide à seuil. L'échantillon est soumis à un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  homogène et constant. Il est découpé en éléments mésoscopiques, qui sont piégés dans un puit énergétique au repos. On définit dans chaque élément un taux de déformation  $l$ , et un paramètre de stabilité  $E$  qui permet de calculer la probabilité pour chaque élément de franchir la barrière énergétique correspondant à un évènement plastique. La fonction densité de probabilité  $P(E, l, t)$  pour un élément d'être déformé de  $l$  dans un puit d'énergie  $E$  à l'instant  $t$ , obéit à une équation-maîtresse qui permet de déduire la contrainte locale  $\sigma = kl$ , où  $k$  est le module élastique des particules. Fielding *et al.* ont couplé l'équation du modèle SGR à une équation de diffusion sur la température effective du système, qui permet de rendre compte du caractère non-local de cette approche et donc de la coopérativité [26]. Une difficulté de ce modèle pour le comparer aux expériences réside dans la grande liberté sur les ingrédients physiques à introduire pour définir la barrière énergétique et la température effective.

Le modèle "STZ" (Shear Transformation Zone) a été proposé par Falk et Langer [27]. L'esprit général de cette théorie est similaire à celui du modèle SGR, la différence principale étant que la contrainte de cisaillement est une variable homogène imposée à l'échantillon. On y définit alors des zones de fragilité élevée (les STZ), où les réarrangements plastiques des éléments sont fortement liés à ceux de leur voisin. La question de la taille de la STZ, pouvant varier de une à plusieurs dizaines de particules, reste ouverte actuellement. Les expériences

<sup>5</sup>. correspondant en fait à une définition de la viscosité plus appropriée pour les fluides complexes, qu'on distingue de la viscosité apparente  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ .

de fluides à seuil en milieu confiné analysées par le modèle de fluidité (Goyon *et al.* [28]) — sur lequel nous reviendrons par la suite — apportent des éléments de réponse [29, 30].

On peut citer aussi le modèle "NL" (comme non-local) développé par Pouliquen *et al.* dans le contexte des milieux granulaires [31]. Le caractère non-local de la rhéologie est essentiel dans ce modèle, puisqu'il est basé sur les fluctuations de contrainte provoquées dans l'ensemble de l'échantillon par un cisaillement local. Le modèle NL explique bien les écoulements gravitaires de grain dans des silos ou en géométrie de Couette, mais il ne permet pas de décrire les cycles d'hystérésis des courbes d'écoulement de certains fluides à seuil, ni l'influence des conditions aux limites (glissement, rugosité des surfaces...).

### Le modèle KEP et le modèle de fluidité

Je vais présenter avec un peu plus de détails le modèle "KEP" (Kinetic elasto-plastic), développé par Bocquet *et al.* [32], dont découlent les équations sur la fluidité qui nous serviront par la suite. Il est basé sur la description proposée par Hébraud et Lequeux [33], qui permet d'expliquer l'apparition du seuil rhéologique dans les courbes d'écoulement d'un système traversant la transition de jamming. Le modèle KEP introduit en plus le caractère non-local, en s'inspirant de l'idée de Pouliquen *et al.* [31] de rajouter un terme de propagation de la fluidité.

L'échantillon est découpé en blocs élémentaires de la taille des particules constituant le fluide. L'idée est similaire au modèle SGR :  $\dot{\gamma}$  est imposé et supposé constant dans l'échantillon, chaque bloc  $i$  porte une contrainte locale  $\sigma$ , et on étudie la distribution de contrainte  $P_i(\sigma, t)$ . Localement, la contrainte augmente par réponse élastique suite au cisaillement imposé. Les contraintes supérieures au seuil  $\sigma_Y$  relaxent vers zéro avec un temps caractéristique  $\tau$  à cause d'événements plastiques. Enfin, la contrainte évolue à cause d'événements plastiques voisins, qui se propagent élastiquement de proche en proche. L'équation-maîtresse qui en découle fait intervenir un taux de réarrangement local  $\Gamma_i$ . Dans le domaine des contraintes du même ordre de grandeur que  $\sigma_Y$ , les auteurs dérivent que  $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^{1/2}$ , qui n'est autre qu'un cas particulier de la loi de HB. L'exposant  $n = 1/2$  est proche de ce qui est mesuré pour de nombreux systèmes, et en particulier les gels de Carbopol étudiés durant ma thèse.

L'autre résultat important concerne ce que nous appellerons la fluidité dans la suite, qui est proportionnelle à  $\Gamma$  :

$$\Gamma \propto f = \frac{\dot{\gamma}}{\sigma}. \quad (1.9)$$

Dimensionnellement, la fluidité  $f$  est définie comme l'inverse de la viscosité  $\eta$ . Le modèle KEP montre que  $f$  diffuse sur une distance caractéristique  $\xi$ , traduisant la propagation de la fréquence des réarrangements plastiques dans le matériau.  $\xi$  est nommée la longueur de coopérativité, elle représente la portée sur laquelle un réarrangement perturbe l'écoulement dans son voisinage. En régime stationnaire,  $f$  vérifie l'équation

$$\boxed{\xi^2 \Delta f + (f_b - f) = 0}, \quad (1.10)$$

où  $f_b$  est la fluidité de "bulk", c'est-à-dire la fluidité macroscopique qu'on mesurerait en l'absence d'hétérogénéités dans le système. D'après la définition de  $f$  (1.9) et la loi de HB (1.7), on a

$$\begin{cases} f_b = \frac{1}{\dot{\gamma}} \frac{\sigma - \sigma_Y}{K}^{1/n} & \text{si } \sigma \geq \sigma_Y \\ f_b = 0 & \text{si } \sigma < \sigma_Y. \end{cases} \quad (1.11)$$

Il est intéressant de résoudre l'équation (1.10) dans un cas simple pour en dégager des commentaires physiques. Plaçons-nous dans la situation de la figure 1.1(b), appelée écoulement de Couette, et supposons que la couche de fluide supérieure est mise en mouvement stationnaire grâce à l'application d'une contrainte  $\sigma = \Sigma$  uniforme dans l'échantillon. La coordonnée  $z$  décrit la position dans le fluide, et vaut  $z = 0$  et  $z = d$  aux parois. Supposons que la fluidité est identique aux deux parois,  $f(z = 0) = f(z = d) = f_w$ , et que  $f_w$  est différente de  $f_b$ . Ces deux conditions aux limites nous permettent de résoudre (1.10) et donc de déduire le taux de cisaillement



dans l'échantillon :

$$\dot{\gamma}(z) = \Sigma \left[ f_b + (f_w - f_b) \frac{\cosh\left[\frac{d}{2}\left(z - \frac{d}{2}\right)/\xi\right]}{\cosh\left(\frac{d}{2\xi}\right)} \right] \quad (1.12)$$

$f_b$  dépend de  $\Sigma$  selon (1.11), de même que  $f_w$ , si cette dernière est définie comme un paramètre d'ajustement pouvant être étudié en fonction de  $\Sigma$  a posteriori [30, 34]. Tant que  $f_w \neq f_b$ , ce modèle prévoit un  $\dot{\gamma}$  hétérogène dans l'échantillon. Cela souligne l'importance des propriétés des interfaces, puisque celles-ci peuvent modifier l'ensemble de l'écoulement dans la mesure où  $d$  est comparable à  $\xi$ . Une autre remarque intéressante est le fait que l'expression (1.12) prévoit qu'un écoulement peut avoir lieu ( $\dot{\gamma} > 0$ ) si  $\Sigma < \sigma_V$ , puisque cette condition impose seulement que  $f_b = 0$ .

#### 1.2.4 Limites de la rhéologie globale

La rhéologie est une mesure moyennée à l'échelle macroscopique, faisant des hypothèses sur l'homogénéité du taux de cisaillement et les conditions aux limites. Elle fait abstraction du comportement individuel ou collectif des particules constituant le fluide, alors que celui-ci peut s'avérer particulièrement riche. Ce paragraphe a pour but de présenter les mises en évidence expérimentales des écarts à la rhéologie macroscopique, qui ont pu être expliqués par les modèles exposés au paragraphe 1.2.3.

#### Vieillessement et thixotropie

La thixotropie est une notion ancienne et large, qui a été introduite bien avant les développements de la rhéophysique de ces dernières années. Elle peut désigner la propriété qu'ont certains fluides complexes à voir leur rhéologie évoluer au cours du temps pendant l'application d'une contrainte constante<sup>6</sup>, et en particulier au repos, mais le terme de "vieillessement" est plus employé spécifiquement pour cela. Une définition de la thixotropie qui semble plus consensuelle aujourd'hui se rapporte au couplage des phénomènes de vieillissement avec l'écoulement du matériau, qui conduit à une dépendance de sa rhéologie avec l'histoire des contraintes qu'il a vécues. Par exemple, les boues argileuses et les sables humides sont des cas bien connus de fluides thixotropes : ils se restructurent et se solidifient s'ils sont seulement soumis à leur propre poids, mais peuvent se remettre à couler spontanément suite à une brève sollicitation.

Le vieillissement a généralement deux origines possibles. La première est la modification de la structure microscopique suite à des processus physico-chimiques. On peut citer le mûrissement d'Oswald et la coalescence des gouttes/bulles dans les mousses et les émulsions [35], les réactions chimiques impliquant le CO<sub>2</sub> dissous dans les argiles [36], ou encore les ponts capillaires qui se forment entre les grains d'un matériau granulaire [37]. L'autre origine relève plus d'un processus d'activation physique du système par la température. Le système jammé est bloqué cinétiquement dans un état hors-équilibre d'un paysage énergétique complexe. Le mouvement brownien des particules peut lui permettre de l'explorer, afin d'évoluer vers une structure plus stable. Lorsque l'écoulement du matériau est couplé à ce phénomène, il s'y ajoute de longs régimes transitoires de charges et de relaxations des contraintes au sein de la microstructure. Cipelletti *et al.* ont montré l'importance de réarrangements rares et intermittents dans des matériaux au repos [38], dont l'influence persiste lors de la mise en écoulement du système. La revue récente de Joshi *et al.* rassemble de nombreux développements théoriques sur le vieillissement, et unifie ces phénomènes avec les théories sur le jamming [39].

D'un point de vue expérimental, une signature possible de la thixotropie dans les courbes d'écoulement est la différence de contrainte selon que le fluide est cisailé à  $\dot{\gamma}$  croissant ou décroissant, ce qui se traduit par une hystérésis des courbes  $\sigma(\dot{\gamma})$ . On parle dans ce cas de bifurcation de la viscosité. Plusieurs travaux expérimentaux sur des solutions argileuses illustrent bien ce phénomène [40–42], représenté sur la figure 1.4.

<sup>6</sup> Cette définition de la thixotropie est couramment employée en ingénierie cosmétique ou géophysique. C'est d'ailleurs celle qu'on trouve sur Wikipédia et dans des articles de vulgarisation récents tels que <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-rheophysique-matiere-tous-etats/>.

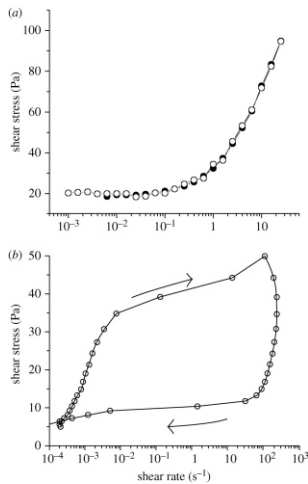


Figure 1.4: Tirée de Moller *et al.* [42] : classification des fluides à seuil. En haut, fluide simple : courbes d'écoulement tracées pour un gel de Carbopol 0.1 % à  $\dot{\gamma}$  croissant (cercles pleins), et décroissant (cercles vides). En bas, fluide thixotrope : hystérésis de la courbe d'écoulement d'une solution de bentonite à 10 %.

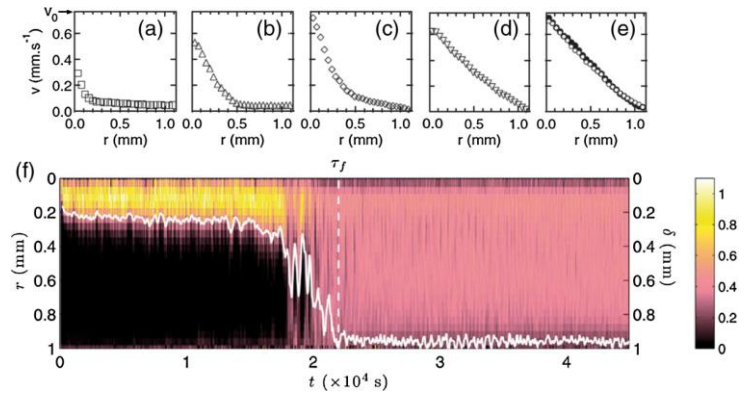


Figure 1.5: Bandes de cisaillement transitoires disparaissant au profit d'un écoulement homogène, tirée de [47]. En haut : profils de vitesse d'un écoulement d'un gel de Carbopol dans une géométrie de Couette à différents instants. En bas : diagramme spatio-temporel du taux de cisaillement. La position de la ligne blanche  $\delta(t)$  indique la séparation entre la phase "liquide" ( $r$  petit), et la phase solide ( $r$  grand). L'instant au bout duquel  $\delta = 1$  est noté  $\tau_f$  (ligne blanche pointillée).

L'hystérésis s'explique par une modification de l'organisation de la microstructure lorsque la contrainte augmente dans le matériau, le rendant "fluidifié" lorsqu'on mesure  $\sigma(\dot{\gamma})$  à  $\dot{\gamma}$  décroissant. Cette modification de la structure sous une contrainte élevée a pu être directement observée dans certains systèmes tels que des gels colloïdaux [43, 44]. Une autre signature de la thixotropie, en revanche, ne peut être observée par une mesure de rhéologie classique macroscopique. Il s'agit de la présence d'un taux de cisaillement seuil  $\dot{\gamma}_c$  en dessous duquel on ne peut pas avoir d'écoulement homogène dans l'échantillon [45]. Les développements théoriques et expérimentaux de ces trente dernières années ont ainsi permis de montrer que, d'un point de vue microscopique, les phénomènes de thixotropie sont étroitement liés à des hétérogénéités de la dynamique dans le matériau que je présenterai au paragraphe suivant.

On parle de fluide à seuil "simple" par opposition à un fluide à seuil thixotrope. La rhéologie d'un fluide à seuil simple est indépendante du temps et du sens de parcours de la courbe  $\sigma(\dot{\gamma})$ . De plus, si on impose un  $\dot{\gamma} \neq 0$  arbitrairement petit au matériau, alors on y mesure une contrainte  $\sigma \geq \sigma_\gamma$ . Inversement, toute contrainte supérieure  $\sigma_\gamma$  conduira (après un temps éventuellement long, cf plus bas) à un taux de cisaillement homogène dans l'échantillon [46].

## Hétérogénéités du taux de cisaillement

La loi de HB (1.7) permet de prévoir l'existence de zones cisailées et non-cisailées dans un écoulement où la géométrie impose une hétérogénéité de la contrainte. En effet, des régions telles que  $\sigma < \sigma_\gamma$  peuvent présenter un  $\dot{\gamma} = 0$ , alors qu'un cisaillement a bien lieu ailleurs. Nous verrons que c'est le cas dans un rhéomètre (paragraphe 2.2), et dans un canal (chapitre 4). Les hétérogénéités qui seront présentées dans ce qui suit sont plus subtiles, puisqu'elles ne sont pas prédites par la rhéologie macroscopique.

Un fluide à seuil globalement au repos peut présenter des régions où persistent des dynamiques individuelles. Kegel *et al.* ont directement observé ce phénomène dans un gel colloïdal : des colloïdes se déplacent dans certaines régions, tandis que d'autres sont immobiles [48]. Ces fluctuations locales du taux de cisaillement peuvent aussi intervenir sous écoulement, comme le montre le travail de Nordstrom *et al.* [49] sur une suspension de microgels dans un micro-canal. Des simulations de dynamique moléculaire réalisées par Chaudhuri *et al.* [50] expliquent ce phénomène, et montrent l'importance d'interactions attractives entre les objets constituant le fluide à seuil.

Lorsque le fluide coule sous une certaine contrainte  $\sigma$  supposée uniforme et supérieure à la contrainte seuil, plusieurs études ont mis en évidence la coexistence de deux régions de  $\dot{\gamma}$  différents [44, 45, 51, 52]. Théoriquement, une séparation de phases, l'une liquide à grand  $\dot{\gamma}$  et l'autre solide à petit  $\dot{\gamma}$ , est prédite par une courbe d'écoulement  $\sigma(\dot{\gamma})$  non-monotone et donc instable, par analogie avec le plateau de Maxwell d'une transition de phase du premier ordre [53]. Ce phénomène porte le nom de *bandes de cisaillement permanentes*. Il est rendu possible par l'existence d'interactions attractives au sein de la microstructure du fluide à seuil [21, 44]. S'il a été prouvé que ces interactions étaient nécessaires, la question de l'intensité minimale reste ouverte aujourd'hui [23].

Le lien avec la courbe d'écoulement est expliqué par des travaux tels que celui de Coussot et Ovarlez [54]. Dans cet article, les auteurs montrent par un modèle phénoménologique simple que la non-monotonie de la courbe d'écoulement d'un fluide à seuil est possible, à condition que le temps caractéristique de relaxation des contraintes visco-élastiques ( $\tau_v \sim \eta/G$ ) soit inférieur au temps caractéristique de restructuration  $\tau_r$  du matériau suite à un événement plastique local. Autrement dit, si le matériau coule suite à une contrainte appliquée supérieure à  $\sigma_v$ , et lorsque  $\tau_v \sim \tau_r$ , le retour à  $\dot{\gamma} = 0$  peut ne pas être homogène dans l'échantillon par diffusion de la quantité de mouvement des particules. Des travaux théoriques [55] et des simulations numériques [56] basées sur le modèle KEP précisent l'origine physique de  $\tau_r$  : plus qu'un temps de rétablissement des liaisons chimiques suite à un réarrangement, il s'agit d'un temps associé à la reconstitution globale du matériau, nommé  $\tau_{\text{age}}$  dans des publications ultérieures [23]. Cela permet de faire le lien entre les bandes de cisaillement permanentes, les interactions attractives, et le processus de vieillissement. Dans une suspension de microgels de Carbopol, les interactions entre microgels sont répulsives (comme nous le verrons au paragraphe 1.3.2), les temps de restructuration des liaisons chimiques et de vieillissement très faibles (quelques secondes), elle ne donne donc pas lieu à des bandes de cisaillement permanentes.

### Phénomènes transitoires

S'il est possible d'atteindre un régime permanent en appliquant une contrainte légèrement supérieure à  $\sigma_v$ , le temps mis pour atteindre ce régime, et la dynamique détaillée de particules durant ce régime transitoire est une question très active encore aujourd'hui. Des études expérimentales menées sur des gels de Carbopol [47] et des solutions de laponite [57] ont mis en évidence l'apparition de bandes de cisaillement transitoires dans les premiers instants de l'écoulement, qui disparaissent au profit d'écoulements linéaires stationnaires bien décrits par la rhéologie macroscopique. La durée du régime transitoire du Carbopol (appelée temps de fluidisation  $\tau_f$ ) augmente lorsque  $\sigma$  s'approche du seuil, et diverge au voisinage de celui-ci. La référence [47], dont est tirée la figure 1.5, mesure une loi d'échelle  $\tau_f \sim 1/(\sigma - \sigma_v)^\beta$ , avec  $\beta \approx 4 - 6$ .

Théoriquement, les bandes de cisaillement transitoires sont attribuées à des événements plastiques isolées, provoqués par des hétérogénéités locales dans le matériau, de façon analogue à ce qui est observé dans des solides présentant des défauts. Le modèle STZ décrit les conséquences de ces événements au sein de la zone de transformation de cisaillement, et a permis de retrouver les lois d'échelle mesurées pour  $\tau_f$  [58]. Plus récemment, le travail théorique de Benzi *et al.* [59] utilise le modèle KEP, et donne un excellent accord entre les résultats expérimentaux de [47] et le champ de fluidité calculé dans le régime transitoire. A travers ce calcul, l'article explicite le lien entre l'extension temporelle de la bande de cisaillement par coopérativité, et les propriétés du régime d'écoulement stationnaire donné par la rhéologie.

### Hétérogénéités de la concentration en particules

Les interactions des particules avec les interfaces peuvent aussi jouer un rôle très important dans la dynamique des fluides à seuil aux petites échelles, et conduire à des hétérogénéités de concentration en particules. On peut donner l'exemple du mouillage d'un fluide à seuil sur une surface, qui est un phénomène mettant en compétition son élasticité et les affinités du solvant et de la microstructure avec le substrat. Joanny *et al.* ont mis en évidence une séparation de l'eau et de la matrice de polymères autour de la ligne triple d'un gel en étalement [60].

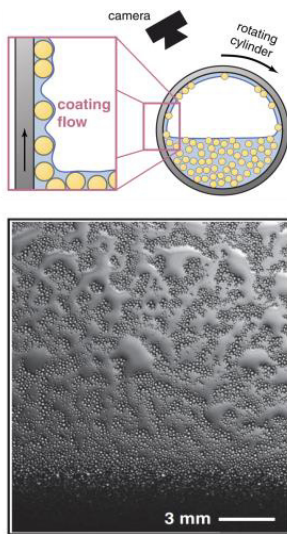


Figure 1.6: Tirée de [61]. En haut : dispositif expérimental d'entraînement d'un film liquide. L'épaisseur du film est comparable à celle des particules en solution, des billes de diamètre  $\sim 100 \mu\text{m}$ . En bas : Séparation de phase, formation d'agrégats de colloïdes et de zones de solvant pur dans le film.

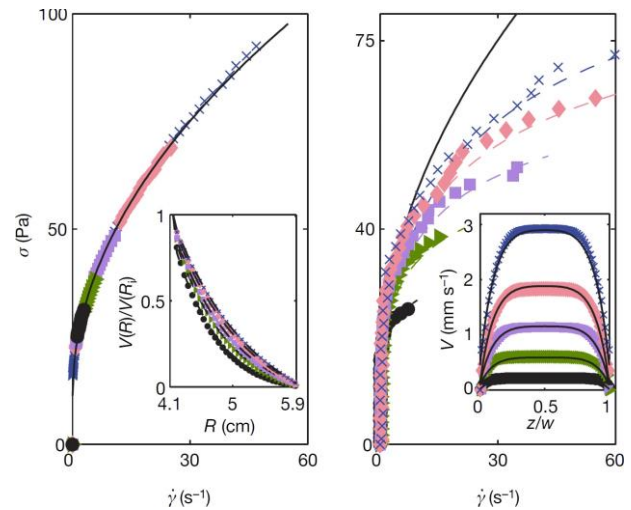


Figure 1.7: Effet du confinement sur l'écoulement coopératif d'une émulsion, tirée de [28]. À gauche, profils de vitesse dans un écoulement de Couette de taille centimétrique (en insert). La rhéologie locale est cohérente avec la rhéologie macroscopique (loi de Herschel-Bulkley en trait noir). À droite : même chose dans un canal d'épaisseur  $w = 250 \mu\text{m}$ . La rhéologie locale, ajustée par le modèle de fluidité de l'équation (1.10) (courbes pointillées), montre que le système est "fluidisé" ( $\dot{\gamma}$  augmente) par rapport aux prédictions macroscopiques. Insert : profils de vitesse ajustés par le modèle de fluidité.

Une autre situation intéressante dans le cadre de mon travail de thèse est celle de l'entraînement de films de liquide minces, qu'on trouve dans l'industrie dans les procédés d'enduction par trempage ("dip-coating" en anglais). Que le film soit tiré par une plaque ou un cadre plongé-e dans un bain liquide, son épaisseur variant de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres peut ne pas être très grande devant la taille de la microstructure. Les énergies élastiques et hydrodynamiques deviennent alors du même ordre de grandeur que les forces capillaires, ce qui peut conduire à une réorganisation de la microstructure. Kao *et al.* ont mis en évidence la séparation d'un film d'une suspension granulaire en deux phases plus ou moins riches en colloïdes [61], analogue à la décomposition spinodale d'une solution de polymères. Des études plus récentes étudiant le tirage de films de fluides complexes ont montré que, selon la vitesse de tirage, le film pouvait entraîner plus ou moins de particules, influençant ainsi son épaisseur et sa stabilité [62, 63].

## Écoulements confinés

Les questions liées au confinement relèvent d'une grande importance pratique, puisqu'elles sont présentes dans de nombreuses situations telles que les écoulements dans les milieux poreux, utilisés dans les procédés d'extraction d'hydrocarbures. Plus précisément, on parle de confinement lorsque la dimension de l'écoulement est comparable à quelques tailles de structure du fluide. À ces échelles, on comprend bien que la rhéologie, qui est fondée sur une description de milieu continu et mesurée au minimum à l'échelle millimétrique, soit mise en défaut. Il est alors nécessaire de prendre en compte le caractère discret des particules constituant le fluide à seuil et de décrire les réarrangements des particules les unes par rapport aux autres induites par cisaillement.

Plusieurs études ont mis en évidence une modification de la micro-structure de certains fluides lorsqu'ils sont confinés, comme dans le noir de carbone [64] ou les mousses [65]. Si ces exemples illustrent l'effet direct du confinement sur la structure du matériau pendant écoulement, on peut également observer un impact du confinement sur sa rhéologie. Le confinement peut en effet modifier les vitesses d'écoulement, et on constate que

celles-ci s'éloignent d'autant plus de celles prévues par la rhéologie macroscopique que le système est fortement confiné [66]. Un des intérêts fondamentaux de l'étude des écoulements en milieu confiné est donc la possibilité de tester l'application de modèles théoriques décrivant la dynamique des fluides à seuil à l'échelle mésoscopique, afin de voir si ces derniers sont robustes aux petites échelles.

C'est ainsi que le modèle de fluidité [29], découlant du modèle KEP [32], a pu expliquer des effets de rhéologie non-locale mesurés dans des fluides à seuil tels que les émulsions [28, 34] (voir figure 1.7) et les gels de Carbopol [30, 66]. Le confinement se manifeste généralement par une augmentation des vitesses par rapport à celles prédites par la rhéologie globale, provoquée par la coopérativité des réarrangements et la fluidisation de l'écoulement au niveau des interfaces.

### **Glissement aux parois et rôle des interfaces**

La rhéologie macroscopique présente des lacunes pour décrire le comportement des fluides aux interfaces, et en particulier les phénomènes de glissement, souvent présents avec les fluides complexes. Le glissement peut induire des effets drastiques et modifier considérablement l'ensemble de l'écoulement, comme le montrent les travaux de Gibaud *et al.* menés avec des gels de laponite [67]. Le travail de Salmon *et al.* réalisé avec des émulsions discute des corrections qu'on peut apporter à la rhéologie classique lorsque du glissement a lieu, mais montre que la compréhension complète des écoulements ne peut se faire sans une mesure locale, complémentaire à la rhéologie et permettant d'accéder à une connaissance précise du glissement aux parois [68]. Une grande partie de mon travail de thèse s'inscrit dans cette problématique, et je présenterai un état de l'art dédié au glissement des fluides complexes dans la partie 1.4.

## **1.3 Microgels de polymère**

Les suspensions de microgels de polymère forment un sous-ensemble des fluides complexes bien particulier, puisqu'il se place à l'interface avec la physico-chimie des polymères, un domaine vaste et riche dans lequel je me suis aventuré au cours de cette thèse. Cette section présente quelques notions introductives sur le sujet, et situe le Carbopol dans le paysage des microgels de polymère étudiés de nos jours.

### **1.3.1 Présentation**

#### **Définitions**

Un gel résulte de l'association de deux constituants : un réseau et un solvant. Le réseau d'un gel de polymères est constitué d'un ensemble tridimensionnel de chaînes de polymères connectées par des noeuds de réticulation. La gélification a lieu si le polymère présente une affinité pour le solvant. En effet, grâce à cette affinité, les molécules de solvant vont solvater les chaînes et gonfler le réseau. Une dénomination particulière des gels est celle des hydrogels, où le solvant absorbé est l'eau. Plusieurs classes d'hydrogels peuvent être répertoriées, selon la nature du réseau et du réticulant. Ainsi les chaînes peuvent être neutres ou chargées. Si elles sont chargées, le gel est nommé gel de polyélectrolyte. Sinon il est nommé gel neutre. Comme mentionné ci-dessus, il est crucial de réticuler le réseau, afin de maintenir sa structure tridimensionnelle et d'éviter que le gonflement lui fasse perdre son architecture. Cette réticulation peut avoir plusieurs origines. Elle peut être qualifiée de physique lorsqu'elle met en jeu des liaisons de faible énergie comme les liaisons électrostatiques, hydrogènes ou de Van der Waals. Elle est qualifiée de chimique lorsque les liaisons inter-chaînes sont covalentes entre les chaînes, ce qui rend le réseau généralement plus stable. Ainsi, un gel chimique est constitué d'un réseau permanent dont la densité de réticulation ne dépend pas de facteurs externes (température, champs électro-magnétiques...). Les chaînes de polymères peuvent être électriquement neutres, et dans ce cas leur état de gonflement résulte juste de la compétition entre la solvation des chaînes par l'eau, et la résistance élastique due à la réticulation



du réseau. Lorsque les chaînes de polymères sont constituées de groupements chargés (polyélectrolytes), l'état de gonflement fait intervenir de la répulsion électrostatique inter-chaîne, et son écrantage par des contre-ions assurant la neutralité de la solution.

Les hydrogels sont classés selon leurs tailles. On parle de macrogel lorsque l'hydrogel s'étend sur une échelle de l'ordre du millimètre ou plus. On parle de microgel lorsque celui-ci a une taille inférieure à la centaine de micromètres. Un "gel" macroscopique, tel que les gels à cheveux ou les solutions hydro-alcooliques, peut ainsi être constitué d'une assemblée dense de microgels.

## Applications

L'étude des microgels présente un grand intérêt fondamental, en particulier pour son aspect inter-disciplinaire : physico-chimie des polymères et des interfaces, rhéologie, hydrodynamique, biophysique. D'un point de vue mécanique, les microgels présentent la particularité d'être déformables, contrairement aux particules solides comme les colloïdes et les granulaires. Ceci laisse présager certaines spécificités, notamment vis-à-vis de leur écoulement dans des milieux confinés. Plus globalement, d'un point de vue conceptuel, ces objets se positionnent comme un intermédiaire entre les particules rigides et les polymères linéaires en solution.

Dans le secteur industriel, on les trouve abondamment dans la cosmétique et l'agro-alimentaire. La maîtrise de la chimie de ces matériaux (densité de charges, taux de réticulation, affinité polymère/solvant...) permet de jouer sur leur état de gonflement, ce qui donne un contrôle des propriétés physiques du matériau. Les microgels dont on peut influencer facilement les propriétés en modifiant les conditions extérieurs sont dits *stimulables*. L'un des stimuli les plus étudiés est celui que j'ai utilisé tout au long de ma thèse : le pH. J'aurai l'occasion de revenir sur ce point dans le cas précis du Carbopol, mais de façon générale, le levier pour une réponse du microgel à une variation de pH provient de groupements ionisables sur les chaînes polymères, dont l'état de charge dépend du pH. Lorsque ces groupements ne sont pas ionisés, les hydrogels se comportent comme des hydrogels neutres. Mais lorsque le pH favorise la forme ionisée, les interactions répulsives entre les charges permettent au réseau d'atteindre des taux de gonflement plus élevés que leurs homologues neutres [69]. Un autre stimulus très utilisé est la température, on parle alors de microgels thermo-sensibles. Comme nous le verrons un peu plus en détail au chapitre 3, l'affinité polymère/solvant est dépendante de la température, si bien que certains microgels présentent une température au-delà de laquelle ils sont en "mauvais solvant" et s'effondrent sur eux-mêmes en expulsant l'eau de la matrice polymère (Lower Critical Solution Temperature, ou LCST). Citons le cas du poly(N-isopropylacrylamide), noté pNIPAM, qui présente une LCST à 32 °C [70]. Mentionnons un autre stimulus intéressant pour les applications biologiques et médicales : le glucose [71]. L'avantage considérable d'un microgel par rapport à un macrogel pour les applications est son temps de réponse très court à un stimulus. Des travaux expérimentaux et théoriques s'intéressent précisément au contrôle de ces temps de réponse [72, 73]. À l'échelle de l'objet unique, ce type de matériaux, et plus particulièrement les microgels, représente un intérêt grandissant auprès de la communauté scientifique, notamment pour des applications dans le domaine biomédical pour la vectorisation et la délivrance contrôlée de principe actif, l'imagerie médicale, ou la détection d'espèces en solution [74, 75].

### 1.3.2 Le Carbopol

#### Présentation

Le Carbopol est un produit de synthèse introduit dans les années 50 par l'ancienne entreprise américaine d'aéronautique Goodrich Corporation. Il s'agit de chaînes d'acides polyacryliques représentées figure 1.8(a), enchevêtrées et réticulées grâce à différents composés chimiques tels que du divinyl-glycol et du polyalkenyl polyether. Le produit utilisé durant ma thèse nous vient de la société Lubrizol. Sur leur site internet, on peut lire que le Carbopol est utilisé comme gélifiant dans différents secteurs d'application de l'entreprise : les produits

de beauté, les produits ménagers, ou encore les produits de santé. On en trouve en particulier dans certains gels de solution hydro-alcoolique <sup>7</sup>.

Dispersé dans de l'eau, le Carbopol donne un pH légèrement acide ( $\sim 3$ ) par dissociation des groupe acryliques. L'ajout d'un agent neutralisant (tel que la soude NaOH, ou le carbonate de potassium  $K_2CO_3$ ) consomme les protons  $H^+$ , et entraîne une extension spectaculaire du volume occupé par les chaînes polyacrylates, jusqu'à un facteur 1000 [22]. Les enchevêtrements forment alors des structures cohérentes de quelques micromètres de diamètre. Lorsque la concentration en polymère dépasse la concentration de jamming  $c^*$ , de l'ordre de 0.05 % en masse, les pelotes formées par les chaînes enchevêtrées s'écrasent les unes sur les autres, conférant ainsi au matériau un seuil rhéologique  $\sigma_V$  et un comportement élastique dominant largement son comportement visqueux (fig. 1.8(b)). On peut alors modéliser le gel de carbopol comme une assemblée désordonnée de microgels de polymères comprimés les uns sur les autres. Cette modélisation est cruciale dans cette thèse, et fera l'objet d'une discussion détaillée dans le chapitre 3 à travers la détermination de la taille des microgels.

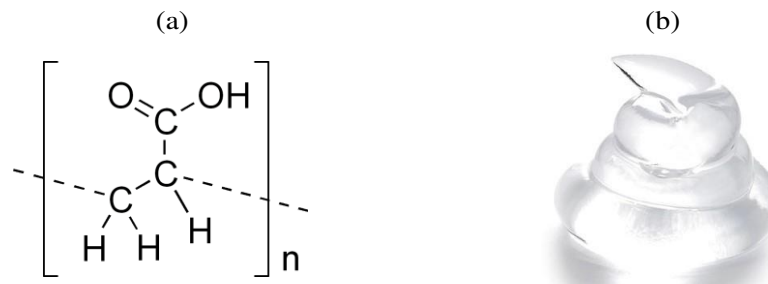


Figure 1.8: (a) Formule chimique de l'acide polyacrylique. (b) Photo d'un gel de Carbopol tirée du site de vente de composants pour des produits chimiques eBotaniq. Le gel a l'aspect d'un solide, il ne coule pas sous l'effet de son propre poids qui génère une contrainte inférieure à la contrainte-seuil  $\sigma_V$  qui est de l'ordre quelques dizaines de Pascals ici.

### Pourquoi ce choix ?

De notre point de vue de chercheur, nous pourrions avoir des réticences à utiliser un tel produit. En effet, nous ne disposons d'aucune information précise sur la longueur des chaînes de polymère, ni la densité de points de réticulations dans le réseau. La chimie exacte des réticulations et des terminaisons est aussi inconnue. Pourtant les gels de Carbopol sont fréquemment utilisés dans des expériences de rhéologie et d'hydrodynamique sur les fluides viscoplastiques pour plusieurs raisons :

**Faible coût :** Le Carbopol est utilisé en grande quantité dans beaucoup d'industries car il n'est pas cher à synthétiser. <sup>8</sup>

**Préparation aisée :** Le caractère de gel d'une solution de Carbopol est très simple à obtenir, puisqu'il suffit de dissoudre le produit et de neutraliser le pH. Même si je discuterai de certaines subtilités du protocole de préparation au chapitre 2 de ce manuscrit, on conviendra que la manipulation du Carbopol ne nécessite pas de grandes compétences de chimiste.

**Transparence :** Les gels de Carbopol sont totalement transparents à pH neutre, ce qui est précieux pour faire des mesures optiques telles que celles réalisées durant ma thèse : insémination de traceurs fluorescents, solutions de fluorophores chargés pour imager la microstructure, ou un colorant visible pour faire des mesures d'épaisseur par la loi de Beer-Lambert.

**Rhéologie modèle :** À bien des égards, les gels de Carbopol sont considérés comme des systèmes modèles pour l'étude des propriétés mécaniques des fluides à seuil, comme le montrent par exemple les travaux de Curran *et al.* [76], puis d'Ovarlez *et al.* [46]. Ces travaux montrent que pour des concentrations en polymère

<sup>7</sup>. comme par exemple dans celui que j'ai fabriqué pour chez moi à l'aube de la quarantaine, et qui a fait fureur.

<sup>8</sup>. au point que Lubrizor a offert à l'équipe une quantité de produit permettant de faire de la recherche depuis une dizaine d'années.

supérieures à  $c^*$ , et des contraintes appliquées suffisamment supérieures à  $\sigma_V$ , le Carbopol présente les propriétés attendues des fluides à seuil sans leurs inconvénients. En effet, le gel de Carbopol suit une loi Herschel-Bulkley, et présente des temps de relaxation courts, des champs de cisaillement homogène et une très faible sensibilité à son histoire. Ce n'est que plus récemment qu'ont été mis en évidence de la thixotropie, et des états de déformations irréversibles pour des contraintes appliquées voisines de la contrainte seuil [47, 77]. L'étude de la rhéologie des gels de Carbopol utilisés durant ma thèse est présentée au paragraphe 2.2.

Finalement, l'utilisation de ce produit employé dans l'industrie et mal caractérisé chimiquement est une des forces de cette thèse. En effet, nous ne partons pas de systèmes épurés synthétisés en laboratoire pour contrôler leurs propriétés. Nous disposons au contraire de systèmes complexes, dont nous caractérisons la rhéologie globale et la microstructure tant que possible, afin d'étudier leur comportement dans un micro-canal et un film de savon.

## 1.4 Glissement des fluides complexes sur une paroi

Une partie de mon travail de thèse s'intéresse au glissement de microgels de Carbopol sur la paroi d'un micro-canal, et a donné lieu à une publication que je présenterai au chapitre 4. La recherche de la condition aux limites de l'écoulement d'un fluide contre une paroi est pourtant une question à laquelle les scientifiques tentent de répondre depuis bien longtemps, cette section a donc pour but d'introduire quelques notions nécessaires.

### 1.4.1 Approche historique du glissement et motivations

#### La condition de Navier

L'écoulement d'un fluide simple est décrit par l'hydrodynamique, qui le représente comme un milieu continu. Pour connaître complètement le champ de vitesse, notion clef de cette discipline, il faut ajouter à l'équation en volume une condition limite qui traduit son comportement sur une paroi solide. Si la condition de non-glissement généralement adoptée, qui suppose la vitesse relative liquide-solide  $v_g$  nulle, est très robuste, elle n'en demeure pas moins un postulat de l'hydrodynamique. La question de son origine et de sa validité a été posée dès la naissance de ce domaine par ses fondateurs. Navier [78] puis Maxwell [79] ont proposé de la remplacer par la condition aux limites plus générale suivante :

$$V_g = b \frac{\partial v_t}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (1.13)$$

où la grandeur introduite,  $b$ , est la longueur de glissement, et  $v_t$  la composante de la vitesse parallèle au solide<sup>9</sup>. Si on pose  $b = \eta/\lambda$ , avec  $\eta$  la viscosité du fluide et  $\lambda$  un coefficient de frottement, l'équation (1.13) traduit l'égalité entre la contrainte visqueuse  $\eta \frac{\partial v_t}{\partial z}$  exercée sur la paroi, et la friction que le solide communique au fluide  $\lambda V_g$ . D'un point de vue pratique, on peut voir la condition (1.13) comme une position effective de l'interface, repoussée pour les propriétés hydrodynamiques en volume à une distance  $b$  dans le solide, selon le schéma de la figure 1.9.  $b$  est ainsi souvent dénommée longueur d'extrapolation (notons que l'extrapolation est linéaire), et cette dernière interprétation géométrique permet souvent de comprendre ou de prévoir ses conséquences sur un écoulement.

#### Glissement des fluides simples

Il est d'usage de dire que la perturbation induite par la présence d'une interface ne produit pas d'effet sur des échelles supérieures à celle sur laquelle s'exercent les interactions entre les molécules de liquide. La portée des interactions moléculaires dans un liquide newtonien étant de quelques nanomètres,  $b$  est suffisamment petite

<sup>9</sup> L'évaluation de la dérivée du champ de vitesse se fait théoriquement à la paroi. En pratique dans les simulations de dynamique moléculaire, l'évaluation se fait plutôt en  $z = z_0$ , où  $z_0$  est de l'ordre de la taille d'une molécule.



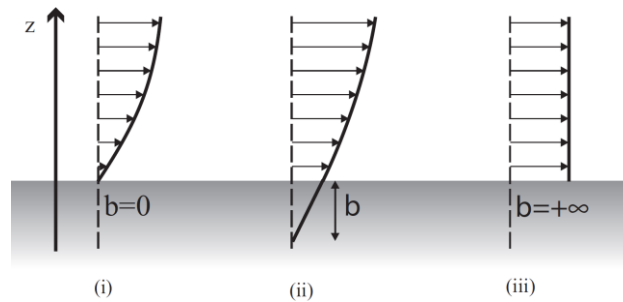


Figure 1.9: Schéma de différentes conditions au limite de l'écoulement d'un fluide contre une paroi : glissement nul (i), glissement partiel quantifié par la longueur de glissement  $b$  (ii), et glissement total correspondant à un cisaillement nul (iii).

pour que le glissement des fluides newtoniens sur des parois solides reste négligeable à notre échelle, et même dans le domaine de la micro-fluidique. Ainsi, plus d'un siècle d'accord entre les expériences et les théories posant  $b = 0$  ont renforcé la croyance en l'universalité du non-glissement des liquides.

Cependant, l'émergence dans notre quotidien de systèmes miniaturisés dont les propriétés sont fortement liées aux interfaces, ont conduit à de nombreux travaux s'interrogeant sur la nature de la friction liquide-solide dans les trente dernières années. Ces recherches sont permises par le développement de nouveaux outils expérimentaux, numériques et théoriques. Des expériences permettent de sonder la dynamique des matériaux à des échelles nanométriques (cf paragraphe suivant), des simulations de dynamique moléculaire calculent les interactions entre les molécules du liquide et les interfaces [80], et des travaux théoriques permettent de dégager un cadre clair et consensuel [81]. Pour les fluides simples, les recherches se sont accordées sur un mécanisme de glissement intrinsèque, c'est-à-dire associé à un véritable mouvement des couches des molécules sur la paroi<sup>10</sup>.

Pour de l'eau s'écoulant sur une surface hydrophile,  $b$  est bien de quelques nanomètres [83]. Comme l'indique l'expression  $b = \eta/\lambda$ , il est possible d'augmenter le glissement en réduisant la friction, par exemple en fonctionnalisant la surface pour limiter son affinité avec le liquide. Des longueurs de glissement de quelques dizaines de nanomètres sont ainsi mesurées pour de l'eau sur des surfaces légèrement hydrophobes [83, 84]. Joseph *et al.* ont mesuré  $b$  de l'ordre du micromètre pour de l'eau s'écoulant sur des surfaces super-hydrophobes constituées d'une forêt de nanotubes de carbones [85].

### Glissement des fluides complexes

Chez les fluides complexes, on s'attend à des longueurs de glissement bien plus élevées puisque les interactions mises en jeu agissent à des échelles qui sont au minimum celle de la microstructure. Par exemple, pour des solutions de polymère de haut poids moléculaire,  $b$  peut atteindre des dizaines voire plusieurs centaines de microns suivant la nature du polymère, sa concentration, la surface solide au voisinage de laquelle il s'écoule, et la vitesse de glissement elle-même [86–89]<sup>11</sup>.

Si chaque étude nous renseigne sur le comportement d'un système donné, on constate la difficulté d'une réelle cohérence entre les mesures, simulations, ou modèles, si bien que les mécanismes de frictions à la paroi sont encore vivement débattus aujourd'hui. La revue de Barnes de 1995 [90] marque le début d'une activité de recherche florissante sur le glissement des fluides complexes et explique les enjeux nouveaux qui émergent dans le domaine. La revue récente de Cloître *et al.* [91] dresse le bilan des progrès effectués ces 20 dernières années pour les systèmes jammés.

Au-delà de l'intérêt fondamental du problème, le glissement a des conséquences sur le débit d'écoulement

10. Le lecteur intéressé par la friction des fluides simples aux échelles nanométriques pourra se référer à la revue de Bocquet et Charlaix de 2010 [82].

11. Je ne présenterai ici pas les différents régimes de dépendance de  $b(v_g)$  et les mécanismes associés qui sont spécifiques aux polymères, le lecteur intéressé pourra se reporter à la thèse de Marion Grzelka pour un état de l'art très complet sur le sujet.

d'un fluide, son contrôle est donc nécessaire pour l'optimisation d'un procédé industriel ou médical par exemple. Le débit peut être séparé en deux composantes, l'une est liée à l'hydrodynamique (le cisaillement du fluide suite à l'application d'une différence de pression), et l'autre est liée au glissement. Plus l'écoulement se fait à des petites échelles (capillaires, seringues, roches poreuses...), plus la contribution du glissement joue un rôle important dans le débit total. Le glissement est donc un paramètre de contrôle appréciable pour les outils d'analyse chimique ou biologique miniaturisés qui connaissent aujourd'hui un essor considérable, ainsi que l'industrie cosmétique, ou encore les procédés liés à l'extraction pétrolière [92,93].

### 1.4.2 Mesures de longueurs de glissements

Il est possible de déterminer la friction aux interfaces sans que le liquide soit en écoulement en exploitant le lien entre fluctuations et dissipation. Joly *et al.* ont pu ainsi mesurer  $b$  pour de l'eau sur des surfaces hydrophobes en étudiant la diffusion brownienne de colloïdes fluorescents par spectroscopie [84]. L'intérêt de cette méthode est d'éviter les altérations des propriétés de surface (en particulier la nucléation éventuelle de nano-bulles) induites par le cisaillement.

La méthode de mesure par appareil de force de surface (SFA) développée par Charlaix *et al.* [89, 94–97], est une autre technique permettant de s'affranchir d'une connaissance détaillée des états de surface. En comprimant de façon oscillante du liquide entre deux surfaces, on mesure la relation entre la force imposée et la vitesse de déplacement relative des deux surfaces. Les équations de l'hydrodynamique permettent alors de mesurer la longueur de glissement  $b$ . Les travaux plus récents de Cross *et al.* montrent aussi qu'une mesure directe du coefficient de friction  $\lambda$  est possible, et que celui-ci est plus pertinent pour quantifier le glissement de lubrification des fluides complexes (voir plus bas) [89]. La méthode de mesure par SFA n'est plus très adaptée pour mesurer des glissements dépassant quelques micromètres.

Lorsque l'écoulement est forcé, par un gradient de pression par exemple, la mesure de la longueur de glissement passe en général par l'estimation de la vitesse du fluide au niveau de l'interface. Les vitesses – dites de glissement – mesurées correspondent en général aux vitesses à proximité des parois solides et non vraiment à la vitesse sur les parois. La résolution des moyens de mesure dans une direction perpendiculaire à l'interface est donc un enjeu capital. Les travaux de Léger *et al.* de ces trente dernières années sur les solutions et fondus de polymères ont montré d'importants progrès dans cette voie [83, 88, 98, 99]. Leur méthode consiste à intégrer des polymères fluorescents et photoblanchissables dans le fluide à étudier. Un motif est photoblanchi dans le liquide, et la mesure du déplacement de ce motif lors de l'écoulement du fluide permet de mesurer directement la longueur de glissement. Le motif peut être photoblanchi en volume ou en ondes évanescentes, selon la gamme de taux de cisaillement et de longueur de glissement à explorer. La technique de photoblanchiment par une onde évanescente, appelée aussi vélocimétrie laser en champ proche, implique une onde se propageant le long de l'interface avec une profondeur de pénétration de l'ordre de quelques dizaines de nm, et permet ainsi de résoudre la dynamique à cette échelle. Il devient alors nécessaire de caractériser précisément les surfaces mises en jeu, et les différentes techniques permettant cela dans le contexte des glissement de polymères sont très bien présentées dans la thèse de Marceau Hénot [100]. On peut citer l'ellipsométrie et la réflectivité de rayons X et de neutrons [88], ainsi que la microscopie atomique modifiée par un colloïde placé à la pointe [101, 102].

Une autre technique abondamment utilisée, en particulier durant ma thèse, est le suivi de particules introduites comme traceurs dans le fluide à étudier [66,85,103–107]. Cela permet de connaître le profil de vitesse dans l'écoulement, et de l'extrapoler à la paroi pour déduire  $b$ . Les particules ne doivent pas être trop petites afin que leur mouvement individuel soit représentatif de celui du fluide, sans que n'intervienne leur propre évolution dans celui-ci (mouvement brownien et diffusion à l'intérieur de microgels par exemple). Elles ne doivent pas non plus être trop grosses ou trop concentrées pour ne pas perturber les propriétés du fluide. Généralement, les particules utilisées sont micrométriques, ce qui limite les longueurs de glissement mesurées à cet ordre de grandeur. Notons que des expériences de glissement avec des émulsions ou des mousses peuvent s'apparenter à du suivi de particules mais sans rajouter de traceurs. En effet, les couches successives de gouttes/bulles à

proximité de la paroi sont constituées de deux phases bien distinctes dont les différences d'indices optiques permettent l'imagerie directe [34, 108].

D'autres méthodes permettent d'accéder au profil de vitesse, et en particulier dans des fluides complexes. Par exemple, la spectroscopie IRM est utilisée pour des fluides présentant deux phases de chimie différentes telles que les émulsions [109, 110]. Manneville *et al.* ont aussi développé des méthodes de vélocimétrie basées sur la diffusion de lumière dynamique, et le speckle d'ondes ultrasonores [111, 112].

On peut enfin citer des méthodes du glissement plus macroscopiques, basées par exemple sur des mesures de débit d'écoulement dans des capillaires [113, 114], ou sur l'analyse des courbes d'écoulement à bas taux de cisaillement dans un rhéomètre [115].

### 1.4.3 Glissement de lubrification des fluides complexes

La situation très générale de l'écoulement d'un fluide complexe s'écoulant à proximité d'une paroi est schématisée sur la figure 1.10(a), et invite à aller voir l'interface de plus près pour étudier le mécanisme de glissement de lubrification, qui est celui qui nous servira par la suite.

Beaucoup de travaux numériques et expérimentaux s'accordent sur le fait que, dans la majorité des cas, le glissement des fluides complexes sur des surfaces solides n'est pas intrinsèque. Il s'agit d'un glissement apparent et ne résulte pas d'un véritable mouvement des particules de fluide au niveau de l'interface<sup>12</sup>. Dans le cas des polymères, différents mécanismes adaptés aux régimes de concentration ont été proposés, en particulier par de Gennes [116, 119]. Pour une concentration inférieure à quelques pourcents en masse, il s'agit d'un glissement de lubrification, permis par l'existence d'une fine couche de solvant, de viscosité plus faible que la viscosité globale de la solution, qui s'intercale entre la paroi et la première couche de polymère. Cette couche peut se développer lorsque le solvant de la solution possède une plus grande affinité avec le solide que le polymère lui-même. Suivant la nature du polymère, les tailles caractéristiques des enchevêtrements de chaîne, et leur interaction avec la surface solide, la couche de lubrification varie entre quelques dizaines de nm et 10  $\mu\text{m}$ , comme le décrit la revue de Barnes [90]. Cet article fondateur pour l'étude de la friction des fluides à seuil montre comment le mécanisme du glissement de lubrification des polymères se généralise aux autres systèmes présentant une structure similaire, tels que les suspensions de microgels, les mousses et les émulsions. La figure 1.10(b) représente la situation très générale d'une couche de solvant d'épaisseur  $\delta$  lubrifiant l'écoulement de particules à proximité d'une paroi. Les modèles décrivant cette couche de lubrification supposent que le liquide qui la constitue est purement newtonien, ce qui semble évident pour des systèmes nettement biphasiques comme les mousses [120] et les émulsions [104], mais qui l'est beaucoup moins pour les microgels et les polymères. En effet, les mesures de SFA de Cross *et al.* montrent que la viscoélasticité de la solution dans la couche de lubrification se manifeste par une longueur de glissement complexe  $\underline{b} = \eta/\lambda$  dépendant de la fréquence d'oscillation du dispositif SFA. La description du glissement par une couche de lubrification des solutions de polymères en terme d'équation de Navier (1.13) reste pertinente, à condition de s'intéresser plutôt au coefficient de friction  $\lambda$  qui ne prend bien que des valeurs réelles [89].

Une autre condition permettant de rester dans le domaine de validité de (1.13) est que  $\delta$  ne dépende pas de la vitesse de glissement. Cela permet en effet de maintenir une relation linéaire entre  $V_g$  et la contrainte visqueuse dans le film  $\eta V_g/\delta$ . C'est bien le cas lorsque  $\delta$  est fixée par les interactions entre la microstructure et la paroi (voir les références [105, 121], et le paragraphe suivant). Cependant, d'autres fluides complexes, et en particulier les systèmes jammés, peuvent présenter une dépendance de  $\delta$  avec  $V_g$  faisant intervenir la déformabilité des particules. Les fluides à seuil offrent ainsi une grande richesse et diversité de comportements que je vais présenter au paragraphe suivant, nécessitant d'abandonner l'équation de Navier au profit de lois d'échelles de friction.

<sup>12</sup>. Sauf dans le cas de fondus de polymères, pour lesquels on a bien une adsorption des polymères à la paroi donnant lieu à une friction par rupture de cohésion (désenchevêtrement des chaînes), et des transitions de régime étudiées entre autres par de Gennes, Brochard et Durliat *et al.* [116–118]

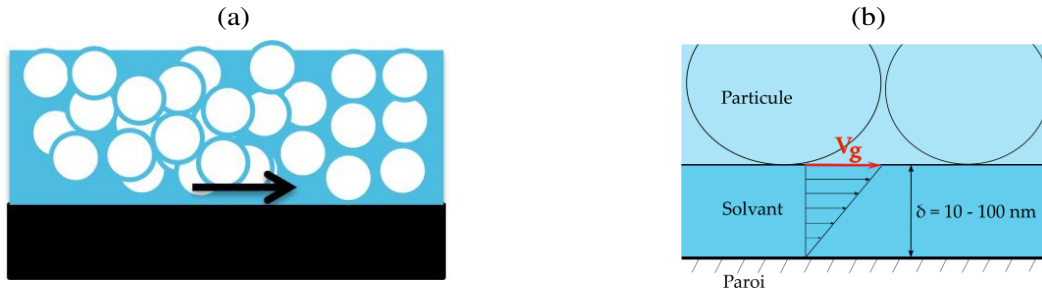


Figure 1.10: (a) Schéma d'un fluide complexe s'écoulant à proximité d'une paroi. (b) Zoom sur la couche de lubrification séparant la paroi de la microstructure. La vitesse de glissement est la vitesse de la première couche de particules par rapport à la paroi.

#### 1.4.4 Loi de friction des fluides à seuil

La problématique posée par le glissement des fluides à seuil dans laquelle s'inscrit cette thèse est la recherche d'une loi d'échelle de friction reliant la vitesse de glissement  $V_g$  à la contrainte appliquée à la paroi  $\sigma_w$ . En plus du seuil rhéologique  $\sigma_Y$ , plusieurs expériences ont mis en évidence un seuil de contrainte à la paroi  $\sigma_w^Y$  qui doit être dépassé pour que le glissement puisse avoir lieu [91]. Comme nous allons le voir ensuite, l'existence de  $\sigma_w^Y$  est discutable [122], mais par soucis de généralité je vais écrire cette loi d'échelle de la façon suivante :

$$V_g \propto (\sigma_w - \sigma_w^Y)^p . \quad (1.14)$$

Si  $\sigma_w^Y < \sigma_Y$ , ce qui est toujours le cas en pratique, on peut avoir du glissement pour une contrainte à la paroi inférieure à la contrainte-seuil. Ainsi le fluide glisse en bloc le long de la paroi sans qu'il ne soit cisailé en volume. On parle d'écoulement bouchon (plug-flow) dans un canal ou un capillaire.

Dans la suite de cette section, je présenterai des raisonnements localisés à l'échelle d'une seule particule constituant le fluide à seuil. Je prendrai donc le point de vue d'un objet de taille  $R$  (typiquement  $1 \mu\text{m}$ ), évoluant à la distance  $\delta$  (typiquement  $100 \text{ nm}$ ) d'une paroi et parallèlement à celle-ci, à la vitesse  $V_g$  pouvant varier de  $10^{-4}$  à  $10^2 \text{ mm.s}^{-1}$  selon les expériences.

##### Friction "de Stokes" : $p = 1$

La loi de friction la plus simple que l'on puisse imaginer correspond à  $p = 1$ , soit une force de type Stokes. Cette loi est prévue par les équations de l'hydrodynamique lorsqu'on calcule la force de traînée subie par une sphère indéformable à proximité d'une paroi [123], et  $\delta$  n'intervient que dans un préfacteur numérique logarithmique (faible influence) [124] :

$$F = 6\pi\eta R V \ln(\delta/R) \quad (1.15)$$

Dans le cas d'un objet déformable et élastique, telle qu'une bulle, White *et al.* obtiennent aussi  $p = 1$  [125].

Une friction de Stokes est observée chez les fluides à seuil dans plusieurs situations :

- La suspension est suffisamment diluée pour être en dessous du jamming,  $c < c^*$ . Dans ce cas les particules sont indépendantes les unes des autres et il n'y a pas de contrainte de compression du système sur la paroi. On peut citer des travaux aussi bien dans des émulsions (Salmon *et al.* [68]) que des microgels de polymère [126]. Il n'y a par ailleurs aucune contrainte seuil dans ces systèmes  $\sigma_Y = \sigma_w^Y = 0$ .
- La suspension est jammée, mais l'épaisseur de la couche de lubrification  $\delta$  ne dépend pas de la contrainte à la paroi. C'est le cas lorsque  $\delta$  est fixée par les interactions existant entre les particules et la paroi. Seth *et al.* se sont intéressés à des émulsions de gouttelettes d'huile de silicone dans l'eau, glissant le long de surfaces en verre lisse et hydrophiles [106]. L'épaisseur de la couche d'eau qui s'intercale entre le verre et l'huile est constante sur la gamme de contrainte explorée, et ils mesurent  $p = 1$  et  $\sigma_w^Y = 0$ . Leurs

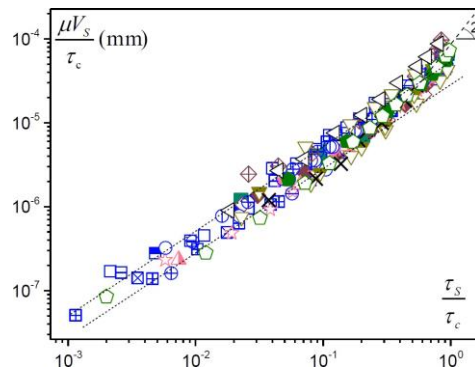


Figure 1.11: Loi de friction de type Stokes d'une grande variété de fluides à seuil pour une contrainte à la paroi  $\tau_s$  inférieure à la contrainte-seuil  $\tau_c$ , tirée de la référence [121]. La vitesse de glissement est notée  $V_s$ , et la viscosité du solvant est notée  $\mu$ . Les droites en pointillées représentent l'équation  $\tau_s = \eta V_s / \delta$ , avec  $\delta$  valant 30 et 50 nm. Le régime élasto-hydrodynamique  $\rho = 2$  commence à apparaître au voisinage du seuil.

résultats sont représentés par les cercles sur la figure 1.12(a). Zhang *et al.* ont confirmé ce résultat sur une très grande variété de systèmes (émulsions, microgels de polymère, mousses, solutions argileuses), ayant pour point commun le fait que la microstructure n'a pas d'affinité avec la paroi [121, 122]<sup>13</sup>. Leur travail précise que la friction de Stokes a lieu tant que  $\sigma_w < \sigma_Y$ , mais qu'on quitte ce régime lorsque  $\sigma_w \geq \sigma_Y$ , comme le montre la figure 1.11. Zhang *et al.* apportent par ailleurs des éléments de réponse concernant l'origine du seuil de surface. Même si l'hypothèse d'une éventuelle adhésion de la microstructure à la paroi n'est pas à exclure, il semblerait que  $\sigma_w^Y$  s'explique par une évaporation du solvant sur les bords du fluide au niveau des lignes de contact, rendant localement la structure plus comprimée au point de faire tendre  $\delta$  vers zéro. Ceci expliquerait qu'on observe plus facilement  $\sigma_w^Y$  dans des géométries d'écoulement présentant une interface liquide/air (expériences de rhéométries et tests de fluage sur des plans) que dans des expériences en micro-canal par exemple. Qu'il soit intrinsèque, ou lié à un artefact expérimental, ou la combinaison des deux,  $\sigma_w^Y$  est généralement de l'ordre de  $\sigma_Y / 10$  [34, 68, 91, 122, 128].

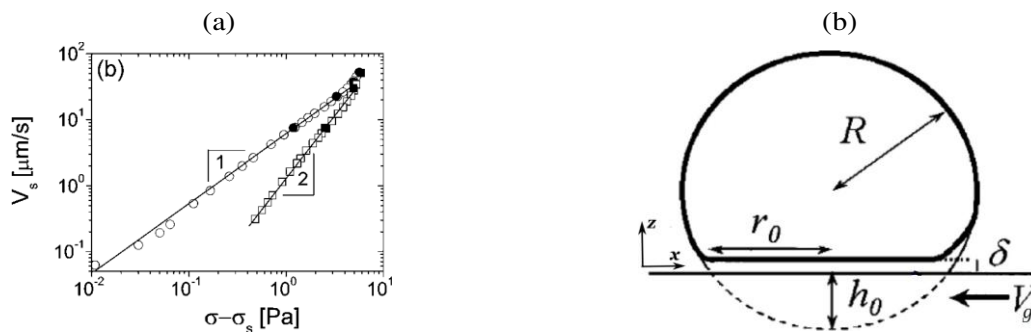


Figure 1.12: (a) Expériences de glissement de Seth *et al.* sur des émulsions eau/huile de silicone tirées de [105]. La vitesse de glissement est tracée en fonction de la distance au seuil rhéologique de surface  $\sigma_w^Y$ , noté  $\sigma_s$  dans cette figure. Le seuil rhéologique  $\sigma_Y$  vaut environ 6 Pa. Les cercles sont obtenues sur une surface en verre lisse faiblement répulsive, et les carrés sont obtenues pour des surfaces traitées de façon à avoir une faible adhérence avec les gouttelettes d'huile de silicone. (b) Schéma extrait de [104] représentant une particule de fluide à seuil (microgel, goutte, bulle...) déformable et élastique glissant contre une paroi. Le modèle élasto-hydrodynamique de Meeker *et al.* établit le lien entre la vitesse de la particule et l'épaisseur du film interstitiel.

13. En s'intéressant au glissement de microgels de Carbopol contre une paroi, Metivier *et al.* ont prouvé que le traitement d'une surface par un polymère chargé positivement (le Carbopol étant chargé négativement) permettait d'empêcher le glissement en rendant la couche de lubrification d'épaisseur nulle [127].

### Friction "élasto-hydrodynamique" : $p = 2$

De nombreux travaux mesurent  $p = 2$  [66, 104–107, 121, 128]. Une condition nécessaire mais non suffisante est que le système soit jammé,  $c > c^*$ . Cette évolution quadratique de la vitesse de glissement avec la contrainte est donc spécifique aux fluides à seuil.

La plupart des études mesurant  $p = 2$  sont réalisées pour  $\sigma_w > \sigma_Y$ . La figure 1.11 tirée de [121] montre le début de ce régime au voisinage du seuil. Seth *et al.* parviennent à l'observer dans leurs émulsions pour  $\sigma_w < \sigma_Y$  en recouvrant la paroi d'un polymère présentant une adhésion avec les gouttelettes d'huile de silicone, comme le montre les points carrés sur la figure 1.12(a).

Le modèle élasto-hydrodynamique (EH) de Meeker *et al.* explique ce comportement par un couplage non-linéaire entre la dissipation visqueuse dans le film de lubrification et la déformation des particules. Un schéma extrait de [104] est donné figure 1.12(b). L'écoulement du solvant tend à exercer une portance qui éloigne la particule, tandis que la déformation élastique, liée à la pression osmotique du système jammé, tend à diminuer l'épaisseur du film. Le modèle EH équilibre la contrainte visqueuse dans film avec la contrainte élastique à la surface de la particule, et donne le résultat central :

$$\delta \propto \sqrt{V_g} . \quad (1.16)$$

Les pré-facteurs de l'équation (1.16) sont liés à la compression du fluide à seuil, et feront l'objet d'une discussion détaillée dans le chapitre 4 de ce manuscrit. En rappelant que  $\sigma_w \sim \eta V_g / \delta$ , on obtient  $V_g \propto \sigma_w^2$ . Cette description ne présuppose rien sur l'origine physique de la particule, la rendant ainsi généralisable à tous les fluides à seuil.<sup>14</sup>

### Une combinaison des deux types de friction ?

L'idée de la friction qui s'exerce sur une particule pouvant s'écrire comme la combinaison des mécanismes Stokes et EH émerge des études portant sur les mousses [108, 120, 129]. Dans ces systèmes, l'analogue de la concentration est la fraction volumique de gaz : plus celle-ci est grande, plus les bulles occupent de l'espace, ce qui les écrasent les unes contre les autres et étend les films de solvant les séparant. Lorsque la mousse est dite "humide" (c'est-à-dire de faible fraction volumique de gaz), elle présente une contrainte seuil très faible, et on y mesure une friction de type Stokes où la dissipation à la paroi est dominée par la viscosité du film interstitiel. L'épaisseur  $\delta$  (qui représente dans ce cas la distance minimale entre la paroi et la bulle sphérique) du film est fixée par les interactions de Van der Waals et électrostatiques (théorie DLVO). Dans une mousse "sèche", la première couche de bulles est aplatie sur la surface. La loi d'échelle obtenue dépend des tensioactifs utilisés, puisque ces derniers déterminent les propriétés des interfaces liquide/air des bulles<sup>15</sup>. Lorsque les interfaces sont mobiles, la friction est dominée par la viscosité de l'écoulement au voisinage des bords de Plateau. Cela donne un exposant  $p = 3/2$ , analogue à ce qui avait été prédit par Bretherton pour une bulle écrasée évoluant dans un capillaire [130]. En revanche, pour des interfaces rigides impliquant une non-déformation des bulles, un exposant  $p = 1$  est mesuré. La dissipation dans les bords de Plateau devient négligeable devant la dissipation dans la couche de lubrification. Bien que  $\delta$  soit dépendante de la compression des bulles dans la mousse sèche, et non uniquement des interactions DLVO,  $\delta$  ne dépend plus de  $V_g$  puisque les bulles ne se déforment pas. Le Merrer *et al.* présentent une approche détaillée de ce problème [108]. Leur travail montre par le calcul et l'expérience qu'en général, la contrainte à la paroi peut s'écrire comme une combinaison linéaire des contributions de Stokes et de Bretherton, avec des coefficients  $A$  et  $B$  dépendant entre autres des propriétés interfaciales :

$$\sigma = AV + BV^{2/3} . \quad (1.17)$$

La friction de Stokes domine à haute vitesse, et la friction de Bretherton domine à basse vitesse.

Je vais me pencher à présent sur un autre exemple qui permet de finir de dresser le contexte dans lequel s'inscrivent les résultats que je présenterai au chapitre 4 de ce manuscrit. Divoux *et al.* [128] se sont intéressés-

14. Même si le cas des mousses est plus complexe, voir plus bas.

15. La section 1.6 de ce chapitre est dédiée à la capillarité et aux propriétés des tensioactifs.



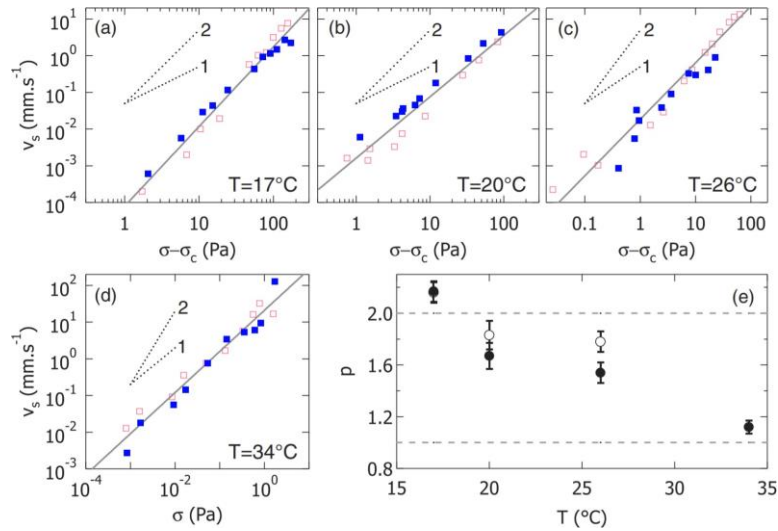


Figure 1.13: Lois de friction d'une suspension de microgels de pNIPAM, d'après [128]. L'augmentation de la température de 17 à 34 °C réduit la taille des microgels et permet de traverser la transition de jamming. En dessous du jamming, Divoux *et al.* mesurent  $\rho = 1$ , et un seuil de surface  $\sigma_c = 0$  (noté  $\sigma_c^y$  dans le corps du texte) nul.  $\rho > 1$  lorsque la compression du système augmente, et  $\rho = 2$  lorsque le système est suffisamment jammé.

au glissement de suspensions de microgels de pNIPAM à différentes températures comprises entre la température ambiante et la LCST (cf paragraphe 1.3.1). Le rayon des microgels décroît continûment avec la température dans cette gamme, ce qui permet de passer d'un état jammé à non-jammé. Leurs résultats sont présentés sur la figure 1.13. Les cas limites (basse et haute température) donnent des résultats conformes à ce qui a été présenté plus haut :  $\rho = 2$  pour le système jammé, et  $\rho = 1$  pour le système non-jammé. Les deux cas intermédiaires présentent des exposants  $\rho$  entre 1 et 2. On peut légitimement s'interroger sur le sens physique d'un exposant intermédiaire, contrairement à la friction de Stokes et la friction EH. De façon analogue au comportement des mousses, on peut s'attendre à ce que la contrainte à la paroi à l'échelle d'une particule soit ici encore une combinaison de deux mécanismes limites. L'expérience de Divoux *et al.* ne couvrirait donc pas un nombre suffisant de décades pour distinguer ces deux éventuels régimes de friction. Elle montre en revanche qu'on peut passer continûment d'un régime EH à un régime de Stokes en décompressant le système. L'idée qui a motivé une partie de ma thèse est donc la suivante : peut-on passer continûment du régime EH au régime de Stokes en couvrant une très large gamme de contrainte/vitesse ?

## 1.5 Capillarité et films minces

Le chapitre 5 de ce manuscrit décrit des expériences d'entraînement de films minces de gels de Carbopol. Ces expériences nécessitent d'incorporer aux gels des tensioactifs modifiant les propriétés interfaciales du fluide à seuil. Cette section a pour but d'introduire quelques notions nécessaires à la compréhension des méthodes de caractérisations que j'ai employées et des théories sur la dynamique des films liquides. Sauf en cas d'indications supplémentaires, la référence sur laquelle je m'appuie dans cette section est le livre *Gouttes, bulles, perles et ondes* de de Gennes *et al.* [131].

### 1.5.1 La tension de surface : approche macroscopique

#### Définition

Une interface est la zone de transition entre deux phases d'un même corps ou deux phases de deux corps différents. Les phénomènes de capillarité désignent l'ensemble des comportements impliquant des interfaces. La

grandeur quantifiant les propriétés d'une interface la plus importante est la tension de surface  $\gamma$ . Pour la mettre en évidence, appuyons-nous sur l'expérience schématisée figure 1.14. Sur un cadre contenant une tige mobile, on crée un film de savon, c'est-à-dire un film liquide délimité par deux interfaces liquide-air. Quand on perce le film d'un côté de la tige, cette dernière est tirée par le film restant. On montre ainsi qu'un système biphasique génère une force qui tend à minimiser l'aire de l'interface. Plus l'interface est étendue, plus elle est défavorable énergétiquement. En l'absence d'autre force, cela explique la forme adoptée par une l'interface. Par exemple, une goutte d'eau dans l'air a une forme sphérique car il s'agit de la forme qui minimise la surface eau-air à volume fixé.

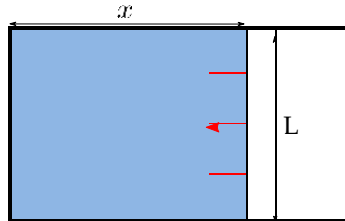


Figure 1.14: Mise en évidence de la force (en rouge) exercée par les interfaces liquide-air d'un film de savon sur une tige mobile afin de minimiser leur aire.

Donnons une définition thermodynamique générale de la tension de surface, notée  $\gamma$ . Pour augmenter infinitésimalement de  $dA$  l'aire de l'interface d'un système biphasique, il faut lui fournir de manière réversible un travail  $\delta W = \gamma dA$ . L'aire  $A$  devient donc une nouvelle variable d'état de l'énergie interne du système  $U(S, V, N, A)$ , à l'instar de l'entropie  $S$ , du volume  $V$ , et du nombre de particules  $N$ . Par définition,  $\gamma$  est donc la variable conjuguée de l'aire  $A$ . Pour s'adapter aux conditions expérimentales, il est plus commode de travailler avec les variables température  $T$  et pression  $P$ , et donc d'utiliser comme fonction d'état l'enthalpie libre  $G(T, P, N, A) = U(S, V, N, A) + PV - TS$ . La première identité thermodynamique pour  $G$  s'écrit  $dG = V dP - S dT + \mu dN + \gamma dA$ . Ainsi la tension de surface est définie par

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, N} \quad (1.18)$$

La tension de surface est une énergie surfacique, ou de façon équivalente, une force linéique. Pour l'eau à température ambiante, celle-ci vaut  $72,75 \text{ mN.m}^{-1}$ . Afin d'illustrer le lien entre le gain énergétique du film de savon d'aire  $A = Lx$  de la figure 1.14, et la force  $F$  que les deux interfaces exercent sur le rail mobile, exprimons le travail  $\delta W$  reçu par les interfaces à l'aide des variables géométriques :

$$\delta W = F dx = 2\gamma dA = 2\gamma L dx, \quad (1.19)$$

ce qui donne  $F = 2\gamma L$ . Cette force capillaire serait mesurable à l'aide d'un dynamomètre retenant la translation de la tige mobile. Nous pouvons en estimer l'ordre de grandeur à partir d'une autre expérience de la vie quotidienne. Lorsqu'un objet déforme une interface sous l'effet de son poids, celle-ci exerce en réaction une force de rappel permettant à l'objet de flotter. Par exemple pour un objet de taille centimétrique flottant à la surface de l'eau, tel qu'un trombone (l'outil de bureau et non l'instrument de musique), ou un gerris<sup>16</sup>, on obtient  $F \sim 1 \text{ N}$ . Remarquons que la tension de surface est associée à deux phases, numérotées par exemple phase 1 et phase 2 : on la note donc généralement  $\gamma_{12}$ . Dans la suite de ce manuscrit la notation  $\gamma$  désignera généralement la tension de surface d'une interface liquide-air.

16. Les gerris sont des petits insectes qui ont la particularité de se déplacer à la surface de l'eau. Les gerris sont aussi appelés communément "punaises d'eau", mais cette fois-ci en référence à l'insecte plutôt qu'à l'outil de bureau. Toutefois, si elles sont posées sur le capuchon, les punaises de bureau sont tout à fait aptes à flotter à la surface de l'eau à côté des trombones.



## Loi de Young-Laplace

La tension de surface tend à résorber la courbure d'une interface, donc à l'équilibre il existe pour la contrebalancer une différence de pression de part et d'autre de l'interface.

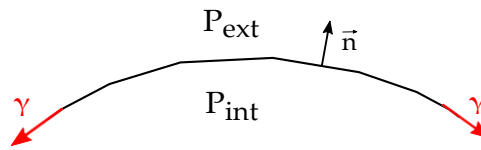


Figure 1.15: Schéma représentant une interface courbée. La discontinuité de pression est donnée par la loi de Laplace.

La discontinuité de pression quand on traverse une interface de courbure moyenne  $C$  est donnée par la loi de Young-Laplace :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \gamma C . \quad (1.20)$$

La courbure moyenne  $C$  en un point d'une surface est une grandeur algébrique, s'écrivant en fonction des rayons  $R_1$  et  $R_2$  des cercles osculateurs à ce point dans deux plans orthogonaux :  $C = 1/R_1 + 1/R_2$ . La surpression se situe du côté concave de l'interface, ainsi sur le schéma de la figure 1.15,  $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$ . La courbure en un point de la surface d'une sphère de rayon  $R$  vaut  $2/R$ . La surpression à l'intérieur d'une goutte liquide vaut  $2\gamma/R$ , et la surpression à l'intérieur d'une bulle (entourée par deux interfaces liquide-air) vaut  $4\gamma/R$ .

## Mouillage

L'étude du mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat, solide ou liquide. Cet étalement donne lieu à une ligne de contact appelée ligne triple entre trois phases : le liquide déposé, le substrat, et le gaz environnant.

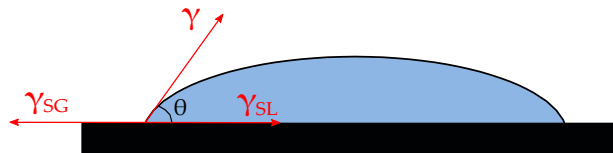


Figure 1.16: Une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide s'étale plus ou moins selon les affinités relatives des phases en présence.

Le mouillage résulte de la compétition entre les affinités relatives des trois phases, décrites par les tensions de surface entre solide et gaz  $\gamma_{\text{SG}}$ , entre solide et liquide  $\gamma_{\text{SL}}$ , et entre liquide et gaz  $\gamma$ . L'équilibre mécanique de la ligne triple dans le plan du substrat donne la loi de Young-Dupré :

$$\gamma \cos \vartheta = \gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}} . \quad (1.21)$$

L'angle  $\vartheta$  est appelé angle de contact et permet de quantifier le mouillage du liquide : il tend vers zéro dans une situation de *mouillage total*, et vers  $\pi$  lorsque le liquide et le substrat ont très peu d'affinité ( $\gamma_{\text{SL}}$  grand devant les autres tensions de surface). On parle de *mouillage partiel* pour les cas intermédiaires.

## Compétition entre la capillarité et la pesanteur

Les effets de gravité étant volumiques, on s'attend à ce qu'ils deviennent dominants par rapport à la capillarité à de grandes échelles de longueur. Considérons une goutte posée sur un substrat, dans une situation de mouillage partiel. La capillarité tend à lui donner une forme de calotte sphérique, de rayon  $R$  fixé par son volume et la loi de Young-Dupré. Le gain d'énergie associés aux effets de surface est de l'ordre de  $\delta E_s \sim \gamma R^2$ . Néanmoins,

adopter une telle forme élève le centre de gravité de la goutte, ce qui représente un coût en énergie de pesanteur  $\delta E_p \sim \rho V_{\text{goutte}} g R \sim \rho g R^4$ . La comparaison de ces deux énergies<sup>17</sup> donne

$$\frac{\delta E_p}{\delta E_s} = \frac{\rho g R^2}{\gamma} = \frac{R}{l_c}^2. \quad (1.22)$$

La longueur caractéristique  $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$  qui apparaît est appelée la longueur capillaire. Lorsque  $R \sim l_c$ , la goutte se déforme sous l'effet de la gravité, mais lorsque  $R \ll l_c$ , celle-ci ne joue aucun rôle. Plus généralement dans un problème de dynamique, la longueur capillaire donne l'échelle de transition entre les régimes dominés par la capillarité et par la gravité. Pour l'eau à température ambiante, la longueur capillaire vaut  $l_c \approx 2.7$  mm.

## 1.5.2 Approche microscopique d'une interface

### Origine microscopique de la tension de surface

Si l'on a jusqu'à présent représenté une interface comme une frontière nette, les paramètres physiques caractérisant chacune des phases – par exemple la densité de particules  $\rho$  – ne sont en réalité pas discontinus. La densité passe continûment de sa valeur  $\rho_l$  dans le liquide à sa valeur  $\rho_v$  dans la vapeur sur une distance caractéristique de l'ordre du nanomètre. Prenons à présent le point de vue d'une molécule de liquide. Les interactions attractives (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène...) qu'elle entretient avec ses congénères assurent la cohésion du liquide. Il est ainsi plus favorable pour une molécule de liquide de se trouver dans un environnement où la densité  $\rho$  est élevée. Cette stabilité inférieure des molécules à l'interface par rapport à celles se trouvant dans le volume est à l'origine microscopique de la tension de surface.

On peut alors obtenir un ordre de grandeur de la tension de surface pour une interface liquide-gaz. Notons  $a$  la taille d'une molécule,  $U$  l'énergie de cohésion par particule dans le liquide et considérons que la cohésion du gaz est négligeable. Amener une molécule à l'interface augmentera l'aire de cette dernière de  $\sim a^2$  et fera perdre une énergie de cohésion de l'ordre de  $U$  : dès lors  $\gamma \sim U/a^2$ . Pour estimer  $U$ , on peut considérer qu'à la température d'ébullition, l'agitation thermique compense la cohésion, soit  $U \sim k_B T_{\text{éb}}$ . En prenant  $a \sim 1 \text{ \AA}$  et  $T_{\text{éb}} = 100^\circ\text{C}$ , on obtient ainsi  $\gamma \sim 10^2 \text{ mN.m}^{-1}$ , qui se compare de façon acceptable à la valeur tabulée à  $20^\circ\text{C}$  pour l'eau,  $\gamma = 72,75 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Cette description permet de comprendre avec les mains la dépendance de la tension de surface avec certains facteurs. Elle dépend bien sûr de la nature des phases en présence, puisqu'elle est liée à leur différence de cohésion moléculaire. Elle diminue généralement avec la présence d'impuretés, qui ont tendance à abaisser les interactions au sein du liquide<sup>18</sup>. Elle diminue lorsque la température augmente, car l'agitation thermique est en compétition avec les interactions moléculaires.

### Tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés permettant de modifier les propriétés interfaciales des fluides. Les molécules tensioactives pour l'eau possèdent une région polaire hydrophile (souvent une tête ionique), et une région apolaire hydrophobe (souvent formée d'une chaîne carbonée plus ou moins longue). La figure 1.17 présente les deux tensioactifs que j'ai utilisés durant ma thèse. Le sodium dodecyl sulfate (SDS) est un tensioactif anionique qui a servi aux expériences de films de suspensions de Carbopol. Le tetradecyltrimmonium bromide (TTAB) est un tensioactif cationique qui a servi pour quelques expériences préliminaires sur des fluides simples.

Dans de l'eau pure, les tensioactifs se disposent de façon à ce que leur queue hydrophobe ne soit pas en contact avec de l'eau. Ils se placent donc préférentiellement à l'interface et enrichissent cette région en particules hydrophiles, ce qui conduit à un abaissement de la tension de surface  $\gamma$ , d'autant plus important

<sup>17</sup> ce qui revient d'ailleurs à comparer la pression hydrostatique à la pression de Laplace.

<sup>18</sup> Ce n'est pas systématique, notamment lorsque l'eau a une très forte affinité avec "l'impureté" en question. Par exemple, la présence de sel augmente légèrement la tension de surface de l'eau.

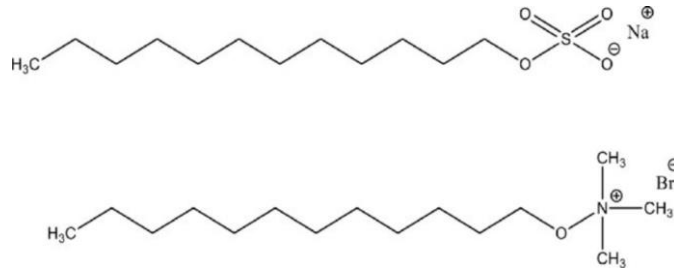


Figure 1.17: Formules topologiques du SDS et du TTAB. On en identifie aisément la queue apolaire hydrophobe et la tête ionique hydrophile. Image tirée de [132].

que la concentration en tensioactifs est grande. Schématiquement, l'interface liquide-gaz est remplacée par une double interface liquide-tête hydrophile et gaz-queue hydrophobe, moins défavorable. La présence de tensioactifs à l'interface modifie aussi ses propriétés dynamiques, que je présenterai au paragraphe 1.5.3.

Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les tensioactifs s'agrègent en solution sous forme de micelle, si bien que la couverture de la surface par les tensioactifs ne varie plus :  $\gamma$  est constante. A 20°C, la CMC du TTAB vaut  $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L, soit 1.2 g/mol. Celle du SDS vaut  $8 \times 10^{-3}$  mol/L soit 2.3 g/mol. En solution dans l'eau, le SDS s'hydrolyse en dodécane-1-ol, noté dodécaneol ou LOH dans la suite ( $C_{12}H_{25}OH$ ). Ainsi il est d'usage d'ajouter une petite quantité de dodécaneol à une solution de SDS (typiquement 10 fois moins de dodécaneol que de SDS) afin de déplacer l'équilibre de l'hydrolyse et de maintenir la concentration en SDS à peu près constante<sup>19</sup>. La structure chimique du dodécaneol lui confère aussi des propriétés tensioactives. La CMC du mélange est très légèrement diminuée par rapport à celle du SDS pur [133]. Néanmoins, le dodécaneol est présent aux interfaces [134], et les propriétés dynamiques de celles-ci sont modifiées (cf paragraphe 1.5.3).

Lorsque des tensioactifs se trouvent sur deux interfaces voisines, comme schématisé figure 1.18, ils créent entre elles une répulsion à courte distance (de nature électrostatique ou stérique) éloignant les deux interfaces l'une de l'autre. Ce phénomène est crucial pour expliquer la stabilité d'un film de savon. Précisons que des échanges ont lieu en permanence entre les tensioactifs concentrés aux interfaces, et ceux qui se trouvent dans le volume.

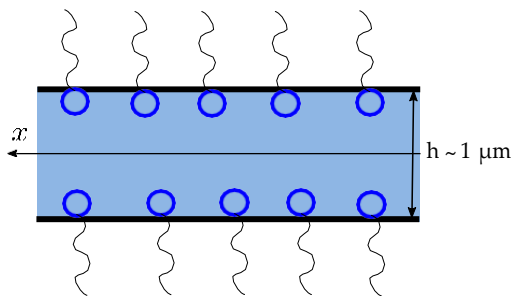


Figure 1.18: Film de savon constitué d'une couche de liquide entre deux interfaces liquide-air. Les tensioactifs retiennent l'eau et empêchent le film de rompre. L'ordre de grandeur de  $h$  est seulement donné à titre indicatif, car l'épaisseur d'un film de savon peut varier de quelques dizaines de nanomètres (un film aminci par le drainage et sur le point de rompre), à quelques dizaines de micromètres (un film constitué d'un solvant visqueux et formé rapidement [135]).

### 1.5.3 Dynamique d'une interface

Lorsqu'on s'intéresse à l'hydrodynamique d'un film de savon, on a besoin de connaître la condition aux limites aux interfaces. Une interface chargée en tensioactif répond à une sollicitation de manière dynamique,

<sup>19</sup>. Cela permet aussi de faire en sorte que la variation relative de concentration en LOH soit faible, car celle-ci a un fort impact sur la rigidité interfaciale, que je présenterai au paragraphe 1.5.3

en générant des contraintes associées aux variations de concentration locale en tensioactifs. Ces contraintes sont englobées sous le nom de viscoélasticité interfaciale. Dans ce paragraphe, je donne quelques définitions importantes et des explications qualitatives sur l'hypothèse d'"interface incompressible" sur laquelle nous nous appuyerons dans la suite.

### Viscoélasticité de surface : définitions

La réponse mécanique d'une interface contient à la fois une résistance à la déformation, appelée élasticité de surface, et une résistance à l'écoulement, appelée viscosité de surface. On peut ainsi complètement définir la viscoélasticité de surface par analogie avec la viscoélasticité de volume, présentée au paragraphe 1.1.2. Imposons une sollicitation sinusoïdale à une interface. La réponse en phase est liée à l'élasticité, et la réponse en opposition de phase est liée à la dissipation visqueuse. La déformation de l'interface peut être en compression/dilatation, ou bien en cisaillement, et en générale elle est une combinaison des deux. Le module de compression complexe est usuellement noté  $E^* = E' + iE''$ , et le module de cisaillement complexe est noté  $G^* = G' + iG''$ . Parmi les techniques de mesures de la viscosité interfaciale, on peut citer :

- La méthode de la bulle oscillante, qui permet d'accéder à  $E'$  et  $E''$ . Elle consiste à suivre la tension de surface par imagerie d'une goutte pendante dont on fait osciller le volume<sup>20</sup>.
- La méthode de rhéologie avec un bicône, qui permet d'accéder à  $G'$  et  $G''$ . Le bicône s'adapte sur la tête de mesure d'un rhéomètre, et vient solliciter en oscillation la surface de l'échantillon. La connaissance de la rhéologie de volume et du champ de vitesse dans l'écoulement permet de déduire la contribution de l'interface au couple exercé par l'échantillon sur la tête de mesure<sup>21</sup>. Notons que cette technique repose sur la grande sensibilité du rhéomètre, et qu'elle manque de fiabilité pour un fluide complexe.

Considérons un film de savon tel que celui schématisé figure 1.18, avec un écoulement bidimensionnel parallèle à la direction  $x$ . Les interfaces du film ne peuvent dans ce cas qu'être déformées en compression/dilatation. Par ailleurs, on néglige le module visqueux interfacial  $E''$  qui est en générale inférieur à  $E'$ , en particulier pour nos mélanges de tensioactifs contenant du dodécanol. Ainsi  $E'$  est l'unique propriété de rhéologie interfaciale que j'utiliserai dans la suite de ce manuscrit. On définit  $E'$  comme la variation de la tension de surface avec l'aire disponible :

$$E' = A \frac{\partial \gamma}{\partial A} . \quad (1.23)$$

Remarquons tout d'abord que  $E' = 0$  en l'absence de tensioactifs, puisque pour une interface entre deux corps purs,  $\gamma$  ne dépend que des deux phases en présence. Lorsque l'on dilate l'interface, une surface plus grande est disponible pour les tensioactifs, provoquant une augmentation de la tension de surface. Cependant, il s'agit d'un état transitoire avant qu'un nouvel équilibre se forme, puisque des tensioactifs en volume peuvent repeupler l'interface. Le repeuplement de l'interface peut être limité par la quantité de tensioactifs disponibles, ainsi que par leur diffusion vers l'interface. Un modèle de référence pour décrire ce problème a été proposé par Lucassen [136].

Le modèle étudie la dépendance de  $E'$  (et  $E''$ ) avec la fréquence d'excitation  $f$  :

- À basse fréquence,  $E'$  tend vers 0 car les tensioactifs ont le temps de repeupler l'interface.
- À haute fréquence, les tensioactifs n'ont pas le temps de diffuser, si bien que l'interface se comporte comme une monocouche de tensioactifs insolubles :  $E'$  est maximal.

### Contrainte à l'interface

En traitant le film dans l'approximation de lubrification<sup>22</sup>, on montre que la contrainte tangentielle à l'interface  $\sigma_t$  se réduit à l'expression simple suivante [129, 137, 138] :

$$\sigma_t = \frac{\partial \gamma}{\partial x} . \quad (1.24)$$

20. Voir par exemple l'appareil Tracker, de Teclis : <https://www.teclis-scientific.com/products-tensiometers>

21. Voir par exemple l'IRS, d'Anton Paar : <https://www.anton-paar.com/fr-fr/produits/details/systeme-de-rheologie-interfaciale>

22. l'épaisseur  $h$  du film est considérée très petite devant sa longueur. Dans notre cas, nous étudions des films micrométriques, dont la longueur caractéristique  $l$  mesure  $\sim 200 \mu\text{m}$ , voir paragraphe 1.5.4.

Le terme de droite de cette équation est le gradient de tension de surface le long de l'interface ; il porte le nom de *contrainte Marangoni*. Il traduit le fait qu'une hétérogénéité de tension de surface  $\gamma$  génère une contrainte, et donc potentiellement un écoulement dans le sens de  $\nabla \gamma$ . Explicitons alors le rôle de l'élasticité de surface dans l'équation (1.24) en utilisant (1.23) :

$$\sigma_t = \frac{\partial \gamma}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{E'}{A} \frac{\partial A}{\partial x}, \quad (1.25)$$

ce qui fait apparaître la déformation locale de l'interface.

### Limite des interfaces rigides

Du point de vue expérimental, l'élasticité de surface est souvent considérée comme étant soit très importante (interface rigide), soit très faible (interface fluide). Afin de clarifier la conséquence de la limite rigide, considérons de nouveau le film liquide de la figure 1.18. En supposant que les interfaces du film se déplacent à la vitesse  $U$  selon la direction  $x$  en entraînant le liquide, comme ce sera le cas dans le modèle de Frankel que je présenterai au paragraphe 1.5.4, le taux de cisaillement dans le film vaut en ordre de grandeur  $\sim U/h$ . La continuité des contraintes à l'interface implique d'après (1.25) que :

$$\eta \frac{U}{h} = \frac{E'}{A} \frac{\partial A}{\partial x}. \quad (1.26)$$

Lorsque  $E'$  tend vers l'infini, l'interface peut supporter une contrainte arbitrairement grande sans se déformer : l'interface est alors dite rigide, ou incompressible. En général, l'élasticité des interfaces due à la présence de tensioactifs confère des propriétés semi-rigides aux interfaces, qui peuvent être étudiées entre autres dans des réarrangements de mousse [139], la stabilité et la rupture de films de savon [140], et surtout la génération d'un film par entraînement [138, 141]. Ceci dit, ces travaux montrent que la description binaire rigide/fluide permet de décrire un grand nombre de phénomènes physiques. Ainsi, le SDS est considéré comme donnant des interfaces fluides, alors que si l'on ajoute à ce tensioactif un peu de dodécanol (typiquement un dixième de la quantité de SDS, soit bien plus que ce qui serait donné par décomposition naturelle du SDS), on obtient une interface rigide [142].

Il nous reste alors à traduire les hypothèses sur l'interface en terme de condition aux limites pour le champ de vitesse  $v(y)\mathbf{e}_x$ . En l'absence de déformation, la vitesse du liquide à l'interface est imposée et égale à  $U$  :  $v(h/2) = U$ . Si l'interface tolère une légère déformation (par exemple une dilatation  $dA/A$  dans la géométrie de la figure 1.18), alors, la vitesse interfaciale dans le ménisque dynamique  $v(h/2)$  est réduite de  $\sim dv \sim U(dA/A)$ . La composante  $dv$  est souvent appelée "vitesse de glissement" dans la littérature sur la rhéologie interfaciale, puisqu'elle correspond à la vitesse réelle du liquide par rapport à celle apparemment imposée à l'interface. Elle ne doit pas être confondue avec  $V_g$ , la vitesse de glissement présenté au paragraphe 1.4, qui est associé à la vitesse de la microstructure du fluide par rapport à l'interface.

#### 1.5.4 Entraînement d'un film libre stationnaire : modèle de Frankel

Lorsqu'un objet solide est extrait d'un bain liquide mouillant, il entraîne avec lui un film liquide dont l'épaisseur est limitée par la gravité, et par la succion capillaire créée dans le ménisque. La première formulation de ce problème a été réalisée en 1942 par trois physiciens : L. Landau, B. Levich [143] et B. Derjaguin [144] dans le cas d'une plaque verticale infinie extraite d'un bain de liquide pur. Le film est alors dit *supporté*, car il présente une seule interface libre, l'autre étant imposée par la forme de l'objet. Quelques années plus tard (1959), S. Frankel, K. Mysels et K. Shinoda [135] ont développé un modèle décrivant un film *libre*, c'est-à-dire présentant une interface liquide-air de part et d'autre. Les interfaces sont supposées rigides. Ce modèle peut décrire la situation d'un cadre extrait d'un bain de liquide savonneux à la vitesse  $U$ , entraînant avec le film libre. Un schéma du problème est représenté figure 1.19. Typiquement, on a  $U \sim 1$  mm/s, et  $h \sim 1$   $\mu$ m.

Le modèle repose sur une représentation déjà développée dans le modèle de Landau-Levich-Derjaguin, qui consiste à décomposer le film en trois zones :

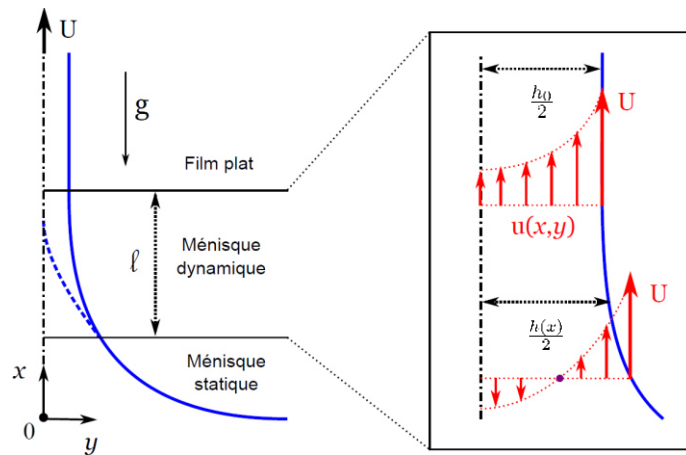


Figure 1.19: Schéma d'un demi-film libre généré à vitesse constante  $U$  par traction d'un cadre vertical hors d'un bain de liquide savonneux, tiré de la thèse de Lorène Champougny [137]. Le film est découpé en trois zones, et on résout les équations de l'hydrodynamique dans le ménisque dynamique de longueur  $l$ . Le profil de vitesse (en rouge sur le schéma de droite) est parabolique. Il satisfait à une condition de symétrie à l'axe  $y = 0$  (en trait mixte) et à une condition d'interface rigide en  $y = h_0/2$ . Il possède éventuellement un point de stagnation (point violet).

- un film d'épaisseur uniforme  $h_0$  constituant l'inconnue recherchée
- un ménisque statique semblable au cas  $U = 0$ , c'est-à-dire le cas où le cadre (ou la plaque) est immobile
- le ménisque dynamique, région transitoire entre les deux zones précédentes, de longueur  $l$  inconnue.

Frankel *et al.* résolvent les équations de l'hydrodynamique dans le ménisque dynamique en faisant plusieurs hypothèses vérifiables a posteriori :

- Le liquide est considéré incompressible, de densité volumique homogène  $\rho$ .
- L'inertie est négligée devant les effets visqueux : le nombre de Reynolds est très petit devant 1.
- La gravité est négligée devant la capillarité, ce qui n'est pas évident a priori mais nous y reviendrons par la suite.
- L'écoulement est stationnaire.
- Le film est décrit dans l'approximation de lubrification, le rapport d'aspect  $\epsilon = \frac{h}{A}$  est très petit devant 1.

En faisant un développement perturbatif à l'ordre le plus bas de  $\epsilon$ , il est possible de montrer que les équations de Navier-Stokes deviennent :

$$\begin{cases} \partial_x P = \eta \partial_{yy} u \\ \partial_y P = 0 \end{cases} \quad (1.27)$$

avec :  $P$  la pression au sein du fluide,  $u$  (respectivement  $v$ ) la composante verticale (resp. horizontale) de la vitesse et  $\eta$ , la viscosité de la solution. On doit y ajouter l'équation de continuité qui relie  $u$  et  $v$

$$\partial_x u + \partial_y v = 0, \quad (1.28)$$

et l'équation de conservation de la masse qui relie  $u$  à  $h(x,t)$

$$\partial_t h + \partial_x(\bar{u}h) = 0, \quad (1.29)$$

avec  $\bar{u}(x,t) = \frac{1}{h} \int_0^h u(x,y,t) dx$ . La résolution des équations ci-dessus nécessite de rajouter des conditions aux limites traduisant la symétrie de l'écoulement, et la rigidité de l'interface :

$$\partial_y u = 0 \text{ en } y = 0 \text{ et } u = U \text{ en } y = h. \quad (1.30)$$

Je renvoie à la thèse de Lorène Champougny [137] pour une présentation complète et très claire de l'article de Mysels *et al.* [135]. Les profils de vitesse schématisés à droite de la figure 1.19 sont dérivés à partir des équations

précédentes. Dans la suite, je vais privilégier un raisonnement en lois d'échelle qui permet de dégager la physique du problème et d'en déduire le résultat principal.

Le liquide est emporté vers les  $x$  croissants par les interfaces rigides. Le gradient de pression est dirigé vers les  $x$  croissants aussi, car la pression dans le ménisque statique est inférieure à la pression atmosphérique. En ordre de grandeur, l'équation (1.27) s'écrit

$$\frac{P_{dyn}}{l} \sim \eta \frac{U}{h_0^2},$$

où  $P_{dyn}$  est la différence de pression entre le ménisque dynamique et la pression extérieure. Cette équation traduit l'équilibre entre les contraintes visqueuses et la succion capillaire dans le ménisque dynamique. Écrivons ensuite la courbure  $C$  de l'interface du ménisque dynamique, en supposant que le profil  $h(x)$  varie lentement dans cette région ( $h'(x) \ll 0$ ) :

$$C = \frac{h''(x)}{1 + (h'(x))^2} \sim h''(x) \sim \frac{h_0}{l^2}$$

Or il y a continuité des pressions (et donc continuité des courbures) entre le ménisque dynamique et le ménisque statique dont la différence de pression avec la pression extérieure, notée  $P_{stat}$ , est donnée par la loi de Laplace pour un rayon de courbure donné par la longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  :

$$\frac{1}{l_c} \sim \frac{h_0}{l^2} \quad \text{soit} \quad h_0 \sim l_c (Ca)^{2/3}, \quad (1.31)$$

$$\frac{U}{\eta l^2} \sim \frac{\gamma}{l^3}$$

où l'on a introduit le nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$  qui compare les effets visqueux aux effets capillaires. Le traitement complet du problème donne  $h_0 \approx 1.892 l_c Ca^{2/3}$ . Il est possible de montrer que la condition  $Ca < 10^{-3}$  permet a priori d'être dans le domaine de validité de toutes les hypothèses de ce calcul. Cette loi donnant l'épaisseur d'un film libre à interfaces rigides en fonction de la vitesse d'extraction est appelée la *loi de Frankel*. De nombreux travaux étudient les éventuels écarts à cette loi, pouvant être dus à des interfaces semi-rigides, ou bien des effets gravitaires ou inertiels lorsque  $Ca \approx 10^{-3}$  [138, 140]. Il s'agit dans tous les cas de systèmes newtoniens et continus à l'échelle du film.

On peut alors se demander comment la loi de Frankel se confronte à des effets de rhéologie complexe, qu'il s'agisse de viscoélasticité de volume, de seuil rhéologique, d'hétérogénéités de l'écoulement, du confinement, ou du glissement aux interfaces. A la lumière de ce qui a été présenté au cours de ce chapitre d'introduction, tout porte à croire que le modèle de Frankel ne soit pas adapté à la description d'un film d'une suspension de Carbopol. C'est dans cette problématique que s'intègre le chapitre 5 de ce manuscrit. Celui-ci sera introduit par un état de l'art récent sur les films de fluides complexes qui sort du cadre de chapitre.



## Chapitre 2

# Préparation et caractérisation macroscopique des suspensions de microgels

---

<b>2.1</b>	<b>Préparation des systèmes</b> .....	<b>37</b>
2.1.1	Préparation des gels de Carbopol .....	37
2.1.2	Utilisation d'autres fluides complexes.....	39
<b>2.2</b>	<b>Une expérience typique de rhéologie</b> .....	<b>40</b>
2.2.1	Principe.....	40
2.2.2	Protocole.....	40
2.2.3	Résultats et analyse .....	42
<b>2.3</b>	<b>Comparaison des rhéologies de différents gels de Carbopols</b> .....	<b>43</b>
2.3.1	Influence de la concentration en Carbopol sur les courbes d'écoulement.....	43
2.3.2	Module élastique et concentration de jamming.....	45
2.3.3	Bilan des données rhéologiques .....	48
<b>2.4</b>	<b>Rhéologie des autres systèmes</b> .....	<b>50</b>
2.4.1	PAA non-réticulé.....	50
<b>2.5</b>	<b>Mesures de tension superficielle</b> .....	<b>50</b>
2.5.1	Expérience de la goutte pendante.....	50
2.5.2	Résultats et discussion.....	52
<b>2.6</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>53</b>

---

## 2.1 Préparation des systèmes

### 2.1.1 Préparation des gels de Carbopol

J'ai utilisé trois différents types de Carbopol durant ma thèse : le Carbopol ETD 2050, le Carbopol Ultrez 10, et le Carbopol 980, notés ETD, U10, et 980 dans la suite par soucis de concision. Ces produits diffèrent par leur chimie exacte, et en particulier leur taux de réticulation, ce qui a des conséquences sur leur rhéologie et leur comportement vis-à-vis de l'ajout d'autres espèces chimiques, comme nous allons le voir dans ce chapitre et le suivant. Ils se présentent tous les trois sous l'aspect d'une poudre blanche (figure 2.1) et ont des propriétés très similaires concernant leur solubilité et leur taux de dissociation dans l'eau.





Figure 2.1: Photo d'un cristallisateur (diamètre 8 cm) contenant de la poudre de Carbopol.

### Protocole de préparation :

- Dissolution de la poudre de polymères dans 100 mL d'eau déionisée et chauffée à 50°C. La concentration massique est comprise entre 0.08 % et 2 % selon les échantillons. L'étape de chauffage a pour simple objectif d'accélérer la dissolution du Carbopol.
- Agitation magnétique durant 30 minutes à 50°C puis refroidissement à température ambiante. Après cette étape, le pH est entre 3 et 4, ce qui est attendu pour un acide carboxylique aux concentrations utilisées. La solution est alors translucide, et présente une viscosité très proche de celle de l'eau.
- Neutralisation et gélification de la solution par ajout de soude. Nous ajoutons  $\sim 1 \mu\text{L}$  d'une solution de soude concentrée à 10 mol/L pour chaque mg de Carbopol introduit. Par exemple, pour 100 mL d'une solution à 0.1% en masse de Carbopol, nous ajoutons  $\sim 100 \mu\text{L}$  de soude. La gélification se produit théoriquement lorsque la concentration en soude avoisine la concentration en sites acides déprotonés. La quantité exacte de sites déprotonés (taux de dissociation) a été estimée à 0.77% en masse de Carbopol introduite (voir chapitre 3 ). Celle-ci n'est pas utilisée en pratique, puisque la soude est ajoutée progressivement de manière à ce que le pH, évalué au papier pH, soit compris entre 6 et 8. Les propriétés rhéologiques du gel sont sensibles au pH final [22], mais celui-ci est difficile à mesurer dans un gel où la convection est considérablement atténuée. Nous partons donc souvent de l'idée qu'il est impossible de viser précisément des caractéristiques rhéologiques pour un gel ; ainsi celui-ci est préparé avec son lot d'approximations, mais nous caractérisons rigoureusement ses propriétés a posteriori, avant d'en faire une quelconque utilisation. La gélification s'accompagne d'un changement de régime de diffusion de la lumière : les structures micrométriques diffusant dans le domaine visible, le gel devient parfaitement transparent.
- Mélange du micro-gel. Cette étape a pour but de cisailier fortement l'échantillon pour homogénéiser la microstructure, en cassant et en désenchevêtrant les pelotes les plus grosses. Nous reviendrons sur l'aspect microscopique de ce processus au chapitre 3. D'un point de vue macroscopique, cette étape a de grosses conséquences sur la rhéologie du gel, puisqu'elle abaisse fortement ses propriétés élastiques (contrainte seuil  $\sigma_v$ , module élastique de cisaillement). Elle permet de rendre la rhéologie du gel de Carbopol plus stable dans le temps et moins sensible à de nouvelles sollicitations.  
Les solutions peuvent être "touillées main" (noté TM, mélange à la spatule pendant 2 min), ou "touillées fort" (noté TF). Dans ce dernier cas, l'échantillon est passé au mixeur (RW20, Ika, embout R1303) à 2000 tours par minute pour une durée comprise entre 20 et 30 heures. Les travaux de thèse de Baudouin Géraud [145] ont montré que les paramètres rhéologiques du gel semblaient tendre vers un palier au-delà de 20 heures de mélange, si bien que le temps de cisaillement exact n'est pas critique. Notons dès à présent que les cisaillements causés par l'écoulement forcé à haute pression dans un micro-canal sont gigantesques, il est donc très important qu'ils ne modifient pas les échantillons.
- Passage à la centrifugeuse à 3200 tours/min (10 minutes) pour chasser les bulles d'air piégées.

Les échantillons sont ensuite conservés au réfrigérateur entre chaque utilisation, et peuvent ainsi garder leurs propriétés plusieurs années. Les laisser à température ambiante quelques heures n'a aucune conséquence visible, mais un oubli durant plusieurs jours peut laisser apparaître quelques moisissures. L'expérience a aussi montré qu'un oubli dans une poche de pantalon ou derrière une vitre ensoleillée affecte leurs propriétés élastiques.

### Constituants supplémentaires pour des expériences spécifiques :

- Un mélange glycérol-eau, à 60% en masse de glycérol, a été utilisé comme solvant pour certaines expériences de glissement de microgels de Carbopol en micro-canal présentées au chapitre 4. La viscosité du mélange est mesurée au rhéomètre en géométrie cylindrique, et vaut  $\eta = 9.7 \pm 0.2$  mPa.s. Le protocole se déroule exactement comme décrit ci-dessus, la dissolution du Carbopol dans le solvant prend seulement deux fois plus de temps. Dans les légendes des figures de ce manuscrit, l'utilisation de ce mélange comme solvant sera indiquée par la mention "glycérol" dans le nom de l'échantillon.
- Des tensioactifs ont été ajoutés pour les expériences de tirage de films de savon. Ils sont dissous dans le solvant à 50°C, avant l'ajout de Carbopol. Nous utilisons le plus souvent du SDS, plus rarement du TTAB, l'un ou l'autre étant combiné avec un peu de dodécanol. Nous renvoyons aux fins de ce chapitre et du chapitre précédent pour des explications sur leurs rôles, et au chapitre 5 pour la présentation des expériences concernées. Les valeurs des concentrations micellaires critiques (CMC) sont tirées, par exemple, de la référence [146].
  - Dodécylsulfate de sodium (SDS), concentration finale 6.0 g/L, soit  $\sim 2.5$  CMC.
  - Bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), concentration finale 3.0 g/L, soit  $\sim 2.5$  CMC.
  - Dodécanol, concentration finale 0.3 g/L.
- Du colorant Brilliant Black est ajouté pour les mesures d'épaisseur de films de savon par absorption de lumière, présentées au chapitre 5 de ce manuscrit. Le colorant est ajouté sous forme d'une poudre solide dans le gel après sa préparation. L'ensemble est mis sous agitation avec un barreau magnétique pendant 30 min. La concentration finale en colorant varie entre 2 g/L et 5 g/L selon les expériences.

### 2.1.2 Utilisation d'autres fluides complexes

Les expériences de film de savon de fluides complexes m'ont amené à utiliser d'autres polymères que je présente dans cette section. Leurs rhéologies sont présentées au paragraphe 2.4.

#### PAA non-réticulé

J'ai utilisé de l'acide polyacrylique non-réticulé dans l'objectif de disposer d'un système dont la rhéologie est proche des gels de Carbopol, mais dont le seuil tend vers 0. Le produit utilisé est un polymère linéaire représenté figure 2.2, commercialisé par Sigma-Aldrich. La masse molaire moyenne d'une chaîne est de  $450 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui donne environ 6000 monomères par chaîne. Le protocole de préparation est identique à celui qui a été présenté ci-dessus pour les suspensions de Carbopol, à ceci près que les solutions ne sont pas mélangées à la machine, mais seulement par agitation magnétique pendant 1 heure à 40°C. Notons que les deux solutions préparées, de concentration massique 0.5% et 1%, contiennent des tensioactifs (SDS et Dodécanol).

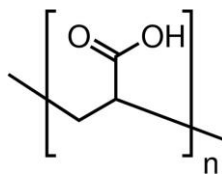


Figure 2.2: Formule topologique de l'acide polyacrylique (PAA).

## 2.2 Une expérience typique de rhéologie

### 2.2.1 Principe

Afin de déterminer les caractéristiques rhéologiques des gels, nous utilisons un rhéomètre, un appareil produisant des écoulements de géométrie imposée, et mesurant la réponse du fluide à cet écoulement. Le rhéomètre de l'ILM, modèle Anton Paar MCR 301, est en photo figure 2.3(a).

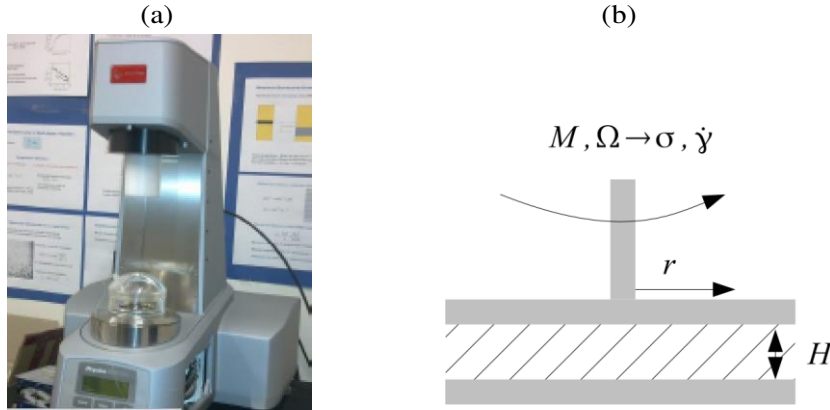


Figure 2.3: (a) Photo du rhéomètre (b) Schéma du rhéomètre utilisé en géométrie Plan-Plan.

Nous pratiquons deux types d'expérience :

- Une expérience en rotation permet d'obtenir la courbe d'écoulement  $\sigma(\dot{\gamma})$ .
- Une expérience en oscillation à la fréquence  $f$ , et correspondant à un certain taux de déformation  $\dot{\gamma}$  du domaine linéaire, permet d'obtenir le module de cisaillement complexe  $G^*(f) = \underline{\sigma}/\underline{\gamma}$ , et ses parties réelles et imaginaires  $G'$  et  $G''$ .

La partie supérieure de l'appareil est mise en mouvement par un couple  $M$ , en rotation à une vitesse angulaire imposée  $\Omega$ , ou en oscillation d'amplitude angulaire  $\vartheta$ . Plusieurs géométries d'écoulement peuvent être utilisées selon le type de fluides et de mesures que l'on souhaite réaliser [16]. Toutes mes expériences de rhéologie sur des fluides complexes ont été réalisées en géométrie Plan-Plan (PP), schématisée figure 2.3(b). Ce choix de géométrie est purement pratique, car il nous permet de changer facilement les surfaces des plaques sur lesquelles repose le fluide. Nous y avons collé du papier de verre rugueux afin d'éviter que le fluide ne glisse sur les parois. L'hypothèse de non-glissement est vérifiable a posteriori sur les courbes d'écoulement, et nous renvoyons le lecteur.ice à l'annexe A.2 pour plus d'explication. Sous cette hypothèse, nous obtenons directement les champs de taux de déformation et de cisaillement imposés dans le fluide

$$\gamma(r) = \frac{\vartheta r}{H} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H}. \quad (2.1)$$

Le champ de contrainte  $\sigma(r)$  dans l'échantillon se déduit du couple que celui-ci applique sur la plateforme supérieure et donne ainsi les grandeurs souhaitées. En effet, en régime stationnaire, l'équilibre des moments appliqué au plateau supérieur (de rayon  $R$ ) en rotation sur le fluide s'écrit :

$$M = \int_0^R \sigma(r) 2\pi r dr. \quad (2.2)$$

Cette équation peut s'intégrer en utilisant (2.1), à condition de connaître la loi rhéologique  $\sigma(\dot{\gamma})$ . Le calcul est donné pour un liquide simple et un fluide de Herschel-Bulkley (HB) dans l'annexe A.1.

### 2.2.2 Protocole

L'entrefer  $H$  est fixé à 1 mm pour toutes les expériences. Le plateau supérieur a pour rayon  $R = 2$  cm, il est recouvert d'un papier de verre (P320, rugosité= 46  $\mu\text{m}$ ) pour limiter le glissement. Pour chaque fluide à

caractériser, nous avons suivi le protocole suivant :

- Une étape de rotation dans un premier sens ( $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ ) pendant 1 minute.
- Une étape de rotation dans le sens inverse ( $\dot{\gamma} = -100 \text{ s}^{-1}$ ) pendant 1 minute.
- Une phase d'inactivité de 3 minutes.
- Une phase d'oscillation ( $\gamma = 1\%$ ,  $f = 1 \text{ Hz}$ ) de 3 minutes.
- Une phase de rotation où le taux de cisaillement décroît ( $\dot{\gamma} = 100 \dots 0.01 \text{ s}^{-1}$ ). Le temps passé sur chaque point vaut  $T_{\text{mes}} = 20 \text{ s}$ , durée sur laquelle le rhéomètre moyenne la valeur de  $\sigma$ .

Les trois premières étapes ont pour but de s'affranchir de l'état initial des contraintes au sein de l'échantillon, et assurent donc la reproductibilité des expériences. Les gels de Carbopol présentent des temps de relaxation des contraintes importants, de l'ordre de la centaine de seconde d'après la thèse de Loren Jørgensen [147] et Lidon *et al.* [148]. Ainsi la manipulation du gel au début de l'expérience peut créer en son sein des contraintes que nous éliminons grâce à ce fort cisaillement initial, dans un sens puis dans l'autre.

La phase d'oscillation est réalisée à une fréquence et un taux de déformation standard pour les expériences de visco-élasticité linéaire sur les gels de Carbopol. Comme le montrent différents travaux [22, 149, 150],  $G'(f)$  et  $G''(f)$  varient peu sur la gamme  $10^{-2} - 10 \text{ Hz}$ , où  $G'(f) > G''(f)$ . Une inversion des modules se produit aux alentours de  $100 \text{ Hz}$ , traduisant le fait que le comportement visqueux du Carbopol domine seulement à des temps très courts. Par ailleurs, ces références montrent que le domaine de déformation linéaire correspond à des taux de déformation  $\dot{\gamma} < 10\%$ , ce qui se traduit par  $G'(\dot{\gamma})$  et  $G''(\dot{\gamma})$  constants.

La courbe d'écoulement obtenue durant la phase de rotation est mesurée à taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  décroissant. Bien qu'à haut  $\dot{\gamma}$ ,  $\sigma$  soit indépendante du sens de parcours d'écoulement, ce n'est plus le cas lorsque  $\dot{\gamma}$  devient inférieur à  $1 \text{ s}^{-1}$ , comme le discute Divoux *et al.* dans les références [151] et [77]. La figure 2.4 explique cela en présentant la charge en contrainte lors de la mise en écoulement d'un gel de Carbopol au cours du temps pour  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ . Elle montre que le gel se comporte comme un solide élastique tant que la déformation ne dépasse pas 1 (phénomène nommé "overshoot"), et que le régime stationnaire d'écoulement n'est atteint que pour  $\dot{\gamma} > 10$ . Dans notre cas, nous souhaitons réaliser des mesures jusqu'à  $\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , donc  $\gamma = \dot{\gamma} T_{\text{mes}} = 0.2$ , ce qui n'est pas suffisant pour générer un écoulement. L'approche des bas taux de cisaillement de façon décroissante permet ainsi d'être en situation d'écoulement dès le début de la mesure, et donc d'atteindre rapidement le régime stationnaire. La durée de  $T_{\text{mes}} = 20 \text{ s}$  est un compromis qui assure la stationnarité de l'écoulement sans toutefois lui laisser le temps de s'évaporer sur l'ensemble de l'expérience, dont la durée totale est de 15 minutes.

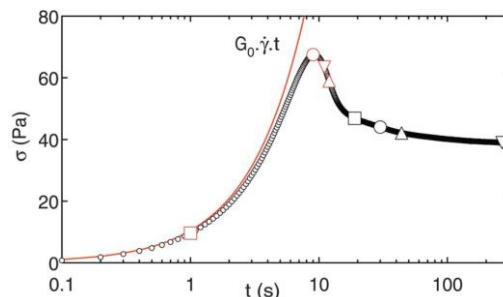


Figure 2.4: Tirée de [151] : Évolution temporelle de la contrainte lors de la mise en écoulement d'un gel de Carbopol à taux de cisaillement constant  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ . Le gel a été préparé avec du Carbopol ETD 2050 concentré à 0,5 % en masse. La courbe rouge correspond à l'évolution de la contrainte pour un système parfaitement élastique de module  $G_0 \sim 100 \text{ Pa}$ .

### 2.2.3 Résultats et analyse

#### Résultat et analyse d'une expérience en rotation

La figure présente les courbes d'écoulement des Carbopol ETD et 980, à la même concentration massique 0.25%, et mélangés au mixeur (TF). La manipulation de ces deux échantillons sur la paillasse montre qualitativement un comportement très différent : le 980 a véritablement l'aspect d'un gel solide, tandis que le ETD ressemble plutôt un fluide très visqueux. Les mesures rhéologiques confirment cette observation puisque la gamme de contrainte explorée dans le 980 est un ordre de grandeur au-dessus de celle du ETD.

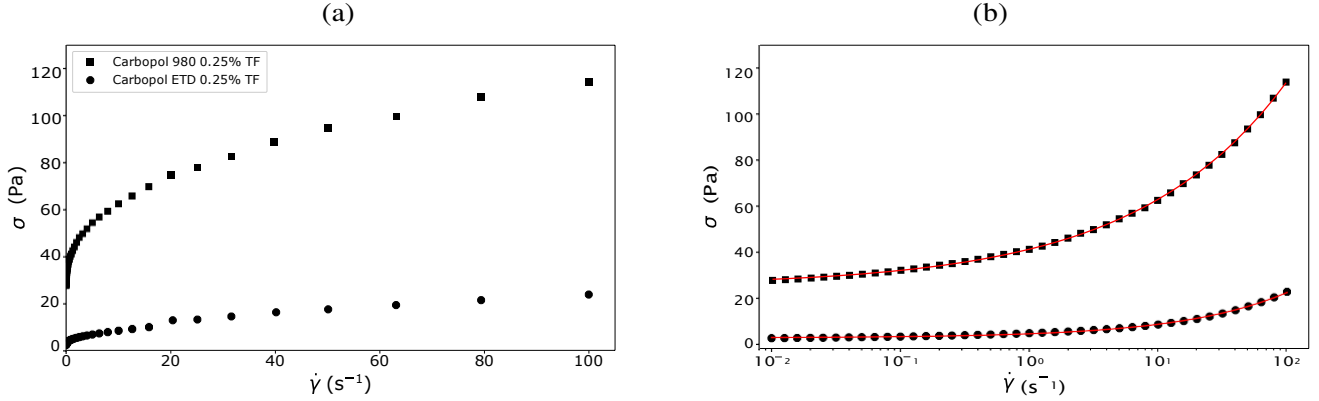


Figure 2.5: Courbes d'écoulement des Carbopol ETD (cercles) et 980 (carrés); TF, 0.1%. (a) Échelle linéaire (b) Échelle logarithmique. En rouge, ajustement par une loi de HB donnant les paramètres rhéologiques (après correction due à la géométrie plan-plan). ETD :  $\sigma_Y = 2.0$  Pa,  $K = 1.6$  Pa.s<sup>*n*</sup>,  $n = 0.51$ ; 980 :  $\sigma_Y = 19$  Pa,  $K = 13.5$  Pa.s<sup>*n*</sup>,  $n = 0.37$ .

La représentation en échelle linéaire permet de constater immédiatement le caractère rhéo-fluidifiant du Carbopol : la viscosité, que l'on peut définir comme la pente de la courbe d'écoulement, diminue avec  $\dot{\gamma}$ . La représentation en échelle logarithmique montre que la rhéologie des gels s'ajuste sur une loi de Herschel-Bulkley (HB) :

$$\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n . \quad (2.3)$$

L'ajustement est réalisé par la fonction `curvefit` de la librairie `Matplotlib` de Python, procédant à un ajustement non-linéaire à trois paramètres par la méthode des moindres carrés. Sur l'ensemble des échantillons utilisés durant ma thèse, la déviation standard donnée pour les paramètres de HB est de l'ordre de 1 %, et l'accord qualitatif des courbes expérimentales avec les ajustements est excellent. Néanmoins, une subtilité due à la géométrie plan-plan de l'écoulement est à prendre en compte dans l'analyse de ces courbes. Le taux de cisaillement étant inhomogène d'après l'équation (2.1), le calcul de la contrainte effectué par le rhéomètre à partir du couple  $M$  qu'il mesure nécessite une intégration radiale, et donc de connaître la loi rhéologique  $\sigma(\dot{\gamma})$ . Or, le rhéomètre utilise un modèle newtonien pour effectuer cette opération. Ainsi, si celui-ci affiche une loi de contrainte ajustable par une loi de HB,

$$\sigma_{\text{aff}} = \tilde{\sigma}_Y + \tilde{K}\dot{\gamma}_{\text{max}}^n , \quad (2.4)$$

il faut apporter une correction donnant les paramètres réels. Le calcul de cette correction est expliqué dans l'annexe A, où je montre que les paramètres de HB réels sont donnés par

$$\sigma_Y = \frac{3}{4}\tilde{\sigma}_Y \quad \text{et} \quad K = \frac{3+n}{4}\tilde{K} . \quad (2.5)$$

Ainsi le résultat renvoyé par l'ajustement brut des données de l'expérience surestime  $\sigma_Y$  et  $K$ . Dans l'ensemble de ce manuscrit, les paramètres de HB que je donnerai sont obtenus par les formules de l'équation (2.5).

### Résultat et analyse d'une expérience en oscillation :

La figure 2.6 présente les résultats obtenus en oscillation des deux mêmes échantillons de Carbopol. La figure 2.6(a) montre que les modules de cisaillement élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  du Carbopol ETD TF 0.25% sont constants au cours de l'expérience, et valent respectivement 11 Pa et 4 Pa. Cela montre que le comportement élastique domine nettement sur le comportement visqueux, ce qui est vérifié pour tous mes échantillons pour  $f = 1$  Hz et  $\gamma = 1\%$ . L'insert de la figure 2.6(b) montre qu'en zoomant sur la courbe  $G'(t)$ , on s'aperçoit que celle-ci croît de manière monotone, avec un pas de 1 Pa correspondant au calibre du rhéomètre, ce dernier donnant le résultat d'une mesure de contrainte/module avec trois chiffres significatifs. Ce comportement régulièrement constaté n'est pas spécifique aux fluides d'élasticité élevée, nous l'attribuons à une légère évaporation du solvant <sup>1</sup>. Lorsque les échantillons présentent de tels comportements, nous prenons plutôt le  $G'$  correspondant à la fin de la phase d'oscillation, ici 333 Pa, puisque c'est dans cet état que le fluide commencera la phase de rotation pour la mesure de la courbe d'écoulement.

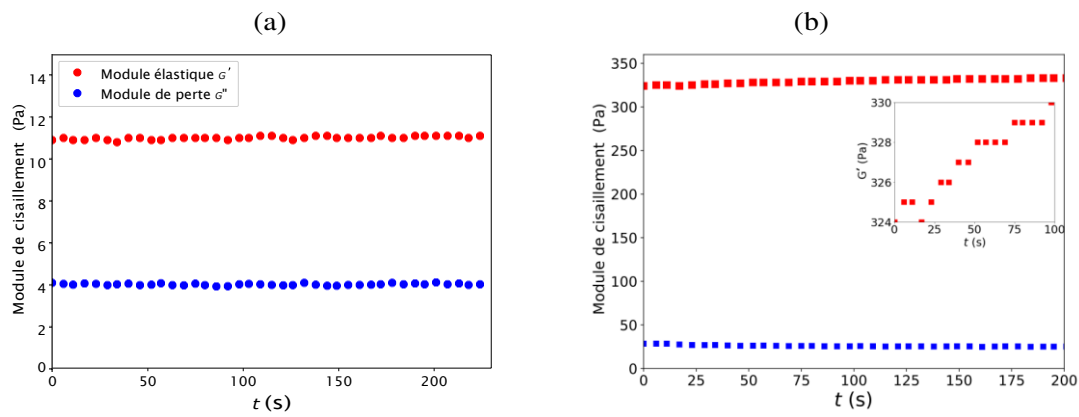


Figure 2.6: Évolution temporelle de  $G'$  (rouge) et  $G''$  (bleu), mesurés pour  $f = 1$  Hz et  $\gamma = 1\%$ .

(a) Carbopol ETD TF 0.1 % : les deux grandeurs sont très stables au cours du temps.

(b) Carbopol 980 0.1 % : les deux grandeurs sont relativement stables au cours du temps, mais l'insert montre que  $G'$  augmente de façon monotone à cause de l'évaporation du solvant.

Maintenant que j'ai présenté les protocoles et résultats typiques de mes expériences de rhéologie, je vais pouvoir discuter d'effets intéressants que j'ai pu observer, conduisant à des caractérisations qui seront utiles pour la suite de ce manuscrit.

## 2.3 Comparaison des rhéologies de différents gels de Carbopols

Comme le laissent présager les résultats du paragraphe 2.2.3, la rhéologie d'un gel de Carbopol est fortement influencée par le type de Carbopol utilisé, la concentration en polymère, et d'autres effets tels que le protocole de préparation et des constituants ajoutés.

### 2.3.1 Influence de la concentration en Carbopol sur les courbes d'écoulement

La figure 2.7(a) présente les courbes d'écoulement de gels de Carbopol 980 TF pour différentes concentrations massiques en Carbopol  $c$ . Le comportement observé pour l'influence de  $c$  sur la rhéologie est très classique chez les fluides à seuil [23, 91]. La sensibilité à  $c$  se voit par exemple immédiatement sur  $\sigma_Y$ , qui varie de 0.3 à 63 Pa alors que  $c$  varie environ d'un facteur 4. Dans les travaux de Paredes *et al.* [152], les courbes d'écoulement  $\sigma(\dot{\gamma})$

<sup>1</sup>. Le fait que l'évaporation se voit sur la figure 2.6(b) et pas sur la figure 2.6(a) n'est pas évident. L'évaporation est sans doute plus importante lorsque le fluide présente un bourrelet sur les bords de la tête de mesure du rhéomètre, ce qui arrive parfois inévitablement car la quantité de gel déposée dans l'entrefer est difficilement ajustable.



à différentes  $c$  sont utilisées pour illustrer une bifurcation de comportement rhéologique due au jamming d'une émulsion. En effet, en dessous du jamming, les courbes d'écoulement ne présentent pas de plateau de contrainte à bas  $\dot{\gamma}$ , et donc pas de contrainte seuil  $\sigma_Y$  mesurable. L'échantillon de Carbopol 980 de concentration  $c = 0.08\%$  a un comportement qualitativement différent des autres, néanmoins on y mesure  $\sigma_Y = 0.3$  Pa (la sensibilité du rhéomètre est de 0.1 Pa), ce qui nous laisse croire qu'il est tout proche du jamming.

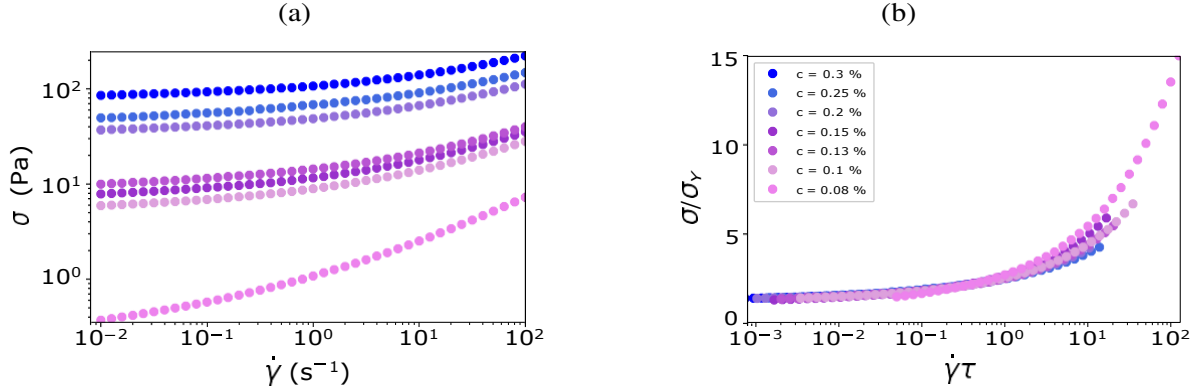


Figure 2.7: Courbes d'écoulement de gels de Carbopol 980 TF pour différentes concentrations massiques. (a) Données brutes. (b) Mise à l'échelle par la contrainte seuil  $\sigma_Y$  et le temps caractéristique  $\tau = (K/\sigma_Y)^{1/n}$ , obtenus par ajustement des données par une loi de HB.

Les articles de Gutowski *et al.* [22, 153], et Bhattacharjee *et al.* [150] présentent aussi des courbes d'écoulement de suspensions de microgels de Carbopol. Différentes mises à l'échelle y sont proposées, en utilisant d'autres paramètres déduits d'ajustements des courbes d'écoulement pour les adimensionner. On peut utiliser par exemple le taux de cisaillement de changement de régime  $\dot{\gamma}_c$ , initialement introduit par Herschel et Bulkley [19], correspondant à une égalité de la contrainte visqueuse  $K\dot{\gamma}^n$  et de la contrainte seuil :

$$\dot{\gamma}_c = \frac{\sigma_Y}{K}^{1/n} . \quad (2.6)$$

On peut alors définir le temps caractéristique  $\tau = 1/\dot{\gamma}_c$ , dont le sens physique est naturellement le suivant : à des échelles de temps petites devant  $\tau$ , la contrainte seuil est négligeable devant la contrainte visqueuse, tandis qu'elle domine aux temps longs. Une mise à l'échelle des données utilisant  $\sigma_Y$  et  $\tau$  est présentée sur la figure 2.7(b), et montre une bonne superposition des courbes d'écoulement selon l'équation

$$\frac{\sigma}{\sigma_Y} = 1 + (\tau\dot{\gamma})^n . \quad (2.7)$$

Cet adimensionnement témoigne de la pertinence de la loi de HB pour le Carbopol à toutes les concentrations testées. Il montre en revanche que  $n$  n'est pas le même pour tous les échantillons, ce qui se traduit par des écarts entre les courbes d'écoulement à  $\dot{\gamma}$  grand.

L'évolution des paramètres de HB du Carbopol 980 TF avec la concentration en Carbopol est présentée sur la figure 2.8. De façon analogue aux résultats de Gutowski *et al.* obtenus sur les Carbopol ETD et U10 [22,153],  $\sigma_Y$  et  $K$  augmentent avec  $c$ . L'augmentation de la densité en polymère augmente la densité d'enchevêtrements au sein des pelotes, et donc l'élasticité du matériau liée au seuil rhéologique. Nous reviendrons sur l'évolution de l'élasticité du gel avec la concentration au paragraphe suivant en s'appuyant sur les mesures de visco-élasticité. Dans la loi de HB,  $K$  joue un rôle analogue à celui de la viscosité, et sa variation avec  $c$  peut être comparée aux lois d'échelles donnant les viscosités de solutions de polyélectrolytes calculées par Dobrynin *et al.* [154, 155]. Dans ce régime de grande concentration en polyélectrolyte (dit "semi-dilué et enchevêtré", notions sur lesquelles je reviendrai dans le chapitre 3 de ce manuscrit), on s'attend à un scaling  $\eta \propto c^{3/2}$ . Pour mes données faisant varier la concentration sur un facteur 3 seulement, l'accroissement de  $K$  semble linéaire et il n'est pas raisonnable d'évaluer un exposant de loi d'échelle ici. L'échantillon préparé à  $c = 0.15\%$  semble présenter une anomalie, puisque la variation de  $\sigma_Y$  et  $K$  avec  $c$  est non-monotone en ce point. Ceci peut être dû à une trop grande

erreur sur le pH de neutralisation, ou directement sur  $c$ , si du solvant s'évapore pendant la préparation du gel par exemple. L'allure des fonctions  $\sigma_V(c)$  et  $K(c)$  laisse une fois encore penser que pour ce Carbopol, la concentration 0.08% n'est pas très loin du jamming.

L'exposant de la loi de HB  $n$  diminue avec  $c$ , traduisant le fait que le gel est de plus en plus rhéofluidifiant.  $n$  semble tendre vers une valeur constante  $\sim 0.35$  à haute concentration. Ce comportement est aussi observé pour le Carbopol U10, mais pas pour le Carbopol ETD. La dépendance différente de  $n$  avec  $c$  entre les Carbopol ETD et U10 a déjà été observée précédemment par Gutowski *et al.* [22]. Nous ne savons pas quoi déduire de cette différence, ni comment interpréter l'allure des courbes  $n(c)$ , mais nous resterons prudent-es puisque celle-ci pourrait n'être due qu'à un artefact expérimental. En effet, les travaux de thèse de Laure Petit [156] ont montré que selon le protocole de rhéologie employé, on pouvait faire varier  $n$  d'environ 0.1, ce qui est l'ordre de grandeur de l'évolution de  $n(c)$ .

$\tau$  décroît avec  $c$ , montrant que l'effet de la contrainte seuil domine sur la contrainte visqueuse au fur et à mesure que le gel est plus concentré. La valeur  $\tau = 4.2$  s pour le Carbopol concentré à 0.08% indique que celui-ci doit être cisailé très lentement pour que la contrainte seuil soit comparable à la contrainte visqueuse.

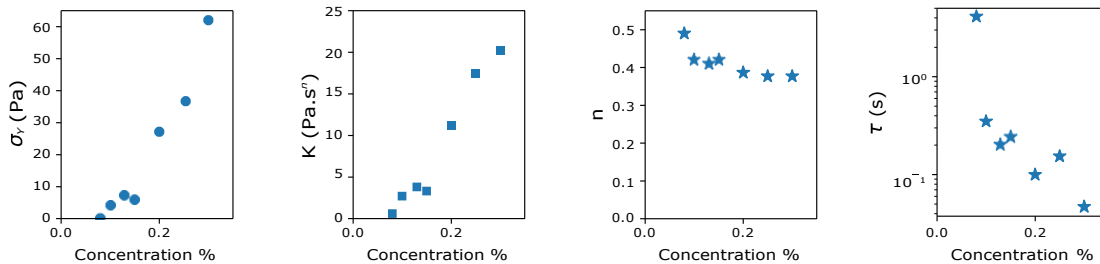


Figure 2.8: Évolution des paramètres rhéologiques de la loi de Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_V + K\dot{\gamma}^n$  avec la concentration en Carbopol  $c$  (pourcentage massique) pour le Carbopol 980 TF.

### 2.3.2 Module élastique et concentration de jamming

#### Résultats pour tous les échantillons

L'évolution du module de cisaillement élastique  $G'$  avec la concentration en Carbopol  $c$  pour tous les échantillons est représentée sur la figure 2.9. L'élasticité augmente avec la concentration pour tous les gels utilisés, mais l'accroissement dépend fortement du système. Le faible accroissement de  $G'$  avec  $c$  pour le Carbopol ETD nous a permis de monter à des concentrations au moins deux fois plus élevées que pour les autres types de Carbopol.

#### Modélisation

Avant d'aller plus loin dans l'analyse des mesures de  $G'(c)$ , il est nécessaire de donner quelques résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

**Régime de haute concentration :** Lorsqu'une suspension de microgels est très concentrée (par rapport à la concentration de jamming  $c^*$ ), le réseau de polymère est comprimé de telle sorte que la densité de chaînes soit globalement uniforme dans l'échantillon. Ainsi, mesurer l'élasticité macroscopique du matériau revient à sonder directement l'élasticité du réseau de polymère, et donc l'élasticité du microgel lui-même, que l'on notera  $G_p$ . Or, comme nous le verrons au chapitre 3, l'élasticité d'un réseau de polymères est d'origine entropique, elle



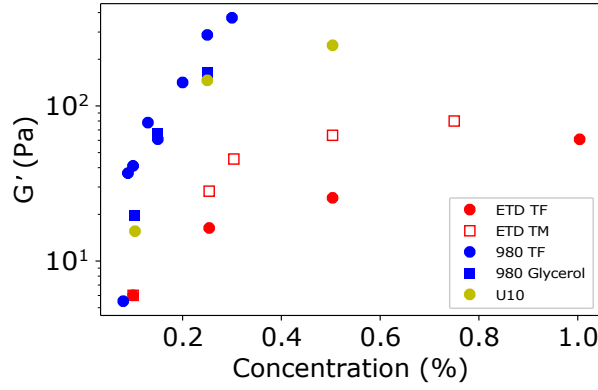


Figure 2.9: Évolution de  $G'$  avec  $c$  pour l'ensemble des gels de Carbopol. Les lignes droites permettent de guider l'œil.

est liée à l'agitation thermique des chaînes libres, c'est-à-dire celles situées entre deux points de réticulation. Pour un réseau de polymère de densité de chaînes actives  $\nu$  à la température  $T$  on a [11] donc

$$G' \sim G_p \sim \nu k_B T \propto c, \quad (2.8)$$

puisque  $\nu \propto c$ . En effet, pour un polymère dont le nombre de monomères entre deux points de réticulation est  $n_e$ , on a

$$\nu = \frac{\rho_e N_a}{M_m n_e} c, \quad (2.9)$$

où  $M_m$  est la masse molaire d'un monomère, et  $\rho_e$  la densité de l'eau. Plusieurs travaux [157, 158] ont montré expérimentalement dans des suspensions de microgels que lorsque  $c \sim c^*$ , on observait bien la loi d'échelle (2.8).

**Régime au voisinage du jamming :** Lorsque  $c \sim c^*$  les expériences montrent que  $G'$  croît drastiquement plus vite avec  $c$  [150,157,158]. Des lois d'échelle  $G' \sim c^k$  sont mesurées, avec des exposants  $k$  variant de 4 à 9 selon les systèmes. Cependant, les lois d'échelle sont généralement assez mal vérifiées, sur des plages de concentration étroites, et l'exposant  $k$  semble diminuer avec  $c$ . Les articles cités mettent en évidence le changement de régime d'évolution de  $G'$  avec  $c$ .

Des simulations réalisées sur des suspensions de sphères déformables par Seth *et al.* [159] montrent qu'au voisinage du jamming,  $G'$  varie avec  $c$  comme

$$G' \sim G_p \left( \frac{c}{c^*} - 1 \right), \quad (2.10)$$

Cette expression suppose que  $G_p$  ne dépend pas de  $c$ , elle ne peut donc pas être valable pour une suspension de microgels de polymère sur une grande gamme de concentration. Cependant, elle traduit le fait qu'au voisinage du jamming, l'élasticité globale du matériau est celle d'un empilement d'objets élastiques en contact peu comprimés et n'occupant pas tout le volume. Elle permet donc d'évaluer  $G_p$  et  $c^*$  dans un échantillon.

Il est a priori difficile de savoir dans quel régime nous nous trouvons dans les expériences de la figure 2.9 sans connaître les ordres de grandeur de  $G_p$  et  $c^*$ , c'est pourquoi il est nécessaire de regarder les mesures des échantillons de concentration proche de celle du jamming.

### Détermination de $G_p$ et $c^*$

La figure 2.10 présente les données des Carbopol 980 TF, et les données du Carbopol ETD TF réduites à  $c \leq 0.5\%$  par soucis de clarté. Suivant l'équation (2.10), nous procédons à des ajustements affines représentés par les traits pleins de la figure 2.10,

$$G' = A(c - c^*) = A c^* \left( \frac{c}{c^*} - 1 \right), \quad (2.11)$$

où  $Ac^*$  s'identifie à  $G_p$ . Les points associés au Carbopol 980 TF permettent de réaliser cet ajustement (en bleu) et donnent  $G_p = 94$  Pa et  $c^* = 0.077\%$ . Pour le Carbopol ETD TF, les points tels que  $c > 0.1\%$  semblent se situer dans le régime de haute concentration. Ils ne permettent pas de dégager une concentration de jamming et donnent  $G' = 57c$  (droite rouge en traits pointillés). Deux échantillons supplémentaires à  $c = 0.09\%$  et  $0.075\%$  ont donc été préparés pour accéder à  $c^*$ , mais n'ont pas donné lieu à d'autres expériences dans le cadre de ma thèse. Le courbe  $G'(c)$  du Carbopol ETD TF permet ainsi de voir les deux régimes d'élasticité en fonction de la concentration. L'ajustement affine sur les points tels que  $c \leq 0.1\%$  (en rouge foncé) donne  $G_p = 18.4$  Pa et  $c^* = 0.073\%$ .

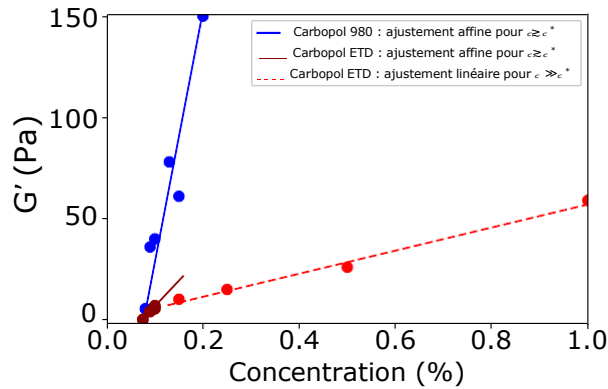


Figure 2.10: Évolution de  $G'$  avec  $c$  pour les Carbopols ETD TF et 980 TF. Les droites en traits pleins représentent les ajustements linéaires  $G' = A(c - c^*)$ . Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau 2.1. La droite rouge en traits pointillés représente un ajustement linéaire sur les données telles que  $c \geq 0.1\%$  du Carbopol ETD donnant  $G' = 57c$ .

Les valeurs des  $G_p$  et  $c^*$  pour différents types de Carbopol sont rassemblées dans le tableau 2.1. De manière analogue à ce qui a été discuté précédemment pour le Carbopol ETD, des données supplémentaires sur le Carbopol U10 TF tirées de la thèse de Loren Jørgensen [147] ont été utilisées, et nous avons procédé à un ajustement affine de  $G'(c)$  sur les points tels que  $c \leq 0.17\%$ . En supposant des incertitudes nulles sur les valeurs de  $G'$  et  $c$  mesurées, les coefficients de corrélations des ajustements linéaires nous donnent un minimum sur l'incertitude des paramètres  $A$  et  $c^*$ , qui est de l'ordre de 10%.

Type	Agitation	Glycérol	$c^*$	$G_p$ (Pa)
ETD	TF	0%	$0.07 \pm 0.01$ %	$18 \pm 2$
ETD	TM	0%	$0.06 \pm 0.01$ %	$23 \pm 2$
U10	TF	0%	$0.09 \pm 0.01$ %	$165 \pm 20$
980	TF	0%	$0.08 \pm 0.01$ %	$94 \pm 10$
980	TF	60%	$0.08 \pm 0.01$ %	$88 \pm 10$

Tableau 2.1: Valeurs de  $c^*$  et  $G_p$  obtenues pour les trois types de Carbopol.

Les mesures montrent que  $c^*$  dépend peu du type de Carbopol, et de l'utilisation du mélange eau-glycérol comme solvant. Il serait tentant de voir la suspension de microgels comme une assemblée d'objets indépendants, ce qui donnerait une dépendance de  $c^*$  avec la taille de la microstructure par simple pavage de l'espace. Cependant les microgels sont formés par un réseau de polymère continu, et  $c^*$  ne dépend a priori que de la longueur de chaîne entre deux points de réticulation  $\sim an_e$ , ou  $a$  est la longueur d'un monomère. Comme nous le verrons au chapitre 3, la concentration de jamming diminue lorsque  $n_e$  augmente, ou de façon équivalente lorsque la densité de nœuds de réticulation diminue. Le fait que  $c^*$  soit inférieure pour le Carbopol ETD par rapport aux autres suggère donc que les microgels de la suspension sont moins réticulés. La différence entre les Carbopols ETD TF et TM montre que le cisaillement fort désenchevêtre les chaînes, ce qui diminue l'élasticité des microgels d'après l'équation (2.8).

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux de Bhattacharjee *et al.* [150]. En procédant à un ajustement linéaire des courbes  $G'(c)$  à basse concentration comme nous l'avons fait sur nos données, on obtient  $c^* \sim 0.02\%$  pour le Carbool ETD, et  $c^* \sim 0.05\%$  pour les Carbopol U10 et 980. Cette différence peut s'expliquer par leur protocole de préparation des gels : les auteurs partent d'un gel de concentration  $c = 1\%$  cisailé fort pendant seulement 5 min, puis obtiennent des concentrations inférieures par dilutions successives. Des expériences récentes réalisées au sein de notre équipe sur des suspensions de Carbopol ETD très peu concentrées suggèrent en effet que  $c^*$  pourrait être inférieure à ce que j'ai obtenu pour ce Carbopol. La détermination précise de la concentration de jamming n'était pas en soit un objectif de mon travail, et ne s'est avérée utile qu'a posteriori pour compléter nos analyses des expériences de glissement. Des expériences supplémentaires sur la gamme de concentration 0-0.1 % avec des protocoles très contrôlés seraient nécessaires pour discuter les valeurs de  $c^*$  de façon plus approfondie. Dans le cadre de l'analyse de nos données de glissement du chapitre 4 de ce manuscrit, nous avons aussi exploité les mesures de  $G'$  de Meeker *et al.* sur les suspensions de microgels de la référence [104]. Les microgels sont aussi constitués de chaînes d'acrylates réticulées, et les auteurs peuvent faire varier précisément la densité de réticulation afin de contrôler le rayon des microgels  $R$  [160], qui vaut  $\sim 100$  nm pour leurs systèmes. Nous obtenons pour ces mesures des  $c^*$  de l'ordre de quelques pourcents, et le rapport  $c/c^*$  varie comme pour nous sur quelques unités.

### 2.3.3 Bilan des données rhéologiques

Les paramètres rhéologiques de tous les échantillons sont rassemblés dans les tableaux 2.2 et 2.3. J'ai mis à part dans le tableau 2.3 les systèmes contenant des tensioactifs (SDS + dodécanol) qui ont servi pour les expériences de tirage de film présentées au chapitre 5 de ce manuscrit.

Les données du tableau 2.2 méritent quelques commentaires sur l'influence du protocole de préparation et de la viscosité du solvant. Si ces derniers paramètres ne semblaient pas beaucoup influencer les valeurs de  $c^*$  et  $G_p$ , ils impactent fortement la rhéologie des systèmes en écoulement. Nous constatons en effet que  $\sigma_V$ ,  $K$  et  $G'$  sont bien plus élevés pour le Carbopol ETD TM 0.5% que pour l'équivalent TF. Pour le Carbopol 980, le mélange eau-glycérol utilisé comme solvant diminue fortement ces mêmes paramètres à concentration fixée en polymère. Il est probable que le mélange eau-glycérol constitue un moins bon solvant pour le Carbopol <sup>2</sup>, entraînant alors un gonflement de la microstructure moins important. On observe en revanche une augmentation assez significative de  $n$ , ce qui est en accord avec les travaux de Vargas *et al.* menés aussi sur le Carbopol 980 [161].

Les données correspondant au Carbopol ETD peuvent être comparées entre les tableaux 2.2 (cas sans tensioactifs) et 2.3 (cas avec tensioactifs). À concentration en Carbopol et durée de cisaillement fixées (regardons par exemple les Carbopols ETD TF 0.25% et 0.5% sans colorant), la présence de tensioactifs affecte considérablement la rhéologie des gels de Carbopol, entraînant une diminution de  $\sigma_V$  et  $G'$ . Ceci s'explique par l'écrantage des charges négatives des groupements carboxylates par les contre-ions  $\text{Na}^+$  du SDS, ce qui a pour effet de limiter le gonflement des microgels. Une diminution des paramètres  $K$  et  $n$  est aussi observée, mais de façon moins remarquable. L'ajout du colorant Brilliant Black joue aussi un rôle, dont l'importance dépend du type de Carbopol. L'effet est faible pour le Carbopol ETD TF 0.25%, mais plus important pour le Carbopol U10 0.3%. Il est par ailleurs radical pour le Carbopol 980, puisque des tentatives d'ajout de Brilliant Black ont été réalisées sur des gels de Carbopol 980 avec tensioactifs fortement jammés, et ces derniers perdent instantanément leur seuil lors de la dispersion du colorant.

2. au sens de la théorie de Flory sur les polymères [11], qui sera présentée au début du chapitre 3

Type	Agitation	glycerol	$c$	$\sigma_Y$ (Pa)	$K$ (Pa.s <sup><math>n</math></sup> )	$n$	$G'$ (Pa)
ETD	TF	0%	1.0%	15	5.0	0.58	60
		0%	0.5%	4.1	4.4	0.52	26
		0%	0.25%	2.0	2.5	0.51	15
		0%	0.1%	0.8	1.6	0.51	7
	TM	0%	0.5%	12.5	7.3	0.49	65
U10	TF	0%	0.1%	0.9	1.3	0.50	15
980	strong	0%	0.3%	62	20	0.37	370
		0%	0.25%	46	17.6	0.37	322
		0%	0.2%	26	11	0.38	150
		0%	0.15%	6	3.3	0.42	61
		0%	0.13%	7.3	3.8	0.41	78
		0%	0.1%	4.2	2.7	0.42	40
		0%	0.08%	0.4	0.6	0.49	5.5
		60%	0.25%	17	17.2	0.63	174
		60%	0.1%	1.7	4.3	0.54	19

Tableau 2.2: Rhéologie des gels de Carbopol utilisés pour les analyses de microstructure présentées au chapitre 3, et les expériences de glissement du chapitre 4.

Type	Agitation	colorant (g/L)	$c$	$\sigma_Y$ (Pa)	$K$ (Pa.s <sup><math>n</math></sup> )	$n$	$G'$ (Pa)
ETD	TF	5	0.25%	0.7	0.84	0.51	6.6
ETD	TF	0	0.25%	0.8	0.88	0.51	7.1
ETD	TF	0	0.5%	2.6	2.64	0.55	14
ETD	TM	3	0.5%	3.9	3.59	0.53	18
ETD	TF	0	1.0%	6.6	4.32	0.58	31
U10	TF	3	0.3%	0.9	0.99	0.52	10
PAA	TM	0	0.5%	0	0.045	0.91	0.05
PAA	TM	0	1.0%	0	0.154	0.73	0.44

Tableau 2.3: Rhéologie des systèmes utilisés pour l'étude des films de savon présentée au chapitre 5. Les échantillons contiennent des tensioactifs : SDS (6.0 g/L) et dodécanol (0.3 g/L). Du colorant Brilliant Black a été ajouté à certains échantillons. Le seuil rhéologique des solutions de PAA est très faible et donc pris égal à 0 Pa.

## 2.4 Rhéologie des autres systèmes

### 2.4.1 PAA non-réticulé

Les courbes d'écoulement de solutions de PAA non-réticulé contenant des tensioactifs sont ajustées par une loi de Herschel-Bulkley sur la figure 2.11. Les ajustements donnent une contrainte seuil inférieure à 0.01 Pa, soit en dessous de ce que peut résoudre le rhéomètre. Les solutions de PAA utilisées suivent donc ce qu'on appelle une loi d'Oswald<sup>3</sup> :

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n . \quad (2.12)$$

Ces échantillons peuvent nous permettre de compléter des expériences réalisées avec des suspensions de Carbopol, afin de regarder l'influence de  $\sigma_Y = 0$  Pa sur un phénomène. C'est ce qui a été fait dans le cadre de ma thèse pour les films de savon, et dans la thèse de Loren Jørgensen pour l'étude du mouillage de fluides à seuil [147].

Les paramètres rhéologiques des deux solutions de PAA non-réticulé sont donnés dans le tableau 2.3. Comparé à des suspensions de Carbopol de même concentration,  $K$  est plus petit et  $n$  plus grand. Par ailleurs, les expériences de viscoélasticité montrent que le caractère visqueux domine sur le caractère élastique. En effet, pour le PAA 0.5% :  $G' = 0.05$  Pa et  $G'' = 0.27$  Pa ; et pour le PAA 1% :  $G' = 0.44$  Pa et  $G'' = 0.88$  Pa.

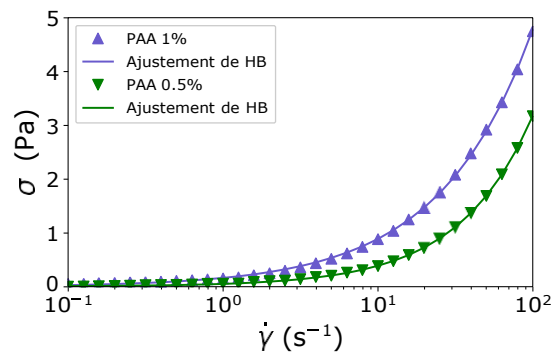


Figure 2.11: Courbe d'écoulement de solutions de PAA contenant du SDS (5 g/L) et du dodécanol (0.3 g/L).

## 2.5 Mesures de tension superficielle

Cette section présente les mesures de tension superficielle des fluides utilisés pour les expériences de films de savons présentées au chapitre 5 de ce manuscrit. Des notions introductives de capillarité ont été données à la section 1.5.

### 2.5.1 Expérience de la goutte pendante

L'expérience et l'analyse s'appuient sur la publication de Daerr et Mogne, associée au développement du plugin Pendant\_Drop pour ImageJ [162].

#### Principe

Pour qu'une goutte liquide puisse pendre à un solide, il faut comme première condition que le liquide soit mouillant sur le matériau solide. La goutte peut alors atteindre un état d'équilibre correspondant à la

<sup>3</sup>. Même en l'absence de tensioactifs, les solutions de PAA présentent des seuils très faibles et peuvent être considérés comme des fluides d'Oswald.

compensation de son poids par sa cohésion propre, quantifiée par la tension de surface de l'interface liquide-air  $\gamma$ . Autrement dit, l'équilibre implique que la surpression hydrostatique aux interfaces soit en tout point égale à la surpression de Laplace ce qui donne une équation sur la courbure de la goutte. Cette idée permet d'établir le lien entre le profil de la goutte et la longueur capillaire, et donc de mesurer cette dernière.

Une photo d'une goutte de liquide pendant au bout d'un capillaire est présentée figure 2.12. On montre par le calcul que l'équilibre de la pression de Laplace et de la pression hydrostatique conduit au profil  $r(z)$  de la forme de la goutte [131]

$$\gamma = \frac{r''}{(1+r'^2)^{3/2}} + \frac{\rho g z}{1+r'^2} \quad (2.13)$$

Cette équation est résolue numériquement par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4, puis adaptée à la forme observée expérimentalement. Connaissant la position de l'extrémité de la goutte, et la courbure de la surface en ce point  $2/r_0$ , le seul paramètre restant à ajuster est la longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\rho g / \gamma}$ . La densité des fluides utilisée est assimilée à celle de l'eau  $\rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

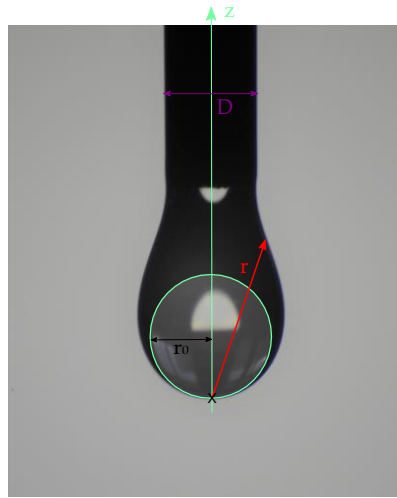


Figure 2.12: Image d'une goutte pendante au bout d'un capillaire métallique de diamètre  $D = 1.45 \text{ mm}$ . Le liquide est un mélange d'eau et de glycérol (35 % en masse) contenant des tensioactifs : TTAB (3 g/L), et du dodécanol (0.3 g/L). L'origine est centrée sur la pointe de la goutte, présentant localement une symétrie sphérique de rayon de courbure  $r_0$ . Le plugin `Pendant_Drop` sur ImageJ [162] minimise la distance entre le profil de la goutte détecté, et le profil solution de l'équation (2.13). L'analyse de cette image donne  $l_c = 1.43 \pm 0.05 \text{ mm}$ , puis  $\gamma = 21.7 \pm 1.7 \text{ mN/m}$ .

### Mise en œuvre

La goutte de fluide étudié est formée à l'aide d'une seringue de 5 mL. L'embout est en métal, de diamètre  $D = 1.45 \text{ mm}$ . La goutte est éclairée avec une lampe (panneau LED circulaire 12 W), suffisamment loin (environ 1 mètre) pour limiter l'échauffement dû au rayonnement et à l'advection de la chaleur provenant de la lampe. Idéalement, un condenseur peut être utilisé pour produire un faisceau élargi parallèle. Les images, de taille  $4256 \times 2832$  pixels, sont prises avec une caméra IDS u-eye-cockpit, équipée d'un objectif (Navitar, Zoom 6000). L'image doit être bien contrastée pour faciliter la détection du contour, mais il vaut mieux que les pixels représentant l'extérieur de la goutte ne soient pas saturés pour éviter des effets de flou lumineux, et une sous-estimation du volume de la goutte. Sous réserve de rester dans ces conditions, une légère modification de l'intensité de l'éclairage ou du temps d'exposition de la caméra n'affecte pas le résultat. Notons que des zones très lumineuses à l'intérieur de la goutte ne sont pas gênantes pour l'analyse.

La goutte est photographiée le plus souvent en extension à l'aide d'une pression appliquée sur la seringue, idéalement juste avant qu'elle se détache afin de maximiser sa déformation par la gravité et donc la précision sur la mesure de  $l_c$ . Néanmoins des photos sont aussi prises sans qu'il n'y ait de contrainte sur la seringue afin d'évaluer la variabilité des mesures. Pour un fluide de contrainte seuil nulle, la tension de surface mesurée ne

dépend pas notablement de la pression de la seringue. Entre chaque image, on laisse s'écouler 5 gouttes pour lisser les éventuelles hétérogénéités au sein du fluide. Entre 10 et 15 images sont ainsi prises pour chacun des fluides à caractériser.

Pour l'analyse, l'échelle est fixée grâce au diamètre du capillaire avec une précision d'un pixel. Le plugin minimise la distance entre le profil solution de l'équation (2.13) et le profil détecté, et donne qualitativement un excellent accord. La distance minimale ( $\chi_{min}^2$ ) donne une incertitude comprise généralement entre 1% et 4%. Cette incertitude est dominée par la variabilité des mesures, si bien que nous choisissons de prendre pour incertitude sur un échantillon l'écart-type de la dizaine de mesures disponibles, qui est généralement de l'ordre de 10%.

## 2.5.2 Résultats et discussion

### Echantillons de faible contrainte seuil

Le tableau 2.4 présente les résultats de mesure de tension de surface de différents fluides de contrainte seuil inférieure à 1 Pa. Lorsque  $\sigma_\gamma < 1$  Pa, l'élasticité du matériau n'est pas négligeable devant les forces interfaciales [163], si bien que la mesure de  $\gamma$  par ce type de méthode n'est plus fiable, comme nous le verrons au paragraphe suivant. Tous les échantillons contiennent du dodécanol (LOH) à la concentration 0.3 g.L<sup>-1</sup>. La concentration en TTAB vaut 3,0 g.L<sup>-1</sup>, soit 2.5 CMC. La concentration en SDS vaut 6,0 g.L<sup>-1</sup>, soit 2.5 CMC.

Les comparaisons des valeurs mesurées à celles de la littérature ne sont pas immédiates, étant donné que chaque système présente une combinaison de plusieurs molécules tensioactives. L'échantillon sans polymère est un fluide simple qui a seulement servi à vérifier la validité du modèle de Frankel dans notre expérience de tirage de film (voir chapitre 5). Si l'on s'attend à  $\gamma$  plus proche de 30 mN/m pour du TTAB dans l'eau [132], la présence de glycérol et de LOH est certainement responsable de la valeur plus faible mesurée. Les valeurs des trois échantillons suivants sont aussi légèrement en-dessous de ce qu'on trouve dans la littérature pour une combinaison SDS-LOH dans l'eau ( $\sim 35$  mN/m) [146, 164, 165]. Cela est lié à la présence de PAA ou de Carbopol, qui sont des acides polyacryliques constitués de monomères amphiphiles et donc tensio-actifs. En effet, les solutions sans tensioactifs de PAA [166], et de Carbopol [147, 163], ont une tension superficielle de l'ordre de 60 mN/m. De plus, la concentration en polymère semble jouer un rôle important lorsqu'on compare les deux échantillons contenant du PAA.

Solvant	Polymère	Tensioactifs	$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Eau-glycérol(35%)		TTAB : 3 g.L <sup>-1</sup> + LOH	22.4 ± 0.8
Eau	PAA : 0.5%	SDS : 6 g.L <sup>-1</sup> + LOH	29.6 ± 1.0
Eau	PAA : 1%	SDS : 6 g.L <sup>-1</sup> + LOH	26.0 ± 0.7
Eau	Carbopol ETD : 0.25%	SDS : 6 g.L <sup>-1</sup> + LOH	29.5 ± 0.9

Tableau 2.4: Mesures de tension de surface par la méthode de la goutte pendante de différents échantillons utilisés pour les expériences de tirage de film. Tous les échantillons contiennent du dodécanol (LOH) à la concentration 0.3 g.L<sup>-1</sup>. L'échantillon de Carbopol ETD 0.25% est TF (fortement cisailé, voir paragraphe 2.1.1), et sa contrainte seuil vaut  $\sigma_\gamma = 0.8$  Pa.

### Effet de l'élasticité

Peu de travaux portent sur l'étude des propriétés interfaciales des fluides à seuil, car la non-relaxation des contraintes élastiques internes rend ces mesures très délicates. Comme nous allons le voir ci-dessous, la méthode de la goutte pendante n'étant pas adaptée, d'autres techniques lui sont préférées, telles que l'entraînement d'un film fluide par une plaque [167], la force générée par un pont capillaire [163], ou la mesure d'angles de contact [168].

Des images de gouttes pendantes d'une suspension de Carbopol ETD TF 0.5% contenant du SDS (6 g/L) et du LOH (0.3 g/L) sont présentées sur la figure 2.13. Jørgensen *et al.* ont montré que l'élasticité d'un fluide à seuil entraînait une dépendance de la tension de surface apparente avec l'histoire de sa déformation. Plus précisément,  $\gamma$  mesurée est plus grande suite à une dilatation du pont capillaire quand les polymères sont étirés, que lorsque les polymères sont comprimés [163]. Les auteurs montrent que la tension de surface réelle correspond à une moyenne des tensions de surface mesurées dans les deux scénarii. Dans le cas de la figure 2.13, cela donnerait  $\gamma \approx 26$  mN/m. Toutefois, très peu de mesures ont été réalisées sur cet échantillon, de même que sur les autres présentant une contrainte seuil supérieure à 1 Pa. Elles seraient intéressantes à faire pour évaluer la difficulté de cette méthode à mesurer  $\gamma$  dans des fluides à seuil. Il pourrait être également intéressant d'attendre quelques dizaines de secondes pour prendre les images, afin de voir un éventuel effet de la relaxation des contraintes, qui ne peut d'ailleurs être complète à cause de la contrainte seuil.

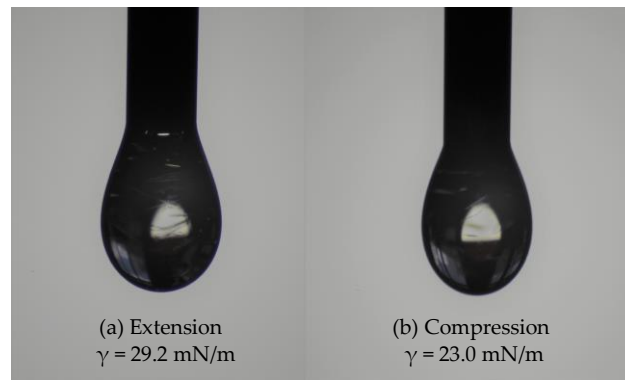
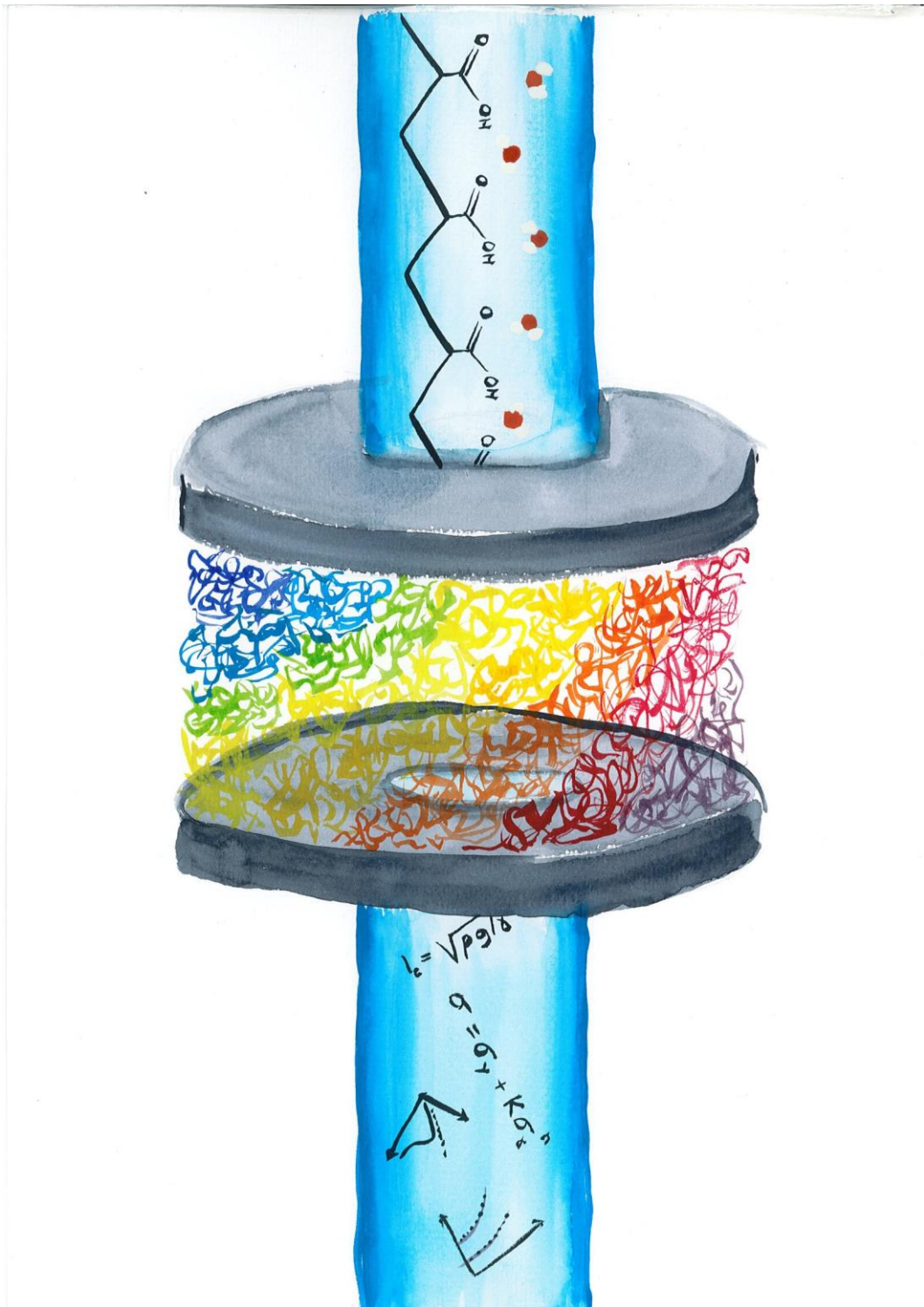


Figure 2.13: Mesure de la tension de surface d'une suspension de Carbopol ETD TF 0.5% contenant du SDS (5 g/L) et du LOH (0.3 g/L). (a) La goutte est dilatée à l'aide d'une pression exercée sur la seringue : l'effet de la contrainte seuil surestime  $\gamma$ . (b) La pression est relâchée, mais les contraintes internes ne relaxent pas, ce qui entraîne une sous-estimation de  $\gamma$ .

## 2.6 Conclusion

- Nous avons préparé une grande diversité de gels de Carbopol, en faisant varier des paramètres tels que le type de produit, le protocole de préparation, la concentration en polymère, le solvant et la concentration en tensioactifs.
- L'écoulement des suspensions de microgels est bien modélisé par la loi de Herschel-Bulkley (HB)  $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n$ , qui traduit la présence de contrainte seuil et le caractère rhéofluidifiant. L'étude des paramètres de HB pour tous les systèmes permet de dégager des éléments essentiels de la physique des fluides à seuil.
- En étudiant le module élastique de cisaillement  $G'$  en fonction de  $c$ , on estime pour les différents systèmes des grandeurs directement liées à la microstructure : le module élastique des microgels, et la concentration de jamming.





*Caractérisation macroscopique d'un microgel, selon mon ami Vicky.*

## Chapitre 3

# Etude de la microstructure du Carbopol par microscopie confocale de fluorescence

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>55</b>
3.1.1	Motivations .....	55
3.1.2	État de l'art .....	56
<b>3.2</b>	<b>Quelques éléments de théorie sur les solutions de polymère.....</b>	<b>57</b>
3.2.1	Chaîne de polymère isolée.....	57
3.2.2	Chaîne de polymère neutre en régime semi-dilué.....	59
3.2.3	Modélisation du Carbopol .....	62
<b>3.3</b>	<b>Méthodes expérimentales.....</b>	<b>67</b>
3.3.1	Addition directe de fluorophores dans les gels.....	67
3.3.2	Greffage covalent de fluorophores sur les monomères.....	68
3.3.3	Microscopie confocale de fluorescence.....	69
3.3.4	Analyse des images.....	71
<b>3.4</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>72</b>
3.4.1	Influence du protocole de préparation.....	72
3.4.2	Discussion sur le lien entre $R$ mesuré, $R$ théorique, et les données de la littérature.....	73
3.4.3	Influence de la concentration en Carbopol.....	74
3.4.4	Comparaison des deux fluorophores .....	75
3.4.5	Influence de la concentration en fluorophore sur la mesure.....	77
3.4.6	Résultats du greffage covalent.....	83
<b>3.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>85</b>

---

## 3.1 Introduction

### 3.1.1 Motivations

Le chapitre 2 se concentrait sur les mesures de grandeurs macroscopiques caractérisant un gel de Carbopol telles que : les seuils rhéologiques  $\sigma_Y$ , le module élastique de cisaillement  $G'$ , la concentration de jamming  $c^*$ , et la tension de surface  $\gamma$ . Ces grandeurs sont des paramètres clés des modèles, et sont parfois suffisantes pour expliquer les écoulements de fluides à seuil à des petites échelles et impliquant des interfaces. On peut citer le travail de Starov *et al.* sur la dynamique de mouillage [169], de Geraud *et al.* sur l'ascension dans un

capillaire [170], de Jørgensen *et al.* sur les ponts capillaires, ou de Eslami *et al.* sur l'instabilité de Saffman-Taylor entre un gel de Carbopol et de l'huile silicone [168].

Cependant, nous verrons au chapitre 4 que les lois de friction des fluides à seuil peuvent s'expliquer par des raisonnements localisés à l'échelle d'une particule évoluant contre la paroi, et que les films de savon étudiés au chapitre 5 entraînent seulement une dizaine de particules lorsqu'ils sont tirés à basse vitesse. Il convient donc de caractériser précisément la dimension de l'objet qui est confiné dans nos systèmes : le microgel de Carbopol. Cette tâche est plus difficile que pour les mousses, les émulsions, ou certains microgels bien contrôlés [104, 128, 157, 160, 171]. Comme nous allons le voir dans la suite, une suspension de Carbopol présente plusieurs échelles caractéristiques en plus d'une certaine polydispersité ; la définition de leur rayon  $R$  n'est donc pas immédiate.

### 3.1.2 État de l'art

Rappelons que le Carbopol est constitué de chaînes d'acide polyacrylique réticulées, dont les fonctions acides des groupements carboxyliques sont déprotonées une fois dans l'eau (figure 3.1(a)). Une solution fraîchement préparée en dissolvant du Carbopol dans l'eau, à la concentration typique de  $10 \text{ g.L}^{-1} \sim 1\%$  (pourcentage massique), est à  $\text{pH} \approx 3$ . L'hydratation des chaînes augmente leur extension spatiale, mais les points de réticulation maintiennent le réseau, formant ainsi des structures cohérentes détectables par des mesures optiques. Ces structures ont été mesurées par diffusion de lumière statique (SLS) par Lee *et al.* [153], elles sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Lorsque le pH est augmenté par ajout d'une base, les auteurs montrent qu'on peut distinguer deux tailles caractéristiques schématisées figure 3.1(b). La taille la plus grande (notée  $\xi_1$  dans l'article et  $L_1$  ici) est de l'ordre de la dizaine de micromètres, soit au moins un ordre de grandeur par rapport au Carbopol hydraté sans modification du pH. Elle est très sensible à certains éléments du protocole de préparation du gel : le pH, et la durée du cisaillement lors du mélange. Par ailleurs, les auteurs mettent en évidence une forte corrélation entre cette taille et la contrainte seuil du système. L'autre taille (notée  $\xi_2$  dans l'article et  $L_2$  ici), de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, est beaucoup moins sensible aux conditions de préparation des gels. Elle varie légèrement avec la concentration en Carbopol et le type de Carbopol utilisé. Gutowski *et al.* attribuent cette longueur caractéristique à des régions où les chaînes de polymère ont moins gonflé, ce qui serait probablement dû à une densité de points de réticulation plus élevée. En effet, selon le procédé de synthèse du polymère, la densité de points de réticulation peut être assez hétérogène, en particulier lorsque la cinétique de consommation de l'agent réticulant est rapide. Cette hétérogénéité de concentration a été très étudiée dans des microgels de pNIPAM <sup>1</sup>, et conduit à une modélisation de ceux-ci par une sphère constituée d'un noyau dense en polymère (et en nœuds de réticulation), et d'une coquille moins dense beaucoup plus déformable [153, 158, 172, 173]. La question de la pertinence de cette modélisation reste ouverte pour le Carbopol.

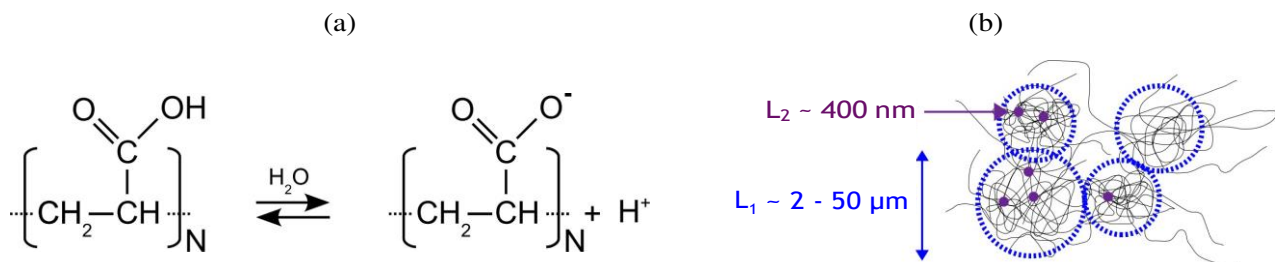


Figure 3.1: (a) Equilibre acido-basique du Carbopol dans l'eau. (b) Schéma des polymères enchevêtrés, et mise en évidence des différentes échelles de taille de la micro-structure, d'après [153].

1. En dessous de la température critique inférieure de solubilité (LCST  $\sim 33$ ), les microgels de pNIPAM sont aussi constitués de polyelectrolytes anioniques gonflés dans l'eau.

Les deux tailles mesurées par Lee *et al.* sont a priori beaucoup plus grandes que la distance moyenne entre deux points de réticulation, que nous noterons  $\xi$  dans la suite, associée à une densité  $\rho_c \sim 1/\xi^3$ . Cette taille de la maille élémentaire d'une suspension dense de Carbopol n'a pas été mesurée à notre connaissance, et on trouve seulement des comparaisons qualitatives entre les différents systèmes dans la littérature [22, 174]<sup>2</sup>. La section 3.2 de ce chapitre donne une estimation théorique de  $\xi$  issue des expériences de rhéologie et de la théorie des solutions de polymères en régime semi-dilué. Celle-ci est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre, et dépend du type de Carbopol et du protocole de préparation.

L'enjeu de ce chapitre résidera ensuite dans la mesure d'une dimension caractéristique de la microstructure  $R$  qui nous permettra d'expliquer la dynamique des suspensions de Carbopol. La sensibilité de la microstructure au protocole de préparation oblige l'expérimentateur·ice à l'étudier sur les mêmes échantillons que ceux servant à ses expériences, d'où l'intérêt de développer une méthode rapide de caractérisation. L'idée de Gutowski *et al.* [22], reprise ensuite par Géraud *et al.* [30], consiste à ajouter un colorant fluorescent cationique attiré par les chaînes polyacrylates, puis à observer directement l'organisation spatiale du fluorophore par microscopie optique. J'expliquerai la façon dont nous l'avons mise en œuvre dans la section 3.3, puis je discuterai le lien entre la taille  $R$  mesurée et les deux tailles mesurées par SLS dans la référence [153]. En cherchant à explorer les limites de cette méthode, nous avons observé des effets instructifs sur la microstructure du Carbopol qui feront l'objet de la section 3.4. Enfin, une collaboration avec Aderito Fins Carreira et Mathieu Leocmach nous a permis de développer une autre méthode de mesure de  $R$ , passant par un greffage covalent des chaînes de Carbopol avec une molécule fluorescente.

## 3.2 Quelques éléments de théorie sur les solutions de polymère

Cette section a pour but de définir quelques notions sur la physique d'une chaîne de polymère et d'établir des résultats qui nous serviront dans la suite. Les paragraphes 3.2.1 et 3.2.2 sont des condensés de plusieurs chapitres des livres de Flory [11], et de Doi et Edwards [175], donnant des résultats de base pour un polymère neutre. Le paragraphe 3.2.3 abordera la physique des polyélectrolytes, appliquée au cas du Carbopol.

### 3.2.1 Chaîne de polymère isolée

#### Chaîne idéale

Une chaîne de polymère est la répétition d'un motif, appelé monomère, de taille nanométrique notée  $a$ . Dans le cas du Carbopol, le monomère est l'acide éthanoïque ( $a \approx 2.5 \text{ \AA}$ ), représenté figure 3.1(a). Sous l'effet de l'agitation thermique, la chaîne est en permanence en mouvement, elle a tendance à se replier sur elle-même à occuper un volume de taille caractéristique très inférieure à la longueur de la chaîne dépliée. En notant  $N$  le nombre de monomères constituant une chaîne, et  $\vec{R}$  le vecteur position joignant les deux extrémités de la chaîne. Le volume occupé par la chaîne est alors de l'ordre de  $R^3$ .

La chaîne de polymère idéale suit une marche aléatoire 3D caractérisée par une distance quadratique moyenne

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = Na^2, \quad (3.1)$$

où les crochets désignent une moyenne statistique sur toutes les configurations possibles de la chaîne.

Pour aller plus loin dans l'étude thermodynamique de la chaîne, il nous faut calculer son entropie. Le passage à la limite continue d'une marche aléatoire donne une distribution de probabilité gaussienne  $p(\vec{R}, N)$  pour la probabilité que l'extrémité d'une chaîne de  $N$  monomères se trouve en  $\vec{R}$  :

$$p(\vec{R}, N) = \frac{3}{2\pi Na^2}^{3/2} \exp \left[ -\frac{3\vec{R}^2}{2Na^2} \right]. \quad (3.2)$$

<sup>2</sup>. Par exemple, Gutowski *et al.* mentionnent le fait que les mesures de  $G'$  réalisées sur les Carbopol ETD et U10 suggèrent que  $\xi_{\text{ETD}} > \xi_{\text{U10}}$ , mais ce résultat n'est pas approfondi quantitativement ni exploité dans des travaux ultérieurs.

Le nombre de micro-états étant proportionnel à  $p$ , nous en déduisons l'entropie de la chaîne

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(p) + \text{cte} = - \frac{3k_B R^2}{2Na^2} + \text{cte} . \quad (3.3)$$

L'énergie libre se calcule selon  $F = U - TS$ , soit  $-TS$  pour une chaîne idéale sans interaction interne, ce qui donne

$$F = \frac{3k_B T R^2}{2Na^2} + \text{cte} = \frac{1}{2} k_B T \frac{R^2}{a^2} + \text{cte} . \quad (3.4)$$

Cette expression met en évidence une contribution élastique à l'énergie libre  $F_{el}$  d'origine entropique. Elle traduit le fait que la chaîne résiste à la déformation si on tire sur ses deux extrémités.

### Chaîne avec des interactions internes, longueur de persistance

Par définition, une chaîne idéale ne se voit pas elle-même, puisque une marche aléatoire n'interdit pas de repasser par la même position, et ceci même pour deux monomères très proches. En réalité des interactions entre monomères nécessitent de rajouter des ingrédients plus sophistiqués à ce modèle idéal. Sans rentrer dans les détails, il est important de préciser que plusieurs améliorations à ce modèle ne modifient pas la loi d'échelle (3.1), à éventuellement un pré-facteur près. Mentionnons par exemple un cas instructif : si on impose un angle  $\vartheta$  entre deux monomères, modélisant une rigidité liée à des contraintes stériques ou électrostatiques, le calcul de l'extension spatiale de la chaîne aboutit à

$$\langle R^2 \rangle = 2Nal_p , \quad (3.5)$$

où  $l_p = -a / \ln(\cos \vartheta)$  est appelée la longueur de persistance [175].  $l_p$  correspond à la longueur au-delà de laquelle la chaîne a "oublié" son chemin contraint par  $\vartheta$ , et se comporte à nouveau comme une chaîne idéale.  $l_p$  est une propriété mécanique caractérisant la rigidité d'une chaîne de polymère, et peut être mesurée aujourd'hui à l'aide de pinces optique ou de microscopie à force atomique [176]. Sa définition générale va bien au-delà de l'équation (3.5), puisqu'il s'agit de la longueur maximale entre deux monomères pour que les conformations de ces derniers soient corrélées. Par exemple, pour un polymère rigide tel que la molécule d'ADN, la longueur de persistance est d'environ 40 nm [177]<sup>3</sup>.

### Chaîne dans un solvant : l'approche de Flory

Intéressons-nous à présent à la configuration d'une chaîne dans un solvant en reprenant une approche énergétique. De façon analogue aux gaz avec interactions entre particules, une contribution s'ajoute à l'énergie libre par rapport à ce qu'on avait écrit dans l'équation (3.4) :  $F = F_{el} + F_{int} + \text{cte}$ . Nous avons vu dans le paragraphe précédent que des interactions répulsives entre monomères rigidifiaient la chaîne. Cependant, le solvant joue un rôle crucial dans ces interactions, et il y a une compétition entre les interactions monomère/monomère et les interactions monomère/solvant. Dans une approche de champ moyen tenant compte de toutes les interactions, Flory considère que la chaîne présente un certain volume exclu dans lequel elle ne peut pas se replier. De manière analogue à l'extension du modèle de gaz parfait au gaz réel, il utilise un développement du Viriel de l'énergie libre d'interaction par unité de volume. Limité au premier terme non nul, cela donne

$$\frac{F_{int}}{V} = \frac{1}{2} k_B T v c^2 , \quad \text{soit} \quad F_{int} = \frac{1}{2} k_B T \frac{v N^2}{R^3} , \quad (3.6)$$

où  $v$  est le paramètre de volume exclu, et  $c$  la concentration en monomères (nombre de monomères par unité de volume).  $v$  est lié aux différents potentiels régissant les interactions susmentionnées par une intégrale sur tous les monomères de la chaîne, et est généralement une fonction croissante de la température. Dans un "mauvais" solvant,  $v < 0$ , il est plus favorable thermodynamiquement pour la chaîne de se replier sur elle-même : la contribution interne à l'énergie libre totale  $F$  est négative, et tend à diminuer  $R$ , qui s'obtient par minimisation de  $F$ . Notons qu'une température basse tend donc à aller vers un comportement de mauvais solvant. Dans

3. La longueur d'un nucléotide vaut  $a \sim 0.5$  nm, d'après Wikipédia.

un "bon" solvant,  $\nu > 0$ , la contribution de l'énergie libre d'interaction est positive. Les monomères sont alors favorablement entourés de molécules de solvant, ce qui a tendance à faire gonfler la chaîne puisque les monomères s'éloignent les uns des autres. Pour tout couple monomère/solvant, il existe une température  $\vartheta$  permettant d'annuler  $\nu$ . On dit que la chaîne est en solvant  $\vartheta$  lorsque  $\nu = 0$ , ce qui se traduit par un comportement idéal de la chaîne, dont l'énergie libre est purement élastique.

Lorsque  $\nu > 0$ , minimiser l'énergie libre totale  $F = F_{el} + F_{int}$  par rapport à  $R$  revient à écrire que  $F_{el} \sim F_{int}$ , ce qui donne  $R^5 \sim \nu a^2 N^3$ , et finalement

$$R = aN^\nu, \quad (3.7)$$

où  $\nu = 3/5$  est appelé l'exposant de Flory. L'expérience et la théorie de renormalisation convergent vers  $\nu = 0.588$ , faisant ainsi de la théorie de Flory une très bonne première approximation pour une chaîne de polymère réelle en bon solvant. La valeur  $\nu = 1/2$ , correspondant à l'équation (3.1) pour la chaîne idéale, reste acceptable et permet de calculer rapidement des tendances pour un polymère en bon solvant.

### 3.2.2 Chaîne de polymère neutre en régime semi-dilué

On parle de solutions semi-diluées de polymères lorsque les chaînes sont suffisamment concentrées en solution pour que les interactions inter-chaînes se fassent ressentir. Si une chaîne de polymère occupe un volume de l'ordre de  $R^3$ , alors la concentration en monomères dans ce volume est  $N/R^3$ . Si la concentration moyenne en monomères dans le solvant est du même ordre ou supérieure à  $N/R^3$ , les chaînes sont enchevêtrées les unes dans les autres : c'est le régime semi-dilué.

#### Notion d'enchevêtrement

Ce régime nécessite une nouvelle description des différentes échelles de taille mises en jeu. On utilise le mot "microgel" pour désigner la structure de rayon  $R$  représentée sur la figure 3.2.  $R^3$  n'est plus l'extension spatiale d'une chaîne, mais un volume où coexistent de nombreuses chaînes reliées par des points d'enchevêtrement (en bleu). Appelons  $\xi$  la distance moyenne entre ces deux enchevêtrements. À une échelle de taille inférieure à  $\xi$ , la chaîne se comporte comme une chaîne isolée, et tous les résultats précédents sont valables. Lorsque le polymère est réticulé, on peut traiter les points de réticulation comme des enchevêtrements dans cette description.  $\xi$  est donc la longueur caractéristique de la maille du réseau de chaînes de polymère, en dessous de laquelle les chaînes sont isolées.

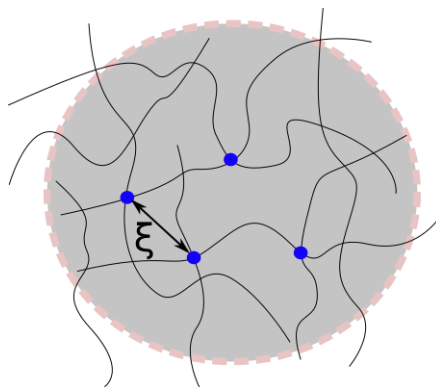


Figure 3.2: Schéma d'un microgel de polymère de rayon  $R$ , constitué de chaînes réticulées et enchevêtrées. Les points bleus représentent des points de réticulation ou des enchevêtrements.  $\xi$  est la taille moyenne de la maille de ce réseau.



### Quelques lois d'échelle

Pour bien appréhender ces différentes échelles de taille en utilisant les résultats du paragraphe précédent, il est très instructif de calculer leur dépendance avec la concentration en monomères  $c$ . Appelons  $n_e$  le nombre de monomères entre deux enchevêtrements, et  $n_c$  le nombre d'enchevêtrement par microgel. Ces grandeurs sont a priori inconnues, et dépendent de l'état d'enchevêtrement de la solution.  $a$  et  $N$  sont souvent connus, et  $R$  est mesurable. Par définition de  $n_c$  et  $n_e$ , nous avons d'une part  $n_c = N/n_e$ , et d'autre part  $R^3 = n_c \xi^3$ . Le modèle de Flory (eq. 3.7) peut s'appliquer à l'échelle de la maille, et donne

$$\xi = a n_e^\nu . \quad (3.8)$$

Ceci permet d'exprimer  $\xi$  en fonction de  $c$  :

$$c = \frac{n_e}{\xi^3} = \frac{1}{\xi^3} \frac{\xi}{a} \quad \text{d'où} \quad \xi = (c a^{1/\nu})^{\frac{\nu}{1-\nu}} . \quad (3.9)$$

On obtient alors

$$\begin{aligned} \xi &\propto c^{-1} & \text{si } \nu = 1/2 \\ \xi &\propto c^{-3/4} & \text{si } \nu = 3/5 \end{aligned} \quad (3.10)$$

D'autre part, nous avons

$$n_c = \frac{N}{n_e} = N \frac{a}{\xi} . \quad (3.11)$$

Nous pouvons alors exprimer  $R$

$$R = \xi n_c^{1/3} = N^{1/3} a^{1/3\nu} \xi^{1-\frac{1}{3\nu}} , \quad (3.12)$$

qui finalement se simplifie en utilisant l'équation (3.9) par

$$R = N^{1/3} c^{-\frac{1}{3}} . \quad (3.13)$$

Ce résultat élégant est simplement  $c = N/R^3$  : on pave l'espace de façon continue avec des microgels de taille  $R$  contenant chacun  $N$  monomères.  $R$  ne dépend pas de  $a$ , ni de  $\xi$ , ni de  $\nu$ . La loi d'échelle  $\propto N^{1/3}$  est à comparer aux lois (3.1) et (3.7). En régime semi-dilué, l'enchevêtrement des chaînes fait que leur extension spatiale augmente moins avec leur longueur que lorsqu'elles sont isolées.

### Le modèle de polymère en étoile

La description précédente en régime semi-dilué suppose que  $\xi$  est un paramètre constant dans l'espace. Cependant, la densité de polymère est généralement plus grande au centre du microgel qu'en sa périphérie. Cela se traduit par une dépendance de  $\xi$  avec  $r$ , la distance radiale au centre du microgel. Le modèle de polymère en étoile permet de calculer la fonction  $\xi(r)$ , et donc de tenir compte de l'hétérogénéité de la taille de la maille au sein du microgel.

Le modèle s'appuie sur le schéma de la figure 3.3. Notons  $q$  le nombre de branches de l'étoile, correspondant au nombre de chaînes contenues dans le microgel.  $N$  étant toujours le nombre de monomères par chaîne, on a  $Nq$  monomères dans le microgel. La concentration moyenne en monomères vaut alors  $Nq/R^3$ . Sur une coquille sphérique de rayon  $r < R$ , la surface accessible par branche est  $4\pi r^2/q$ , et est de l'ordre de  $\pi \xi(r)^2$ . Nous en déduisons donc la loi  $\xi(r)$  :

$$\xi(r) = 2q^{-1/2} r . \quad (3.14)$$

Cherchons à présent à exprimer  $c(r)$ , le profil de concentration en monomères au sein du microgel :

$$c(r) = \frac{n_e(r)}{\xi^3} . \quad (3.15)$$

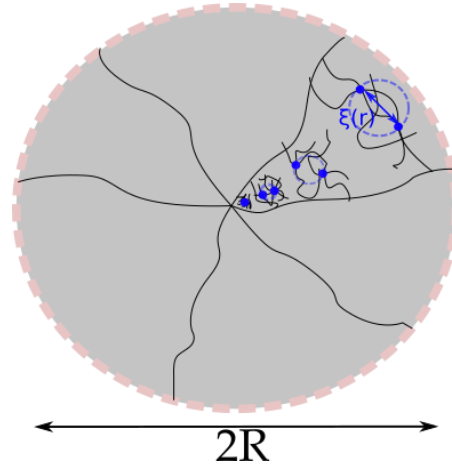


Figure 3.3: Schéma d'un microgel de polymère de rayon  $R$  constituée de chaînes de polymères en étoile. La densité des enchevêtrements est plus importante au milieu du microgel, donc  $\xi(r)$  est une fonction croissante.

Pour une chaîne idéale (solvant  $\vartheta$ ), on a  $\xi^2(r) = a^2 n_e(r)$ . L'équation (3.14) permet alors d'aboutir à

$$c(r) = \frac{q^{1/2}}{2ra^2} = \frac{\beta}{r}, \quad (3.16)$$

où  $\beta$  est une constante que nous allons déterminer par une autre approche. Notons la dépendance en  $\propto 1/r$ . Le nombre de monomères coexistant dans le microgel s'obtient par intégration de l'équation (3.16) :

$$Nf = \int_a^R c(r) 4\pi r^2 dr = 2\pi\beta R^2, \quad (3.17)$$

ce qui permet d'exprimer la concentration moyenne en monomères  $c$

$$c = \frac{Nq}{4\pi R^3} = \frac{3\beta}{2R} \quad \text{d'où} \quad \beta = \frac{2}{3} Rc. \quad (3.18)$$

Finalement

$$c(r) = \frac{2R}{3r} c \quad (3.19)$$

est le profil radial de concentration en monomères dans le microgel dans le cas idéal. En bon solvant, le calcul précédent peut être mené de la même manière avec  $\xi(r) = a n_e(r)^{\nu}$ , et donne

$$c(r) \propto \frac{1}{r^{4/3}}. \quad (3.20)$$

Ces résultats sont unifiés dans un article de Daoud et Cotton [178], qui modélisent rigoureusement le profil de concentration en monomères dans un polymère en étoile. Ils y prédisent 3 régimes représentés sur la figure 3.4 tirée de leur article. Au voisinage du centre du microgel, la concentration est une constante. En périphérie, elle suit une évolution donnée par l'équation (3.20). Entre les deux, la concentration en monomères est suffisamment élevée pour que les chaînes soient très liées, de telle sorte que les interactions de type volume exclu sont négligeables : l'équation (3.19) est alors valable.

### Elasticité d'une solution de polymères enchevêtrés

L'origine physique du module élastique  $G'$  d'une solution de polymère a été évoquée dans les paragraphes précédents, mais n'a pas encore été explicitée quantitativement. Sous agitation thermique, les chaînes de polymère résistent à la déformation, et ceci d'autant plus qu'elles sont réticulées et enchevêtrées. Contrairement à



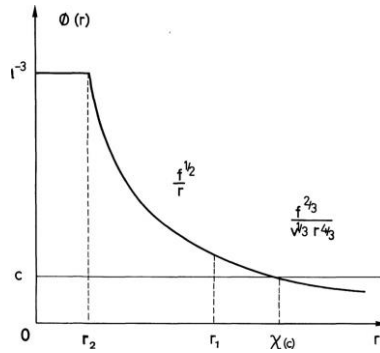


Figure 3.4: Profil de densité dans un microgel de polymère en étoile, d’après Daoud et Cotton [178].

ce qu’il se passerait dans un cristal, la déformation d’une maille de polymère conduit à un alignement des monomères, et donc à une diminution de son entropie, ce qui est défavorable. On dit que l’élasticité des polymères est d’origine entropique, et les deux approches qui suivent l’illustrent bien.

**Approche thermodynamique** Considérons une chaîne de longueur  $L$ , à la température  $T$ , soumise à l’action d’une force  $f$ . Pour une transformation réversible entre deux états d’équilibre voisins, le premier principe s’écrit  $dU = T dS + f dL$ , où  $U(S, L)$  est l’énergie interne. Le couple de variables intensives le plus maîtrisable est  $(T, f)$ , et la fonction thermodynamique associée est  $F = U - TS - fL$ , de différentielle  $dF = -SdT - Ldf$ . Nous en déduisons la relation de Maxwell suivante, qui est très instructive :

$$\frac{\partial S}{\partial f} = \frac{\partial L}{\partial T} \quad (3.21)$$

Ces dérivées partielles sont négatives. En effet, l’expérience nous montre que tous les élastomères (avec le caoutchouc comme exemple canonique) se rétractent lorsqu’on les chauffe : l’énergie thermique est stockée en augmentant l’entropie de la chaîne, qui se replie encore plus sur elle-même.

**Approche microscopique** J’ai donné dans la partie précédente l’expression de l’élasticité d’une chaîne de polymère isolée. Lorsque les chaînes sont suffisamment concentrées, ou bien très enchevêtrées les unes avec les autres, les contraintes élastiques générées par ces points de réticulation prédominent largement sur l’élasticité de la chaîne individuelle. Flory s’est intéressé à ce problème [11], jusqu’à développer une théorie moléculaire de ce phénomène venant corroborer les prédictions données par les lois d’échelle [179]. Il exprime l’élasticité du microgel de polymère semi-dilué  $G_p$  comme étant proportionnelle à  $k_B T$ , ainsi qu’à la densité de chaînes élastiques  $\rho_c$ . A l’échelle du microgel  $R$ , on a  $\rho_c = n_c/R^3 = 1/\xi^3$ , ce qui donne

$$G_p \sim \rho_c k_B T \sim \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (3.22)$$

L’équation (3.22) est centrale, car elle nous permet de faire le lien entre les différentes échelles.

### 3.2.3 Modélisation du Carbopol

L’objectif de ce paragraphe est de proposer une description du Carbopol à différentes échelles microscopiques : celle du monomère, celle de la maille élémentaire, et celle du microgel. Nous allons nous appuyer sur ce qui a été présenté au paragraphe 3.2.2 pour une chaîne de polymère neutre en régime semi-dilué, mais corrigée par la prise en compte de la répulsion électrostatique intra-chaîne et inter-chaîne due aux groupes carboxylates. La revue de Dobrynin et Rubinstein [155] présente une étude très complète sur la modélisation des polyélectrolytes, et j’utiliserai certains de leurs résultats pour les appliquer au cas du Carbopol sans les redémontrer. On prend pour l’exposant de Flory  $\nu = 1/2$  pour alléger les expressions, et ce choix est sans conséquence pour les idées physiques dégagées.

Nous considérons le microgel de Carbopol comme une particule de taille  $R$ , correspondant à la dimension des chaînes de polyacrylate enchevêtrées et réticulées. La distribution de la taille de la maille  $\xi(\#)$  au sein du microgel est a priori inconnue, mais les travaux sur d'autres microgels mentionnés au paragraphe 3.1.2 suggèrent que le modèle de polymère en étoile pourra constituer une approche pertinente lorsqu'on aura besoin de modéliser le profil de concentration en Carbopol dans le microgel (section 3.4.5 de ce chapitre). Toutefois, dans ce paragraphe,  $\xi$  sera considérée homogène pour fixer les idées et regarder l'influence de certains facteurs.

### Interactions électrostatiques à l'échelle du monomère

Dans le cas du Carbopol, on s'attend à ce que les contributions à la rigidité de la chaîne soient d'origine stérique (liaisons carbone), et d'origine électrostatique (répulsion des groupements  $O^-$ ). La longueur de persistance d'une chaîne de polyacrylate de sodium a été estimée pour la première fois par diffraction de rayons X par Muroga *et al.* [180] dans différentes conditions (degré de ionisation, concentration en sel ajouté). Celle-ci apparaît comme étant de l'ordre de quelques  $\text{\AA}$ , et peu dépendante de ces dernières conditions. Dans un article plus récent (2012), Cranford et Buehler [181] détaillent la théorie de ce problème, et réalisent des simulations sur des chaînes d'acide polyacrylique non-réticulées (PAA), afin de calculer la contribution d'origine électrostatique à  $l_p$ . Même si le Carbopol est un polymère réticulé et fonctionnalisé chimiquement pour une utilisation industrielle, ces simulations constituent une très bonne première approche de notre système à l'échelle du monomère.

**Rôle du pH et ionisation de la chaîne** Pour le PAA, on a  $pK_a = 6.5$ . Lorsque le Carbopol est dissous dans l'eau à nos concentrations de travail, le pH est d'environ 3, et les chaînes se trouvent globalement sous forme acide. En supposant qu'on puisse théoriquement augmenter le pH sans ajouter de contre-ions positifs (ce qui n'arrive pas en pratique car la neutralité de la solution n'est plus assurée), le ratio de la quantité de site ionisé  $[A^-]$  sur la quantité de site neutre  $[AH]$  est lié au pH par

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{\text{pH} - pK_a} . \quad (3.23)$$

Celui-ci vaut 1 lorsque  $\text{pH} = pK_a$ , ce qui est à peu près le cas pour nos échantillons de Carbopol une fois qu'ils sont amenés à  $\text{pH} \approx 6$  par ajout de soude. La proportion de sites ionisés sur la chaîne de Carbopol, nommée taux de charge et notée  $f$ , est donc de l'ordre de 50% à pH neutre, et tend vers 100% à pH basique.  $f$  est un paramètre crucial dans la physique des polyélectrolytes qu'on doit estimer pour la suite.<sup>4</sup> En pratique, l'équation (3.23) n'est pas représentative de l'état d'ionisation réel de la chaîne, car les ions  $\text{Na}^+$  qui accompagnent l'élévation de pH interagissent avec les groupements carboxylates, via l'écrantage et la condensation qui sont discutées dans la suite.

**Condensation des ions sodium** Introduisons la longueur de Bjerrum  $l_B$ , qui est la distance à laquelle on doit éloigner deux charges élémentaires de même signe dans un solvant pour qu'elles puissent être efficacement séparées par l'agitation thermique :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} , \quad (3.24)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du solvant. Cette longueur est caractéristique du solvant, et vaut 7  $\text{\AA}$  dans l'eau à 300 K. À pH neutre, en supposant que  $f = 50\%$ , la distance moyenne entre deux charges est  $\langle A \rangle = 2a = 5 \text{\AA}$ . Nous nous trouvons donc dans la situation où

$$\langle A \rangle < l_B , \quad (3.25)$$

que l'on nomme le critère de Manning [182]. Dans ces conditions, le potentiel électrostatique au voisinage du polymère est élevé comparé à l'agitation thermique, si bien qu'une partie des contre-ions sodium en solution est piégée au voisinage des charges du polymère. Ce phénomène s'appelle la condensation de Manning-Oosawa, et

4. Attention à la définition du taux de charge, qui est  $f = [A^-]/([AH] + [A^-])$ , et qui donne  $f^{-1} = 1 + 10^{pK_a - \text{pH}}$ .

entraîne deux conséquences. La première est de diminuer le taux de charge  $f$  effectif de la chaîne, qui sature alors à  $f = a/l_B$ , ce qui vaut 0.36 dans notre cas. La seconde est de diminuer la quantité de contre-ions mobiles en solution. Les résultats de simulation de Cranford et Buehler donnent la distribution d'ions  $\text{Na}^+$  au voisinage de la chaîne et en concluent que la condensation est négligeable. Cependant, Dolce *et al.* [183] ont mesuré la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  condensés à notre pH de travail sur des chaînes de PAA grâce au coefficient de diffusion de la solution, obtenu par Résonance Magnétique Nucléaire. La proportion d'ions condensés est d'environ 25%<sup>5</sup>. À notre niveau d'approximations, la différence de résultat entre ces deux travaux n'est pas de tout dramatique, on se contentera de négliger la condensation de Manning-Oosawa, et on considèrera que  $f \sim 1/2$ .

**Longueur de Debye** La grandeur quantifiant l'écrantage des charges négatives est la longueur de Debye  $\lambda$ . Pour une solution contenant uniquement des ions monovalents ( $\text{Na}^+$ ) à la concentration  $n$  (nombre d'ions par unité de volume),  $\lambda$  est liée à  $l_B$  par

$$\lambda = (8\pi n l_B)^{-1/2} . \quad (3.26)$$

Dans notre cas,  $n$  dépend de la quantité de soude ajoutée pour amener l'échantillon à  $\text{pH} \approx 6$ , et donc de la concentration en Carbopol  $c$ , mais cette quantité de soude n'a malheureusement pas été répertoriée en détail pour chaque échantillon. Néanmoins, nous pouvons dire que pour la gamme de concentration en soude ajoutée (entre 5 et 30 mmol/L), on a  $3.5 \text{ nm} < \lambda < 6.0 \text{ nm}$ . La borne supérieure correspond aux solutions peu concentrées en Carbopol ( $c \sim 0.1\%$ ), et la borne inférieure correspond aux solutions les plus concentrées ( $c \sim 1\%$ ). Notons que la condensation de 25% des ions  $\text{Na}^+$  sur la chaîne de Carbopol a tendance à augmenter  $\lambda$  de 15%. De plus, la longueur de Debye devrait rigoureusement être un paramètre local dépendant de la configuration de la chaîne. Toutefois, les simulations de Cranford et Buhler la considèrent homogène et caractéristique du solvant.

**Conclusion** La longueur de Debye est utilisée dans les simulations de [181] pour calculer une plage de valeurs pour  $l_P$  à différents degrés de ionisation. Les auteurs obtiennent  $l_P = 7.2 \pm 2.5 \text{ \AA}$  à  $\text{pH} \approx 6$ , ce qui est proche de la taille d'un monomère. On remarque alors que la longueur de Debye est d'un ordre de grandeur supérieure aux autres longueurs du problème ( $a$ ,  $\langle A \rangle$ ,  $l_P$ ). Dans la suite, je ne reviendrai pas sur le fait que  $\lambda$  dépend de l'échantillon, et lorsque j'aurai besoin de calculer des ordres de grandeur, je prendrai  $\lambda \sim 5 \text{ nm}$ . Concluons enfin sur le rôle du pH sur l'état d'ionisation de la chaîne. En partant de  $f \approx 0$  à  $\text{pH} = 3$  suite à la solvatation du Carbopol,  $f$  augmente exponentiellement selon (3.23), mais sature à environ 1/2 pour  $\text{pH} \geq 6$ .

### Modélisation à l'échelle de la maille

À une échelle supérieure à  $l_P$  (représentant seulement 3 monomères dans notre cas), l'agitation thermique l'emporte sur les interactions électrostatiques, si bien que la chaîne se comporte comme un polymère neutre. On définit ainsi un *blob électrostatique*, de taille  $d$ , au sein duquel la chaîne suit une loi gaussienne. Au-delà de cette taille, les blobs électrostatiques se repoussent les uns les autres et suivent une progression semi-rigide. Le nombre de monomères par blob  $n_{\text{blob}}$  s'écrit [155]

$$n_{\text{blob}} \sim \frac{l_B f^3}{a}^{-2/3} , \quad (3.27)$$

ce qui donne la taille du blob électrostatique :

$$d \sim a n_{\text{blob}}^{1/2} \sim a \frac{l_B f^3}{a}^{-1/3} . \quad (3.28)$$

Le champ électrostatique créé par un blob est écranté au-delà de la longueur de Debye  $\lambda$ , qui fixe ainsi la longueur de persistance de la chaîne de blobs. Entre deux enchevêtrements distants de  $\xi$ , on a  $n_e$  monomères,

<sup>5</sup>. Voir la figure 5 des *supplementary materials* de la référence [183].

donc  $n_e/n_{\text{blob}}$  blobs de taille  $d$ . L'équation (3.5) pour la chaîne de blobs s'écrit alors

$$\xi^2 \sim \frac{n_e}{n_{\text{blob}}} d\lambda \quad (3.29)$$

En prenant  $a = 2.5 \text{ \AA}$  et  $f = 0.5$  (d'après [181]), on obtient  $n_{\text{blob}} \sim 2$  et  $d \sim 4\text{ \AA}$ . La notion de blob électrostatique n'a donc pas vraiment de sens ici, la chaîne se comporte simplement comme une chaîne semi-rigide entre deux enchevêtrements. L'équation 3.29 devient

$$\xi^2 \sim n_e a \lambda . \quad (3.30)$$

À ce stade, nous pouvons donner une représentation du Carbopol à l'échelle de sa maille élémentaire représentée figure 3.5. Les points bleus représentent une réticulation ou un enchevêtrement entre deux chaînes. Ils sont reliés par des chaînes semi-rigides de longueur moyenne  $\xi$  et de longueur de persistance égale à la longueur de Debye  $\lambda$ . La longueur de Debye joue par ailleurs un autre rôle lié à la répulsion inter-chaînes, schématisé par le cylindre rouge qui entoure une des chaînes : au-delà de ce cylindre, le champ électrique de la chaîne est écranté. Enfin, rappelons que  $\lambda$  diminue avec la concentration en  $\text{Na}^+$ , et donc avec le pH. Lorsque  $\lambda \sim a$ , l'équation (3.30) devient  $\xi^2 \sim n_e a^2$ , on retrouve le comportement du polymère neutre en régime semi-dilué (équation (3.8)).

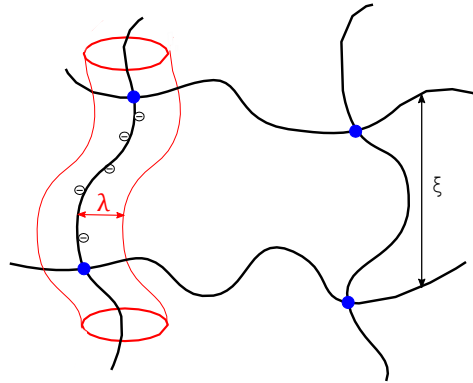


Figure 3.5: Schéma d'une maille de Carbopol.  $\xi$  est la distance moyenne entre deux enchevêtrements ou points de réticulation. La chaîne est semi-rigide entre deux de ces points (équation (3.30)). Les charges négatives sont écrantées au-delà d'un cylindre de rayon de l'ordre de la longueur de Debye  $\lambda$ .

### Vers les grandeurs macroscopiques

**Dépendance de  $\xi$  et  $R$  avec la concentration en monomères** En suivant une démarche analogue à celle du paragraphe 3.2.2, Dobrynin et Rubinstein [155] calculent le lien entre  $\xi$  et  $R$ , ainsi que la dépendance de ces deux longueurs avec la concentration en monomères  $c$  dans le régime semi-dilué. On obtient pour la taille de la maille

$$\xi \sim \frac{l_B f^3}{a}^{-1/6} a^{-1/2} c^{-1/2} , \quad (3.31)$$

et pour le rayon du microgel

$$R \sim (\xi N a)^{1/2} \frac{l_B f^3}{a}^{1/6} \quad \text{soit} \quad R \sim \frac{l_B f^3}{a}^{1/12} a^{1/4} N^{1/2} c^{-1/4} . \quad (3.32)$$

Ces lois échelles montrent une dépendance avec  $c$  modifiée par rapport aux équations (3.10) et (3.13) : les tailles caractéristiques des polyélectrolytes sont moins sensibles à la concentration que les polymères neutres. Par ailleurs, sachant que  $l_B f^3/a \approx 0.35$  pour nos systèmes, les préfacteurs sont très proches de 1.

Rappelons que la description proposée ici considère  $\xi$  homogène. On peut affiner le calcul de la loi d'échelle  $R(c)$  dans le cadre d'un modèle cœur-coquille du microgel de polyélectrolyte, tel que celui proposé par Ghosh *et al.* pour le pNIPAM [158]. Le comportement obtenu dépend alors de si les noyaux des microgels sont comprimés (haute concentration) ou non (basse concentration). À haute concentration, Ghosh *et al.* calculent  $R \propto c^{-1/3}$ , ce qui est bien vérifié expérimentalement par Conley *et al.* [173]. À basse concentration, on a  $R \propto c^{-1/x}$ , avec une valeur de  $x$  supérieure à 3 variable selon les études. Par exemple, Conley *et al.* mesurent  $x = 6$  [173].

**Concentration de jamming** Le jamming est tel que la concentration moyenne en monomères dans le solvant est de l'ordre de la concentration en monomères au sein du microgel. On a donc

$$c^* \sim \frac{N}{R^3} \sim \frac{n_c n_e}{R^3} \sim \frac{n_e}{\xi^3}. \quad (3.33)$$

En utilisant l'équation (3.30), on obtient

$$c^* \sim a^{-3/2} \lambda^{-3/2} n_e^{-1/2}. \quad (3.34)$$

**Module élastique** Le module élastique de cisaillement  $G_p$  d'un microgel chargé se calcule aussi selon la théorie de Flory présentée au paragraphe 3.2.2. La prise en compte des interactions électrostatiques est calculée par Dobrynin et Rubinstein [154, 155], et conduit à une loi d'échelle un peu différente

$$G_p \sim \frac{k_B T}{\mu \xi^2}, \quad (3.35)$$

où  $\mu^{-1}$  est la densité linéique de charge mise à l'échelle de la maille, correspondant à la projection de toutes les charges le long de la chaîne formée par les blobs électrostatiques. Pour le Carbopol à  $\text{pH} \approx 6$ , on a  $n_{\text{blob}} \sim 2$ , et en moyenne un monomère chargé sur deux ( $f \approx 0.5$ ), si bien que  $\mu \sim \xi$ . On peut dans ce cas directement utiliser l'équation (3.7).<sup>6</sup>

**Estimations théoriques de quelques grandeurs à partir de  $G_p$**  À partir des valeurs de  $G_p$  rassemblées dans le tableau 2.1 (page 47), on peut estimer différents paramètres décrivant le réseau de Carbopol pour les trois types de Carbopol utilisés durant ma thèse. La longueur de Debye est évaluée à  $\lambda = 5$  nm. La concentration en pourcentage massique  $c\%$  est reliée à la concentration en monomères par unité de volume  $c$  par  $c\% = (cM_m)/(N_A \rho_{\text{eau}})$ , avec la masse molaire d'un monomère  $M_m = 72$  g/mol. Résumons les différentes relations qui nous permettent de calculer  $\xi$  (eq. 3.7),  $n_e$  (eq. 3.30), et  $c_{\text{th}}^*$  (eq. 3.33) :

$$\xi = \frac{k_B T}{G_p}^{1/3} \quad n_e = \frac{\xi^2}{a\lambda} \quad c_{\text{th}}^* = \frac{M_m n_e}{N_A \rho_{\text{eau}} \xi^3} \quad (3.36)$$

Les résultats de ces estimations sont rassemblés dans le tableau 3.1. On peut formuler quelques commentaires :

- La maille du Carbopol ETD est environ deux fois plus large que celle des Carbopol 980 et U10, ce qui se traduit par un nombre de monomères entre deux enchevêtrements beaucoup plus élevé.
- Comparée aux microgels de Meeker *et al.* utilisés entre autres dans la référence [104], pour lesquels  $n_e$  est connu et de l'ordre de  $1 \times 10^2$ , la maille du Carbopol est d'un ordre de grandeur plus grande.
- La concentration de jamming estimée est comparable à celle donnée par la rhéologie, avec seulement un facteur 2-3 d'écart. Au vu des approximations faites, et des raisonnements en lois d'échelle, ce résultat est satisfaisant<sup>7</sup>.

6. Remarque : il est à la fois facile et intéressant de prédire qualitativement l'influence du pH sur  $G_p$  grâce aux relations écrites dans cette section. Attention toutefois à la surinterprétation, car pour pouvoir identifier le module élastique macroscopique  $G'$  à  $G_p$ , il faut être dans le régime de haute concentration où les microgels sont très comprimés et forment un réseau continu, comme je l'ai discuté au chapitre 2 lors de la présentation des expériences de visco-élasticité linéaire.

7. D'autant plus que nous pensons avoir surestimé la mesure de  $c_{\text{exp}}^*$  pour le Carbopol ETD. On s'attendait à ce qu'elle soit plus nettement inférieure à celle des deux autres types de Carbopol, voir paragraphe 2.3.2

Type	$c_{\text{exp}}^*$ (%)	$G_p$ (Pa)	$\xi$ (nm)	$n_e$ ( $\times 10^2$ )	$c_{\text{th}}^*$ (%)
ETD TF	0.07	18	61	30	0.16
ETD TM	0.06	23	56	25	0.17
980	0.09	94	34	9.5	0.27
U10	0.08	165	30	7.0	0.32

Tableau 3.1: Grandeurs rhéologiques issues d'ajustements linéaires des courbes  $G'(c)$  : concentration de jamming  $c_{\text{exp}}^*$  (%) et module élastique des microgels  $G_p$ . Estimation théorique de trois paramètres micro et macro à partir des valeurs de  $G_p$  :  $\xi$  est la distance moyenne entre deux enchevêtrements ou points de réticulation,  $n_e$  est le nombre de monomères entre chacun de ces points, et  $c_{\text{th}}^*$  est la concentration de jamming théorique.

### 3.3 Méthodes expérimentales

L'idée d'ajouter des fluorophores chargés interagissant avec le polyélectrolyte pour imager sa configuration spatiale nous vient de Gutowski *et al.* [22]. Elle a été ensuite développée dans l'équipe Liquides et Interfaces de l'iLM sur le microscope confocal par mes deux prédécesseur·euse·s en thèse avec Catherine Barentin, Baudouin Géraud et Loren Jørgensen. Leur protocole et leur méthode d'analyse ont donné lieu à l'article [30], dans lequel le rayon caractéristique  $R$  des microgels est comparé à la longueur de coopérativité des suspensions de Carbopol. Ma prise en main de cette technique, couplée à de nouvelles méthodes d'analyse des images, a exhibé des effets physico-chimiques intéressants n'ayant pas encore fait l'objet d'études quantitatives approfondies à notre connaissance. J'ai employé deux méthodes pour introduire dans les gels des fluorophores permettant d'en imager la microstructure : une addition directe (paragraphe 3.3.1), et un greffage covalent (paragraphe 3.3.2). Le protocole pour les expériences de microscopie (paragraphe 3.3.3) et l'analyse d'image associée (paragraphe 3.3.4) sont communes aux deux méthodes.

#### 3.3.1 Addition directe de fluorophores dans les gels

Le principe de cette méthode est assez simple à concevoir conceptuellement. À pH neutre, les groupes acides carboxyliques des chaînes de Carbopol sont chargés négativement. L'ajout de fluorophores ioniques permet donc d'imager l'organisation spatiale du polymère. Les deux fluorophores principalement utilisés sont la Rhodamine 6G (notée R6G) et la fluorescéine (notée FITC). Leurs formules chimiques sont représentées sur la figure 3.6.

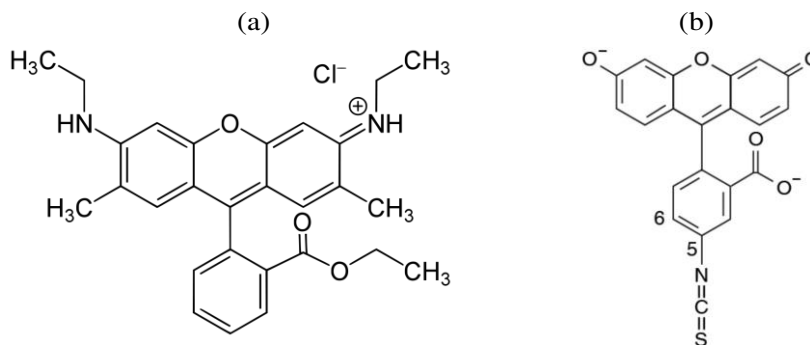


Figure 3.6: Formule chimique des fluorophores utilisés en addition directe aux gels de Carbopol. (a) La rhodamine 6G, notée R6G, est cationique. (b) La fluorescéine, notée FITC, est anionique.

La R6G (fig. 3.6(a)) est un fluorophore *cationique* présentant un pic d'absorption à 530 nm et un pic d'émission à 551 nm. La FITC (fig. 3.6(b)) est un fluorophore *anionique* présentant un pic d'absorption à 495 nm et un pic d'émission à 521 nm. Sa charge inverse fait qu'elle est repoussée par les régions riches en polymère.

On prépare deux solutions mères pour chacun des deux fluorophores, la première à 1 mmol/L et la deuxième 10 mmol/L. Quelques  $\mu\text{L}$  (de 5  $\mu\text{L}$  à 150  $\mu\text{L}$ ) de cette solution sont ajoutés à 1 g d'échantillon de Carbopol



à l'état de gel, donc à  $\text{pH} \approx 6.5$ . La concentration finale dans l'échantillon est notée  $C_{R6G}$  ou  $C_{FITC}$ . Pour la plupart des résultats présentés dans cette thèse,  $C_{R6G} = 3 \mu\text{mol/L}$  et  $C_{FITC} = 2 \mu\text{mol/L}$ . Cependant, nous avons voulu regarder l'influence de  $C_{R6G}$  et  $C_{FITC}$  sur la gamme 0.1 - 100  $\mu\text{mol/L}$ . Celle-ci contient largement les concentrations de travail utilisées dans la littérature [22, 30, 147]. La borne inférieure est limitée par le contraste des images obtenues ensuite par microscopie. En deçà de 0.1  $\mu\text{mol/L}$ , on est obligé de pousser trop fort l'excitation de la fluorescence au laser, si bien que le peu de fluorophore visible se "photoblanchit" rapidement. Lorsque la stimulation est très importante, l'état excité de la molécule fluorescente peut s'engager dans des réactions chimiques l'empêchant de relaxer vers un état à nouveau excitable : on perd donc la fluorescence. La borne supérieure est tout d'abord liée à un problème de dilution de l'échantillon de Carbopol, puisque l'ajout de solvant risque de modifier l'état de gonflement des microgels. Par ailleurs, nous cherchons à rester en dessous du phénomène d'extinction de fluorescence ("*self-quenching*" en anglais, désigné ainsi dans la suite). Le self-quenching intervient à concentration élevée en fluorophores : les molécules excitées ont tendance à libérer leur énergie en la partageant avec leurs congénères, formant ainsi des états excités intermédiaires qui n'émettent plus au voisinage du maximum d'émission fluorescente. On dit que le rendement quantique de la fluorescence diminue. L'article de Albeloa *et al.* [184] expose un mécanisme cinétique de self-quenching expliquant des données expérimentales sur la fluorescence de la rhodamine. Dès 0.01 mmol/L, la rhodamine a tendance à former de petits agrégats, et la principale source de quenching est la desexcitation de l'état responsable de la fluorescence dans ces agrégats de rhodamine. La diminution du signal de fluorescence se manifeste aux alentours de 1 mmol/L. À 10 mmol/L, le rendement quantique est réduit d'un facteur 3. Des images d'échantillons de Carbopol dans lesquels on a ajouté des fluorophores sont montrées sur les figure 3.8(a) et 3.8(b) du paragraphe 3.3.3.

### 3.3.2 Greffage covalent de fluorophores sur les monomères

Ce travail a été mené en collaboration avec Aderito Fins Carreira et Mathieu Leocmach. L'idée initiale était de compléter nos expériences d'écoulement en micro-canal : l'utilisation de microgels de Carbopol greffés pourrait permettre d'observer la dynamique de la suspension au voisinage de la paroi. Il a donc été décidé de marquer de façon covalente le Carbopol avec des molécules fluorescentes. Naturellement, le résultat d'un tel procédé permet aussi de nous éclairer sur la microstructure, et la confrontation des différentes méthodes s'est avérée très instructive.

Avant de réfléchir à la réactivité du Carbopol et à la façon dont on allait s'y prendre pour greffer des fluorophores, nous avons réalisé un dosage de l'acidité du polymère pour évaluer le nombre de fonctions carboxyliques disponibles. Le Carbopol ETD a été dosé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium afin de déterminer le nombre de sites acides par unité de masse de polymère. Ce dosage conduit à un nombre de moles d'acide par gramme de Carbopol de  $(1.26 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ mol/g}$ . Ceci est à comparer à l'inverse de la masse molaire d'un monomère dans l'acide polyacrylique non réticulé, qui vaut  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}$ . Nous estimons donc qu'environ 80% (en masse) de la chaîne de Carbopol présente un site acide réactif.

Le choix du fluorophore à greffer s'est porté sur de la rhodamine cadavérine, dont la formule chimique est représentée sur la figure B.1. Le motif cadavérine accroît considérablement la réactivité de la rhodamine, mais ne modifie presque pas ses spectres d'émission et d'absorption. L'explication de la stratégie de synthèse et le protocole expérimental sont présentés dans l'annexe B.

Une image du produit brut de synthèse est montrée sur la figure 3.8(d) du paragraphe 3.3.3. La rhodamine forme des structures très cohérentes qui suggèrent un bon greffage sur le Carbopol. Ce produit n'est cependant pas très stable au cours du temps, de fait de hydrolyse de l'ester formé (voir annexe B). En effet, nous nous sommes rendu compte qu'après deux semaines, le même échantillon observé au microscope donnait une répartition du fluorophore beaucoup plus diffuse. Nous avons ainsi pris la précaution d'utiliser des échantillons greffés au maximum 3 jours après leur synthèse.

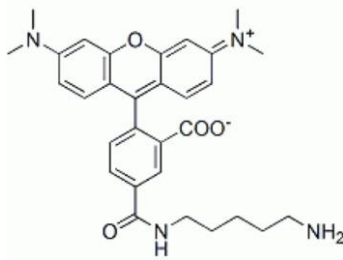


Figure 3.7: Formule chimique de la tétraméthylrhodamine cadavérine, destinée à se greffer sur les fonctions acryliques du Carbopol.

### 3.3.3 Microscopie confocale de fluorescence

**Principe :** La particularité de la microscopie confocale est de recevoir uniquement des photons provenant du plan focal objet, puisque ce dernier est aussi le plan de focalisation de la lumière incidente. Ainsi le signal reçu d'un plan n'est pas noyé par celui émis par des objets dans des plans voisins. L'observation d'échantillons est ainsi permise avec une très faible profondeur de champ ( $\sim 100$  nm d'erreur de conjugaison des plans au maximum) et une excellente résolution.

**Protocole :** Le microscope est de marque Leica, il est utilisé avec un objectif à immersion liquide de grossissement 63X et d'ouverture numérique 0.70. Une grosse goutte ( $\sim 0.1$  mL) d'un des mélanges précédemment décrit (soit du Carbopol + FITC/R6G, soit du Carbopol greffé éventuellement dilué dans un gel translucide) est déposée sur une lamelle pour l'observation. L'échantillon est éclairé par un laser dépendant du fluorophore : laser He-Ne de longueur d'onde 543 nm pour la Rhodamine, et laser Argon de longueur d'onde 488 nm pour la fluorescéine. La lumière émise par désexcitation fluorescente de l'échantillon passe à travers un pinhole de 60  $\mu\text{m}$ , puis est collectée par un photomultiplicateur de bande passante ajustable, selon le spectre d'émission du fluorophore que l'on cherche à observer. La plupart des images est obtenue en moyennant 16 acquisitions de 1024 $\times$ 1024 pixels, et chaque ligne est balayée entre 2 et 10 fois, selon l'intensité du signal de fluorescence, dépendant de la concentration en fluorophores.

**Quelques exemples d'images obtenues :** Des images typiques issues de ce protocole sont présentées sur la figure 3.8. On choisit la couleur rouge pour la rhodamine et la couleur verte pour la fluorescéine sur ces exemples, mais dans la suite du chapitre les images seront affichées en nuances de gris.

- Les images du haut correspondent à un échantillon de Carbopol 980 0.1% dans lequel j'ai ajouté de la R6G à 3  $\mu\text{mol/L}$  (a), et de la FITC à 2  $\mu\text{mol/L}$  (b). Le microscope confocal nous permet de regarder simultanément des images sur deux photomultiplicateurs distincts, l'un étant réglé pour recevoir le signal de la R6G, et l'autre de la FITC. Nous pouvons ainsi observer la répartition des deux fluorophores dans une même région de l'échantillon. Nous constatons que les deux images sont les négatives l'une de l'autre, ce qui se voit encore mieux par addition des deux images figure 3.8(c). Nous en déduisons que la rhodamine donne bien une image du polymère, tandis que la fluorescéine donne une image du solvant. Qualitativement, la microstructure du Carbopol semble faire apparaître plusieurs échelles de tailles : des agrégats d'une dizaine de microns, composés de particules micrométriques.
- Les images du bas sont issues du greffage présenté dans la partie 3.3.2. A gauche, j'ai pris une image du produit brut issu de la synthèse, réalisée avec du Carbopol ETD. On y observe un gros agrégat ( $\sim 40$   $\mu\text{m}$ ) d'une structure granulaire fluorescente correspondant aux microgels de Carbopol greffé. En bas à droite, j'ai mis une image de Carbopol greffé dilué 500 fois dans du Carbopol ETD 1% non greffé, et donc translucide. Les microgels greffés sont dispersés dans un milieu jammé : on peut donc penser qu'ils s'adaptent à ce milieu, et adoptent une configuration caractéristique de leur nouvel environnement, indépendante de leur propre histoire. Je reviendrai là-dessus ultérieurement, lorsque je présenterai mes



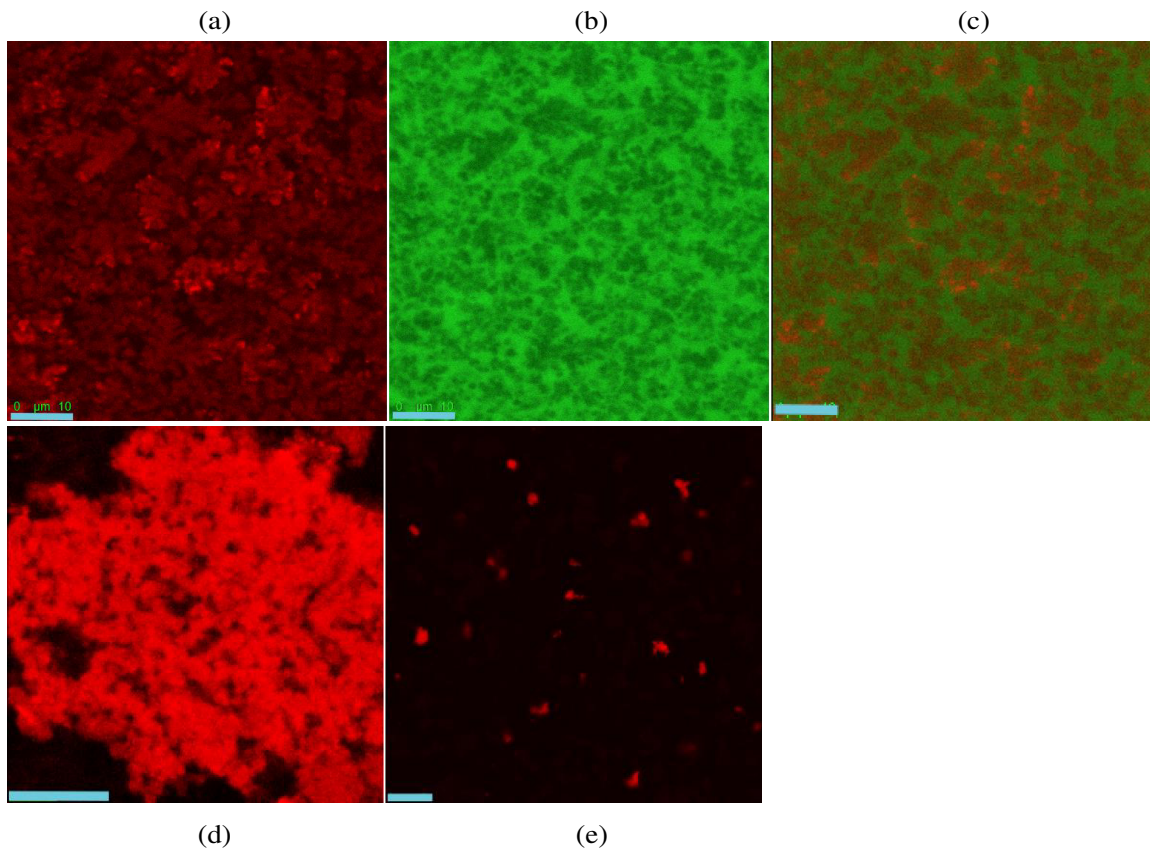


Figure 3.8: Images d'échantillons de Carbopol obtenues au microscope confocal de fluorescence. La barre donne l'échelle de 10  $\mu\text{m}$ .

(a) Carbopol 980 0.1%, avec de la R6G concentrée à 3  $\mu\text{mol/L}$ .

(b) Carbopol 980 0.1%, avec de la FITC concentrée à 2  $\mu\text{mol/L}$ .

(c) Addition des deux images (a) et (b).

(d) Carbopol ETD greffé avec de la Rhodamine Cadaverine : produit brut de synthèse.

(e) Produit brut de synthèse dilué 500 fois dans un gel de Carbopol ETD 1% translucide.

résultats de mesure de taille.

### 3.3.4 Analyse des images

Le principe de l'exploitation des images est basé sur l'auto-corrélation spatiale de l'intensité lumineuse. Il est indépendant du protocole expérimental mis en œuvre, qu'il s'agisse d'une addition de fluorophore (R6G ou FITC), ou d'un Carbopol greffé de façon covalente.

Prenons l'image de la figure 3.10(a) comme exemple ; elle correspond à un échantillon de Carbopol 980 0.15% TF dans lequel on a ajouté de la rhodamine à une concentration finale de 3  $\mu\text{mol/L}$ . On calcule la fonction d'auto-corrélation spatiale des fluctuations d'intensité au point  $\mathbf{x}$  de l'image, l'origine étant prise en son centre :

$$g(\mathbf{x}) = \langle I(\mathbf{X})I(\mathbf{X} + \mathbf{x}) \rangle - \langle I(\mathbf{X}) \rangle^2, \quad (3.37)$$

où  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne sur  $\mathbf{X}$ .  $g$  est ensuite moyennée azimutalement, de façon à ce qu'elle ne dépende que d'une coordonnée radiale  $g(r)$ , puis normalisée afin que  $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 1$ .

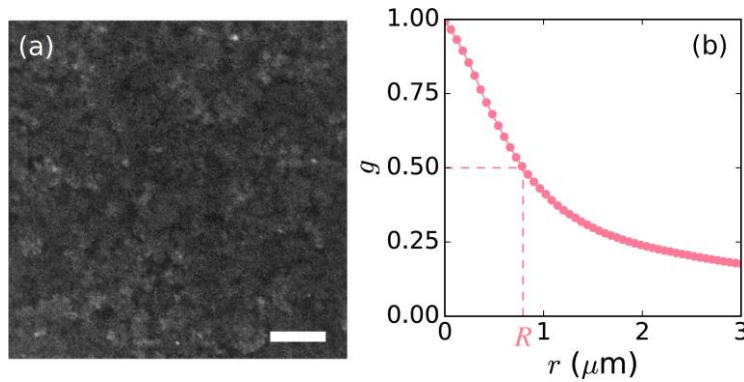


Figure 3.9: (a) Image de Carbopol 980 0.15% réalisée avec de la R6G concentrée à 3  $\mu\text{mol/L}$ . (b) Tracé de  $g(r)$  et définition de  $R$  comme sa largeur à mi-hauteur.

La fonction  $g(r)$  est tracée figure 3.10(b). Nous définissons  $R$  comme étant la largeur à mi-hauteur de  $g(r)$ , c'est à dire tel que  $g(r = R) = 1/2$ . Sur cet exemple, on obtient  $R = 0.79 \mu\text{m}$ .

On prend alors une dizaine d'images dans l'échantillon, en changeant à chaque fois de zone d'observation, et en évitant de préférence les bords de la goutte qui ont tendance à être plus concentrés à cause de l'évaporation. Toutefois, même si les images sont qualitativement un peu différentes sur les bords, l'analyse quantitative donne une valeur de  $R$  qui ne sort pas sensiblement de l'intervalle de variabilité des mesures au centre de l'échantillon. Les valeurs de  $R$  mesurées pour cet échantillon sont données dans la figure 3.10 et donnent  $R = (0.69 \pm 0.07) \mu\text{m}$ . Nous prenons comme incertitude l'écart-type des mesures, ce qui correspond à un intervalle de confiance de 85% [185].

L'analyse donne une valeur de  $R$  variant sur la gamme 0.4 - 2.0  $\mu\text{m}$  pour l'ensemble des échantillons utilisés durant ma thèse. On peut alors se demander à laquelle des deux tailles mesurées par Lee *et al.* [153] on peut identifier  $R$ . D'un côté,  $R$  est beaucoup plus petit que la grande taille  $L_1$ , et moins sensible que cette dernière à la concentration en Carbopol ou au protocole de préparation. De l'autre côté,  $R$  est plus grand que la petite taille  $L_2$ , et comme nous allons le voir dans la suite, plus sensible à différents facteurs. On peut expliquer cette difficulté à comparer  $R$  aux résultats de la littérature par le caractère multi-échelle de la microstructure, et le

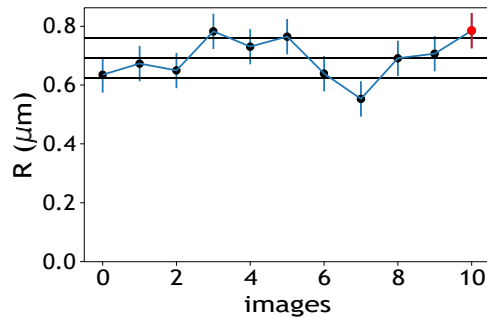


Figure 3.10: Valeurs de  $R$  obtenues pour le Carbopol 980 0.15% avec de la R6G concentrée à  $3 \mu\text{mol/L}$ . L'image  $n = 10$  (en rouge) correspond à celle de la figure 3.10(a). Le trait plein indique la moyenne des  $R$  mesurés, et les traits pointillés l'écart-type. Cela donne  $R = (0.69 \pm 0.07) \mu\text{m}$ .

fait que notre technique de mesure donne accès à une taille caractéristique qui moyenne ces échelles. A priori, cela ne discrédite pas pour autant le sens physique de  $R$ . Cette discussion sera approfondie à la lumière des résultats du paragraphe 3.4.1.

### 3.4 Résultats et discussion

Cette section détaille progressivement les résultats obtenus pour  $R$  dans les configurations expérimentales que j'ai testées. Dans les deux premiers paragraphes, je discuterai de l'influence de certains effets physiques sur  $R$  : le fort cisaillement lors de la préparation des gels (paragraphe 3.4.1), et la concentration en Carbopol (paragraphe 3.4.3). En multipliant les expériences, nous nous sommes rendu·es compte que les méthodes d'addition de colorant étaient plus subtiles que ce que l'on pensait, puisqu'elles donnent des résultats dépendant du type de fluorophore (paragraphe 3.4.4) et de sa concentration (paragraphe 3.4.5). Les mesures réalisées sur le Carbopol greffé permettent alors d'apporter quelques éclaircissements (paragraphe 3.4.6).

#### 3.4.1 Influence du protocole de préparation

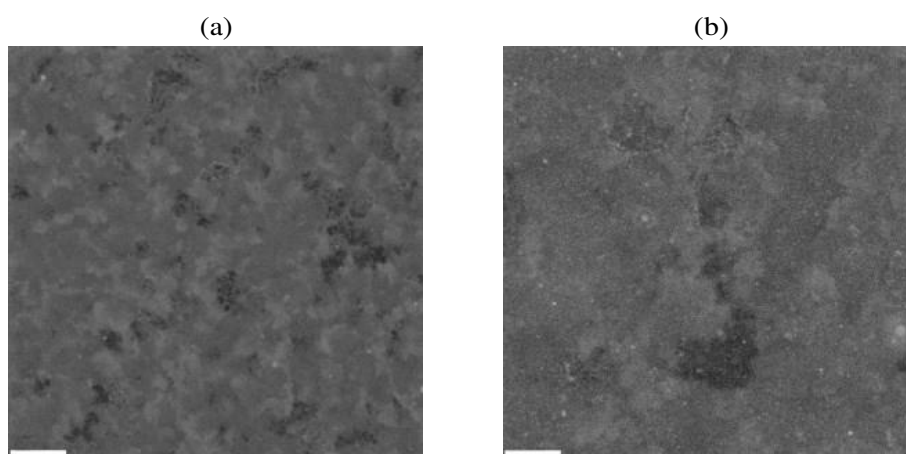


Figure 3.11: Illustration de l'effet du protocole de mélange sur l'allure qualitative de la microstructure du Carbopol. À gauche (a) : Carbopol ETD 0.5 % mélangé à la machine pendant 20 heures à 2000 tr/min (TF). À droite (b) : Carbopol ETD 0.5 % mélangé à la main pendant quelques minutes (TM). La concentration en R6G est  $3 \mu\text{mol/L}$ . La barre d'échelle correspond à  $10 \mu\text{m}$ .

Dans le chapitre 2, j'ai expliqué l'importance du mélange du gel de Carbopol pour l'homogénéiser, et garantir

des propriétés rhéologiques reproductibles et stables. Il a notamment été mis en évidence que le "touillage fort" (TF) provoquait un cisaillement important qui diminuait l'élasticité des gels. Les images de la figure 3.11 permettent d'apporter une justification microscopique à cette recette empirique. Elles sont réalisées avec du Carbopol ETD 0.5% dans lequel on a ajouté de la rhodamine 6G à la concentration finale de 3  $\mu\text{mol/L}$ . On observe que le cisaillement important (a) fait apparaître une microstructure plus régulière et plus contrastée que dans l'échantillon qui a été mélangé à la main (b). Sur cette deuxième image, on voit clairement apparaître une grande zone pauvre en polymère, tandis que les zones riches forment des amas mal séparés. Nous pensons que le fort cisaillement joue deux rôles :

- Il sépare les gros agrégats de microgels (taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ) en amas plus petits de quelques  $\mu\text{m}$ . Cet effet permet d'obtenir une distribution de taille de microstructure plus homogène [174], et de la rendre moins sensible à des expériences ultérieures (fort cisaillement dans un micro-canal par exemple).
- Il agit aussi directement sur la maille du polymère, puisqu'il entraîne une légère augmentation de  $\xi$  d'environ 5%, comme le montre le tableau 3.1. On peut interpréter cela comme une rupture des points de réticulation, ou bien un désenchevêtrement des chaînes, ce dernier étant plus probable car moins coûteux énergétiquement.

L'analyse moyennée sur une dizaine d'image donne  $R = 0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$  pour le Carbopol ETD 0.5% TF, et  $R = 1.82 \pm 0.36 \mu\text{m}$  pour le Carbopol ETD 0.5% TM. Le mélange du gel diminue donc la taille de microstructure obtenue par cette méthode d'un facteur 2 environ.

### 3.4.2 Discussion sur le lien entre $R$ mesuré, $R$ théorique, et les données de la littérature

On peut comparer les mesures de  $R$  aux tailles mesurées dans les références [153,174] par diffusion de lumière statique, et se demander si  $R$  est représentatif du rayon du microgel théorique  $R_{\text{théorie}}$  donné par l'équation (3.32).

**Influence du protocole de préparation** Baudonnet *et al.* ont étudié l'influence du cisaillement sur la distribution de tailles (figures 3 et 4 de leur article [174]). Leurs systèmes sont mélangés pendant 10 minutes, à intensité variable. La plus grande taille  $L_1$  mesurée, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , diminue drastiquement avec le cisaillement : elle passe de 10  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  lorsque la vitesse du mélange augmente de 1000 à 3000 rpm. La plus petite taille  $L_2$ , de l'ordre de 400 nm, est à la limite de la résolution du dispositif expérimental : son signal est très faible et il est donc impossible de voir quelle est l'influence du mélange sur celle-ci. Nos systèmes sont cisailés beaucoup plus longtemps que ceux de Baudonnet *et al.*, ainsi notre mesure de  $R$  sur le Carbopol TF est compatible avec leurs mesures sur les gels fortement mélangés.

Théoriquement, on peut estimer l'influence du mélange sur le microgel. En rappelant que  $R_{\text{théorie}} \propto \xi^{1/2}$  d'après l'équation (3.32), et en supposant que le nombre d'enchevêtrement par microgel  $n_c$  soit constant, on remarque que  $R_{\text{théorie}}$  n'est quasiment pas affecté par le mélange.

**Influence du pH** Le travail de Lee *et al.* est mené sur des gels de Carbopol non-cisailés. Leur grande taille  $L_1$  mesure quelques dizaines de microns, et leur petite taille  $L_2 \sim 400 \text{ nm}$  à pH neutre.  $L_1$  augmente fortement avec le pH et diverge, tandis que  $L_2$  augmente avec le pH sur la gamme 3 - 6, puis reste constante au-delà. Dans notre cas, l'influence du pH sur  $R$  n'a pas été étudiée.

Théoriquement, nous avons vu qu'à pH basique le Carbopol se comportait comme un polymère neutre à cause de l'écrantage des charges et de la condensation des ions  $\text{Na}^+$ . Dans ce cas, la taille caractéristique du microgel est seulement fixée par la longueur du polymère et sa concentration (équation 3.13). Sur la gamme 3 - 6, l'élévation du pH augmente exponentiellement le taux de ionisation  $f$  du réseau d'après l'équation (3.23), mais rajoute des ions  $\text{Na}^+$  qui diminuent moins sensiblement la longueur de Debye  $\lambda$ . Les équations (3.30) et (3.32) montrent par ailleurs que  $R_{\text{théorie}} \propto \lambda f^{1/2}$ , et donc que  $R_{\text{théorie}}$  augmente avec le pH sur cette gamme.

**Conclusion** Le microgel théorique du paragraphe 3.2.3 se comporte plutôt comme la petite taille  $L_2$  vis-à-vis des facteurs étudiés. La taille  $R$  que nous mesurons, en revanche, ne s'identifie pas clairement à  $L_1$  ou à  $L_2$ , mais semble être intermédiaire entre les deux, ce qui n'est pas étonnant puisque notre méthode d'analyse moyenne toutes les échelles de taille du système.

Nous pouvons proposer une représentation du gel à l'échelle microscopique qui permet de concilier les différentes approches. Les microgels de Carbopol de taille  $L_2$  s'agrègent en amas de taille  $L_1$  qui sont d'autant plus gros que l'échantillon a été peu mélangé.  $R$  est une mesure intermédiaire entre le microgel et la taille des amas. A très long cisaillement, on peut penser que les amas sont complètement séparés, et que leur taille tend vers  $L_2$ , mais ce genre d'expérience n'a pas encore été fait pour l'instant. L'interprétation de telles expériences serait toutefois délicate. En effet, Baudouin Géraud a mis en évidence par des mesures de rhéologie une évaporation significative du solvant lorsque le mélange dure trop longtemps ( $\sim 48$  heures) [145]. Étudier la microstructure dans un système où la concentration a varié n'est pas souhaitable. Enfin, des mesures de l'influence du pH sur  $R$  nous permettraient sans doute de confirmer les mécanismes proposés.

### 3.4.3 Influence de la concentration en Carbopol

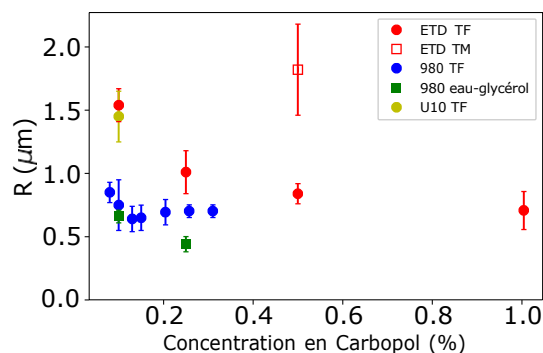


Figure 3.12: Évolution de  $R$  avec la concentration en Carbopol pour l'ensemble des échantillons. Les mesures sont obtenues avec de la rhodamine 6G à la concentration finale  $C_{R6G} = 3 \mu\text{mol/L}$ .

La figure 3.12 donne l'évolution de  $R$  avec la concentration en Carbopol  $c$  pour l'ensemble des échantillons préparés,  $C_{R6G}$  étant toujours fixée à  $3 \mu\text{mol/L}$ . Elle montre la plage de variation de  $R$  et permet de comparer les tailles des différents types de Carbopol entre eux.

Pour le Carbopol ETD TF,  $R$  décroît clairement avec  $c$ . Les données sont reportées sur la figure 3.13 en échelle logarithmique. L'ajustement d'une loi d'échelle  $R \propto c^{-p}$  donne  $p = 0.33 \pm 0.06$ , ce qui est en accord avec la théorie. En effet, l'équation (3.32) établie dans le cas d'une taille de maille  $\xi$  homogène donne  $p = 1/4$ . Le modèle de Ghosh *et al.* prévoit  $p = 1/3$  pour des microgels jammés constitués d'un noyau et d'une enveloppe moins dense.

Pour le Carbopol 980 TF,  $R$  varie peu sur la gamme de concentration utilisée. Les variations de  $R$  sont du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales. Il est possible qu'on ne comprime pas significativement les microgels à ces concentrations pour voir un effet de  $c$  sur leur taille. En effet, comme nous l'avons déjà discuté au chapitre 2, le ratio  $c/c^*$  du Carbopol 980 est d'un ordre de grandeur inférieur à celui du Carbopol ETD.

**Remarque sur le rôle du solvant** Il semble par ailleurs que la présence de glycérol diminue légèrement  $R$ . L'eau étant plus polaire et plus dispersante que le mélange eau/glycérol, elle est un meilleur solvant pour les

chaînes chargées, ce qui peut expliquer que le Carbopol est dans un état plus gonflé dans l'eau. Une façon de le voir un peu plus quantitative est de remarquer que la présence de glycérol augmente  $I_B$  (3.24), donc diminue  $\lambda$  (3.26) : les charges sont un peu plus écrantées par les contre-ions que dans l'eau pure. Cela va dans le sens d'une diminution de  $f$ , et donc de  $R$  d'après (3.33). Notons que l'abaissement du taux de charge effectif par le glycérol va aussi bien dans le sens de diminution de  $G_p$  (équation (3.35)), ce qui est en accord avec les expériences de rhéologie, voir paragraphe 2.3.2, et tableau 2.1.

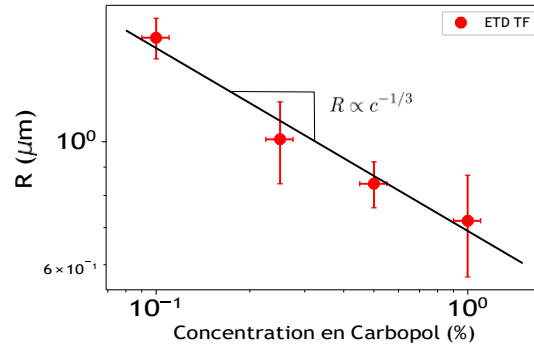


Figure 3.13: Évolution de  $R$  avec la concentration en Carbopol ETD TF. La concentration en R6G est fixée à  $3 \mu\text{mol/L}$ .

### 3.4.4 Comparaison des deux fluorophores

La rhodamine 6G donne une image du polymère, et la fluorescéine FITC donne une image du solvant. Cela nous permet de comparer les tailles  $R_{R6G}$  et  $R_{FITC}$  données par les deux fluorophores. Cependant, la fluorescéine donne des images dont le contraste dépend du type de Carbopol.

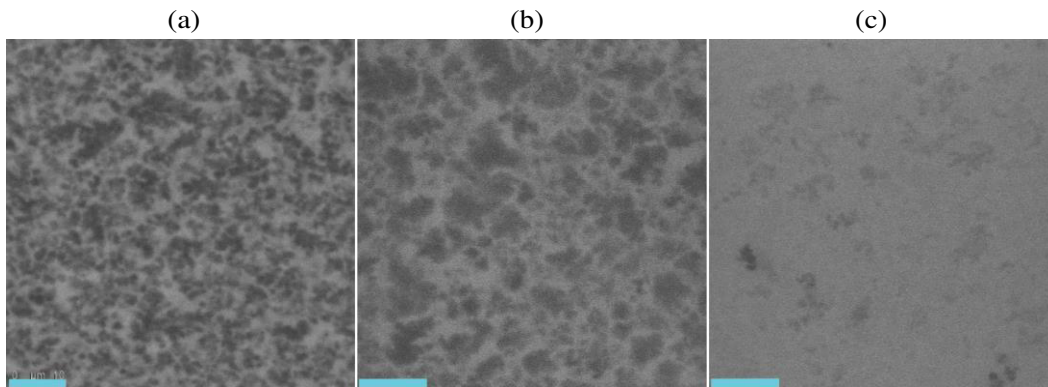


Figure 3.14: Images des différents types de Carbopol TF et de même concentration obtenues avec de la fluorescéine FITC concentrée à  $2 \mu\text{mol/L}$ . (a) Carbopol 980 0.1% TF,  $C = 35\%$ . (b) Carbopol U10 0.1%,  $C = 22\%$ . (c) Carbopol ETD 0.1%,  $C = 8\%$ .

### Perte de contraste avec la fluorescéine

La figure 3.14 présente des images des trois types de Carbopol avec de la FITC. La concentration en polymère est fixée à 0.1% et la concentration en fluorophore à  $2 \mu\text{mol/L}$ . Le Carbopol 980 (figure 3.14(a)), et le Carbopol U10 (figure 3.14(b)), donnent des images contrastées avec la FITC. Pour le Carbopol 980, nous avons pu vérifier que c'était bien le cas quelle que soit la concentration en polymère, ou en fluorophore. En revanche, le



Carbopol ETD (figure 3.14(c)) donne des images très peu contrastées, laissant seulement apparaître quelques microstructures et rendant l'analyse délicate. Cette perte de contraste avec le Carbopol ETD a été vérifiée sur plusieurs expériences, et à différentes concentrations en Carbopol : l'image 3.14(c) est une des plus contrastées que j'ai pu obtenir. Malheureusement, je ne discuterai donc pas d'expériences réalisées avec le couple ETD-FITC dans la suite de ce travail. Le contraste d'une image est défini comme

$$C = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle}, \quad (3.38)$$

où  $\sigma_I$  et  $\langle I \rangle$  sont respectivement l'écart-type et la moyenne de l'intensité. Les valeurs de  $C$  sont indiquées pour les trois images dans la légende de la figure 3.14. Lorsqu'on considère une série de dix images pour une expérience donnée, la variation de  $C$  sur la série est généralement très faible. Par exemple, pour le Carbopol U10 0.1 %, on obtient  $C = 0.22 \pm 0.01$ .

**Explication de la perte de contraste :** Quelques considérations simples à l'échelle de la maille du Carbopol nous permettent de justifier cette perte de contraste. Notons  $V_{\text{maille}}$  le volume de la maille ( $V_{\text{maille}} \sim \xi^3$ ), et  $V_{\text{exclu}}$  le volume de cette maille non-accessible à la FITC. Celle-ci étant repoussée électrostatiquement par le polymère en son voisinage, elle ne peut se trouver que dans une zone où le champ électrique créé est négligeable, c'est-à-dire au moins à une distance  $\lambda$  du polymère (voir schéma de la figure 3.5). A l'échelle de la maille, le volume exclu est de l'ordre de celui d'un tube de longueur  $an_e$  et de rayon  $\lambda$ , donc

$$V_{\text{exclu}} \sim an_e \lambda^2. \quad (3.39)$$

Rappelons par ailleurs qu'on a d'après l'équation (3.30)

$$\xi^2 \sim an_e \lambda. \quad (3.40)$$

Raisonnons à présent à l'échelle du microgel. La concentration locale en FITC au sein de celui-ci, notée  $C_{\text{in}}$ , est inférieure à la concentration moyenne  $C_{\text{FITC}}$ , ce qui se traduit par des zones sombres correspondantes à l'intérieur du microgel, entourées de zones lumineuses. Le rapport  $C_{\text{in}}/C_{\text{FITC}}$  est égal à la proportion du volume de la maille qui est accessible à la FITC, ce qui se traduit par

$$\frac{C_{\text{in}}}{C_{\text{FITC}}} = \frac{V_{\text{maille}} - V_{\text{exclu}}}{V_{\text{maille}}} = 1 - \frac{V_{\text{exclu}}}{V_{\text{maille}}}. \quad (3.41)$$

Estimons à présent le contraste d'une image  $C$  à partir de l'intensité lumineuse dans les microgels  $I_{\text{in}}$ , et l'intensité moyenne  $\langle I \rangle$  :

$$C = \frac{\langle I \rangle - I_{\text{in}}}{\langle I \rangle} = 1 - \frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{ext}}} = 1 - \frac{C_{\text{in}}}{C_{\text{FITC}}} = \frac{V_{\text{exclu}}}{V_{\text{maille}}}. \quad (3.42)$$

En utilisant (3.39) et (3.40) nous obtenons

$$C \sim \frac{an_e \lambda^2}{\xi^3} \sim \frac{\lambda}{\xi}. \quad (3.43)$$

Selon cette estimation, le contraste de nos images réalisées avec de la FITC est simplement une comparaison de la longueur de Debye à la taille de la maille du Carbopol. Rappelons que  $\lambda \approx [3 - 6]$  nm, et que  $\xi_{\text{ETD}} \sim 60$  nm, ce qui est environ deux fois supérieur à  $\xi_{\text{U10}}$  et  $\xi_{\text{980}}$  (voir tableau 3.1). Cela justifie donc que le contraste du Carbopol ETD soit moins important que pour les deux autres Carbopol. Cela dit, lorsqu'on compare la relation (3.43) aux valeurs de  $C$  indiquées dans la légende de la figure 3.14, on voit que l'accord n'est pas si bon quantitativement. Notre raisonnement n'est pas suffisant, par exemple, pour expliquer pourquoi  $C$  est plus grand pour le Carbopol 980 que pour le Carbopol U10.



### Influence du type de fluorophore sur $R$

La taille  $R$  donnée par la R6G est en générale un peu plus grande que celle donnée par la FITC. Sur l'exemple du Carbopol 980 0.1% (voir images (a) et (b) de la figure 3.8), on obtient  $R_{R6G} = 0.73 \pm 0.04 \mu\text{m}$ , et  $R_{FITC} = 0.55 \pm 0.05 \mu\text{m}$  soit un écart d'environ 25% correspondant à 180 nm. En faisant varier la concentration en fluorophore (voir paragraphe 3.4.5), l'écart entre les deux valeurs peut atteindre 50%, ce qui est important. C'est d'autant plus problématique que nous souhaitons utiliser quantitativement cette information par la suite, et donc avoir une méthode reproductible pour y accéder. Notons que cet effet s'observe aussi sur les rares données dont nous disposons sur les deux autres types de Carbopol. Pour le Carbopol U10 0.1%, l'écart entre les  $R$  donnés par les deux fluorophores est de 250 nm. Pour le Carbopol ETD 0.1%, il est seulement de 60 nm.

Nous pouvons apporter deux justifications à cet effet. La première est liée à l'optique du microscope confocal. Selon le constructeur, la tache d'Airy de notre microscope (image circulaire d'un point source par le dispositif à cause de la diffraction) est de 100 nm de rayon. Cette tache a pour conséquence d'élargir les zones d'intensité élevée sur les images. Ainsi, un microgel de Carbopol chargé de rhodamine a tendance à apparaître légèrement plus gros qu'il ne l'est. Inversement, un microgel repoussant la fluorescéine apparaît moins gros qu'il ne l'est. Ceci explique que l'on puisse avoir une différence de deux fois la tâche d'Airy entre une mesure à la FITC et à la R6G sur un même échantillon. La deuxième raison est liée à une éventuelle hétérogénéité de la concentration en Carbopol dans le microgel. Si celui-ci est constitué d'une coquille moins dense, on peut penser que la fluorescéine soit présente dans la coquille, ce qui diminue la taille  $R$  mesurée.

### 3.4.5 Influence de la concentration en fluorophore sur la mesure

Lors de sa thèse, Loren Jørgensen avait fait varier la concentration en rhodamine pour étudier la microstructure du Carbopol. Sa concentration de travail avait été choisie de façon d'obtenir les images les plus contrastées possible, mais aucune étude quantitative n'avait été menée sur l'influence de la concentration en fluorophore sur la mesure de la microstructure [147].

#### Influence de la concentration en rhodamine : Carbopol ETD

**Remarques qualitatives** Commençons par des observations qualitatives sur les images de la figure 3.15 :

- À très faible concentration en Rhodamine (a), j'obtiens une image peu contrastée ( $C \sim 0.1$ ), laissant deviner la microstructure, mais rendant très visible des petits points lumineux correspondant à des régions très concentrées en Carbopol.
- Lorsque  $C_{R6G}$  augmente jusqu'à environ 100  $\mu\text{mol/L}$ , la microstructure apparaît de plus en plus nettement.  $C$  augmente et vaut de l'ordre de 0.25.
- À très haute concentration (4 100  $\mu\text{mol/L}$ ), on observe un changement radical de l'allure des images : des zones lumineuses de grosse taille ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) apparaissent, séparées par des régions où il ne semble plus y avoir de R6G. On interprète ces régions lumineuses comme un effet de l'agrégation de la rhodamine lorsque  $C_{R6G}$  est trop élevée. Le signal de fluorescence n'est alors plus représentatif de l'organisation spatiale attendue du Carbopol. Cette image est exclue dans l'étude quantitative qui suit.

**Résultats** La figure 3.16 rassemble les résultats de l'étude menée sur le Carbopol ETD. La gamme de variation de  $C_{R6G}$  est 0.35 - 100  $\mu\text{mol/L}$ , et celle de  $R$  est 0.4 - 2  $\mu\text{m}$ . Notons premièrement que  $R$  est bien une fonction décroissante de la concentration en Carbopol  $c$  quelle que soit  $C_{R6G}$ . L'effet de la concentration en Rhodamine sur  $R$  est assez spectaculaire :  $R$  croît de façon monotone avec  $C_{R6G}$ , mais semble atteindre un plateau à haute concentration. Le plateau est bien atteint pour le Carbopol ETD 1%, mais semble moins net pour les autres échantillons. Nous interprétons ce comportement comme une manifestation du *self-quenching* de la rhodamine 6G. Les valeurs de  $C_{R6G}$  sont normalement bien en dessous de la concentration à laquelle le quenching se

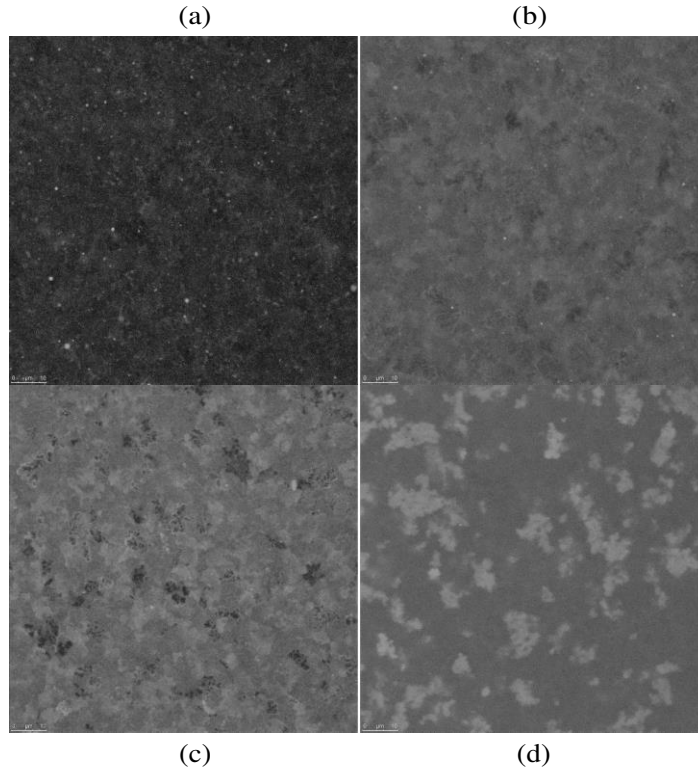


Figure 3.15: Illustration de l'effet de la concentration en rhodamine sur les images du Carbopol ETD 0.5% TF. De (a) à (d),  $C_{R6G}$  vaut respectivement 0.35, 3, 12, 130  $\mu\text{mol/L}$ .

manifeste  $c_q = 10^3 \mu\text{mol/L}$  d'après [184]. Néanmoins,  $C_{R6G}$  est la concentration moyenne en rhodamine dans l'échantillon, alors que nous devons nous intéresser ici à la concentration locale en rhodamine.

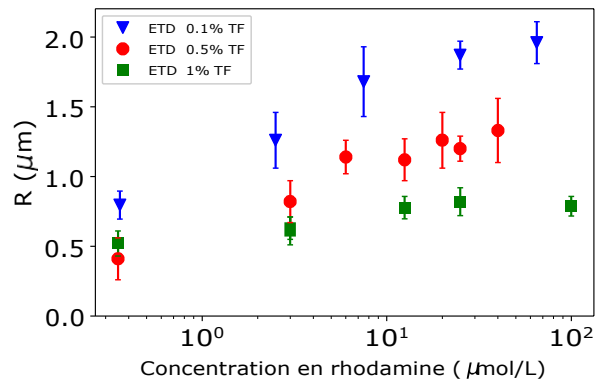


Figure 3.16: Évolution de  $R$  avec  $C_{R6G}$  pour des Carbopol ETD TF de concentrations différentes en polymère.

**Interprétation des résultats en terme *self-quenching* de la rhodamine** La rhodamine étant cationique, elle est attirée par les groupes carboxylates des chaînes de polymère. La concentration moyenne en rhodamine dans le microgel est donc plus grande que la concentration moyenne dans l'échantillon  $C_{R6G}$  :

$$C_{\text{int}} = \alpha C_{R6G} , \quad (3.44)$$

avec  $\alpha \geq 1$ . Afin d'évaluer  $C_{\text{int}}$ , considérons un modèle de polymère en étoile pour le microgel de Carbopol. La concentration locale en rhodamine, notée  $c_R(r)$ , suit le profil de la concentration en polymère donné par

l'équation (3.19), soit  $c_R(r) = \beta/r$ , où  $\beta$  est une constante. En intégrant  $c_R(r)$  dans le microgel, l'équation (3.44) devient

$$\frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} \int_{r=0}^R \int_{\vartheta=0}^{\pi} c_R(r) 4\pi r^2 dr d\vartheta \sin \vartheta d\varphi = \alpha C_{R6G}. \quad (3.45)$$

Après calcul de l'intégrale, cette équation nous donne  $\beta = \frac{2}{3}\alpha R C_{R6G}$ , d'où finalement

$$c_R(r) = \frac{2}{3}\alpha C_{R6G} \frac{R}{r}. \quad (3.46)$$

À ce stade, nous pouvons déjà remarquer que le modèle prévoit que le phénomène de quenching est inévitable au sein du microgel de Carbopol, et ceci quelle que soit la valeur de  $C_{R6G}$ . Il existe nécessairement un rayon  $r_q$ , en dessous duquel la rhodamine est en self-quenching. En dessous de cette taille, l'intensité du signal de fluorescence n'est plus proportionnelle à la concentration en polymère, ce qui affecte la fonction d'auto-corrélation  $g(r)$  à partir de laquelle nous définissons  $R$ . Ainsi les dépendances de  $R$  et de  $r_q$  avec  $C_{R6G}$  sont sans doute très similaires. Écrivons que  $r_q$  est tel que  $c_R(r_q) = c_q = 10^3 \mu\text{mol/L}$ , l'équation (3.46) nous donne alors

$$r_q = \frac{2}{3}\alpha \frac{C_{R6G}}{c_q} R. \quad (3.47)$$

Cette expression montre que  $r_q$  croît avec  $C_{R6G}$ , ce qui est en accord avec les données de la figure 3.16 pour  $C_{R6G} = 4 \text{ à } 10 \mu\text{mol/L}$ . Lorsque  $r_q$  devient du même ordre que le rayon du microgel, la taille  $R$  mesurée n'augmente plus avec  $C_{R6G}$  : tout le microgel contient de la rhodamine subissant du quenching. D'après la figure 3.16, ceci arrive pour  $C_{R6G} \sim 100 \mu\text{M}$ , l'équation 3.47 nous donne alors l'ordre de grandeur de  $\alpha \sim 10$ , ce qui semble raisonnable. Par ailleurs, sachant que le  $R$  du Carbopol 0.1% est plus grand que pour les deux autres, l'expression  $r_q \propto (R C_{R6G})$  justifie que les triangles bleus présentent un accroissement plus rapide que les autres. Le microgel de Carbopol 1% étant plus petit, l'accroissement est plus faible, mais le plateau tel que  $r_q = R$  est atteint plus rapidement.

**Conclusion** La manière la plus indépendante du protocole expérimentale de mesurer  $R$ , donnant par ailleurs une taille sans doute plus fidèle à la véritable taille du microgel de Carbopol, est d'utiliser une grande concentration moyenne en rhodamine. Afin d'éviter une dilution importante lors de la mesure, on pourrait utiliser une solution mère très concentrée, 1 mol/L par exemple.

**Remarque** On peut alors légitimement se demander pourquoi ce n'est pas la taille  $R$  obtenue à  $C_{R6G}$  élevée qui n'a pas servi de référence pour l'instant dans ce chapitre. Cette étude de l'influence de la concentration en rhodamine sur  $R$  pour trois Carbopol ETD a été réalisée dans la deuxième moitié de ma thèse, et en particulier après la rédaction de l'article [186] qui fera l'objet du chapitre 4. Or, la mesure de  $R$  à  $C_{R6G} = 3 \mu\text{mol/L}$  a été faite sur l'ensemble des échantillons (tout type de Carbopol et à toutes les concentrations). Cela permet de comparer les échantillons entre eux, de discuter du sens physique de cette mesure, et d'analyser les données sur le glissement et les films de savon. Par ailleurs, les autres travaux mesurant une taille caractéristique de microstructure avec une méthode similaire utilisent aussi une concentration de l'ordre du  $\mu\text{mol/L}$ , ce qui facilite la comparaison. Enfin, d'autres arguments seront apportés par les mesures où la concentration en fluorescéine FITC varie, ainsi que les mesures issues du greffage covalent.

### Influence de la concentration en rhodamine : Carbopol 980

Pour le Carbopol 980, les images et les mesures de  $R$  associées sont représentées sur les figures 3.17 et 3.18. Deux concentrations en Carbopol 980 ont été utilisées pour regarder l'influence de la concentration en R6G sur la taille mesurée : 0.3% et 0.15%. Comme pour le Carbopol ETD, le contraste augmente avec  $C_{R6G}$ . En revanche, nous constatons que  $R$  est peu sensible à  $C_{R6G}$ , voire décroît avec  $C_{R6G}$ , ce qui est très différent du cas du Carbopol ETD.

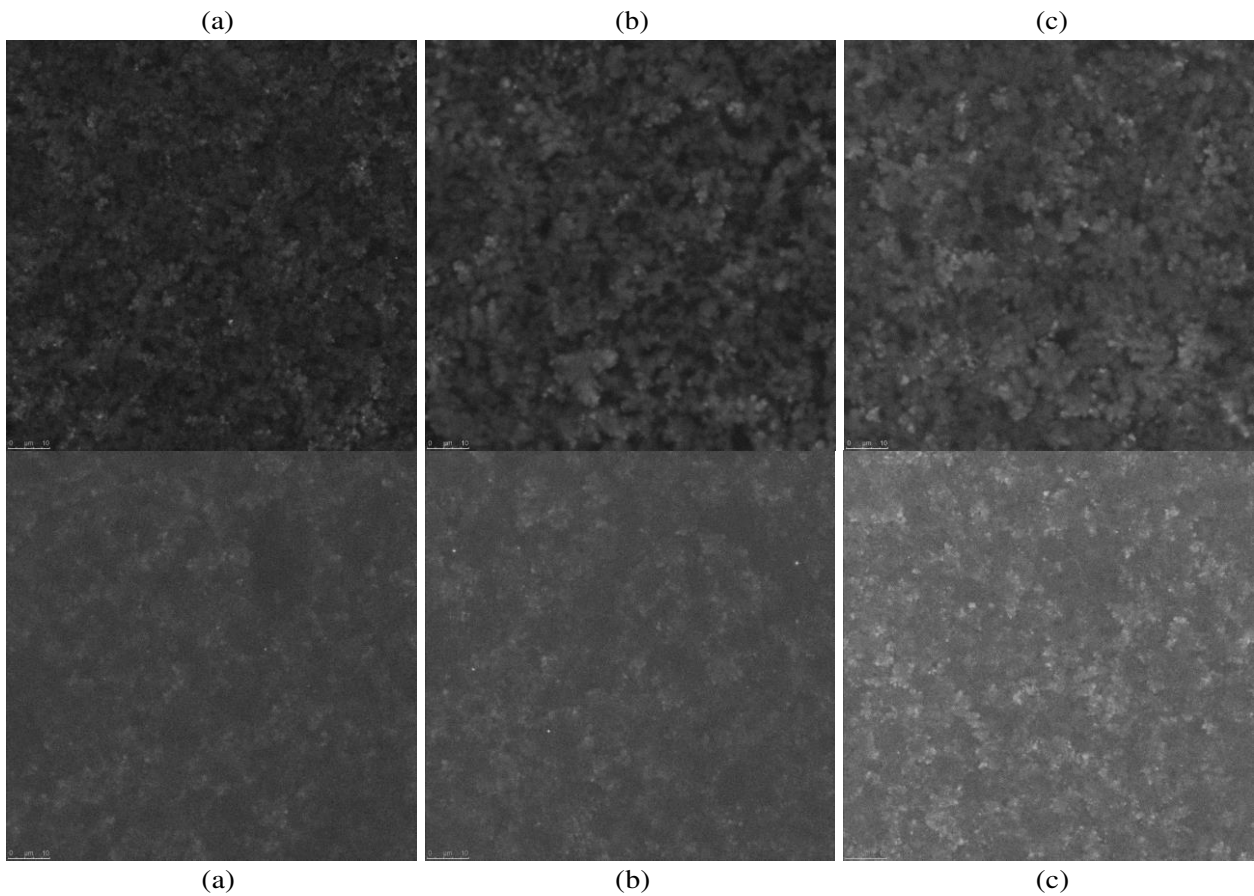


Figure 3.17: Images du Carbopol 980 avec de la rhodamine R6G obtenues au microscope confocal. En haut : Carbopol 980 0.15 %. En bas : Carbopol 980 0.3 %. La concentration en R6G augmente de gauche à droite : 0.5  $\mu\text{mol/L}$  (a), 5  $\mu\text{mol/L}$  (b), 50  $\mu\text{mol/L}$  (c).

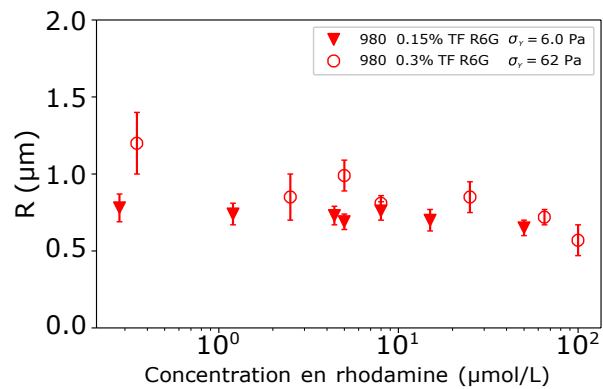


Figure 3.18: Évolution de  $R$  avec la concentration en Rhodamine 6G pour deux Carbopol 980 TF de concentrations différentes en polymère.

**Self-quenching de la rhodamine dans le Carbopol 980** Si nous n’observons pas de croissance de  $R$  avec  $C_{R6G}$ , il est possible que ce soit à cause du fait que, même à faible concentration en rhodamine, tout le microgel de Carbopol est saturé en fluorophore à l’état de self-quenching :  $r_q = R$ . Supposons que ce soit le cas pour  $C_{R6G} \sim 1 \mu\text{mol/L}$ . L’équation (3.47) implique alors que  $\alpha$  est au moins de l’ordre de  $10^3$ , alors que nous avons estimé  $\alpha \sim 10$  pour le Carbopol ETD. Une telle différence entre les  $\alpha$  devrait se voir sur le contraste des images <sup>8</sup>, or  $C \sim 0.4$  pour le Carbopol 980 avec de la R6G, ce qui est supérieur mais comparable à la valeur typique de 0.25 mesurée pour le Carbopol ETD.

En revenant à la définition de  $\alpha$  équation (3.44), essayons de comprendre pourquoi la concentration locale en rhodamine  $c_R$  pourrait être aussi différente dans les deux systèmes. Comme il a été dit précédemment, les Carbopol 980 et ETD diffèrent par la taille moyenne de leur maille, celle du 980 étant environ 2 fois plus serrée que l’autre. On peut évaluer la dépendance de  $c_R$  avec  $\xi$  en exprimant  $c_R$  comme étant proportionnelle à la longueur de polymère dans une maille, divisée par le volume de la maille. En utilisant l’équation (3.30), on obtient

$$c_R \sim \frac{n_e}{\xi^3} \sim \frac{1}{\alpha \lambda \xi} \quad (3.48)$$

Ainsi, selon cette description, la concentration locale en R6G est seulement 2 fois supérieure dans le Carbopol 980 que dans le Carbopol ETD. Cela ne semble donc pas pouvoir justifier que  $\alpha$  puisse être de deux ordres de grandeur plus grand. Nous pouvons alors proposer deux autres explications :

- Le modèle considérant  $\xi$  homogène n’est peut-être pas suffisamment adapté ici, et en particulier pour le microgel de Carbopol 980 qui pourrait présenter une structure en noyau-coquille significative <sup>9</sup>. Dans ce cas, le noyau serait saturé en self-quenching quelle que soit  $C_{R6G}$ . La mesure de  $R$  étant sensible à cette taille, cela expliquerait un comportement différent des deux produits vis-à-vis de l’ajout de fluorophore.
- Nous n’avons pas encore considéré la possibilité pour la rhodamine d’interagir avec l’agent réticulant utilisé. En effet, il existe au niveau des points de réticulation des molécules qui ne sont pas neutres vis-à-vis de l’environnement du Carbopol. Par exemple, Lubrizol précise que les points de réticulation peuvent être plus ou moins favorables à la dispersion du Carbopol dans un solvant [187]. En supposant que la R6G ait beaucoup d’affinité avec les points de réticulation, la concentration locale en rhodamine est dans ce cas beaucoup plus sensible à  $\xi$ , puisqu’on aurait directement  $c_R \sim 1/\xi^3$ , sans aucun rôle joué par la longueur de chaîne entre deux points. Cela peut expliquer aussi expliquer que  $c_R$  soit beaucoup plus grand pour le Carbopol 980. Par ailleurs, même nous ne disposons d’aucune information à ce sujet, les points de réticulation du Carbopol ETD et du Carbopol 980 sont probablement de différentes natures, ce qui peut accentuer considérablement la pertinence de cet argument si jamais l’agent réticulant du Carbopol 980 présente une plus grande affinité avec la rhodamine.

**Décroissance de  $R$  avec  $C_{R6G}$**  Les courbes de la figure 3.18 montrent que  $R$  décroît légèrement avec  $C_{R6G}$  pour les deux échantillons, et de façon plus remarquable pour le Carbopol 980 0.3% aux grandes concentrations en rhodamine. Pour  $C_{R6G} = 10 \mu\text{mol/L}$ , on a  $C_{R6G} \sim 10^{-2} - 10^{-1}[\text{Na}^+]$ , la rhodamine n’est donc pas nécessairement négligeable d’un point de vue électrostatique pour la configuration de la chaîne de Carbopol. La R6G entraîne une diminution de  $\lambda$  et de  $f$ , et donc de  $R$  d’après les équations (3.30) et (3.32). On s’attend à ce que cet effet soit très faible étant données les différentes dépendances, mais il est possible qu’on puisse le détecter à très haute concentration en rhodamine.

### Influence de la concentration en fluorescéine : Carbopol 980

La figure 3.19 présente des images d’un échantillon de Carbopol 980 0.15% dans lequel on a ajouté de la fluorescéine à différentes concentrations. Nous constatons que qualitativement, l’allure de la microstructure

<sup>8</sup>. L’estimation du contraste des images réalisées avec de la R6G se fait de façon analogue à ce qu’on a fait à l’équation (3.42), et montre que  $C$  est une fonction affine de  $\alpha$

<sup>9</sup>. Des comparaisons plus poussées des fonctions de corrélation spatiales  $g(r)$  des deux types de Carbopol vont dans ce sens, mais ne sont pas encore suffisamment abouties pour être présentées dans ce manuscrit.



imagée ne varie pas, et que le contraste augmente avec la concentration en FITC. Ceci a également observé sur le Carbopol U10. Pour les différents Carbopol 980 utilisés, ce constat est indépendant de la concentration en Carbopol.

La figure 3.20 montre l'évolution des  $R$  mesurés avec la concentration en FITC. Aux incertitudes près, on constate que  $R$  est indépendant de  $C_{FITC}$ . Les deux points étrangement élevés pour  $C_{FITC} = 0.05 \mu\text{mol/L}$  sont certainement dus à un trop faible contraste pour le traitement d'image. Un exemple d'image correspondant au Carbopol 980 0.15% est rajouté à gauche du graphique (contraste  $C = 7\%$ ). Les images sur le Carbopol 980 0.3% sont encore plus sombres ( $C \approx 5\%$ ), si bien point mesuré à  $1.8 \mu\text{m}$  n'a aucune fiabilité et a été gardé seulement par acquis de conscience.

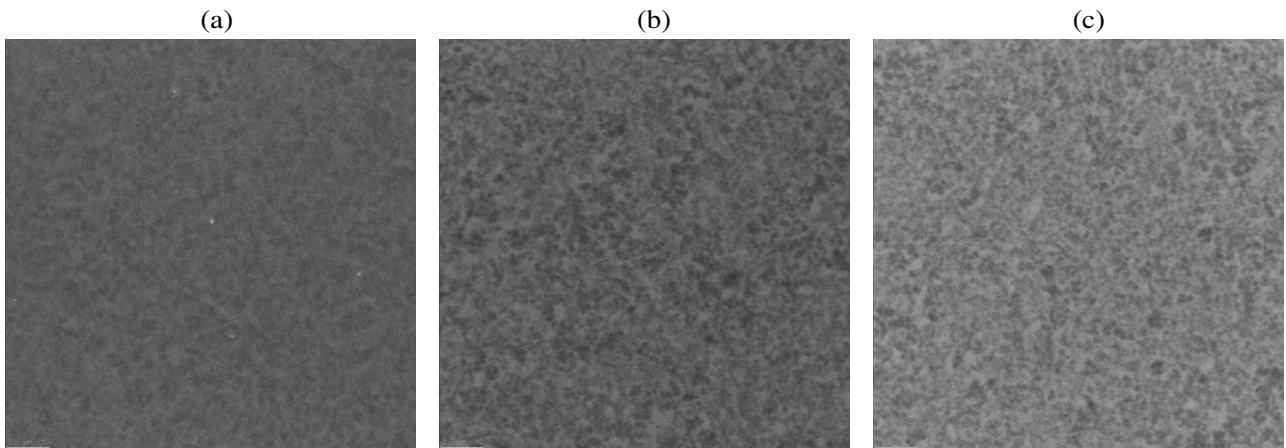


Figure 3.19: Images du Carbopol 980 0.15% avec de la fluorescéine FITC. La concentration moyenne en FITC  $C_{FITC}$  augmente de gauche à droite :  $0.5 \mu\text{mol/L}$  (a),  $4 \mu\text{mol/L}$  (b),  $40 \mu\text{mol/L}$  (c).

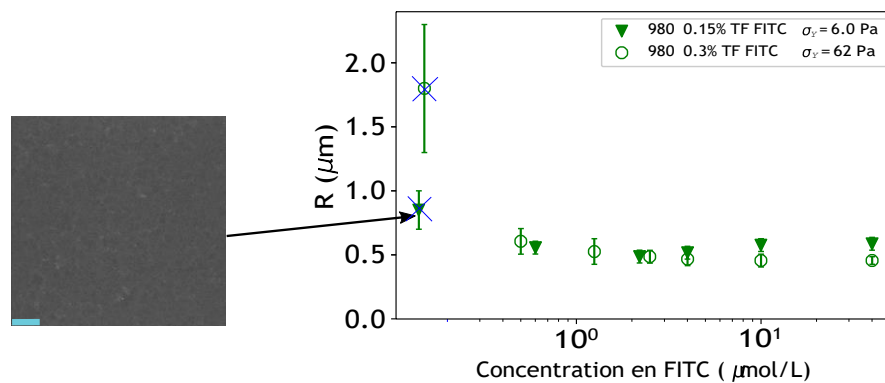


Figure 3.20: Évolution de  $R$  avec la concentration en FITC pour les Carbopol 980 0.15% et 0.3%. Les deux points à  $C_{FITC} = 0.05 \mu\text{mol/L}$  sont invalidés car ils sont mesurés sur des images trop peu contrastées. Un exemple est montré à gauche, pour lequel  $C = 0.07$ .

### Comparaison des deux fluorophores

La figure 3.21 rassemble les données des figures 3.17 et 3.20. Comme je l'ai déjà discuté au paragraphe 3.4.4, la fluorescéine donne une taille inférieure à celle donnée par la rhodamine quelque soit la concentration. La figure 3.21 confirme le fait que  $R$  varie très peu avec la concentration  $c$  en Carbopol 980.

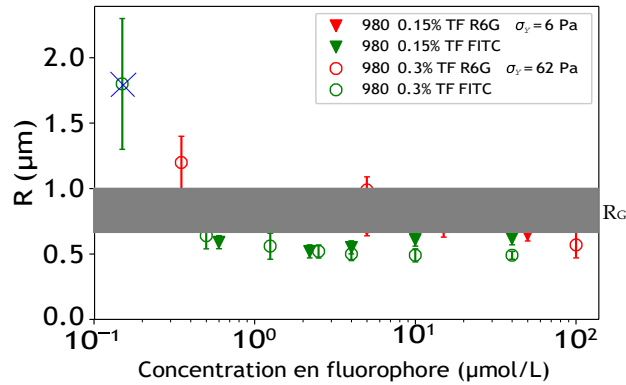


Figure 3.21: Évolution de  $R$  avec la concentration en R6G et la concentration en FITC pour les Carbopol 980 0.15% et 0.3%. La droite noire en pointillés donne la valeur de  $R$  issu du greffage :  $R_G = 0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ .

### 3.4.6 Résultats du greffage covalent

#### Dilution du Carbopol greffé dans le système à étudier

Une image du produit brut, non-cisaillé suite à la réaction de synthèse, est représentée figure 3.22(a). La concentration massique en Carbopol est alors d'environ 1% (voir annexe B pour le protocole de la synthèse, et l'état du système à l'issue de celle-ci). L'échantillon est constitué de gros amas ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ), séparés par des zones très sombres de quelques micromètres de longueur. On observe que ces amas présentent une microstructure dont le rayon est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Suivant le protocole et l'analyse décrite au paragraphe 3.3.4, on mesure le rayon moyen de la microstructure greffée :  $R_G = 2.8 \pm 1.2 \mu\text{m}$ . Cette mesure de  $R_G$  n'a pas vraiment de sens puisqu'elle ne correspond clairement pas aux deux tailles caractéristiques observées qualitativement sur les images.

On disperse ensuite ce produit dans un gel transparent que l'on souhaite caractériser, qui a été préparé selon le protocole classique et cisaillé à la fin. La dispersion se fait à la machine, à environ 200 rpm pendant 30 min. On définit le facteur de dilution  $D$  comme le rapport de la masse de Carbopol non-greffé sur la masse de Carbopol greffé dans l'échantillon final. La figure 3.22 présente les images obtenues sur l'exemple du Carbopol ETD 0.5% TF.

Pour  $D$  4 10,  $R_G$  ne dépend pas sensiblement de  $D$ , et tend sur cet exemple vers la valeur  $R_G = 1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . On peut alors se demander si cette taille correspond à la microstructure du produit de synthèse, ou si elle est représentative de l'échantillon dans lequel on a effectué la dilution. Nous pouvons penser qu'en dispersant la microstructure dans un système jammé, celle-ci adopte une taille résultante de la contrainte élastique au sein du milieu, et donc probablement la taille caractéristique de ce nouveau milieu. Dans ce cas, on dispose alors une méthode qui nous renseigne sur la microstructure d'un gel ne contenant pas de fluorophore. Cette idée suggère qu'il faut travailler avec un facteur de dilution le plus grand possible. Cependant  $D = 1000$  donne des images très sombres laissant apparaître peu de microstructures, comme on le voit sur la figure 3.22(d), ce qui augmente l'incertitude sur  $R_G$ . Un facteur de dilution de 500 a donc été utilisé pour les autres échantillons (voir figure 3.8(e)). Nous pouvons à présent comparer  $R_G$  avec les tailles obtenues par addition directe de fluorophore.

#### Comparaison avec la méthode d'addition directe de colorant

**Carbopol ETD** La figure 3.23 reporte les données de la figure 3.16, mais on indique en plus les valeurs de  $R_G$  obtenues par dilution du Carbopol greffé dans les trois gels transparents. Nous pouvons constater un écart



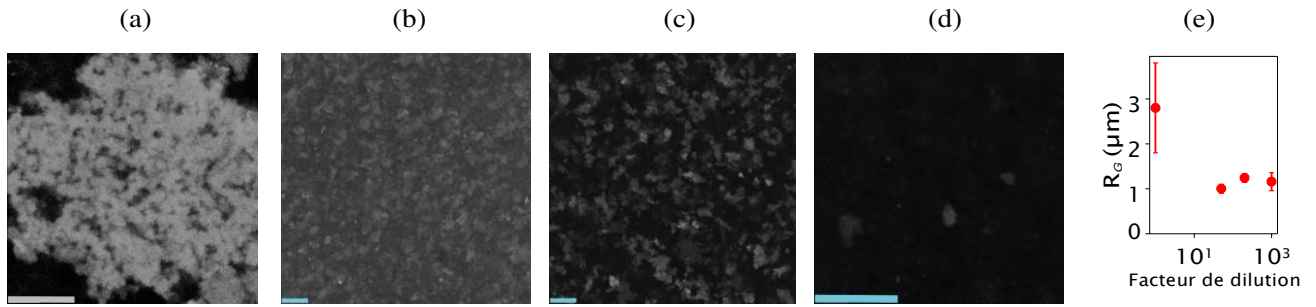


Figure 3.22: Images du Carbopol ETD greffé de façon covalente. L'image (a) est le produit brut de la synthèse, et correspond au facteur de dilution  $D = 1$ . On dilue ensuite dans du Carbopol ETD 0.5% TF transparent :  $D = 50$  (b),  $D = 200$  (c),  $D = 1000$  (d). Le graphe (e) indique la taille  $R_G$  mesurée pour ces différents facteurs de dilution.

entre les valeurs de  $R_G$  du même ordre ou supérieur aux barres d'erreur sur ces mesures.  $R_G$  est donc sensible à la concentration du système dans lequel on dilue le Carbopol greffé, ce qui valide l'hypothèse de l'adaptation des microgels greffés au milieu dans lequel ils sont dispersés.

Les valeurs de  $R_G$  sont cohérentes avec  $R$ , même s'il faudrait pouvoir estimer la concentration locale en rhodamine pour pouvoir affiner la comparaison entre les deux méthodes. Quand bien même cela serait faisable, la rhodamine R6G et la rhodamine cadavérine sont deux colorants différents. En effet, la rhodamine cadavérine a été choisie pour sa forte réactivité avec le Carbopol, et elle est par ailleurs moins soluble dans l'eau que la R6G : il est donc probable que sa concentration locale dans le microgel soit plus élevée. Notons quand même que la concentration moyenne en rhodamine cadavérine dans le produit final de la synthèse est d'environ  $10^{-2} \mu\text{mol/L}$ .

Pour le Carbopol ETD 0.1%,  $R_G$  est inférieur à la valeur du plateau de la courbe  $R(C_{R6G})$ . Le *self-quenching* de la rhodamine cadavérine dans une zone plus dense au centre du microgel, correspondant par exemple au noyau, peut justifier ce résultat. Pour le Carbopol ETD 1%,  $R_G$  est légèrement supérieur à la valeur du plateau. On explique cela par un problème survenu lors de la dilution du Carbopol marqué dans un gel à seuil rhéologique élevé (voir paragraphe suivant pour le Carbopol 980 0.3%) qui n'avait pas été anticipé lors de cette expérience. La dispersion à 200 rpm pendant 30 min n'est peut être pas suffisante pour bien séparer les amas de microstructure, ce qui fait apparaître une taille moyenne plus grande.

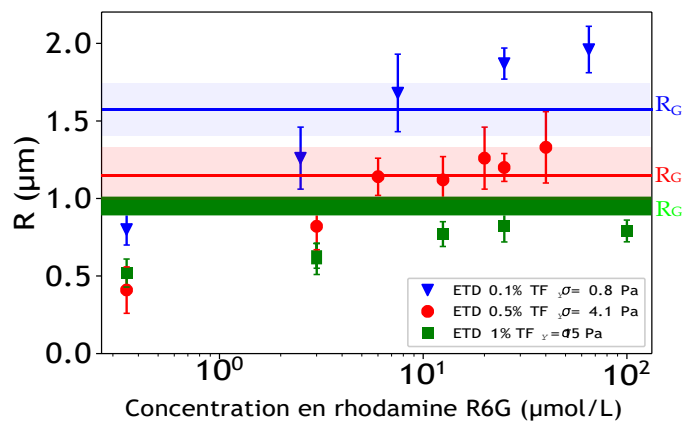


Figure 3.23: Évolution de  $R$  en fonction de  $C_{R6G}$  pour différents Carbopol ETD TF (données identiques à celles de la figure 3.16). Les droites pointillées représentent  $R_G$  obtenu en diluant du Carbopol ETD greffé dans les échantillons non-greffés. Pour ETD 0.5%,  $D = 1000$ , et pour ETD 0.1% et 1%,  $D = 500$ . La largeur des rectangles colorés indique la barre d'erreur sur  $R_G$ .

**Carbopol 980** La valeur de  $R_G$  obtenue pour le Carbopol 980 0.15% est tracée sur la figure 3.21 et vaut  $R_G = 0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Celle-ci est cohérente avec la valeur donnée de  $R$  donnée par la rhodamine 6G. Pour le Carbopol 980 0.3%, le protocole de dilution décrit au paragraphe 3.4.6 donne le type d'image de la figure 3.24. On y observe un amas de l'ordre de 10 microns qui n'est pas dispersé dans le gel transparent. Pour remédier à ce problème, j'ai tenté de disperser le Carbopol greffé mélangeant à la machine à 1500 rpm pendant 2 heures. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, le Carbopol greffé n'est pas très stable chimiquement. Malheureusement, les images obtenues n'étaient plus du tout contrastées : le fort cisaillement et l'échauffement qui l'accompagne (le Carbopol 980 0.3% est un gel de viscosité très élevée) a hydrolysé l'amide et la rhodamine cadavérine se répartit dans tous l'échantillon. Sa concentration moyenne est alors de l'ordre de  $10^{-2}/D \mu\text{mol/L}$ , ce qui explique qu'on n'observe plus rien.

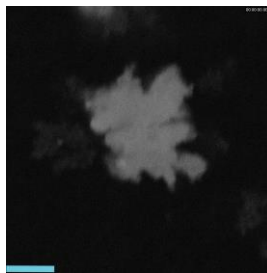


Figure 3.24: Image d'un amas de Carbopol 980 greffé dispersé dans du Carbopol 980 0.3% TF.

### 3.5 Conclusion

- Le Carbopol est une suspension dense de microgels dont le rayon  $R$  est de l'ordre du micromètre. Un microgel est un réseau de polymères présentant des points d'enchevêtrement et de réticulation. Entre chacun de ces points, on a une chaîne anionique semi-rigide, de longueur moyenne  $\xi \sim 100 \text{ nm}$  dépendant du type de Carbopol, et dont la charge est écrantée au-delà de la longueur de Debye  $\lambda \sim 5 \text{ nm}$ .
- Nous comparons deux méthodes de mesure de  $R$  par microscopie confocale donnant des résultats cohérents. La première consiste en une addition directe de fluorophore ionique, la deuxième est un greffage covalent de microgels de Carbopol avec un fluorophore.
- $R$  est déterminé par la concentration en Carbopol (compression de la microstructure), le type de Carbopol (densité de points de réticulation), et le protocole de préparation (séparation des microgels agrégés et désenchevêtrement).
- Cependant, la mesure de  $R$  par addition de fluorophores est sensible à des effets subtils (volume exclu électrostatique dans la maille, quenching) que nous avons pu étudier en faisant varier la concentration en fluorophore. La méthode de greffage nous aide alors à conclure : nous préconisons de travailler à "haute" concentration en fluorophore par rapport à ce qui a été fait en général dans d'autres travaux, en prenant quand même garde à ne pas "surcharger" le système et diminuer sa longueur de Debye. Pour nos systèmes, une concentration de quelques dizaines de  $\mu\text{mol/L}$  est bien adaptée.
- Nous pourrions consolider ce travail en mesurant plus quantitativement l'influence du mélange et du pH sur  $R$ . Cela nous permettrait de confirmer la représentation que nous nous faisons de ce système complexe, et permettrait d'unifier les interprétations de la littérature [22, 153, 174].



*Caractérisation microscopique d'une suspension de microgels par microscopie confocale de fluorescence, selon mon amie Winnie.*

## Chapitre 4

# Glissement à la paroi d'un micro-canal

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>88</b>
<b>4.2</b>	<b>Article : Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels.....</b>	<b>88</b>
<b>4.3</b>	<b>Compléments à la publication.....</b>	<b>97</b>
4.3.1	Obtention des profils de vitesse .....	97
4.3.2	Stabilité de la loi de friction du Carbopol vis-à-vis du cisaillement.....	98
4.3.3	Contrainte à la transition de régime.....	99
4.3.4	Effets instationnaires.....	100
<b>4.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>101</b>

---



## 4.1 Introduction

Dans la section 1.4, j'ai présenté les enjeux applicatifs et fondamentaux associés au glissement des fluides. J'ai détaillé ensuite plusieurs outils à disposition pour prédire et mesurer les lois de friction de fluides complexes. J'ai insisté sur le mécanisme du glissement de lubrification, qui implique une très fine couche (d'épaisseur  $\delta \sim 100$  nm). J'ai expliqué ensuite quelques spécificités du glissement des fluides à seuil, en présentant les deux mécanismes généralement observés : friction non-linéaire élasto-hydrodynamique, et friction linéaire de type Stokes. En me basant sur les travaux de Le Merrer *et al.* [108] sur les mousses, puis de Divoux *et al.* sur des microgels de pNIPAM [128], j'ai expliqué comment on pouvait décrire une situation de glissement de fluide à seuil comme une combinaison des différents types de friction, suggérant ainsi qu'on pouvait concevoir des passages continus d'un régime à l'autre, en modifiant certains paramètres tels que la vitesse de glissement et l'état de compression de la microstructure. Ce contexte d'idées a orienté les premiers objectifs de ma thèse, qui s'est inscrite dans le prolongement de l'étude du confinement du Carbopol dans un micro-canal qui avait été menée par Baudouin Géraud quelques années auparavant [145]. Si la question de la non-localité de l'écoulement avait été bien traitée [66], celle du glissement aux parois méritait d'être approfondie.

Mon travail a conduit à une publication [186], dans laquelle nous mettons pour la première fois en évidence la transition entre les deux régimes de friction, grâce à la très large gamme de contraintes/vitesses couverte par notre dispositif, et à la grande variété des propriétés des suspensions de Carbopol utilisées. Afin d'alléger à la fois le volume du manuscrit et mon travail de rédaction, et pour ne pas s'appesantir sur certains aspects techniques déjà publiés par mes prédécesseur·ses, ce chapitre a pour principal constituant notre article, directement intégré au manuscrit sous sa forme originale.

La section 4.3 fournit des compléments à l'article sur des aspects techniques, et discute de quelques perspectives vues sous un angle un peu différent de celui de l'article.

Enfin, je mets en garde sur le fait que certaines notations de l'article ne sont pas les mêmes que dans ce manuscrit. Par exemple, la vitesse de glissement est notée  $V$  (et non  $V_g$ , et le module élastique de cisaillement  $G$  (et non  $G'$ ).

## 4.2 Article : Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels

# Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels

Justin Péméja,<sup>1</sup> Baudouin Géraud,<sup>1</sup> Catherine Barentin,<sup>1,2</sup> and Marie Le Merrer<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France <sup>2</sup>Institut Universitaire de France, France

(Dated:)

We characterize microfluidic flows of jammed suspensions of soft microgels (Carbopol) behaving as yield-stress fluids. We quantify the wall slip friction, i.e. the slip velocity  $V$  versus the tangential stress at the wall  $\sigma_w$ . We demonstrate a transition in slip regimes, from a non-linear behavior ( $V \propto \sigma_w^2$ ), to a linear one, as the stress at the wall is increased, as expected from scaling arguments. Using fluorescent imaging to characterize the microgel size, we rationalize the two friction regimes for various samples by estimating viscous and elastic forces at the scale of the microgel particle. Only local arguments are thus necessary to predict wall slip friction, in contrast to other complex flow features such as fluidity or shear banding where bulk and surface properties appear to be strongly related.

## I. INTRODUCTION

Foams, emulsions or microgel suspensions are soft glasses, constituted of a jammed assembly of soft objects in a liquid matrix — bubbles, droplets or polymer blobs. Macroscopically, they all behave as yield stress fluids: they are elastic-like at low stresses  $\sigma$ , but they flow at stresses larger than the yield stress  $\sigma_Y$  [1–3]. Beyond their complex bulk rheology [3], the flow of these materials is known to be affected by the presence of solid walls, through local fluidization for instance [4, 5]. In particular, it is widely observed that the classical no-slip boundary condition at the solid-liquid interface (continuity of tangential velocities) is broken, a phenomenon referred to as wall slip [6, 7]. It is quantified by the relation between the velocity discontinuity at the wall (slip velocity  $V$ ) and the stress tangential to the boundary  $\sigma_w$ . Microscopically, this phenomenon originates from the presence of a layer of interstitial liquid between the soft objects and the wall, which is preferentially sheared [6]. Strategies to avoid wall slip then consists in trapping the soft objects at the wall, either with a physical roughness comparable to the size of soft particles [8] or by suppressing the interstitial solvent layer with a strong attraction between the soft objects and the wall [7]. Otherwise, wall slip is ubiquitous in flows of yield-stress fluids.

In steady state, the slip velocity  $V$  is found to increase with the wall stress  $\sigma_w$ . In dilute emulsions or microgel suspensions, the velocity increases linearly with the stress, as can be expected from a classical Stokes viscous friction [9, 10]. The picture is more complicated in

concentrated materials exhibiting a yield stress, above the jamming point. First, some experiments have evidenced a wall yield stress [7, 10], below which no slip occurs. Whether this apparent wall yield stress is intrinsic [11] or an experimental artefact remains an open question [12], which we do not address in this study. Above the apparent wall yield stress  $\sigma_w^Y$ , the slip velocity generally varies as a power law  $V \propto \sigma_w^p$  or  $(\sigma_w - \sigma_w^Y)^p$  where the exponent  $p$  varies from 1 to 2, depending on the complex fluids and the experimental conditions.

In foams,  $p$  is found to be  $\approx 2$ ,  $3/2$  or  $1$ , depending on the liquid fraction and the physico-chemistry of the foaming solutions [13–16]. The non-linear behaviors then arise from the coupling between surface tension and viscous effects in the liquid. In emulsions and microgel suspensions, either a linear [8, 12, 17] or a square dependency of  $V$  upon  $\sigma_w$  [5, 9, 10, 18–20] is evidenced, depending on the stress and the chemical nature of the solid substrate, with respect to the one of the soft spheres. In addition, it has been suggested that the friction exponent switches from  $p = 2$  to  $1$  as the wall stress  $\sigma_w$  becomes higher than the bulk yield stress  $\sigma_Y$  [17], but other measurements have evidenced a non-linear scaling above the yield stress [5, 10, 21]. In this context, the aim of this article is first to quantify the influence of both the wall stress and the velocity on the value of the exponent  $p$  by exploring many decades, and second to rationalize the friction regimes in terms of local dissipation mechanisms (figure 1).

\* Corresponding author: marie.le-merrer@univ-lyon1.fr

## II. MODELS OF WALL FRICTION OF SOFT SPHERE SUSPENSIONS

The non-linear square behavior has been first explained by Meeker *et al.* [18] as follows. The soft particles are squeezed against the solid wall by the osmotic or confinement pressure  $\Pi$  of the suspension. This pressure quantifies the 'degree of jamming' of the suspension; in particular, it vanishes when the polymer concentration  $c$  is decreased down to the jamming point  $c^*$  [22–27]. This squeezing results in the formation of a thin liquid film of extension  $r$  given by Hertz law:  $r \propto (\Pi/G_p)^{1/3}$  where  $R$  and  $G_p$  are the radius and the elastic modulus of the soft particle (Fig. 1). In this model, viscous dissipation is assumed to be dominated by shear flow in the thin film (blue region in Fig. 1). The average wall stress  $\sigma_w$  is finally related to the viscous shear stress in the film  $\eta V/\delta$ , where  $\eta$  is the dynamic viscosity of the interstitial liquid, and

scales as:  $\sigma_w \sim (r/R)^2 \eta V/\delta$ .

A crucial parameter here is the thickness  $\delta$  of the thin liquid film: at very low velocity, it is fixed by the balance between elastic and surface (DLVO) forces [28, 29], resulting in a constant thickness  $\delta$  and a linear friction regime, as recently observed on smooth silicon-silica surfaces [12]. However, at large enough velocities, viscous forces overcome surface ones. The thickness  $\delta$  then depends on the slip velocity and derives from the balance between hydrodynamic and elastic forces [18]:  $\delta^2 \propto \eta R V/G_p$ , at the origin of the non-linear friction regime. Indeed the wall stress reads:

$$\sigma_w \sim \sigma_{\text{EHD}} \sim (\eta V/R)^{1/2} G_p^{1/2} (\Pi/G_p)^{2/3}.$$

As the microgel concentration is decreased on the way to unjamming, corresponding to a left shift in the diagram of Fig. 1 (from case (1) to case (2)), the ratio  $\Pi/G_p$  vanishes, so that both the extension of the thin films  $r$  and the elastohydrodynamic friction stress  $\sigma_{\text{EHD}}$  tend to zero. For unjammed systems, one then expects that dissipation at the wall is determined by the shear in the liquid junctions of the microgel packing (red color on figure 1). The typical length scale for liquid shear is then given by the particle radius  $R$  only, which yields a wall stress analogue to a Stokes law  $\sigma_w \sim \sigma_{\text{St}} \sim \eta V/R$ . This change of scaling law was indeed observed by Divoux *et al.* [10] for thermo-responsive microgels across the jamming transition, and similar transitions in flow regimes were also observed in wet (close to unjamming) foams [16].

Comparing both elastohydrodynamic and Stokes terms shows that the linear regime

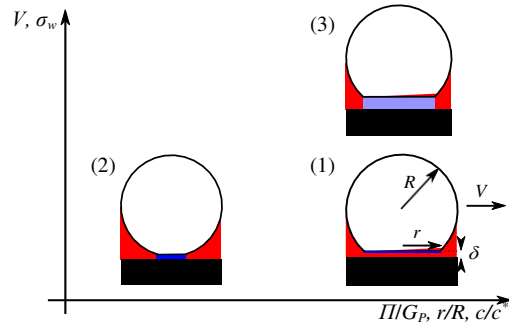


Figure 1. Sketch of the different configurations depending on the jamming degree ( $x$ -axis) and on the wall stress or velocity ( $y$ -axis). Blue: dissipation in the film (elastohydrodynamic friction), red: dissipation in the liquid junction (Stokes friction).

should dominate when  $\sigma_{\text{St}} > \sigma_{\text{EHD}}$ , that is for

$$\frac{\Pi}{G_p} > \frac{R G_p}{\Pi} \quad \text{or} \quad V > \frac{\Pi}{G_p} \quad (1)$$

Unjamming a microgel suspension means decreasing the normalized confinement pressure  $\Pi/G_p$ , hence lowering the right-hand side of Eq.1, which favors the Stokes-like regime (at a given wall stress or velocity). But for a given jammed fluid, i.e. a given pressure  $\Pi$ , Eq.1 also predicts that the friction regime should also change with increasing slip velocity  $V$ : As  $\delta$  increases with  $V$ , dissipation in the film (blue zone in figure 1) increases slower than the one in the liquid junctions (red zone). Eq.1 thus predicts a transition from an elastohydrodynamic regime to a Stokes regime with increasing velocity.

## III. WALL SLIP MEASUREMENTS

To investigate the existence of a regime transition at higher velocity (from case (1) to case (3) of figure 1) and quantify the linear regime, we thus performed wall slip measurements of Carbopol suspensions to investigate over several decades the influence of the velocity on the value of the exponent  $p$ . Carbopol (Lubrizol) microgel suspensions consist in cross-linked polyacrylic acid blobs dispersed in water or water-glycerol mixtures. Once neutralized with sodium hydroxide, the polymer chains are negatively charged and repel each other, so that the polymer blobs swell and jam, which results into macroscopic yield stress  $\sigma_y$  and elastic modulus  $G$ . In this study, we use different Carbopol types (ETD 2050, Ultrez 10 (U10)



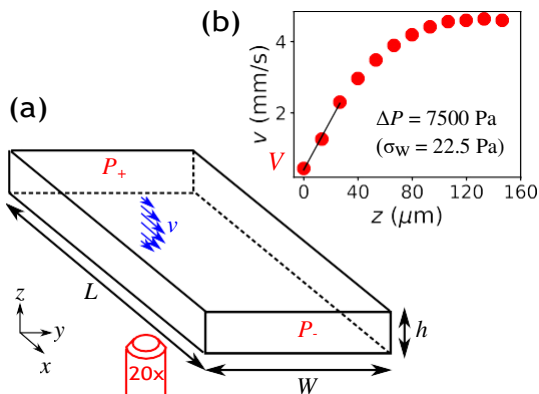


Figure 2. (a) Sketch of the experimental setup. The fluid velocities are measured from below with a micro-PIV setup [5]. (b) Typical flow profile  $v(z)$  across one half of the capillary (Carbopol ETD 2050 0.25%,  $\sigma_Y = 1.6$  Pa). The systematic error on  $v$  is  $\sim 0.02$  mm/s, much smaller than the symbol size.

and 980), corresponding to small changes in the formulation and cross-linking degree, following a preparation protocol described elsewhere [5, 30]. The Carbopol weight concentration  $c$  ranges from 0.1 to 1 wt%. Note that, unless specified, all samples have been strongly mixed during 24 hours with a mixer (IKA, RW20). All samples behave as yield-stress fluids, whose rheology is well described by Herschel-Bulkley law which relates the shear stress  $\sigma$  to the shear rate  $\dot{\gamma}$ :  $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n$ , where  $\sigma_Y$  is the yield stress,  $K$  the consistency and  $n$  the exponent. All rheological parameters are summarized in table I.

To measure wall slip, we take advantage of the transparency of the microgel suspensions which are seeded by  $1 \mu\text{m}$  fluorescent particles (Invitrogen) at volumic concentration  $10^{-5}$  and characterize their flow in smooth glass capillary channels through a micro-Particle Image Velocimetry ( $\mu\text{PIV}$ ) setup similar to the one used in [5]. The inner roughness of the microchannel has been measured by AFM and is characterized by a rms value of 0.2 nm, much smaller than other lengthscale relevant here. The flow geometry is sketched in figure 2a: a pressure difference  $\Delta P$  in the range  $5 \cdot 10^2 \pm 8 \cdot 10^5$  Pa is applied by a pressure controller (Elveflow) and drives the Carbopol suspension through a rectangular glass capillary (VitroCom) of length  $L = 50$  mm, width  $W = 3$  mm and height  $h = 0.3$  mm. The  $W/h = 10$  aspect ratio ensures that the flow can be considered as 2D along the  $y$  direction.

The stress across the channel is then known as:  $\sigma(z) = \sigma_{xz}(z) = \Delta P(h/2 - z)/L$  (taking the

origin  $z = 0$  at the lower wall defined in figure 2a). Finally, for different  $z$  positions, images of the fluorescent particles are recorded. We use image correlation to detect their displacement from which the fluid velocity  $v(z)$  is deduced. With our LaVision Imager Pro camera,  $20\times$  magnification and laser lighting, we measure velocities from  $10 \mu\text{m/s}$  up to  $1$  m/s. A typical velocity profile  $v(z)$  for a half channel is shown in figure 2b and could be used to probe the local rheology of the fluid [4, 5, 8, 31–33]. We observe that the velocity does not vanish at the wall but tends to a constant  $V$ , which is precisely the slip velocity. We determine it by linear extrapolation of  $v(z)$ . The error on  $V$  ( $\sim 10\%$ – $20\%$ ) is due to the measurement dispersion and the error on the wall position, taken equal to the diameter of the fluorescent markers  $1 \mu\text{m}$ .

#### IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3a shows measurements of the wall slip friction, that is, the slip velocity  $V$  as a function of the wall stress  $\sigma_w = \Delta P h / (2L)$ , for Carbopol 980 at different concentrations  $c$ . We observe that the slip velocity increases with the wall stress, as intuitively expected, and decreases with the polymer concentration. Besides, in these log log plots, we find that  $V(\sigma_w)$  behaves as two straight lines of slopes  $\approx 2$  and  $1$  at respectively low and large velocities. As expected from Eq.1, we observe a transition from an elasto-hydrodynamic to a Stokes-like regime. This transition is also seen for other types of Carbopol, as shown in Fig. 3b. Last, we find that the transition stress  $\sigma^*$  at which the two lines meet increases with the concentration, which is also consistent with Eq.1.

Note that all measurements are performed for wall stresses above the yield stresses  $\sigma_Y$ , while previous measurements by Seth *et al.* [17] suggested a transition in slip regimes at  $\sigma_w \approx \sigma_Y$ . In this stress range, we also detect no measurable wall yield stress, contrary to measurements from the recent literature [10, 17, 21].

To go one step further, we now compare quantitatively our data to the predictions of Meeker *et al.* [18] (elasto-hydrodynamic friction  $\sigma_{\text{EHD}}$ ) and to Stokes friction  $\sigma_{\text{St}}$ . Following [16], we assume that the total friction is the sum of both contributions  $\sigma_w = \sigma_{\text{EHD}} + \sigma_{\text{St}}$  which can be recast as:

$$\sigma_w = \sigma_E \frac{\eta V}{R} + \alpha \frac{\eta V}{R} \quad (2)$$

Type	stirring	glycerol	$c$	$\sigma_Y$ (Pa)	$K$ (Pa s $^n$ )	$n$	$G'$ (Pa)	$R$ ( $\mu$ m)	$c^*$ (%)	$\eta$ (mPa s)	
ETD	strong	0%	1%	15	5.0	0.58	60	$0.72 \pm 0.15$	$0.07 \pm 0.01$	1	
		0%	0.5%	4.1	4.4	0.52	26	$0.84 \pm 0.08$			
	0%	0.25%	2.0	2.5	0.51	15	$1.01 \pm 0.17$				
	0%	0.1%	0.8	1.6	0.51	7	$1.66 \pm 0.20$				
weak (WS)	0%	0.5%	12.5	7.3	0.49	65	$1.82 \pm 0.36$	$0.06 \pm 0.01$			
U10	strong	0%	0.1%	0.9	1.3	0.50	15	$1.45 \pm 0.2$	$0.09 \pm 0.01$		
980	strong	0%	0.3%	62	20	0.37	370	$0.85 \pm 0.08$	$0.08 \pm 0.02$		1
		0%	0.25%	46	17.6	0.37	322	$0.75 \pm 0.2$			
		0%	0.2%	26	11	0.38	150	$0.64 \pm 0.1$			
		0%	0.15%	6	3.3	0.42	61	$0.65 \pm 0.1$			
		0%	0.13%	7.3	3.8	0.41	78	$0.7 \pm 0.1$			
		0%	0.1%	4.2	2.7	0.42	40	$0.7 \pm 0.05$			
		0%	0.08%	0.4	0.6	0.49	5.5	$0.7 \pm 0.05$			
		60%	0.25%	17	17.2	0.63	174	$0.42 \pm 0.06$		10	
60%	0.1%	1.7	4.3	0.54	19	$0.66 \pm 0.05$					

Table I. Bulk rheology parameters, particle radius  $R$ , jamming concentration  $c^*$  and solvent viscosity  $\eta$  for jammed suspensions prepared with different types of Carbopol, protocols (strong or weak stirring), glycerol concentrations and polymer weight concentrations  $c$ .

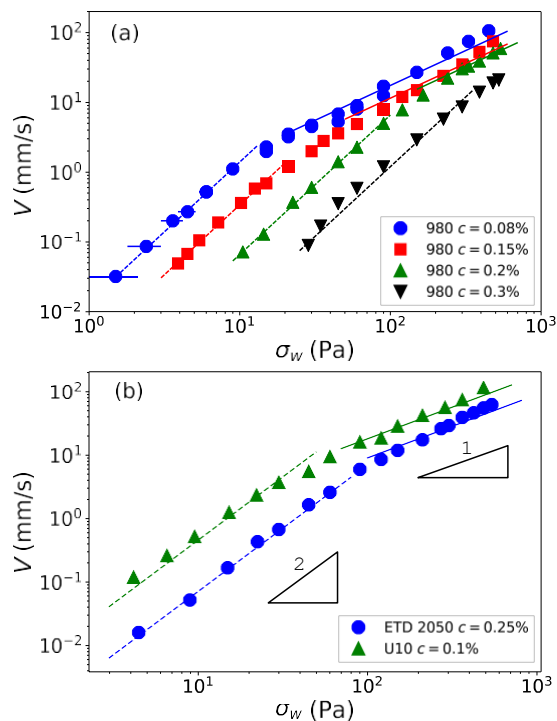


Figure 3. Wall friction: slip velocity  $V$  vs the wall stress  $\sigma_w$  (a) for Carbopol 980 at different concentrations and (b) for Carbopol ETD and U10 types. The straight lines correspond to  $V \propto \sigma_w$  (solid lines) and  $V \propto \sigma_w^2$  (dashed lines). Error bars are shown for Carbopol 980 at  $c = 0.08\%$  and  $c = 0.3\%$ .

where  $\sigma_E$  is an elastic stress characterizing the non-linear friction regime, while  $\alpha$  is a dimensionless coefficient. To determine and compare

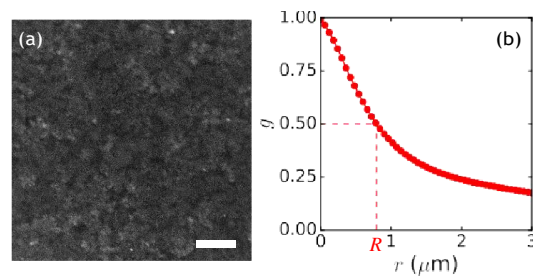


Figure 4. (a) Fluorescent image of Carbopol 980 at  $c = 0.15\%$  obtained via confocal microscopy with Rhodamine 6G (scale  $10 \mu$ m). (b) Normalized azimuthal average  $g(r)$  of the spatial autocorrelation function of intensity fluctuations  $\langle I(\mathbf{X})I(\mathbf{X} + \mathbf{x}) \rangle / \langle I(\mathbf{X}) \rangle^2$ , where  $\langle \dots \rangle$  denotes the average over  $\mathbf{X}$ .  $g$  is normalized such that  $\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 1$ .

both quantities, the radius  $R$  of the polymer blob (particle) first needs to be determined.

Images of the microstructure are obtained via confocal microscopy. We incorporate in the microgel suspension Rhodamine 6G at final concentration  $\sim 2 \mu$ M. The fluorescent cationic dye is attracted by the anionic polymer, which allows us to image the heterogeneous structure of Carbopol at the micron scale (figure 4a). From the images, we calculate the normalized azimuthal average  $g(r)$  of the spatial autocorrelation function of intensity fluctuations and determine the characteristic radius  $R$  of the polymer particles, defined such that  $g(r = R) = 1/2$  (figure 4b). A similar procedure was used in [30]. Our measurements are summarized in table I. They show that  $R$ , in the range  $0.4$ - $2 \mu$ m, decreases with the concentration  $c$  as the parti-

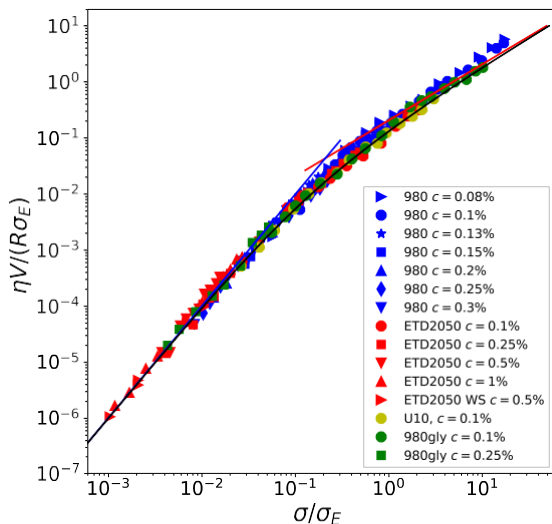


Figure 5. Dimensionless viscous stress  $\eta V/(R\sigma_E)$  as a function of the normalized wall stress  $\sigma_w/\sigma_E$  for the 15 Carbopol samples characterized in this study.  $\sigma_E$  is extracted as a fit parameter from Eq.2. The black line corresponds to Eq.2 with  $\alpha = \alpha_{th} = 4.8$ , the blue line to the elasto-hydrodynamic regime  $\sigma^2 = \sigma_E (\eta V/R)$  and the red line to the pure Stokes friction  $\sigma = \alpha_{th}(\eta V/R)$ .

cles become more compressed and also that  $R$  depends on the Carbopol type and the preparation protocol [30].

Once the radius of particles is known, we fit each data set (corresponding to a different sample) with Eq.2, and extract  $\sigma_E$  and  $\alpha$  as fit parameters. To show how our data compare to Eq.2, we use the fit parameter  $\sigma_E$  to plot in figure 5 the dimensionless viscous stress  $\eta V/(R\sigma_E)$  as a function of the dimensionless wall stress  $\sigma_w/\sigma_E$ . This representation allows us to collapse all our experimental results on a master curve, spanning 4 (resp. 7) orders of magnitude in dimensionless wall (resp. viscous) stress. Besides, we observe a very good agreement with the prediction of Eq.2, gathering data obtained with various Carbopol types, polymer concentrations  $c$ , preparation protocols and solvent viscosities  $\eta$ .

The master curve also highlights that the transition between both regimes is observed for  $\sigma_w = \sigma^* \approx 0.2\sigma_E$ . Besides, we observe that the transition is very soft, spanning two orders of magnitude in both stresses and velocities. This explains why in other experiments, data in the intermediate regimes have been fitted as power laws with intermediate exponents [10]. This also highlights the importance of studying these friction regimes on many decades.

## A. Linear regime

More quantitatively, we first estimate the expected friction coefficient  $\alpha_{th}$  in the linear regime. If the force on each polymer sphere is Stokes-like  $F = 6\pi\eta V R$ , the average stress at the wall reads as  $\sigma_w = \phi F/(\pi R^2) = (6\phi)(\eta V/R)$ , with  $\phi$  the surface fraction of particles at the wall. This corresponds to  $\alpha = 6\phi$ . If we assume that particles are at the random close packing at the wall ( $\phi \approx 0.8$ ), we find  $\alpha_{th} = 4.8$ . This value is comparable to our fitted values of  $\alpha$ , whose average is 4.4 with a standard deviation of 1.2 for samples where the linear regime is present ( $\sigma > 0.2\sigma_E$ ). The theoretical value  $\alpha_{th}$  has been used to plot the solid line shown in figure 5 which compares well to experimental data.

A more precise prediction of  $\alpha$  is difficult due to the two following reasons. First, different cross-linking degrees depending on Carbopol type may result into a more or less porous microgel, hence different friction coefficients [34]. Second, the friction coefficient of the sphere should also depend on the distance of the sphere to the wall, as previously calculated by Chaoui and Feuillebois [35]. The fact that we find coefficients close to a simple Stokes friction, suggests that the particle-wall distance  $\delta$  is then comparable to  $R$ , which is indeed confirmed by estimations from the elasto-hydrodynamic theory [18]: they predict  $\delta/R \sim \eta V/RG_p$ . Approximating  $G_p$  with the bulk elastic modulus of the suspension, we find  $\delta/R$  0.3–1 at the transition between the two slip regimes.

Nonetheless, it is striking that the simple Stokes argument allows us to predict the high stress wall friction of our Carbopol systems, whose microstructure is much more complex than monodisperse spheres. In particular, this highlights that the structural radius  $R$  estimated from our microscopy measurements is comparable to the hydrodynamic radius in these jammed systems.

## B. Non-linear regime: elastic stress

We now discuss the values of the elastic stress  $\sigma_E$  characterizing the elasto-hydrodynamic regime at smaller velocities/stresses. In figure 6a, we show  $\sigma_E$  as a function of Carbopol mass concentration  $c$  for the different samples used in this study. For each Carbopol type, we observe that the elastic stress  $\sigma_E$  increases with  $c$  as expected. We also report measurements from Meeker *et al.* [36] obtained for another type of microgel. They show a similar behav-

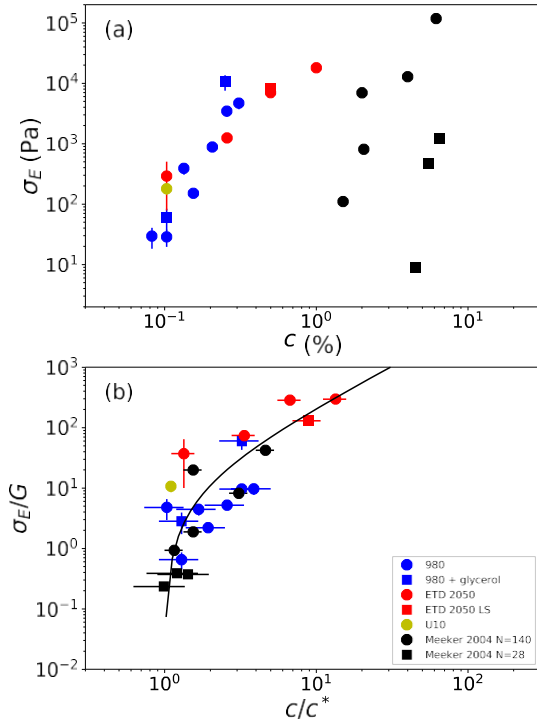


Figure 6. (a) Elastic stress  $\sigma_E$  characterizing the elasto-hydrodynamic regime as a function of concentration  $c$  for microgel samples exhibiting the non-linear elasto-hydrodynamic regime.  $\sigma_E$  is extracted as a fit parameter from Eq.2. Data from [18] are also reported (black symbols). (b) Normalized elastic stress  $\sigma_E/G$  as a function of the normalized concentration  $c/c^*$ . The solid line is a fit of Eq.3 ( $\sigma_E = 11(c/c^* - 1)^{1.33}$ ).

ior, yet at polymer concentrations  $c$  larger by more than one order of magnitude.

More quantitatively, one expects from the model of Meeker *et al.* that  $\sigma_E \sim G_P (\Pi/G_P)^{4/3}$ . This derivation is valid if the compressibility of the soft spheres is negligible, i.e. close to the jamming point, for  $c^* \ll c$ . In this limit,  $G_P$  can be considered as roughly constant. Besides, the confinement pressure and the shear elastic modulus of a disordered packing of incompressible soft spheres as a function of the particle concentration have been numerically computed by Seth *et al.* [26]; their data can be empirically fitted as  $\Pi/G_P \sim (c/c^* - 1)^k$ , with  $k \approx 1.75$ , and  $G/G_P \sim (c/c^* - 1)$ . This yields

$$\sigma_E \sim G(c/c^* - 1)^{4k/3 - 1} \sim G(c/c^* - 1)^{1.33}. \quad (3)$$

To test our data against this prediction, we therefore plot in figure 6b  $\sigma_E/G$  as a function of  $c/c^*$ . The jamming concentration  $c^*$  is here determined by linear extrapolation of  $c(G)$  data at low  $G$ . We find that this representation allows us to collapse our data with that obtained

with other microgels [36] and are in reasonable agreement with Eq.3, even at concentrations well above jamming, up to  $c \approx 10 c^*$ , where the compression of microgels should not be negligible anymore.

Well above the jamming point ( $c \gg c^*$ ), we indeed expect the particles to be highly compressed: the film radius is then  $r \sim R$ , while the elastic pressure that sets the film thickness is simply the osmotic pressure  $\Pi$ , so that the characteristic elastic stress should be  $\sigma_E \sim \Pi$ . This osmotic pressure is predicted by the Flory-Rehner theory [27], yielding  $\Pi \propto c^{9/4}$ . In the same limit, the suspension shear modulus is given by that of the gel particles [27], hence proportional to the crosslink density  $\propto c$ . This predicts  $\sigma_E/G \propto c^{5/4}$ . It should however be noted that the 5/4 exponent is close to the one expected in the low concentration regime ( $1.33$  for  $c \ll c^*$ ) so that both limiting behaviors may be difficult to delineate in practice. Being more quantitative would require independent characterizations of Carbopol spheres elastic modulus and osmotic pressure, beyond the scope of this study.

## V. CONCLUSION

To conclude, we have demonstrated that the slip friction of jammed microgel suspensions exhibits a robust transition from a non-linear regime to a linear one at large wall stresses and slip velocities. We thereby reconcile seemingly contradictory measurements from the literature regarding slip laws of yield stress fluids above the yield stress [5, 8, 17, 21].

Combining microfluidic slip measurements to fluorescent imaging of the microgel structure, we are able to link both slip regimes to microscopic mechanisms. The linear friction is simply related to the Stokes flow past the particle, which dominates the dissipation at large velocities. We quantify the elastic stress which characterizes the non-linear elasto-hydrodynamic regime and relate it to the distance to jamming  $c/c^* - 1$ .

While several studies have underlined that wall and bulk properties of yield stress fluids are intimately linked [4, 5, 8, 17, 37], our results highlight that local arguments — at the particle scale — are sufficient to rationalize the friction law at the wall, where much insight can be gained on local dissipation mechanisms in yield stress fluids. Understanding the coupling between the dynamics of particles at the wall and in the bulk will prove necessary in the future to reconcile both points of view on soft

glasses. At the microscopic level, our results also call for further studies of the poroelastic properties of individual microgel particles. Finally, existing models have never been tested at the microscale. This could be achieved by measuring the thickness of sheared films in the vicinity of the wall, which could be done with techniques using evanescent waves and total internal reflection [38–40].

**Acknowledgements.** We thank M. Cloitre for discussions and for sharing the data from [36]. We thank S. Manneville, E. Lorenceau, M. Leocmach, A.-L. Biance and T. Divoux for stimulating discussions, A. Piednoir for AFM measurements of wall roughness, V. Levy Dit Vehel for his help in the image analysis code and L. Jørgensen and Y. Pelet for rheological measurements used for the determination of  $c^*$ . We thank Institut Universitaire de France (IUF) for funding.

- 
- [1] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- [2] P. Coussot, “Yield stress fluid flows: A review of experimental data,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **211**, 31 (2014).
- [3] D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, and S. Manneville, “Yield stress materials in soft condensed matter,” *Rev. Mod. Phys.* **89**, 035005 (2017).
- [4] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet, “Spatial cooperativity in soft glassy flows,” *Nature* **454**, 84 (2008).
- [5] B. Geraud, L. Bocquet, and C. Barentin, “Confined flows of a polymer microgel,” *European Physical Journal E* **36**, 30 (2013).
- [6] H. A. Barnes, “A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure,” *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **56**, 221 (1995).
- [7] M. Cloitre and R. T. Bonnecaze, “A review on wall slip in high solid dispersions,” *Rheol Acta* **56**, 283 (2017).
- [8] V. Mansard, L. Bocquet, and A. Colin, “Boundary conditions for soft glassy flows: slippage and surface fluidization,” *Soft Matter* **10**, 6984 (2014).
- [9] J.-B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin, “Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering,” *Eur. Phys. J. E* **10**, 209 (2003).
- [10] T. Divoux, V. Lapeyre, V. Ravaine, and S. Manneville, “Wall slip across the jamming transition of soft thermoresponsive particles,” *Physical Review E, Rapid Com.* **92**, 060301(R) (2015).
- [11] Due to a weak attraction between the walls and the soft objects or a small roughness of the walls.
- [12] X. Zhang, E. Lorenceau, P. Basset, T. Bourouina, F. Rouyer, J. Goyon, and P. Coussot, “Wall slip of soft-jammed systems: A generic simple shear process,” *Phys. Rev. Lett.* (2017).
- [13] N. D. Denkov, V. Subramanian, D. Gurovich, and A. Lips, “Wall slip and viscous dissipation in sheared foams: Effect of surface mobility,” *Colloids and Surfaces A* **263**, 129 (2005).
- [14] S. Marze, D. Langevin, and A. Saint-Jalmes, “Aqueous foam slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering,” *Journal of Rheology* **52**, 1091 (2008).
- [15] I. Cantat, “Liquid meniscus friction on a wet plate: Bubbles, lamellae and foams,” *Phys. Fluids* **25**, 031303 (2013).
- [16] M. Le Merrer, R. Lespiat, R. Hohler, and S. Cohen-Addad, “Linear and non-linear wall friction of wet foams,” *Soft Matter* **11**, 368 (2015).
- [17] J. R. Seth, C. Locatelli-Champagne, F. Monti, R. T. Bonnecaze, and M. Cloitre, “How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces?” *Soft Matter* **8**, 140 (2012).
- [18] S. P. Meeker, R. T. Bonnecaze, and M. Cloitre, “Slip and Flow in Soft Particle Pastes,” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 198302 (2004).
- [19] A. Poumaere, M. Moyers-González, C. Castelain, and T. Burghelea, “Unsteady laminar flows of a Carbopol<sup>®</sup> gel in the presence of wall slip,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **205**, 28 (2014).
- [20] J. F. Ortega-Avila, J. Pérez-González, B. M. Marín-Santibáñez, F. Rodríguez-González, S. Aktas, M. Malik, and D. M. Kalyon, “Axial annular flow of a viscoplastic microgel with wall slip,” *Journal of Rheology* **60**, 503 (2016).
- [21] X. Zhang, E. Lorenceau, T. Bourouina, P. Basset, T. Oerther, M. Ferrari, F. Rouyer, J. Goyon, and P. Coussot, “Wall slip mechanisms in direct and inverse emulsions,” *Journal of Rheology* **62**, 1495 (2018).
- [22] H. M. Princen, “Osmotic Pressure of Foams and Highly Concentrated Emulsions. 1. Theoretical Considerations,” *Langmuir* **2**, 519 (1986).
- [23] H. M. Princen and A. D. Kiss, “Osmotic Pressure of Foams and Highly Concentrated Emulsions. 2. Determination from the Variation in Volume Fraction with Height in an Equilibrated Column,” *Langmuir* **3**, 36 (1987).
- [24] T. G. Mason, M.-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz, “Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli

- of concentrated emulsions," *Physical Review E* **56**, 3150 (1997).
- [25] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, and S. Cohen-Addad, "Osmotic Pressure and Structures of Monodisperse Ordered Foam," *Langmuir* **24**, 418 (2008).
- [26] J. R. Seth, M. Cloitre, and R. T. Bonnecaze, "Elastic properties of soft particle pastes," *Journal of Rheology* **50**, 353 (2006).
- [27] P. Menut, S. Seiffert, J. Sprakel, and D. A. Weitz, "Does size matter? Elasticity of compressed suspensions of colloidal- and granular-scale microgels," *Soft Matter* **8**, 156 (2012).
- [28] J. R. Seth, M. Cloitre, and R. T. Bonnecaze, "Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes," *Journal of Rheology* **52**, 1241 (2008).
- [29] A. Huerre, O. Theodoly, A. M. Leshansky, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien, "Droplets in Microchannels: Dynamical Properties of the Lubrication Film," *Phys. Rev. Lett.* **115**, 064501 (2015).
- [30] B. Géraud, L. Jørgensen, C. Ybert, H. Delanoë-Ayari, and C. Barentin, "Structural and cooperative length scales in polymer microgels," *Eur. Phys. J. E* **40**, 5 (2017).
- [31] K. N. Nordstrom, E. Verneuil, P. E. Arratia, A. Basu, Z. Zhang, A. G. Yodh, J. P. Gollub, and D. J. Durian, "Microfluidic Rheology of Soft Colloids above and below Jamming," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 175701 (2010).
- [32] K. N. Nordstrom, J. P. Gollub, and D. J. Durian, "Dynamical heterogeneity in soft-particle suspensions under shear," *Phys. Rev. E* **84**, 021403 (2011).
- [33] P. Jop, V. Mansard, P. Chaudhuri, L. Bocquet, and A. Colin, "Microscale Rheology of a Soft Glassy Material Close to Yielding," *Phys. Rev. Lett.* **108**, 148301 (2012).
- [34] D. D. Joseph and L. N. Tao, "The effect of permeability on the slow motion of a porous sphere in a viscous liquid," *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **44**, 361 (1964).
- [35] M. Chaoui and F. Feuillebois, "Creeping Flow around a Sphere in a Shear Flow Close to a Wall," *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* **56**, 381 (2003).
- [36] S. P. Meeker, R. T. Bonnecaze, and M. Cloitre, "Slip and flow in pastes of soft particles: Direct observation and rheology," *Journal of Rheology* **48**, 1295 (2004).
- [37] T. Gibaud, C. Barentin, and S. Manneville, "Influence of Boundary Conditions on Yielding in a Soft Glassy Material," *Physical Review Letters* **101**, 258302 (2008).
- [38] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger, "Direct Experimental Evidence of Slip in Hexadecane: Solid Interfaces," *Physical Review Letters* **85**, 980 (2000).
- [39] Z. Li, L. D'èramo, C. Lee, F. Monti, M. Yonger, B. Chollet, B. Bresson, Y. Tran, and P. Tabeling, "Near-wall nanovelocimetry based on Total Internal Reflection Fluorescence with continuous tracking," *Journal of Fluid Mechanics* **766**, 147 (2015), arXiv: 1405.1372.
- [40] A. Giuliani, R. McKenzie, and B. Loppinet, "Near wall velocimetry on a rheometer," *Journal of Rheology* **63**, 93 (2019).



### 4.3 Compléments à la publication

Ces compléments apportent dans un premier temps quelques explications sur la mise en œuvre de l'expérience de micro-PIV, qui a pour but d'obtenir les profils de vitesse de l'écoulement d'une suspension de Carbopol dans un micro-canal (section 4.3.1). Je présente ensuite une vérification de l'indépendance de la loi de friction avec l'histoire des cisaillements vécus sur un exemple (section 4.3.2). Ce même exemple alimente une discussion sur les différentes échelles de contrainte mises en jeu dans le problème, et je discuterai plus spécifiquement de la contrainte qui détermine la transition entre les deux régimes 4.3.3. Enfin, quelques expériences de mesures de vitesse de glissement au voisinage de la contrainte seuil amorcent des réflexions intéressantes sur les effets transitoires pouvant intervenir dans le Carbopol.

#### 4.3.1 Obtention des profils de vitesse

**Protocole et analyse** Le principe et le dispositif de notre expérience de micro-PIV sont présentés dans les références [66,145]. L'expérience que j'ai mise en œuvre présente quand même quelques différences importantes. La géométrie de l'écoulement, par rapport au champ d'observation du microscope et sa direction de balayage  $z$ , est différente. J'ai utilisé une nouvelle association laser - caméra rapide (LaVision, Imager Pro) permettant de mesurer des vitesses d'écoulement pouvant aller jusqu'à  $10^{-1}$ m/s. De plus, le protocole d'acquisition des images et leur analyse ont aussi évolué.

L'avantage de la géométrie choisie pour cette expérience de PIV est sa simplicité et sa précision pour l'obtention du profil de vitesse. En effet, à une altitude  $z$  fixée dans le canal, l'ensemble des particules se trouvant dans le plan de focalisation du microscope évolue théoriquement à la même vitesse. En pratique, la caméra est sensible à la contribution de colloïdes ne se trouvant pas exactement dans le plan de focalisation, ce qui est une source d'erreur, en particulier lorsque les taux de cisaillement dans le canal sont importants.

Pour prendre une image, l'ouverture de la caméra est synchronisée avec l'émission d'un premier pulse laser de durée  $\tau \sim 30 \mu\text{s}$ . Après une durée  $\Delta T \sim 10 \text{ ms}$ , un deuxième pulse laser est émis. La caméra est programmée pour se refermer après une durée légèrement supérieure à  $\Delta T + 2\tau$ , elle enregistre ainsi les signaux associés aux deux pulses laser sur une même image.

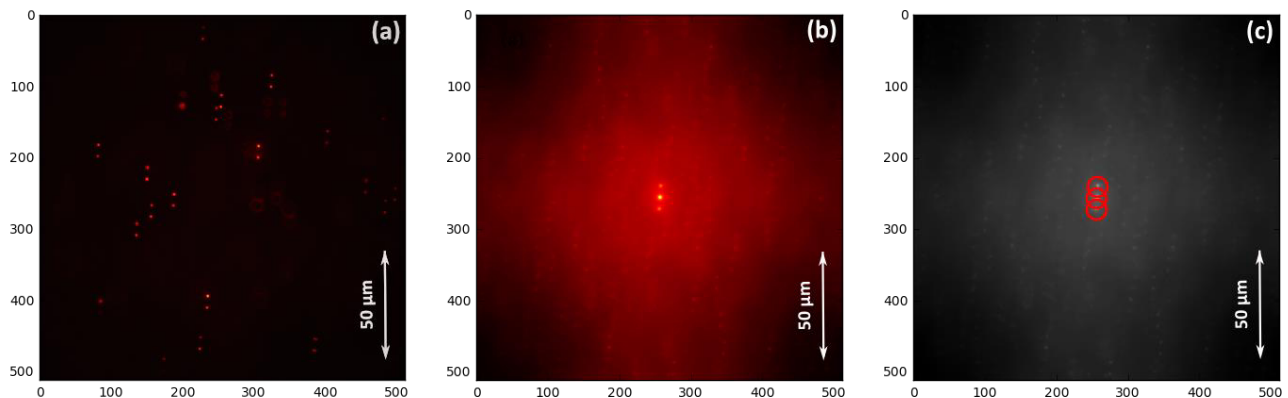


Figure 4.1: Analyse d'une image de l'expérience de micro-PIV réalisée avec une suspension de carbopol ETD 0.25% TF, en  $z = 80 \mu\text{m}$ , avec  $\Delta P = 30 \text{ mbar}$ . (a) Image brute enregistrée par la caméra. Deux pulses laser sont séparés de  $\Delta T = 20 \text{ ms}$ , un duo de points lumineux est donc associé au déplacement d'un colloïde durant  $\Delta T$ . (b) Résultat de l'auto-corrélation spatiale de l'image (a) calculée par transformée de Fourier rapide. (c) Résultat de l'algorithme de suivi de particule, auquel on demande de détecter les 3 maxima d'intensité de (b). Le déplacement moyen des colloïdes durant  $\Delta T$  est la moitié de la distance entre les deux maxima lumineux secondaires.

Une image typique (figure 4.1a) est constituée de doublets de points lumineux, espacés d'une distance correspondant au déplacement des traceurs durant  $\Delta T$ . La durée  $\Delta T$  est ajustée selon la vitesse que l'on mesure, de telle sorte que le déplacement des colloïdes reste compris entre 5 et 50 pixels. L'auto-corrélation



spatiale de l'image permet d'accéder à ce déplacement via un algorithme de suivi de particules (figures 4.1b et 4.1c). Une moyenne peut être réalisée sur autant d'images que l'on souhaite, et nous en prenons 10 dans la plupart des cas.

**Profils de vitesse** Le profil de vitesse étant symétrique par rapport au milieu du canal ( $z = 150 \mu\text{m}$ ), nous le mesurons rarement en entier, mais plutôt sur une portion variable selon les besoins. La figure 4.2 présente des profils de vitesse d'écoulement du Carbopol ETD 0,25% obtenus pour différents  $\Delta P = P_+ - P_-$ . Nous observons que la vitesse est constante au milieu du canal (écoulement bouchon,  $\dot{\gamma} = 0$ ), correspondant à une région où la contrainte est inférieure à la contrainte seuil. De plus, le glissement à la paroi a des conséquences bien visibles sur ces profils, d'autant plus importantes que  $\Delta P$  est grand. Enfin, nous avons constaté que l'effet du confinement sur la rhéologie du Carbopol était très faible dans ce canal de  $300 \mu\text{m}$  d'épaisseur. En effet, la loi de Herschel-Bulkley, et les paramètres  $\sigma_Y$ ,  $K$  et  $n$  mesurés pour chaque système, prédisent des profils de vitesse très proches de ceux de la figure 4.2. En accord avec la fluidisation observée dans ce genre de situation [34, 66, 109], la vitesse mesurée au centre du canal est supérieure à celle prédite par la rhéologie macroscopique, mais l'écart n'excède pas 10%, alors que Geraud *et al.* ont montré qu'il pouvait atteindre 50% pour un canal de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, toutes choses égales par ailleurs [66]<sup>1</sup>. Finalement, le rôle du confinement dans cette situation est surtout d'exacerber l'impact relatif du glissement aux interfaces sur les caractéristiques globales de l'écoulement.

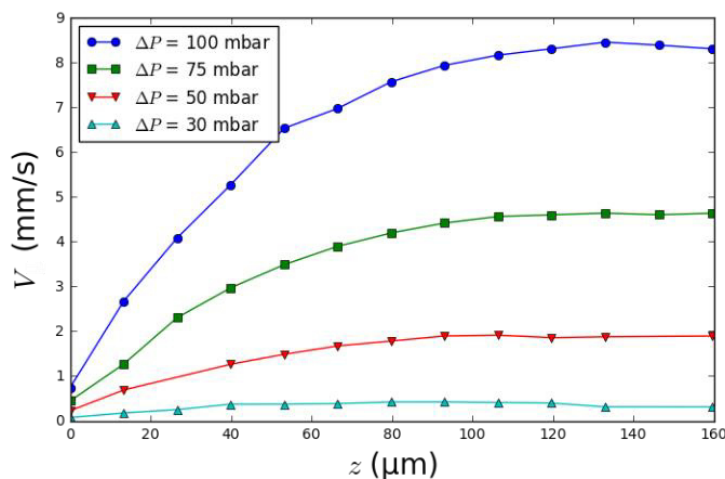


Figure 4.2: Profils de vitesse d'une suspension de Carbopol ETD 0.25% TF ( $\sigma_Y = 1.6 \text{ Pa}$ ) pour différents  $\Delta P$  correspondant à  $\sigma = 30 \text{ Pa}$ ,  $22.5 \text{ Pa}$ ,  $15 \text{ Pa}$ ,  $9 \text{ Pa}$ .

### 4.3.2 Stabilité de la loi de friction du Carbopol vis-à-vis du cisaillement

Nous devons vérifier que le régime de Stokes n'est pas la manifestation d'une modification du système lorsqu'il est fortement cisailé. La figure 4.3 présente les résultats d'une expérience dans laquelle on a tout d'abord observé du Carbopol s'écouler dans le canal dans un sens (points bleus), puis dans l'autre sens (points noirs). Lorsque la vitesse de glissement devient de l'ordre de  $10^2 \text{ mm/s}$ , le cisaillement au milieu du canal est gigantesque<sup>2</sup>. Ensuite, le même fluide est poussé dans le canal en sens inverse, et on re-mesure la vitesse de glissement en quelques points. On constate alors que la loi de friction obtenue est indépendante de l'histoire du gel. D'après les raisonnements qui ont été menés à l'échelle du microgel pour estimer les contraintes dans les deux régimes de friction, cela suggère que la microstructure n'est pas modifiée par le cisaillement élevé dans le canal.

1. ou presque, car j'ai quand même travaillé avec mes propres échantillons de Carbopol et mes canaux microfluidiques.

2. On estime qu'il est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , mais cette valeur n'a pas été mesurée puisqu'elle n'est pas nécessaire à cette étude.

En effet, lorsque  $\Delta P = 4500 \text{ mbar}$ , correspondant à  $\sigma = 150 \text{ Pa}$ , le réservoir de fluide se vide rapidement, on fait donc en sorte de réduire la durée de la mesure en ne traçant qu'une petite portion du profil :  $0 < z < 20 \mu\text{m}$ .

Même si cela n'a pas été vérifié, nous nous attendons à ce que ce ne soit pas le cas pour un gel de Carbopol mélangé à la main qui, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.4.1, est constitué de "gros" amas de microgels séparés par le cisaillement<sup>3</sup>.

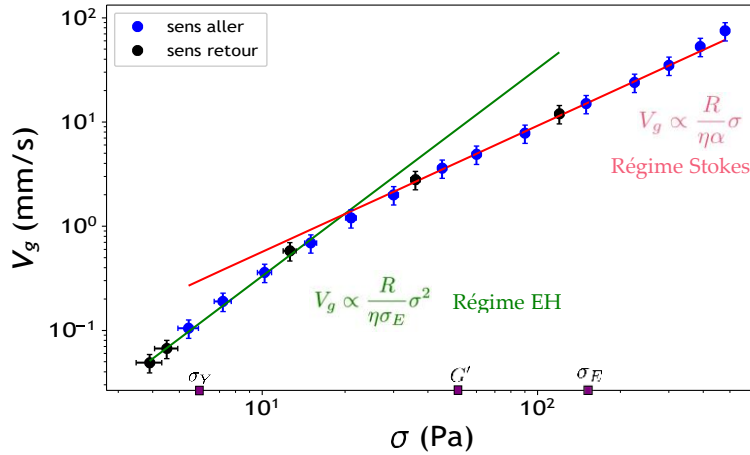


Figure 4.3: Régimes de friction du Carbopol 980 0.15% TF. Le gel s'écoule dans le canal dans un sens (points bleus), puis dans l'autre sens (points noirs). On donne les lois d'échelle caractérisant chacun des deux régimes, avec  $R$  le rayon des microgels,  $\eta$  la viscosité du solvant, et  $\sigma_E$  et  $\alpha$  des paramètres d'ajustement de la fonction 4.1 sur les points expérimentaux. On indique sur l'axe des abscisses différentes contraintes mesurées sur cet échantillon.

### 4.3.3 Contrainte à la transition de régime

Ce paragraphe apporte une discussion complémentaire à l'article sur le rôle des différentes contraintes intervenant dans ce problème. Sur l'exemple du Carbopol 980 0.15%, les trois contraintes sont indiquées sur l'axe des abscisses. Pour les autres systèmes, elles sont données dans le tableau 1 et la figure 6(a) de l'article.

La contrainte seuil  $\sigma_Y$  sépare le domaine de glissement "bouchon", du domaine de glissement avec écoulement. Comme on l'a vu au paragraphe 1.4.4, lorsque  $\sigma < \sigma_Y$ , la friction peut être de type Stokes ou de type élasto-hydrodynamique (EH) selon les interactions entre la microstructure et la paroi [104,105,121,122]. Dans notre cas, l'interaction entre les microgels anioniques et le verre est faiblement répulsive. On s'attend à ce que l'épaisseur de la couche de lubrification  $\delta$  soit indépendante de  $V_g$  (fixée par les interactions) pour  $\sigma < \sigma_Y$ , ce qui donnerait plutôt une friction linéaire. Nos mesures à basse contrainte étant très proches du seuil, il est impossible de voir la transition de régime attendue. Zhang *et al.* observent cette transition sur un gel de Carbopol U10, en dessous du seuil, et mesurent bien une friction linéaire à contrainte suffisamment basse par rapport à  $\sigma_Y$ .

La contrainte  $\sigma_E$  est la contrainte élastique quantifiant la friction du régime élasto-hydrodynamique. Selon l'exemple de la figure 4.3, on est tenté de dire que  $G'$  est l'échelle de contrainte qui délimite les deux régimes, mais on constate en fait que le comportement suggéré pour ce système se généralise assez mal aux autres systèmes. En particulier, pour les gels de Carbopol ETD, la transition a lieu à une contrainte beaucoup plus grande que  $G'$ , et n'a d'ailleurs pas été atteinte pour les trois échantillons les plus concentrés. Estimons donc la contrainte de transition entre les deux régimes  $\sigma^*$ .

On rappelle que nous ajustons les données expérimentales par l'expression

$$\sigma = \sigma_{EH} + \sigma_{St} = \sigma_E \frac{\eta V_g}{R} + \alpha \frac{\eta V_g}{R}, \quad (4.1)$$

3. Les données de l'article correspondant à l'échantillon de Carbopol ETD 0.5% TM ont été tracées pour  $\sigma < 100$  Pa, ainsi l'échantillon n'a pas été "trop" cisailé. Seul le régime élasto-hydrodynamique y est observé.

qui traduit que la contrainte à l'échelle du microgel s'écrit comme la combinaison des deux mécanismes de friction. La vitesse de glissement à la transition  $V_g^*$  est telle que les deux contributions à la contrainte sont du même ordre de grandeur  $\sigma_{EH} \sim \sigma_{St}$ . Cela donne

$$V_g^* \sim \frac{R\sigma_E}{\alpha^2\eta}, \quad (4.2)$$

et pour la contrainte

$$\sigma^* \sim \frac{\sigma_E}{\alpha}. \quad (4.3)$$

Pour aller plus loin, on utilise les discussions de l'article sur  $\alpha$ , qui est un facteur géométrique dépendant très peu du système, et sur  $\sigma_E$ , qui dépend de son état de compression du système. En rappelant que  $\alpha \sim 5$  et que nos données expérimentales suivent la loi  $\sigma_E \sim 11 G'(c/c^* - 1)^{1.33}$  d'après la figure 6(b) de l'article, l'équation (4.3) devient

$$\sigma^* \sim 2 G'(c/c^* - 1)^{1.33}. \quad (4.4)$$

Cette expression est une façon simple et visuelle de combiner les différents résultats de notre travail. Elle donne une contrainte de transition entre les régimes élasto-hydrodynamiques et Stokes qui dépend uniquement de caractéristiques mesurables en rhéologie sur n'importe quel fluide à seuil. On pourrait aller plus loin en discutant de l'expression de la fonction  $G'(c)$ , mais cela rendrait la discussion spécifique à un type de fluide à seuil.

#### 4.3.4 Effets instationnaires

Je présente ici un effet rencontré à basse contrainte qui justifie la borne inférieure de la gamme de contraintes explorée. En examinant les profils de vitesse obtenus pour  $\sigma = 4 \sigma_V$ , nous avons constaté que l'écoulement est fortement instationnaire. Travailler légèrement en dessous du seuil est possible, mais demande beaucoup de patience et de précautions pour l'interprétation des résultats.

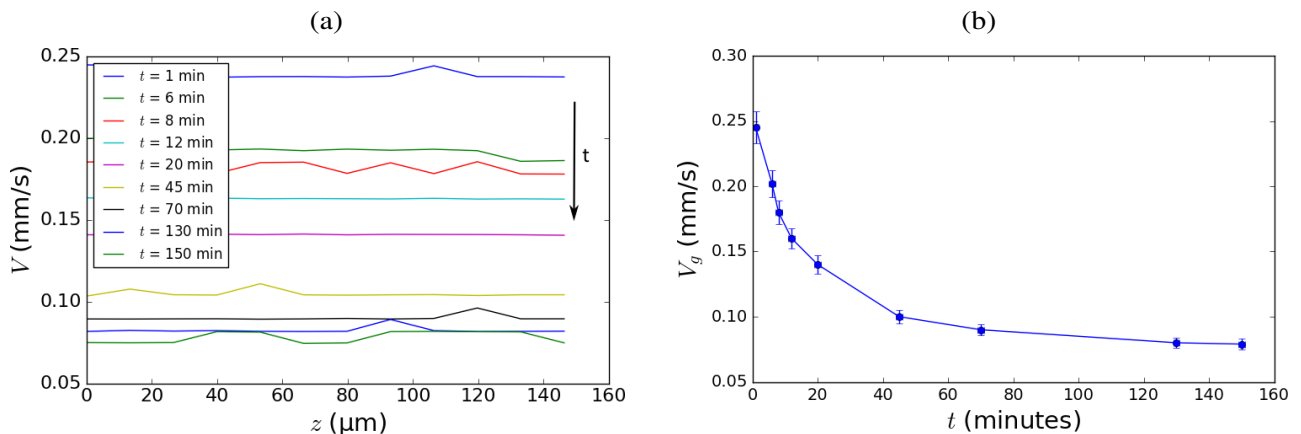


Figure 4.4: Observation du régime transitoire de l'écoulement à basse contrainte d'une solution de Carbopol 980 0,1 % ( $\sigma_V = 4.2$  Pa), avec une contrainte appliquée à la paroi  $\sigma = 2.5$  Pa. Le gel a été très fortement cisailé juste avant cette expérience. (a) Évolution temporelle du profil de vitesse "bouchon". (b) Régime transitoire suivi par la vitesse de glissement.

La figure 4.4(a) présente l'évolution temporelle du profil de vitesse d'une solution de Carbopol 980 0.1% pour  $\sigma < \sigma_V$ . L'expérience a été réalisée après avoir appliqué  $\sigma \sim 500$  Pa, le fluide a donc été très cisailé juste avant cette mesure. Nous constatons un écoulement bouchon sur l'ensemble de la hauteur du canal. La vitesse de glissement  $V_g$  est simplement la moyenne du profil de vitesse, et son évolution temporelle est représentée sur la figure 4.4(b). Elle diminue fortement pendant environ une demi-heure, puis demeure rigoureusement stable au bout d'environ 3 heures à 0.07 mm/s. Des points obtenus de cette manière, en prenant soin d'attendre le

régime permanent, ont été incorporés aux résultats de l'article, et sont cohérents avec le reste des données de glissement.

Comme on l'a vu au paragraphe 1.2.4, le Carbopol présente des temps de restructuration en volume de seulement quelques secondes, qui le prémunissent notamment contre l'apparition de bandes de cisaillement permanentes [23, 115]. Cependant, ce genre d'expérience indique que le fort cisaillement a fluidisé le système au niveau de l'interface, et que celle-ci met très longtemps à se restructurer avant d'atteindre de nouveau un régime de friction stationnaire. Peu de données de régimes transitoires de friction ont été enregistrées, et les perspectives associées à ces expériences préliminaires sortent du cadre de cette thèse. Ceci dit, les succès récents de l'interprétation de régimes transitoires de l'écoulement de volume par le modèle de fluidité encouragent à aller plus loin [59].

On observe par ailleurs que le sens de variation de  $V_g$  au cours du temps dépend de l'histoire du fluide. Si l'on part d'un échantillon au repos,  $V_g$  croît jusqu'à atteindre une valeur stationnaire. Nous n'avons pas vérifié s'il s'agit de la même valeur que si l'on part d'un échantillon ayant vécu un cisaillement important. Dans cette configuration cependant, les temps caractéristiques des régimes transitoires sont beaucoup plus longs ; et peuvent être de l'ordre d'un ou deux jours. Dans ce cas, on peut parler de temps caractéristique de fluidisation aux interfaces. Ce temps doit être étudié en fonction des systèmes et de la distance à la contrainte seuil. Il doit être mis en regard avec les temps de fluidisation de volume, associés par exemple à des bandes de cisaillement transitoires apparaissant lors de la mise en écoulement du Carbopol, comme l'ont étudié Divoux *et al.* 1.5.

## 4.4 Conclusion

- En mesurant les profils de vitesse de l'écoulement de suspensions de Carbopol dans un canal par micro-PIV, nous étudions la loi de friction à la paroi sur 7 ordres de grandeur en vitesse de glissement adimensionnée.
- À basses vitesses, le glissement des systèmes est prédit par le modèle élasto-hydrodynamique de Meeker *et al.* [104], qui couple l'écoulement visqueux dans le film de lubrification à la déformation élastique des microgels. En augmentant suffisamment la vitesse, nous mettons en évidence une transition vers un régime de friction linéaire de type Stokes : la loi de friction qui domine dans ce cas ne dépend plus de la déformation des particules, mais seulement de leur taille. En estimant les contraintes de friction à l'échelle du microgel de Carbopol, cette étude permet de faire le lien entre la microstructure et des grandeurs macroscopiques caractérisant l'écoulement confiné aux petites échelles.
- Nous discutons de la contrainte qui pilote la transition entre les deux régimes. Elle est seulement liée à l'état de compression du système (distance au jamming), et peut donc être du même ordre de grandeur que la contrainte seuil, ou bien au contraire très grande devant celle-ci, ce qui explique que l'on puisse trouver une telle diversité de lois de friction mesurées dans la littérature pour  $\sigma > \sigma_v$ .
- Le comportement observé est très robuste, et a été caractérisé sur des suspensions de microgels aux propriétés très variées. Il serait très intéressant de voir s'il se généralise à d'autres fluides à seuil, et si on peut effectivement déterminer une contrainte de transition de régime universelle fixée par des grandeurs accessibles en rhéométrie.
- L'étude du glissement instationnaire juste en dessous de la contrainte seuil donne des perspectives intéressantes pour unifier les phénomènes transitoires exhibés par les fluides à seuil et les écoulements coopératifs au voisinage des interfaces.





*Glissement de fluides à la paroi, selon mon ami·e Sam.*

## Chapitre 5

# Films de savon de fluides complexes

---

<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>103</b>
<b>5.2 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>107</b>
5.2.1 Dispositif de tirage de film.....	107
5.2.2 Mesure d'épaisseur par réflectométrie.....	107
5.2.3 Mesure d'épaisseur par transmission.....	109
5.2.4 Comparaison des deux méthodes.....	113
<b>5.3 Épaisseur du film entraîné.....</b>	<b>115</b>
5.3.1 Comportement général.....	115
5.3.2 Plateau de l'épaisseur à basse vitesse.....	116
5.3.3 Comportement à haute vitesse.....	118
5.3.4 Discussion sur le taux de cisaillement dans le film.....	119
<b>5.4 Évolution du film aux temps longs.....</b>	<b>124</b>
5.4.1 Comportement général.....	125
5.4.2 Instabilité et rupture du film.....	125
<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>127</b>

---

## 5.1 Introduction

### Motivations

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à un film de savon – constituant élémentaire d'une mousse – formé à partir d'une suspension complexe. Le processus de création d'un film est un élément essentiel de la physique des mousses, aussi bien lors du *moussage* (injection d'air dans un fluide par une puissance mécanique), que lors de l'écoulement de la mousse (réarrangement des bulles suite au cisaillement), ou de son évolution spontanée au cours du temps (drainage, mûrissement, etc) [188]. Les mousses de fluides complexes sont des matériaux qui suscitent un grand intérêt pour les industriels, car elles permettent de combiner la résistance mécanique d'un solide aux propriétés isolantes de l'air. On peut citer les mousses de béton pour le bâtiment [9], ou les mousses métalliques stabilisées par des particules pour l'industrie aéronautique [189].

La création d'un film liquide par entraînement est en général étudiée dans deux configurations. La première est celle d'un objet extrait d'un bain, emportant avec lui une couche de liquide. Cette situation est très courante dans la vie quotidienne : peinture sur le pinceau, miel sur le couteau, etc. Elle constitue une approche modèle pour le procédé d'enduction par trempage, abondamment utilisé dans l'industrie automobile ou agro-alimentaire pour recouvrir un objet d'une couche de liquide : traitement d'une surface, enrobage d'un biscuit, etc [190].

On parle dans ce cas de film *supporté*. La théorie donnant l'épaisseur d'un tel film en fonction de la vitesse d'extraction de l'objet est la théorie de Landau-Levich-Derjaguin (LLD), dont les résultats sont rassemblés dans la référence [191]. La deuxième configuration est celle d'un film *libre*, c'est-à-dire présentant une interface liquide-air de part et d'autre, comme schématisé sur la figure 5.1(a). Les deux interfaces sont tirées dans une direction (en étant accrochées par mouillage sur un cadre par exemple), et génèrent un cisaillement dans le film. Cette configuration est celle qu'on expérimente, par exemple, en tirant un anneau d'une solution de bulles de savon. Les problèmes du film supporté et du film libre sont en fait très similaires aussi bien du point de vue de la description de l'écoulement dans le film, que du point de vue des résultats en lois d'échelle donnant leur épaisseur en fonction des paramètres du problème, le passage de l'un à l'autre nécessitant simplement des changements de conditions aux limites appropriées. Je renvoie aux deux premiers chapitres de la thèse de Lorène Champougny pour une présentation unifiée mettant en regard les deux configurations [137]. Dans l'état de l'art qui suit, je désignerai par  $h$  l'épaisseur d'un film, indépendamment du fait qu'il soit libre ou supporté.

### Loi de Frankel

J'ai présenté au paragraphe 1.5.4 le modèle de Frankel [135], qui prédit  $h$  pour un film de savon libre, *stationnaire*, et à *interfaces rigides* en fonction de sa vitesse d'entraînement  $U$  (voir schéma de la figure 5.1(a)). La loi de Frankel relie  $h_{\text{Fr}}$  à la longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$  et au nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$  :

$$h_{\text{Fr}} \approx 1.89 l_c Ca^{2/3}, \quad (5.1)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface liquide-air,  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $g$  l'intensité du champ de pesanteur, et  $\eta$  la viscosité du liquide. La figure 5.1(b), tirée de l'article de Van Nierop *et al.* [192], rassemble de nombreux résultats de la littérature sur des expériences de tirage de films libres vérifiant relativement bien la loi d'échelle  $h_{\text{Fr}} \propto l_c Ca^{2/3}$ . L'expérience montre une dispersion des valeurs du préfacteur numérique comparée à la formule de l'équation (5.1), celui-ci pouvant varier entre environ 0.5 et 4 selon les systèmes. La figure 5.1(c) présente des résultats préliminaires à mes expériences de tirage de film réalisées sur un fluide simple (un mélange d'eau et de glycérol) contenant des tensioactifs (TTAB et dodécanol) abaissant  $\gamma$  et rigidifiant les interfaces. Malgré le fait que cette expérience ne couvre qu'une seule décade en vitesse, elle vérifie bien la loi de Frankel au préfacteur près. Des déviations importantes par rapport au comportement  $Ca^{2/3}$  ont été mises en évidence dans plusieurs travaux [138, 140, 141, 193]. Les écarts à la loi de Frankel sont généralement attribués à la non-validité de la condition aux limites d'interfaces rigides, ou bien à des effets de gravité et d'inertie, et sont discutés en détail dans les références citées.

### Films de fluides complexes

Pour les films formés à partir d'une suspension complexe, la situation est beaucoup moins claire. On trouve des travaux phénoménologiques sur des systèmes particuliers, mais pas de présentation unifiée fournissant une approche fiable pour ce problème. Par exemple, Hewson *et al.* montrent que le caractère rhéofluidifiant d'un fluide diminue l'épaisseur d'un film supporté par rapport à celle prévue par le modèle LLD, le comportement en  $Ca^{2/3}$  n'étant pas respecté lorsque  $Ca > 4 \cdot 10^{-2}$  [194]. Ashmore *et al.* montrent en revanche que des effets de contrainte élastique au sein du fluide augmentent  $h$  [195].

Les études portant sur les films de fluides à seuil sont peu nombreuses, et concernent uniquement les films supportés [144, 167, 196–201]. On peut les séparer en deux catégories, basées sur la comparaison entre la contrainte capillaire générée par le ménisque – qui relie le film entraîné au bain de liquide – et la contrainte seuil. Lorsque la courbure du ménisque est importante, si l'objet extrait du bain est une fibre par exemple, la contrainte capillaire est comparable à la contrainte seuil : c'est le régime capillaire. Dans d'autres situations, et en particulier lorsque l'objet entraîné est une plaque, la contrainte capillaire est négligeable devant la contrainte seuil, mais les épaisseurs entraînées sont telles qu'il faut tenir compte de la gravité : c'est le régime gravitaire. Dans la suite, je présente brièvement les travaux associés aux deux régimes, ainsi que leurs conséquences sur l'épaisseur du film



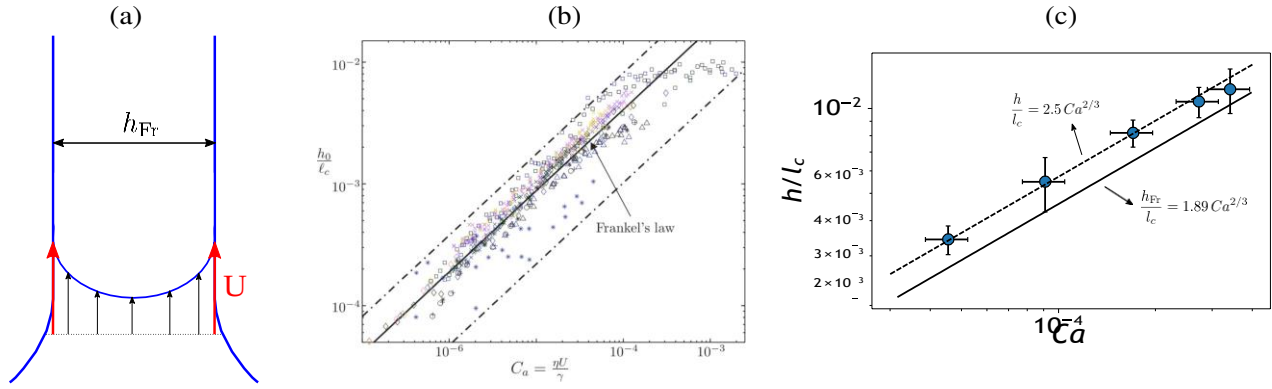


Figure 5.1: Loi de Frankel décrivant l'épaisseur  $h_{Fr}$  d'un film de savon libre à interfaces rigides en fonction de sa vitesse d'entraînement  $U$ . (a) Schéma de la situation introduisant les deux grandeurs d'intérêt et montrant le profil de vitesse dans le film. (b) Figure tirée de la référence [192] rassemblant des résultats de tirage de films libres. (c) Mesures réalisées dans le cadre de ma thèse sur un mélange eau-glycérol, à 35% en masse de glycérol, contenant du TTAB (3 g/L) et du dodécanol (0.3 g/L). On avait mesuré indépendamment  $\eta = 4.8 \pm 0.2$  mPa.s et  $\gamma = 22.4$  mN/m. La ligne en trait plein indique la loi de Frankel exacte, la ligne pointillée indique un ajustement sur les données.

entraîné.

### Régime capillaire

Ce régime, étudié théoriquement par Derjaguin et Levi [191], a été observé expérimentalement en géométrie cylindrique et/ou aux petites échelles [196,200]. Il nécessite que la contrainte capillaire soit suffisamment grande pour compenser la contrainte seuil. Voyons par une approche très simplifiée ce que prédit ce régime pour un film libre à interfaces supposées incompressibles. Reprenons le problème de Frankel tel qu'il a été énoncé dans la partie 1.6.4 de ce manuscrit, puis résolu en lois d'échelle. Nous avons la loi de Frankel

$$h \sim l_c \frac{\eta U}{\gamma}^{2/3}, \quad (5.2)$$

qui écrite telle quelle ne peut pas être adaptée à la description d'un fluide à seuil puisque  $\eta$  n'est pas définie. Afin d'obtenir quand même une dépendance en  $\sigma_Y$ , supposons que le fluide est peu cisailé, ce qui implique que la contrainte visqueuse soit du même ordre de grandeur que la contrainte seuil :

$$\sigma \sim \sigma_Y \sim \frac{\eta U}{h}. \quad (5.3)$$

Pour un fluide de HB, cela nécessite une condition sur le taux de cisaillement,  $\dot{\gamma} \geq (\sigma_Y/K)^{1/n}$ , ou encore  $\dot{\gamma} \tau \geq 1$  (voir paragraphe 2.3.1). Il s'agit donc d'une approximation à basse vitesse d'entraînement. En combinant les équations (5.2) et (5.3), on obtient l'ordre de grandeur de l'épaisseur  $h_D$  prédite par Derjaguin :

$$h_D \sim l_c^2 \frac{\sigma_Y}{\gamma}. \quad (5.4)$$

Celle-ci ne dépend pas de sa vitesse de formation  $U$ , et constitue donc bien une limite de  $h$  à  $U$  petite. On note la forte dépendance de  $h_D$  avec  $\sigma_Y$ , et on précise que la gravité n'est pas complètement négligée dans la mesure où elle a été prise en compte pour évaluer la courbure du ménisque statique.

### Régime gravitaire

Des approches théoriques et numériques placées dans ce régime montrent que  $\sigma_Y$  entraîne encore une augmentation de  $h$  [197], mais moins sensiblement que dans le régime capillaire, ce qui est confirmé par l'expérience [167, 198]. Dans le travail de Maillard *et al.*, une plaque est extraite d'une suspension de Carbopol 980.

La contrainte seuil est de l'ordre de quelques dizaines de pascals,  $h$  mesure quelques millimètres, la géométrie de l'écoulement est donc de telle sorte que les contraintes capillaires, inférieures au pascal, soient négligeables. Récemment, Smit *et al.* ont revisité l'expérience de Maillard *et al.* dans une géométrie cylindrique [201], et précisent que l'épaisseur entraînée est déterminée par l'écoulement dans le réservoir de liquide, et non dans le ménisque dynamique comme le décrivent les modèles de LLD et Frankel pour les fluides simples.

La situation étudiée par Maillard *et al.* est schématisée figure 5.2 : on s'intéresse au champ de contrainte dans le ménisque du film d'épaisseur  $h$  entraîné par la plaque. Le raisonnement des auteurs repose sur l'idée simple suivante : la plaque entraîne du fluide à condition qu'elle crée dans le ménisque une contrainte supérieure à la contrainte seuil, permettant de cisailier le fluide à son voisinage, et pas seulement de glisser contre lui comme si c'était un solide. Contrairement au modèle de Frankel, on néglige le gradient de pression dû à la succion capillaire, mais on tient compte de la gravité. Le champ de contrainte dans le fluide se dérive de l'équation de Stokes :  $\sigma = \rho g(h - x)$ . La contrainte est maximale à la surface de la plaque et vaut  $\rho gh$ . Le fluide est donc entraîné à condition que  $\rho gh > \sigma_Y$ , c'est à dire que  $h$  soit supérieure à l'épaisseur critique

$$h_c = \frac{\sigma_Y}{\rho g} \quad (5.5)$$

$h_c$  est donc la borne inférieure des épaisseurs de films lorsque ceux-ci sont tirés à basse vitesse. L'insert de la figure 5.2(b) tirée de [198] montre un très bon accord de cette prédiction à un facteur numérique près de 0.3. La figure 5.2(b) présente une bonne superposition des données expérimentales en traçant  $h/h_c$  en fonction de  $Bi^{-1}$ , où  $Bi$  est le nombre de Bingham, qui compare la contrainte seuil à la contrainte visqueuse<sup>1</sup> :

$$Bi = \frac{\sigma_Y}{K\dot{\gamma}^n} \quad (5.6)$$

Notons que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  vaut simplement  $U/h$  si les microgels de Carbopol ne glissent pas contre la plaque, ce qu'on peut garantir facilement en la rendant rugueuse.<sup>2</sup> On retient finalement de cette étude qu'en régime gravitaire,  $h$  augmente légèrement avec  $U$ , et tend vers un plateau  $h_c \propto \sigma_Y$  à basse vitesse.

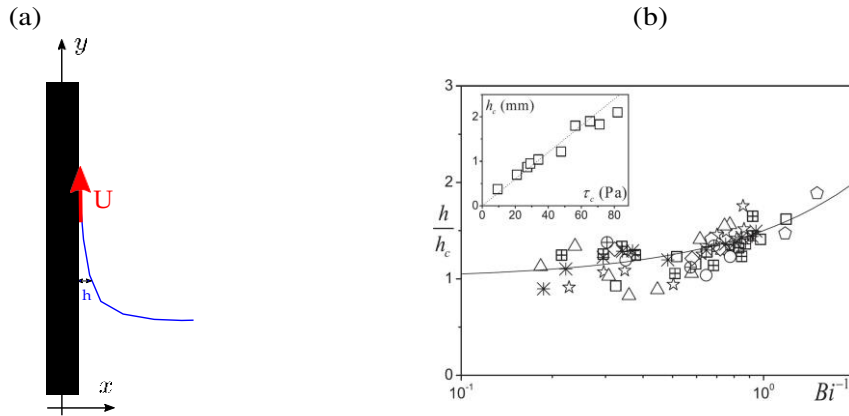


Figure 5.2: (a) Schéma représentant un film supporté par une plaque extraite d'un bain liquide. (b) Tirée de Maillard *et al.* [198].

## Organisation du chapitre

La section 5.2 présente les méthodes expérimentales de création de film et de caractérisation de son épaisseur. À travers la comparaison des méthodes, on justifiera qu'on peut s'intéresser à l'évolution de  $h$  avec  $U$  aux temps courts et qu'on accède ainsi à l'épaisseur du film stationnaire en cours de formation. La section 5.3 est dédiée

1. J'introduis ici le nombre de Bingham pour présenter tels quels les résultats de la référence [198], et parce que  $Bi$  est très utilisé dans la littérature sur les fluides à seuil, mais on pourrait très bien traduire en d'autres grandeurs déjà utilisées dans ce manuscrit, on a par exemple  $Bi^{-1} = (\dot{\gamma} \tau)^n$ .

2. Lorsque les deux interfaces du film sont libres, on n'a pas cette chance...

à la présentation et à la discussion des principaux résultats de ce travail, qui correspond à notre connaissance aux premières expériences de films libres formés à partir d'un fluide à seuil. Enfin, je présenterai dans la section 5.4 quelques résultats sur l'évolution ultérieure du film, notamment l'apparition d'une instabilité originale.

## 5.2 Méthodes expérimentales

Dans cette section, je présente mon dispositif de tirage de film (paragraphe 5.2.1), ainsi que les deux techniques employées pour mesurer son épaisseur : mesure par réflectométrie (paragraphe 5.2.2), ou par transmission (paragraphe 5.2.3).

### 5.2.1 Dispositif de tirage de film

La figure 5.3 présente une photo du dispositif permettant de former un film de savon.

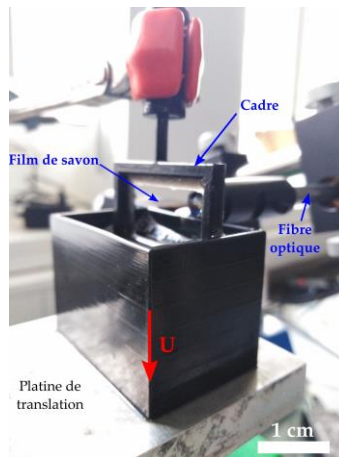


Figure 5.3: Photo du dispositif de tirage de film. La fibre optique est utilisée dans la méthode de mesure d'épaisseur par réflectométrie qui sera présentée au paragraphe 5.2.2. Pour une mesure en transmission de lumière, on utilise une lampe et une caméra collectant la lumière transmise par le film, voir paragraphe 5.2.3.

Le fluide à étudier est contenu dans une cuve de 20 mL de volume, conçue au laboratoire par impression 3D. Le matériau utilisé est une résine (VeroBlack FullCure870), les surfaces sont hydrophiles. La cuve est placée sur une platine mobile, mise en translation verticale grâce à un moteur pas à pas (Isel, MS 135). Le moteur est contrôlé par un contrôleur (Isel, IT116) interfacé grâce à un logiciel (Minimove ou PAL-PC, développé aussi par Isel)<sup>3</sup>. La gamme de vitesses  $U$  de translation de la cuve est 0.1 - 10 mm/s. Un cadre, mesurant 25 mm de côté et fabriqué dans le même matériau que la cuve, est initialement immergé dans le fluide. Lorsque la cuve est mise en mouvement vers le bas, un film de savon se forme dans le cadre, et interagit avec la lumière envoyée par une fibre optique (réflectométrie, paragraphe 5.2.2), ou par une lampe (transmission, paragraphe 5.2.3).

### 5.2.2 Mesure d'épaisseur par réflectométrie

#### Principe

On pourra se référer à l'excellent livre de Sylvain Houard pour des explications et des illustrations d'expérience d'interférences sur des films de savon [202]. Lorsqu'on observe la lumière réfléchie sur un film de savon,

<sup>3</sup>. J'ai rencontré un certain nombre de mésaventures avec la gamme de produits Isel, car j'ai associé un moteur qui était dans l'équipe depuis une dizaine d'années avec un contrôleur commandé neuf, et des versions gratuites des logiciels. Si je devais conseiller quelqu'un-e pour reconduire ce genre d'expérience, je recommanderais plutôt la société PI, dont j'ai aussi pu tester une platine et un contrôleur et avec qui j'ai eu des échanges de très bonne qualité, ce qui n'a pas été le cas avec Isel.

des franges colorées apparaissent. Chaque frange correspond à la longueur d'onde qui est sélectionnée par le film pour une épaisseur donnée, grâce à l'interférence constructive entre deux types de faisceaux lumineux réfléchis par le film. Un schéma modélisant la situation est représenté sur la figure 5.4. Le faisceau (1) est réfléchi au niveau de la première interface air-liquide, et le faisceau (2) est réfléchi au niveau de la seconde interface liquide-air. Sous incidence faible, le déphasage  $\Delta\varphi$  entre deux rayons de longueur d'onde  $\lambda$  vaut

$$\Delta\varphi \approx \frac{2\pi}{\lambda}(2nh) + \pi, \quad (5.7)$$

le déphasage  $\pi$  supplémentaire étant dû au fait que le coefficient de réflexion est négatif pour le faisceau (1) alors qu'il est positif pour le faisceau (2).<sup>4</sup> Si on analyse le spectre d'une lumière blanche réfléchi par un film, on obtient un spectre dit cannelé. Les maxima du spectre correspondent aux longueurs d'onde constructives vérifiant  $2nh = (2p + 1)\lambda/2$ , où  $p$  est l'ordre d'interférence. Les minima du spectre correspondent aux longueurs d'onde destructives et vérifient  $2nh = p\lambda$ . Finalement, les extrema du spectre cannelés  $\lambda_{\text{ext}}$  sont tels que  $2nh = p\lambda_{\text{ext}}/2$ , ce qui donne

$$\frac{4n}{\lambda_{\text{ext}}} = \frac{p}{h}. \quad (5.8)$$

La mesure d'épaisseur par réflexion consiste donc à relever les  $\lambda_{\text{ext}}$  du spectre cannelé, et à tracer  $4n/\lambda_{\text{ext}}$  en fonction de l'ordre d'interférence. Notons que le nombre de  $\lambda_{\text{ext}}$  d'un spectre cannelé visible, ou nombre de "cannelures", est proportionnel à  $h$  : on ne trouvera qu'une seule cannelure pour un film de 100 nanomètres (ce qui détermine sa couleur), alors qu'on en trouvera une centaine dans un film de 10 micromètres.

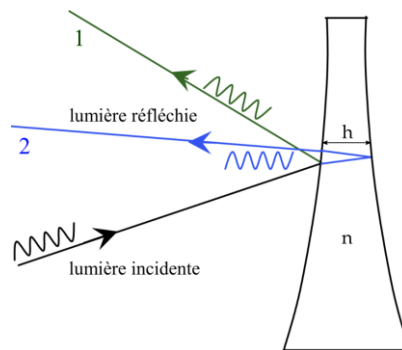


Figure 5.4: Principe de la mesure d'épaisseur de film par réflectométrie. Le rayon réfléchi à la deuxième interface interfère avec celui réfléchi à la première interface. La différence de marche dans le film vaut  $2nh$  sous incidence nulle,  $n$  étant l'indice optique du liquide constituant le film.

### Mise en œuvre

Nous utilisons un spectromètre commercial (USB 400 Ocean Optics) permettant à la fois d'avoir la source lumineuse et d'analyser la lumière réfléchi par le film. La source est une lampe halogène, créant une lumière polychromatique qui est transportée à l'aide d'une fibre optique, puis focalisée sur le film en incidence normale à l'aide d'une lentille. La lumière réfléchi par le film est collectée par cette même fibre optique, et envoyée vers le spectromètre, de bande passante 350 - 1000 nm. Tout comme le cadre, la fibre optique reste immobile dans le référentiel du laboratoire pendant l'acquisition. On peut donc suivre l'épaisseur au cours du temps à une position fixe par rapport au cadre. Cette position est ajustée à l'aide d'une vis micrométrique, et est choisie de sorte que le faisceau lumineux soit focalisé au centre du film.

Le spectre cannelé est enregistré au cours du mouvement de translation, de préférence dès les premières secondes qui suivent le moment où le chemin optique entre la fibre optique et le film n'est plus obstrué par la cuve (voir photo figure 5.3). Cela nous assure d'effectuer une mesure représentant la dynamique de création du film, sans être sensible à son évolution ultérieure, liée au drainage gravitaire entre autres. Je discuterai de cette hypothèse lors de la présentation des résultats.

4. Le coefficient de réflexion en amplitude d'une onde électromagnétique d'une interface 1/2 est  $r = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$ .

Le premier avantage de cette méthode interférentielle est sa précision, de l'ordre de la centaine de nm (voir paragraphe suivant). Le second est qu'elle ne nécessite pas de modifier l'échantillon, avec du colorant par exemple. Elle présente en revanche deux inconvénients majeurs. D'une part, il s'agit d'une mesure locale, nous donnant l'épaisseur uniquement au point de focalisation de la lentille. D'autre part, elle est très sensible à l'orientation relative du faisceau et des deux interfaces du film, et des fluctuations locales de l'épaisseur du film de l'ordre de la centaine de nanomètres peuvent faire perdre tout le contraste du spectre cannelé.

## Analyse

Ce paragraphe présente un exemple d'analyse réalisé sur le Carbopol ETD 0.25% tiré à  $U = 0.18$  mm/s. La grandeur étudiée  $I$  est le rapport de l'intensité mesurée par le spectromètre  $I_{\text{mes}}(\lambda)$  sur le spectre de la lumière blanche servant de source  $I_0(\lambda)$  :

$$I(\lambda) = \frac{I_{\text{mes}}(\lambda)}{I_0(\lambda)} . \quad (5.9)$$

On calcule et on trace  $I(\lambda)$ , puis on choisit une zone d'intérêt, comme montré sur la figure 5.5(a). On applique un filtre passe-bas sur la grandeur  $I - \bar{I}$ , où  $\bar{I}$  est la moyenne de  $I$  sur la plage des longueurs d'onde, pour lisser le signal en vue de le dériver (figure 5.5(b)). On calcule la différentielle de  $I - \bar{I}$  lissé, puis on détecte les longueurs d'onde  $\lambda_{\text{ext}}$  pour lesquelles celle-ci passe par zéro (figure 5.5(c)). Enfin, on trace  $4n/\lambda_{\text{ext}}$  pour les  $p$  extrema détectés, puis on ajuste ces données par une fonction affine : l'inverse de la pente nous donne ainsi  $h$  (figure 5.5(d)). Les ajustements sont généralement très bons, et en prenant une incertitude de 10 nm sur les valeurs de  $\lambda_{\text{ext}}$  (2 fois le pas de la différentielle), on obtient une incertitude sur  $h$  inférieure à 200 nm pour l'ensemble des mesures réalisées suivant cette méthode. Cette incertitude est très inférieure à la dispersion des mesures réalisées sur une dizaine de films (entre 10 et 15 films selon les expériences), si bien qu'on prendra l'écart-type des mesures comme incertitude, ce qui correspond à un intervalle de confiance de 85% [185].

### 5.2.3 Mesure d'épaisseur par transmission

La seconde technique de mesure d'épaisseur consiste à rajouter un colorant dans l'échantillon à étudier, et de mesurer l'intensité de la lumière transmise par le film. Elle a été utilisée pour des films de liquides simples dans des travaux tels que celui de Lastakowski *et al.* [203], ou dans la thèse de Pauline Petit [204]. Cette technique est moins précise que la réflectométrie, notamment à cause du fait qu'elle nécessite une calibration délicate que je décrirai au paragraphe suivant, ainsi qu'une caméra pouvant induire du bruit. Néanmoins, elle permet d'obtenir une mesure spatiale de l'épaisseur du film, et d'approfondir l'étude de sa stabilité.

#### Loi de Beer-Lambert et calibration

La loi de Beer-Lambert décrit l'atténuation exponentielle de l'intensité de la lumière au cours de sa propagation dans un milieu diélectrique linéaire et isotrope. L'intensité transmise par le film s'écrit

$$I(h) = I_0 T e^{-h/H} , \quad (5.10)$$

avec  $I_0$  l'intensité du faisceau incident,  $T$  le coefficient de transmission (en intensité) du film de savon sans colorant, et  $H$  la longueur caractéristique liée à l'absorption de la lumière par le colorant.

Pour obtenir  $T$ , on réalise une série de mesures du rapport entre l'intensité du film de savon sans colorant, et l'intensité incidente sans film de savon. Après une quinzaine de mesures sur un film de Carbopol ETD 0.5% tiré à  $U = 1$  mm/s, on trouve  $T = 0.956 \pm 0.005$ , ce qui est en accord avec la valeur trouvée par Pauline Petit dans l'eau :  $T = 0.951 \pm 0.02$  (voir annexe A de [204]).  $T$  n'a pas été mesuré sur les autres échantillons, car cet

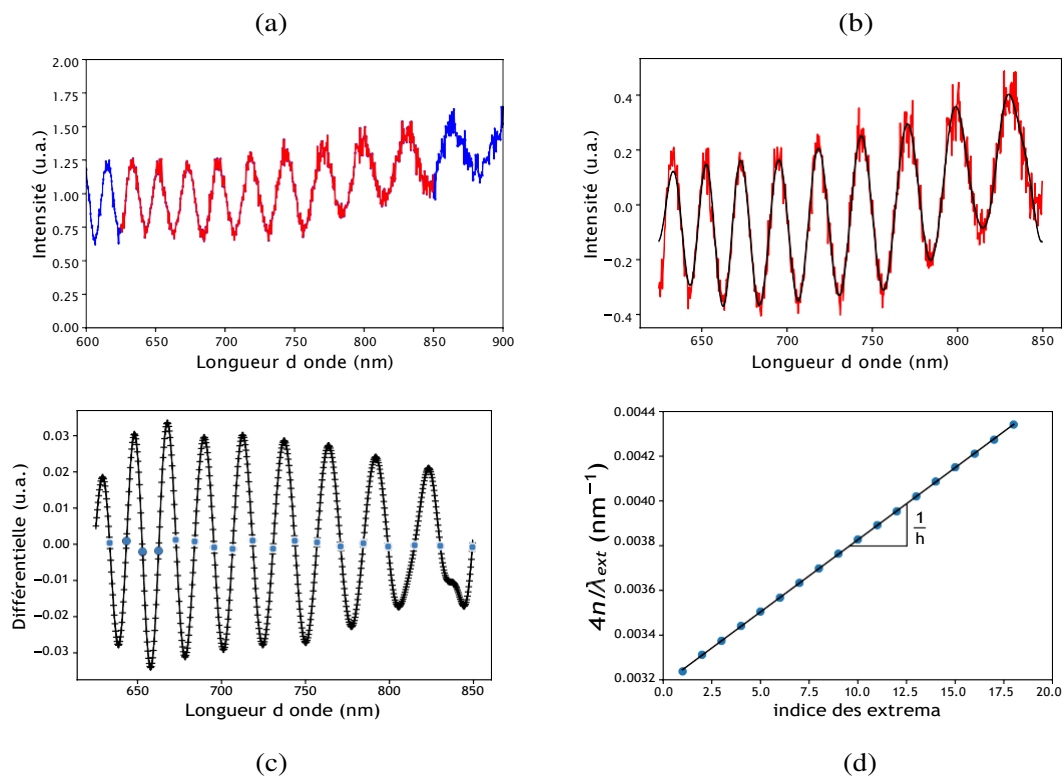


Figure 5.5: Analyse du spectre cannelé du film formé avec du Carbopol ETD 0.25% tiré à  $U = 0.18$  mm/s. (a) On choisit une zone d'intérêt du spectre  $I(\lambda)$ . (b) On soustrait la moyenne et on applique un filtre passe-bas. (c) On calcule la différentielle, et on détecte ses passages par zéro, indiqués par des cercles bleus, d'abscisse  $\lambda_{\text{ext}}$ . (d) On trace  $4n/\lambda_{\text{ext}}$  en fonction de l'indice des extrema, on procède à un ajustement affine de ces points, et on en déduit  $h$ . Sur cet exemple,  $h = 15.5 \pm 0.1$   $\mu\text{m}$ . En faisant dix répétitions de l'expérience, on obtient  $h = 15.5 \pm 1.8$   $\mu\text{m}$ , et l'incertitude correspond à l'écart-type des mesures.

accord suggère que  $T$  est simplement lié aux deux interfaces du film, et donc à l'indice optique du gel, qu'on suppose très proche de celui de l'eau et indépendant de la concentration en Carbopol<sup>5</sup>.

Le colorant utilisé est le Brilliant Black BN (Sigma Aldrich, 60%, No. 211842), noté BB dans la suite. Sa concentration  $C_{BB}$  dans l'échantillon à étudier vaut entre 3 et 5 g/L selon les expériences. Les propriétés optiques du BB sont bien connues, mais celles du Carbopol le sont moins, et il semblerait de plus que les deux espèces chimiques ne sont pas neutres l'une vis-à-vis de l'autre. En effet, nous avons déjà mentionné au chapitre 2 le fait que ce colorant affectait la rhéologie des gels, ce qui se retrouve dans le tableau 5.1 qui rassemble les caractéristiques des échantillons ayant fait l'objet des expériences de ce chapitre. La diminution de  $\sigma_V$  peut être liée à la diminution de la longueur de Debye à cause des ions  $\text{Na}^+$  contenus dans le BB, mais cette explication ne semble pas suffisante, car pour le Carbopol 980 j'ai observé une disparition nette du seuil dès qu'une petite quantité de colorant est ajoutée. Il n'est donc a priori pas évident que le spectre d'absorption du BB dans le Carbopol soit homogène, ou que  $H$  soit proportionnel à  $C_{BB}$ . Il est donc nécessaire d'obtenir  $H$  pour chacun des échantillons sur lesquels j'ai travaillé, et donc de développer une méthode rapide et précise pour cela.

### Calibration de la longueur d'absorption $H$

La méthode la plus courante est d'utiliser des capillaires d'épaisseurs connues, mesurer l'intensité transmise et ajuster ces mesures numériquement pour obtenir  $H$ . Nous proposons ici une technique moins fastidieuse et plus adaptée aux fluides à seuil qui sont difficiles à introduire dans des capillaires, permettant par ailleurs d'augmenter considérablement le nombre de points sur lesquels la calibration est effectuée. Le montage, présenté figure 5.6(a), consiste à mettre du fluide à étudier entre deux lames de microscope, avec un capillaire de diamètre  $D$  connu (ici,  $D = 170 \mu\text{m}$ ). Les deux lames forment donc un angle  $\alpha$ , et sont serrées de chaque côté à l'aide de supports à vis. L'ensemble est disposé sur le trajet d'une source de lumière homogène, à côté d'une mire pour donner l'échelle, et photographié à l'aide d'une caméra (IDS, USB 2.0 uEye SE) à focale fixe dont on peut régler la mise au point et le diaphragme. La distance  $L$  entre le capillaire et le point d'épaisseur nulle est mesurée directement sur les images en supposant qu'elle est égale à la distance entre les deux supports : il s'agit de la plus grande incertitude de ce montage.

L'intensité transmise à l'abscisse  $x$  du coin de liquide se déduit de l'épaisseur de liquide en ce point. Ayant

$$\tan(\alpha) = \frac{D}{L} = \frac{z}{x},$$

on réécrit l'équation (5.10) en

$$I(x) = Ae^{-\frac{xD}{LH}} \text{ avec } A, \text{ une constante quelconque.} \quad (5.11)$$

Pour chacun des trois échantillons ayant fait l'objet d'expérience en transmission, on réalise ce montage deux fois. On prend deux photos de chaque montage, en faisant légèrement varier le temps d'exposition de la caméra. Les photos sont analysées avec ImageJ : on trace deux lignes le long desquelles on calcule le profil d'intensité, comme le montre la figure 5.6(b). Un exemple de profil d'intensité est représenté figure 5.7. On analyse celui-ci de deux manières : un ajustement non-linéaire selon la formule (5.11) (en vert), et un ajustement linéaire sur les données tracées en semi-log (en rouge). On obtient ainsi une quinzaine de valeurs de  $H$  pour chaque échantillon. L'incertitude finale sur  $H$  est prise égale à l'écart-type de cette série de mesure, auquel on ajoute 10% d'erreur sur  $L$ . Les valeurs de  $H$  sont données dans le tableau 5.1.

### Mise en œuvre

Un exemple de mesure d'épaisseur par transmission est présenté sur la figure 5.8 pour le Carbopol ETD 0.25% tiré à la vitesse  $U = 0.25 \text{ mm/s}$ . La photo est prise pendant la descente de la cuve, quelques secondes

<sup>5</sup>. Nous n'avons pas eu le temps de réaliser une étude quantitative des propriétés optiques du Carbopol. Il serait intéressant de mesurer l'indice optique  $n(\lambda)$  à plusieurs concentrations, et de mesurer le spectre d'absorption du colorant lorsqu'il est mélangé au gel pour consolider les analyses associées à cette méthode.



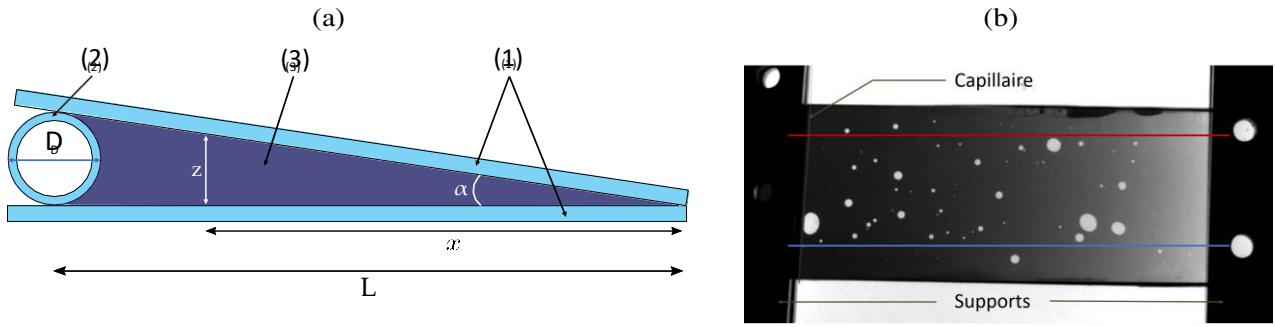


Figure 5.6: (a) Schéma du montage permettant la détermination de la longueur d'absorption  $H$  pour la loi de Beer-Lambert : (1) lames de microscopes, (2) capillaire de diamètre  $D = 170 \mu\text{m}$  (3) Solution à calibrer (Carbopol + colorant). (b) Exemple d'image de calibration (Carbopol ETD  $c = 0.25\%$ ), avec deux exemples de lignes le long desquelles les profils d'intensité sont étudiés. Celui obtenu le long de la ligne rouge est présenté figure 5.7.

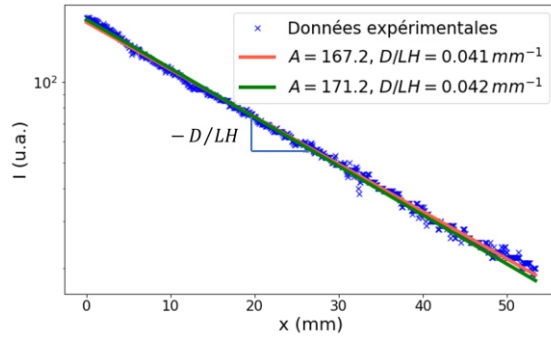


Figure 5.7: Profil d'intensité selon la ligne tracée en rouge figure 5.6(b), les données expérimentales sont en bleu, l'ajustement linéaire correspond à la courbe rouge et celui exponentiel à la courbe verte. Les paramètres d'ajustement sont donnés dans la légende de la figure. Sur cet exemple, on obtient  $H = 73 \pm 8 \mu\text{m}$  en prenant 10% d'erreur sur  $L$ .

Type	Agitation	$c$	colorant BB (g/L)	$\sigma_V$ (Pa)	$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$	$\gamma$ (mN/m)	$H$ ( $\mu\text{m}$ )
ETD	TF	0.25%	5	0.7	0.84	0.51	29	$41.0 \pm 5$
ETD	TF	0.25%	0	0.8	0.88	0.51	29	-
ETD	TF	0.5%	0	2.6	2.6	0.53	28	-
ETD	TM	0.5%	3	3.9	3.6	0.51	28	$84 \pm 10$
ETD	TF	1.0%	0	6.6	3.7	0.55	26	-
U10	TF	0.3%	3	0.9	0.99	0.52	28	$73 \pm 8$
PAA	TM	0.5%	0	0	0.045	0.91	29	-
PAA	TM	1.0%	0	0	0.154	0.73	26	-

Tableau 5.1: Caractéristiques des gels de Carbopol utilisés pour l'étude des films de savon. Les échantillons contiennent des tensioactifs, SDS (6.0 g/L) et dodécanol (0.3 g/L). Voir chapitre 2 pour toutes les informations concernant la préparation des systèmes, leur rhéologie, et les mesures de tension de surface. La longueur caractéristique d'absorption  $H$  est relative à la loi de Beer-Lambert (5.10) pour le colorant Brilliant Black (BB).

après le début du mouvement : le film est donc en cours de formation. L'expérience est répétée une dizaine de fois, et sur chacune des dix photos on trace deux profils d'intensité selon deux droites fixées. En général, l'intensité décroît légèrement avec  $x$ , ce qui signifie que l'épaisseur du film augmente au fur et à mesure qu'on se rapproche du ménisque. On remarque néanmoins que quelques profils augmentent vers  $x \sim 8$  mm, ce qui est dû à des régions d'épaisseur plus faible qui se développent en bas du film, et qui commencent le plus souvent au voisinage du cadre comme on peut le voir sur la photo 5.8(a). Ce mouvement de recirculation du fluide est absent au début de la création du film, et n'est donc pas pris en compte dans un premier temps dans la mesure d'épaisseur. Il sera discuté à la section 5.4 dédiée à l'étude de la stabilité ultérieure du film. L'abscisse  $x_m$  est donc choisie dans une région où l'épaisseur est à peu près constante, et il se trouve en pratique très proche du milieu du film. On calcule la moyenne des intensités des profils  $\bar{I}$  en  $x_m$ , puis on en déduit l'épaisseur moyenne pour cette série de mesures en utilisant l'équation (5.10) :

$$h = H \ln \frac{I_0 T}{\bar{I}} \quad (5.12)$$

L'incertitude sur  $h$  est calculée en propageant l'incertitude sur  $H$  et l'écart-type des valeurs de  $I(x_m)$  par rapport à  $\bar{I}$ . L'incertitude sur  $T$  est négligeable devant ces deux sources d'erreur.

Remarquons que les exemples d'analyse présentés pour les deux méthodes de mesure d'épaisseur sont réalisés sur deux échantillons de même concentration en Carbopol ( $c = 0.25\%$ ), de quasiment mêmes contraintes seuil ( $\sigma_Y \approx 0.8$  Pa), et de vitesses d'entraînement  $U$  très proches ( $0.18$  et  $0.25$  mm.s<sup>-1</sup>). Pourtant, la mesure en transmission donne une épaisseur supérieure à celle donnée par la réflectométrie. Il convient donc de comparer plus précisément les deux méthodes de mesure de  $h$ , en regardant leurs variations au cours du temps.

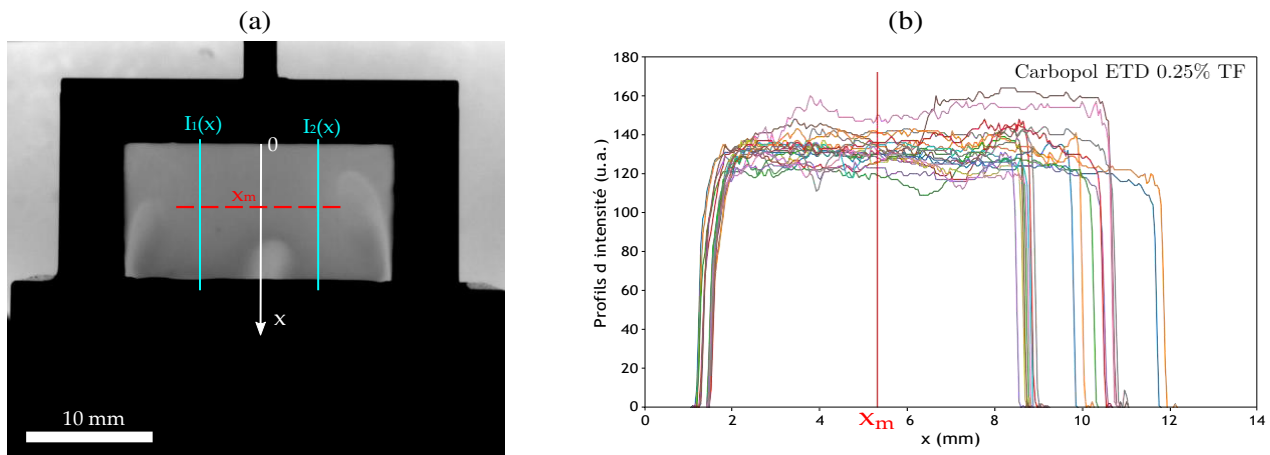


Figure 5.8: (a) Photo d'un film de Carbopol ETD 0.25% tiré à la vitesse  $U = 0.25$  mm/s. On trace les profils d'intensité  $I_1(x)$  et  $I_2(x)$  selon les droites vertes. (b) Ensemble des profils d'intensité tracés pour cet échantillon et à cette vitesse (10 images, et deux profils par image). On calcule la moyenne des épaisseurs au point d'abscisse  $x_m$ , et on obtient ici  $h = 21.3 \pm 1.4$  µm.

### 5.2.4 Comparaison des deux méthodes

De façon générale, un film de savon est instationnaire car il s'amincit par drainage une fois qu'il est formé, il est donc préférable dans notre cas d'effectuer une mesure d'épaisseur le plus tôt possible, de manière à étudier un système bien représenté par le modèle de Frankel. La mesure en transmission peut être effectuée très rapidement, il suffit d'avoir quelques millimètres de film selon la direction verticale dans le champ de la caméra. Celle en réflexion est un peu plus longue à mettre en place, car toute la surface de la lentille doit être passée au-dessus du bord de la cuve ; et de plus, il est souvent possible d'améliorer manuellement le contraste du spectre cannelé à chaque nouveau film en modifiant très légèrement l'orientation relative de la fibre par rapport au cadre.

**Comparaison sur un suivi temporel d'épaisseur** La figure 5.9 compare les deux méthodes de mesure au cours du temps pour un film de Carbopol ETD 0.25% tiré à deux vitesses différentes.<sup>6</sup> L'instant  $t = 0$  correspond au moment où le bord de la cuve passe en dessous de l'abscisse  $x_m$  choisi pour la mesure en transmission, ce qui permet alors à  $x_m$  de se situer dans le film. L'instant auquel la cuve atteint sa position finale est indiqué par des flèches. La mesure en réflexion commence à  $t = 12$  s pour  $U = 0.25$  mm/s, et on voit que le film a déjà commencé à drainer, ce qui entraîne une sous-estimation de  $h$ . Les films tirés à  $U$  faible présentent donc une double source d'erreur pour la mesure en réflectométrie : ils drainent plus vite d'une part<sup>7</sup>, et il est plus long pour la cuve en translation de sortir du champ de la lentille d'autre part. Ce problème ne se pose pas pour des gels dont la contrainte seuil est plus élevée (quelques Pa par exemple), car nous constatons dans leur cas un drainage beaucoup plus lent, et donc un bon accord entre les mesures en réflexion et en transmission.

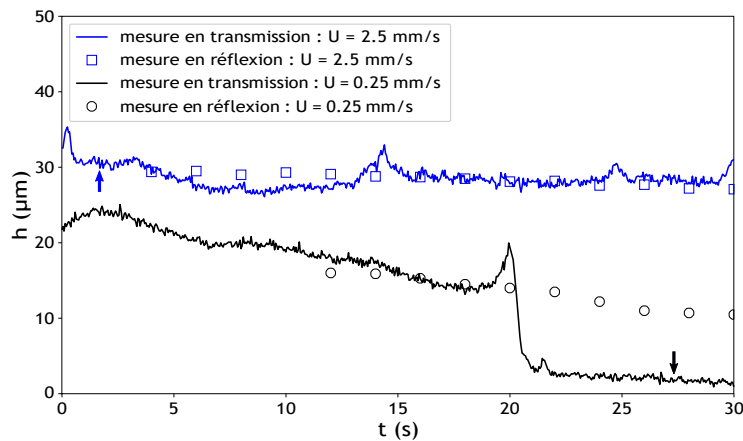


Figure 5.9: Suivi temporel des épaisseurs de films formés à partir du Carbopol ETD 0.25% pour deux vitesses de tirage. Voir dans le texte pour la définition de  $t = 0$ . Les flèches indiquent la fin de la translation de la cuve. L'instant à partir duquel on peut commencer la mesure en réflexion est souvent plus long, en particulier lorsque  $U$  est faible (comme ici pour  $U = 0.25$  mm/s). Cela pose un problème lorsque l'épaisseur du film est instationnaire, ce qui est le cas pour les suspensions de  $\sigma_v$  faible, et entraînées à basse vitesse. À  $t = 20$  s, l'épaisseur du film tiré à  $U = 0.25$  mm/s passe brutalement de 15 à 3  $\mu\text{m}$ . Ceci est dû à l'instabilité du film aux temps longs qui sera discutée à la section 5.4.

**Comparaison des courbes  $h(U)$**  La figure 5.10 présente la comparaison des courbes  $h(U)$  mesurées par les deux méthodes pour un même système<sup>8</sup>. Les points correspondant aux mesures en transmission sont pris à des temps courts  $t < 5$  s. Les points en réflexion sont pris à des temps variables, de l'ordre de  $t \sim 15$  s à basse vitesse. Les deux méthodes coïncident pour  $U$  élevée, mais pour  $U$  faible, la courbe correspondant à la mesure en réflexion est environ 25% inférieure à celle en transmission, ce qui est cohérent avec ce que l'on a observé au paragraphe précédent, et notamment la figure 5.9. Remarquons ensuite que la gamme de valeurs de  $U$  est plus restreinte pour la réflexion que pour la transmission. Ceci est dû à une instabilité du film, étudiée à la section 5.4, qui se manifeste par des fluctuations spatiales de  $h$  rendant la réflectométrie impossible et nous empêchant de descendre plus bas en vitesse.

Le Carbopol ETD 0.25% est en fait le seul système pour lequel nous disposons de la comparaison complète

6. Cette figure compile seulement 4 expériences sur 4 films distincts, il n'y a pas de moyenne sur plusieurs films comme ce qui a été présentée figure 5.8(b). On a quand même bien deux profils  $l_1(x)$  et  $l_2(x)$  tracés sur chaque image de la vidéo pour les mesure en transmission, et  $x_m = 4.5$  mm.

7. Nous observons en effet que plus un film est fin, plus il draine vite. Le drainage étant a priori plutôt gravitaire ici, ce résultat est contre-intuitif, et à l'opposé de ce que l'on attend pour un fluide simple [140]. Il suggère que les contraintes visqueuses dans le film sont plus faibles qu'attendues, comme lors de son entraînement, voir section 5.3.

8. L'échantillon ayant servi pour la mesure en transmission contient du colorant, les deux systèmes ne sont pas rigoureusement identiques, ce qui se voit d'ailleurs sur les valeurs des contraintes seuil. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, la valeur du plateau de  $h$  à basse vitesse ne dépend pas de  $\sigma_v$ , la différence entre les courbes de la figure 5.10 est donc attribuée au drainage et à la latence de la réflectométrie, et non à un effet physique dû à une éventuelle différence entre les deux fluides.

des courbes  $h(U)$  pour les deux techniques de mesure. Même si cela est regrettable, nous nous attendons à ce que l'écart entre les méthodes soit moindre pour les autres systèmes de  $\sigma_Y$  et  $K$  plus élevés, puisque ces derniers drainent moins vite. Dans la suite de ce chapitre, les courbes  $h(U)$  obtenues par réflectométrie seront indiquées en symboles creux, et celles en transmission en symboles pleins. La section 5.3 est consacrée à leur étude.

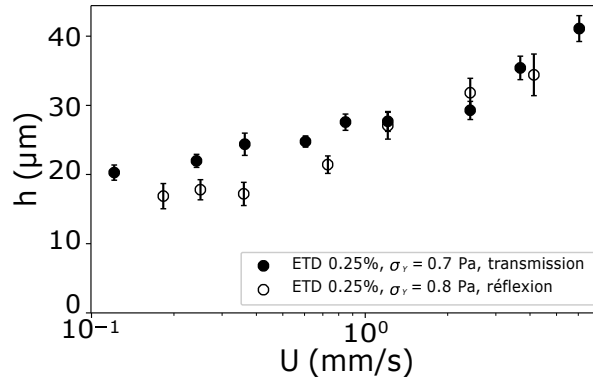


Figure 5.10: Comparaison des mesures des courbes  $h(U)$  obtenues par réflexion et par transmission pour le Carbopol ETD 0.25%.

## 5.3 Épaisseur du film entraîné

### 5.3.1 Comportement général

Reprenons la figure 5.10 pour décrire l'allure générale de la courbe  $h(U)$  des films de suspensions de Carbopol, en examinant de préférence la courbe obtenue en transmission.  $h$  mesure quelques dizaines de micromètres, ce qui en ordre de grandeur est comparable à l'épaisseur d'un film de liquide simple visqueux, tel que celui de la figure 5.1(c).  $h$  augmente avec  $U$ , mais peu sensiblement, ici l'épaisseur augmente d'un facteur 2 pour quasiment deux ordres de grandeur en vitesse.

À basse vitesse d'entraînement, l'épaisseur du film semble tendre vers une constante. Ce résultat était celui attendu pour un film de fluide à seuil, il a été prédit et observé pour des films supportés dans les régimes capillaires et gravitaires présentés à la section 5.1. On rappelle que dans le régime capillaire, et dans la limite des taux de cisaillement faibles, on attend que  $h$  tende vers  $h_D \propto \sigma_Y^2$ , équation 5.4. Dans le régime gravitaire, on néglige la contrainte capillaire au profit de la gravité. Cependant dans notre cas, la contrainte gravitaire dans le film vaut au maximum  $\sigma \sim \rho gh \sim 0.1$  Pa. Elle est donc très inférieure aux contraintes seuil de nos systèmes (entre 0.7 et 7 Pa), et donc a priori aussi inférieure aux autres échelles de contrainte du problème (que nous évaluerons par la suite). Le régime gravitaire observé dans la littérature [167, 199, 201] concerne en fait des films millimétriques, et met en jeu une dynamique très différente de la nôtre. Il est écarté dans la suite de ce travail. L'étude de la valeur du plateau à basse vitesse de la courbe  $h(U)$  fait l'objet du paragraphe 5.3.2

À vitesse d'entraînement élevée,  $h$  est nettement croissante avec  $U$ , et il conviendra de comparer cette évolution aux lois d'échelle prédites par les modèles de films libres à interfaces rigides et à rhéologie complexe. Les résultats seront présentés et discutés au paragraphe 5.3.3. Nous pouvons dès maintenant proposer une estimation de référence, en combinant le résultat du modèle de Frankel à la loi rhéologique d'Oswald :

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n . \quad (5.13)$$

**Loi d'Oswald-Frankel :** L'équation (5.13) constitue une bonne approximation pour un fluide de Herschel-Bulkley à haut taux de cisaillement. Elle modélise par ailleurs très bien l'écoulement des solutions de PAA

non-réticulé. En injectant cette rhéologie dans la loi de Frankel de l'équation (5.2), on obtient

$$h_{\text{OFr}} \sim (lc)^{\frac{-3}{2n+1}} (K/\gamma)^{\frac{2}{2n+1}} (U)^{\frac{2n}{2n+1}}, \quad (5.14)$$

expression que je nommerai loi d'Oswald-Frankel dans la suite, ou bien directement  $h_{\text{OFr}}$ . Notons que l'équation (5.14) redonne bien la loi de Frankel pour  $n = 1$ . Par ailleurs pour  $n = 0.5$ , ce qui est à peu près le cas des gels de Carbopol, on a  $h_{\text{OFr}} \propto U^{1/2}$ .

### 5.3.2 Plateau de l'épaisseur à basse vitesse

La figure 5.11 rassemble les mesures d'épaisseur pour les quatre échantillons de Carbopol ETD. La figure est tracée de façon à ce que les comportements à basse vitesse apparaissent plus clairement (échelle semi-log et zoom sur l'axe des ordonnées), mais contient bien tous les points mesurés pour ces systèmes. On fait varier la concentration en Carbopol  $c$  et le protocole de préparation pour influencer à la fois la rhéologie des gels (en particulier la contrainte seuil  $\sigma_Y$ ), et la taille de la microstructure. Les paramètres de HB sont indiqués dans le tableau 5.1, et les rayons  $R$  des microgels dans le tableau 5.2.<sup>9</sup> À première vue, on ne constate pas un effet spectaculaire de  $\sigma_Y$  sur ces données, alors que  $\sigma_Y$  varie sur quasiment un ordre de grandeur. Qualitativement, les allures des courbes sont semblables, et très proches les unes des autres au vu des incertitudes. Les points présentent en effet des barres d'erreur importantes, en particulier pour les Carbopol ETD TF 0.5% (bleu) et 1% (vert) qui ont été mesurés par réflectométrie avec une grande dispersion des valeurs à haute vitesse.

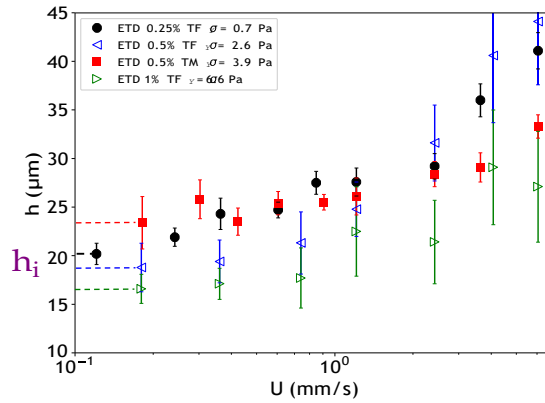


Figure 5.11: Épaisseur  $h$  des films de Carbopol ETD en fonction de  $U$ . Les droites pointillées indiquent les estimations de la valeur du plateau  $h_i$  pour les quatre échantillons.

À basse vitesse,  $h$  tend vers un plateau que l'on désignera par  $h_i$  dans la suite. Pour fixer les idées, on peut évaluer  $h_i$  pour chacune des 4 courbes en le prenant égal à  $h$  mesurée à la vitesse  $U$  la plus basse. On constate alors que  $h_i$  n'est pas une fonction monotone de  $\sigma_Y$ . De plus, si on regarde seulement les trois Carbopols TF (mélangés à la machine)  $h_i$  décroît avec  $\sigma_Y$ . On est donc clairement en contradiction avec le résultat de Derjaguin  $h_D$  prédit par l'équation (5.4). Pour être plus quantitatif, on peut comparer  $h_i$  et  $h_D$  dans le tableau 5.2, et on constate un écart très important entre ces deux grandeurs. Il est en fait assez aisé de justifier pourquoi l'équation (5.4) n'est pas pertinente pour notre expérience. En supposant que les conditions du modèle de Frankel soient vérifiées, et que l'écoulement dans le film soit bien décrit par la rhéologie macroscopique, on a en ordre de grandeur  $\dot{\gamma} \sim U/h$ <sup>10</sup>. Évaluons alors la contrainte visqueuse aux points de la figure 5.11 où celle-ci est la plus basse. Par exemple, pour le Carbopol ETD 0.25% à  $U \sim 10^{-1}$  mm/s, on a  $K \sim 1$  Pa.s <sup>$n$</sup> ,  $h \sim 20$  µm,  $n \sim 0.5$ , ce qui donne  $K\dot{\gamma}^n \sim 4$  Pa. On a donc  $Bi^{-1} \sim (K\dot{\gamma}^n)/\sigma_Y \sim 4$ . Pour les autres échantillons,  $Bi^{-1}$  est plus

9. On suppose que le rayon  $R$  des microgels est peu affecté par la présence du colorant Brilliant Black.

10. Cette estimation du taux de cisaillement nécessite en fait des hypothèses très fortes : on suppose que l'interface courbée ne se déforme pas, qu'il n'y a pas de glissement des microgels par rapport à l'interface, ni d'effets de confinement... Je discuterai le rôle de ces effets plus loin.

grand. Cela suggère que l’entraînement du film génère une contrainte de cisaillement largement suffisante pour permettre l’écoulement de la microstructure, invalidant ainsi l’approximation  $\sigma \sim \sigma_Y$ . Remarquons d’ailleurs que cette estimation du  $Bi^{-1}$  minimum confirme que nous sommes dans un régime différent de celui de Maillard *et al.* (figure 5.2(b)).

Type	Agitation	$c$	$h_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$h_D$ ( $\mu\text{m}$ )	$2R$ ( $\mu\text{m}$ )	$\xi$ ( $\mu\text{m}$ )
ETD	TF	0.25%	21.0	3.1	2.0	7.3
ETD	TF	0.5%	19.1	37	1.6	13.4
ETD	TM	0.5%	24.4	83	3.6	-
ETD	TF	1.0%	16.8	241	1.4	11.7

Tableau 5.2: Estimation de la valeur  $h_i$  du plateau des courbes  $h(U)$  à basse vitesse d’entraînement pour le Carbopol ETD, et comparaison avec d’autres longueurs pertinentes : l’épaisseur théorique  $h_D$  (équation (5.4)), le diamètre de la microstructure du Carbopol  $2R$  (mesuré avec de la rhodamine 6G,  $C_{R6G} = 3 \mu\text{mol/L}$ ), et la longueur de coopérativité  $\xi$  du modèle de fluidité tirée de la référence [30].

L’épaisseur du film est de l’ordre d’une dizaine de fois la taille de la microstructure du Carbopol, indiquée dans le tableau 5.2. Cette comparaison de tailles suggère que l’hypothèse de milieu continu est mise en défaut pour prédire le profil de vitesse dans le film. On remarque d’ailleurs que  $h$ , et en particulier  $h_i$ , est comparable à la longueur de coopérativité  $\xi$  obtenue à partir du modèle de fluidité (voir chapitre 1, paragraphe 1.2.3), qui est la portée sur laquelle un réarrangement perturbe l’écoulement dans son voisinage<sup>11</sup>. Les valeurs de  $\xi$  des échantillons de Carbopol ETD TF, estimées par Géraud *et al.* à partir de mesures de vélocimétrie en micro-canal [30], sont indiquées dans le tableau 5.2.

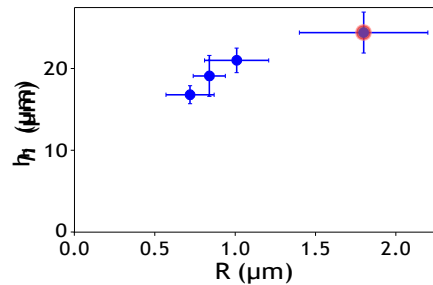


Figure 5.12: Évolution de  $h_i$ , défini comme le minimum de  $h(U)$ , avec  $R$  le rayon des microgels de Carbopol, mesuré avec de la R6G concentrée à  $3 \mu\text{mol/L}$ . En rouge : Carbopol ETD 0.5% TM (mélangé à la main).

La figure 5.12 donne les mesures de  $h_i$  en fonction de  $R$ , où  $R$  est la taille mesurée selon la procédure détaillée au chapitre 3 ( $C_{R6G} = 3 \mu\text{mol/L}$ ). On constate cette fois-ci que  $h_i$  est une fonction croissante de  $R$ , même si l’effet n’est pas flagrant puisqu’un facteur 3 en taille de microstructure ne fait gagner qu’un facteur 1.5 en épaisseur. Ce graphe suggère que l’épaisseur du film à basse vitesse est limitée par la microstructure. Il serait intéressant de réaliser des expériences sur des microgels de taille plus petite, mais en conservant la rhéologie de Herschel-Bulkley. Les microgels de pNIPAM, dont le rayon  $R$  mesure entre 300 et 500  $\mu\text{m}$  de rayon (selon la concentration de tensioactifs) dans les conditions de notre expérience, seraient donc de bons candidats pour approfondir cette étude.

11. La longueur de coopérativité ne doit pas être confondue avec la distance moyenne entre deux enchevêtrements de chaînes de polymère. Ce choix de notation identique est certes malheureux, mais tellement répandu dans la littérature que j’ai préféré le conserver.

### 5.3.3 Comportement à haute vitesse

#### Comparaison de deux systèmes de contrainte seuil faible

La figure 5.13(a) présente les courbes  $h(U)$  pour deux échantillons de Carbopol de contrainte seuil inférieure à 1 Pa, et dont les courbes d'écoulement tracées figure 5.13(b) sont très semblables. Les trois paramètres de Herschel-Bulkley  $\sigma_Y$ ,  $K$ ,  $n$  sont légèrement plus élevés pour le Carbopol U10 0.3% que pour le Carbopol ETD 0.25% (voir tableau 5.1).

Suivant la loi d'Oswald-Frankel, équation (5.14), on trace la loi de puissance  $U^{2n/(2n+1)}$ , ajustée "à la main" sur les points mesurés à haute vitesse pour chacun des deux échantillons. Le ratio entre les préfacteurs des deux droites correspond au rapport des consistances  $K$  des deux échantillons, ce qui est cohérent avec l'équation (5.14) puisque les grandeurs capillaires et  $n$  sont quasiment identiques. Nous ne pouvons cependant pas affirmer que la loi d'Oswald-Frankel est vérifiée à haute vitesse d'entraînement, et ceci pour plusieurs raisons :

- Nous n'avons pas suffisamment de points pour prétendre pouvoir ajuster une loi de puissance.
- Il faudrait comparer les résultats expérimentaux à une loi comprenant le préfacteur numérique exacte, analogue à celui de la loi de Frankel équation (5.1). Le préfacteur serait possible à obtenir en traitant numériquement le problème hydrodynamique pour un fluide d'Oswald.
- Elle ne marche pas du tout pour les autres systèmes, pour lesquels les paramètres rhéologiques  $\sigma_Y$  et  $K$  sont nettement plus grands (voir tableau 5.1). En effet, les données des Carbopol ETD plus concentrés ont déjà été tracées sur la figure 5.11, et même si je rediscuterai de leur comportement à grande vitesse plus loin, il est facile de voir que la loi d'Oswald-Frankel ne décrit pas ces systèmes.
- Un ajustement en loi de puissance  $h \propto U^p$  sur les 3 ou 4 points les plus élevés des courbes  $h(U)$  donne un exposant  $p$  inférieur à  $2n/(2n+1)$ , qui comme on le rappelle vaut environ 1/2.

Nous disposons en fait de plusieurs arguments pour expliquer la dernière raison, et je les détaillerai progressivement dans la suite. Le premier est la présence de  $h_i$ , qui implique que l'épaisseur  $h$  mesurée soit supérieure à celle prédite par la loi d'Oswald-Frankel à faible vitesse d'entraînement. Même si l'origine de  $h_i$  n'est pas claire, il semblerait que ce comportement soit spécifique aux fluides à seuil. Il est donc nécessaire de faire tendre  $\sigma_Y$  vers zéro pour tester la pertinence de l'équation (5.14).

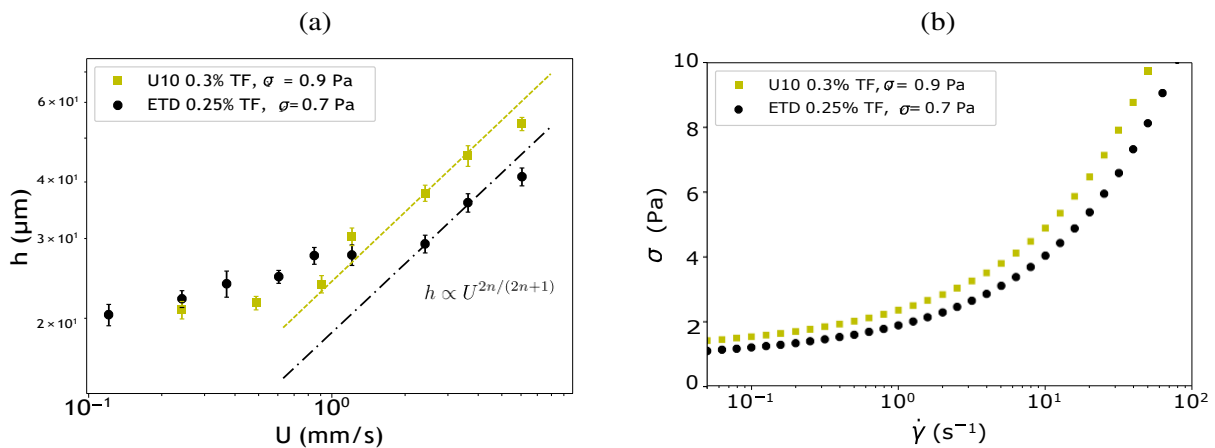


Figure 5.13: (a) Épaisseur  $h$  des films de Carbopol ETD 0.25% et U10 0.3% en fonction de  $U$ . Les mesures sont réalisées en transmission. Les courbes pointillées représentent les lois de puissances de Oswald-Frankel, équation (5.14). Carbopol U10 :  $\gamma = 2.4 \times 10^{-3} U^{2n/(2n+1)}$ . Carbopol ETD :  $\gamma = 1.9 \times 10^{-3} U^{2n/(2n+1)}$ . (b) Courbes d'écoulement des deux mêmes échantillons de Carbopol. Les paramètres de la loi de HB  $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n$  sont rassemblés dans le tableau 5.1, et sont très proches pour les deux systèmes.



### Films de solutions de PAA non-réticulé : contrainte seuil nulle

La figure 5.14 présente des résultats de mesure de réflectométrie pour les films de solutions de PAA non-réticulé. Les paramètres rhéologiques et capillaires des solutions sont indiqués dans le tableau 5.1. Les contraintes seuil sont nulles, et les valeurs de  $K$  et  $n$  sont sensiblement différentes dans les deux systèmes : pour le PAA le plus concentré,  $K$  est supérieur et  $n$  est inférieur. Remarquons tout d'abord que, conformément à ce qu'on attend,  $h$  ne tend pas vers un plateau à basse vitesse.

Les droites pointillées indiquent  $h_{OFr}$  selon l'équation (5.14), sans tenir compte d'un éventuel préfacteur numérique. On serait tenté de dire que la loi d'Oswald-Frankel représente bien les données à basse vitesse, mais l'écart à plus haute vitesse est important. Cela suggère soit un décrochage de l'épaisseur du film par rapport à la théorie au-delà d'une certaine vitesse (par exemple  $U \sim 1$  mm/s), soit une invalidité de l'équation (5.14) sur toute la gamme de  $U$ . Les droites en trait plein indiquent la loi de puissance  $h \propto U^p$  ajustée sur les données. Les exposants  $p$  obtenus sont inférieurs à  $2n/(2n + 1)$  qui vaut 0.65 et 0.59 pour le PAA 0.5% et le PAA 1% respectivement. Je discute les sources possibles de cet écart au paragraphe 5.3.4.

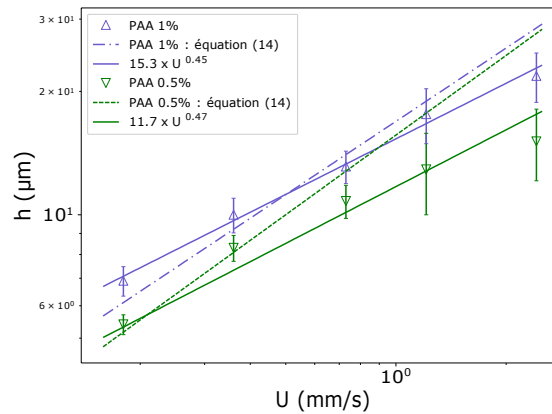


Figure 5.14: Epaisseur des films de PAA en fonction de  $U$ . Les mesures ont été réalisées en réflectométrie. Les droites pointillées représentent les fonctions théoriques  $h_{OFr}$  avec un préfacteur égal à 1 (équation (5.14)). Les droites en trait plein indiquent les ajustements en loi de puissance  $h \propto U^p$ , dont les équations sont données dans la légende.

### 5.3.4 Discussion sur le taux de cisaillement dans le film

#### Évaluation des contraintes rhéologiques et capillaires

On peut estimer plusieurs types de contraintes dans le film à partir de nos données qui nous permettront d'en donner une représentation différente. Commençons par rappeler quelques grandeurs caractéristiques du cadre du modèle de Frankel à l'aide de la figure 5.15.

**Contrainte rhéologique** En supposant que le taux de cisaillement puisse s'écrire  $\dot{\gamma} \sim U/h$ , on peut calculer une contrainte "rhéologique"<sup>12</sup>, notée  $\sigma_{rh}$  :

$$\sigma_{rh} = \sigma_{\gamma} + K \frac{U}{h}^n \quad (5.15)$$

**Contrainte capillaire** On peut aussi calculer une contrainte capillaire dans le film, notée  $\sigma_{cap}$ , qui est seulement liée aux propriétés interfaciales et à l'épaisseur du film. En évaluant le gradient de pression capillaire dans

12. Le terme de contrainte rhéologique n'est pas forcément très adroit, mais je réserve celui de "contrainte visqueuse" à la contribution visqueuse  $K(\dot{\gamma})^n$ .

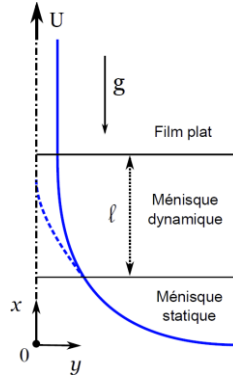


Figure 5.15: Schéma d'un demi-film de Frankel et rappel de la définition du ménisque dynamique (voir paragraphe 1.5.4 de ce manuscrit). Le rayon de courbure du ménisque statique est de l'ordre de la longueur capillaire  $l_c$ , celui-ci crée donc une succion capillaire  $P \sim \gamma/l_c$ , qui est à l'origine d'un gradient de pression établi sur la longueur  $l$  du ménisque dynamique. La continuité de la courbure des deux ménisques implique par ailleurs  $\frac{h}{\ell^2} \sim \frac{1}{l_c}$ .

le ménisque dynamique  $\nabla P \sim \gamma/(l_c l)$ , ainsi que la longueur du ménisque dynamique  $l = (l_c h)^{1/2}$ , on dérive  $\sigma_{cap}$  de l'équation de Stokes :

$$\sigma_{cap} \sim h \nabla P \sim \frac{\gamma h^{1/2}}{l_c} . \quad (5.16)$$

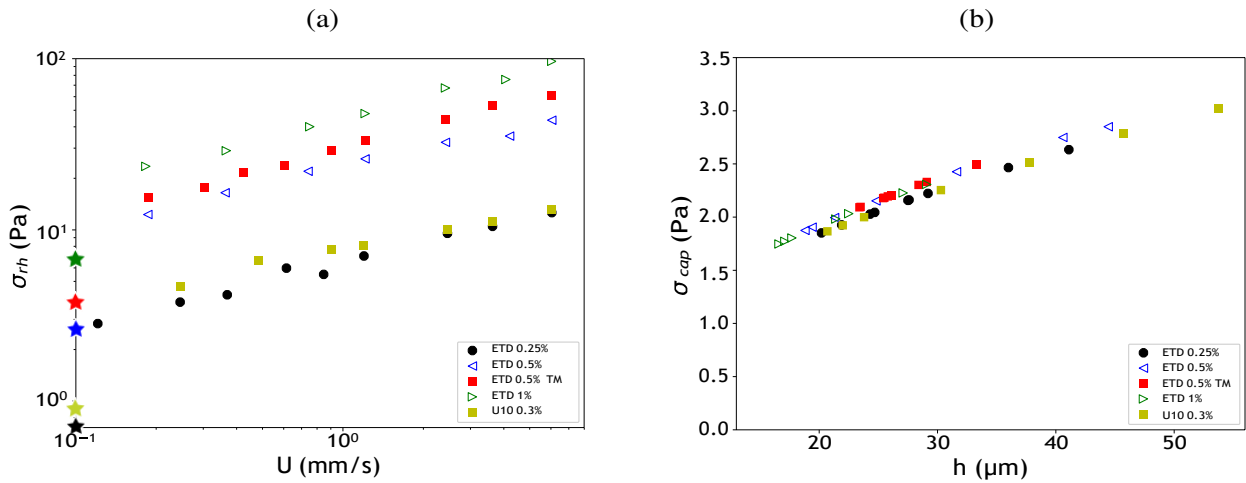


Figure 5.16: (a) Contrainte rhéologique  $\sigma_{rh}$ , équation (5.15), tracée en fonction de  $U$ . Les étoiles indiquent les valeurs des contraintes seuil, voir tableau 5.1 pour tous les paramètres. (b) Contrainte capillaire  $\sigma_{cap}$ , équation (5.16), tracée en fonction de  $h$ .

La figure 5.16 donne les valeurs de  $\sigma_{rh}$  et  $\sigma_{cap}$  en fonction de  $U$  et  $h$  respectivement. Comme on l'a déjà vu plus haut,  $\sigma_{rh}$  est très grande devant  $\sigma_Y$  (indiquée par les étoiles). La variation de  $\sigma_{rh}$  selon le système, à  $U$  fixé, est essentiellement un effet de  $\sigma_Y$  et de  $K$ , car les autres paramètres varient assez peu, y compris  $h$  (voir figures 5.11 et 5.13). La contrainte capillaire varie en  $h^{1/2}$ , donc sur un facteur 2 seulement dans nos expériences, et elle ne dépend quasiment pas du système. Remarquons que  $\sigma_{cap}$  est du même ordre de grandeur que  $\sigma_Y$ , ce qui nous laisse penser que nous sommes dans le régime capillaire.

**Conclusion** L'idée principale du modèle de Frankel est de traduire l'équilibre entre les contraintes  $\sigma_{rh}$  et  $\sigma_{cap}$ . Or ici, on obtient que  $\sigma_{rh} \gg \sigma_{cap}$ . Cela suggère que la contrainte de cisaillement réelle est très inférieure à la contrainte estimée avec le taux de cisaillement apparent  $U/h$ , autrement dit que l'on surestime les gradients

de vitesse ou la viscosité dans le film lorsqu'on calcule ces contraintes.

On peut proposer plusieurs mécanismes pour expliquer cela, et chacun fera l'objet d'une discussion plus approfondie dans la suite.

- La vitesse de l'interface est différente de  $U$ , invalidant l'hypothèse d'interface incompressible.
- La vitesse du fluide est différente de la vitesse de l'interface : la suspension de Carbopol glisse sur l'interface.
- L'écoulement du fluide n'est pas prédit par la rhéologie macroscopique : effets instationnaires, et effets de rhéologie non-locale dus au confinement.
- La concentration en Carbopol dans le film entraîné n'est pas égale à celle du réservoir.

Il sera souvent difficile d'être quantitatif par manque d'information sur nos systèmes, si bien que le comportement des films de Carbopol est probablement le résultat d'une combinaison de ces effets.

### Retour sur l'hypothèse d'interfaces rigides

Une interface dite incompressible est capable de supporter la contrainte visqueuse de l'écoulement sans se déformer. Autrement dit, une petite déformation de son aire lui permet de générer une contrainte Marangoni arbitrairement grande. Je renvoie au paragraphe 1.5.3 pour une introduction à ce sujet. Dans ce paragraphe, j'évalue la contrainte de Marangoni et je discute de la conséquence d'une éventuelle dilatation de l'interface sur l'épaisseur  $h$  du film entraîné.

**Contrainte de Marangoni** Supposons que l'entraînement du film dilate de  $dA$  l'aire des interfaces. Cette déformation entraîne une augmentation de la tension de surface  $d\gamma$  proportionnelle à son élasticité

$$d\gamma = E' \frac{dA}{A} . \quad (5.17)$$

La contrainte Marangoni  $\sigma_{Ma}$  est le gradient de tension de surface le long de l'interface courbée, soit en ordre de grandeur

$$\sigma_{Ma} \sim \frac{d\gamma}{l} \sim \frac{E' dA}{l A} \sim \frac{E'}{(lch)^{1/2}} \frac{dA}{A} . \quad (5.18)$$

L'élasticité interfaciale de nos systèmes n'a pas été mesurée. En s'appuyant sur des travaux de la littérature utilisant un mélange SDS-dodécanol, on peut évaluer  $E' \sim 50$  mN/m [142, 205]. Restons malgré tout prudent-es pour l'identification de nos systèmes à ceux étudiés dans les références citées. En effet, nous travaillons à des concentrations en tensioactifs supérieures (d'un facteur 2 à 10), et nous avons en plus le Carbopol qui s'adsorbe aussi légèrement à l'interface, comme je l'ai discuté à la section 2.5 de ce manuscrit.

Pour supporter les autres contraintes dans le film (figure 5.16), l'interface doit générer une contrainte de Marangoni du même ordre de grandeur. Il convient donc de comparer  $\sigma_{Ma}$  à  $\sigma_{cap}$  et  $\sigma_{rh}$ .

- En écrivant que  $\sigma_{Ma} \sim \sigma_{cap} \sim 1$  Pa, on obtient  $dA/A \sim 0.5\%$  : l'interface ne se déforme pas.
- En écrivant que  $\sigma_{Ma} \sim \sigma_{rh}$ , la conclusion dépend du système étudié. Pour le PAA 1%, on a au maximum  $\sigma_{rh} \sim 5$  Pa, ce qui donne  $dA/A \sim 2.5\%$ . L'hypothèse reste valide dans ce cas. Pour les échantillons de Carbopol, l'hypothèse est déjà un peu plus discutable. En effet  $\sigma_{rh}$  est donnée sur la figure 5.16(a), et conduit à  $dA/A$  variant entre 1 et 50%. Même si nous pensons que  $\sigma_{rh}$  est surestimée, il est possible que l'interface soit déformée pour les films de Carbopol entraînés à haute vitesse. Expliquons alors le rôle de cette déformation sur  $h$ .

**Conséquence de la non-rigidité de l'interface** Reprenons le schéma de la figure 5.15. Le moteur de l'entraînement du film est l'interface, dont la vitesse réelle est inférieure à  $U$  si elle se déforme. On cherche la conséquence sur le profil de vitesse  $u(y)$ . Comme le fait par exemple la référence [137], on peut réécrire l'équation

de Stokes dans le ménisque dynamique avec une condition aux limites semi-rigide à l'interface<sup>13</sup>. On obtient :

$$\partial_x \gamma = \frac{h}{2} \partial_x P, \quad (5.19)$$

avec  $\partial_x P$  le gradient de pression capillaire le long de l'interface. En traduisant l'équation (5.19) en ordre de grandeur, on obtient une épaisseur limite

$$h_{\text{sat}} \sim \epsilon l_c \frac{E}{\gamma}, \quad (5.20)$$

avec  $\epsilon = dA/A$  la déformation de l'interface. On constate alors que la dilatation de l'interface entraîne une épaisseur de film qui ne dépend pas de la vitesse. Autrement dit, lorsque l'interface ne peut plus supporter la contrainte visqueuse dans le film,  $h$  sature à une limite donnée par l'équation (5.20), comme l'ont montré Champougny *et al.* [137] sur des liquides simples.

Essayons d'évaluer  $h_{\text{sat}}$  pour les systèmes où l'on s'attend à avoir la plus grande déformation de l'interface. En prenant  $\epsilon \sim 10\%$ ,  $E \sim 4 \gamma$ , et  $l_c \sim 1$  mm, on obtient  $h_{\text{sat}} \sim 400$   $\mu\text{m}$ . La figure 5.11 montre qu'on mesure une épaisseur  $h$  nettement inférieure à  $h_{\text{sat}}$ . L'épaisseur des films de Carbopol ETD 1% TF et 0.5% TM dépend d'ailleurs peu de  $U$  sur toute la gamme de vitesse, on pourrait alors penser qu'ils passent continûment d'un régime basse vitesse où  $h$  est imposée par la microstructure, à un régime de saturation à  $h_{\text{sat}}$ , mais ce n'est pas très convaincant au vu des ordres de grandeurs calculés.

**Conclusion** Il est finalement peu probable que la dilatation des interfaces joue un rôle majeur dans nos expériences.

### Retour sur l'hypothèse de stationnarité de l'écoulement du Carbopol

Lorsque la suspension de Carbopol s'écoule dans le ménisque dynamique, le temps caractéristique durant lequel elle est cisailée est de l'ordre de  $t \sim l/U \sim 0.1$  s, ce qui est très inférieur à la durée passée sur un point de mesure de la courbe de rhéologie,  $T_{\text{mes}} = 20$  s. Il est donc possible que la loi de Herschel-Bulkley, mesurée de telle sorte à être en régime stationnaire comme nous le faisons, ne soit pas représentative de l'écoulement dans le film qui se fait à des échelles de temps plus courtes. Il serait intéressant de voir comment une durée de mesure plus courte au rhéomètre affecterait l'exposant  $n$  de la loi de Herschel-Bulkley, et d'observer les conséquences sur la loi d'Oswald-Frankel 5.14.

Cependant, des courbes d'écoulement de Carbopol à  $T_{\text{mes}}$  variable réalisées durant la thèse de Laure Petit suggèrent que cette piste ne va pas dans le bon sens [156]. En effet, aux temps courts, le système génère une contrainte de cisaillement plus élevée qu'en régime stationnaire, ce qui entraîne un  $n$  apparent plus élevé. L'exposant  $2n/(2n + 1)$  de (5.14) serait donc plus grand, alors que les données de la figure 5.14 sur le PAA donnent un exposant inférieur à la valeur théorique. Il serait tout de même nécessaire de mesurer une courbe d'écoulement avec des durées par points modélisant l'expérience de tirage de film pour pouvoir définitivement écarter ou non le rôle des effets instationnaires.

### Influence du glissement

Pour évaluer l'influence du glissement et de l'écoulement coopératif sur les courbes  $h(U)$  il nous faudrait bien mieux connaître la constitution des interfaces et la façon dont les microgels interagissent avec ces dernières. On pourrait alors estimer certains paramètres essentiels pour quantifier ces effets : longueur de glissement, coefficient de friction, contrainte et fluidité à la paroi... Néanmoins, quelques considérations simples permettent de justifier que les effets de confinement conduisent à un amincissement du film par rapport à celui prédit par la théorie macroscopique.

13. Il suffit de reprendre l'équation 1.24 (partie 1.6.4), puis de l'intégrer entre  $y = 0$  et  $y = h/2$  en posant  $\eta \partial_y = \partial_x \gamma$  à l'interface.

Supposons que l'interface soit incompressible, et qu'elle se déplace donc à la vitesse  $U$ . Le glissement du fluide par rapport à l'interface se traduit par une différence de vitesse  $V_g$  entre la vitesse de l'interface et la vitesse du fluide en  $y = h/2$ , notée  $u_w$  :

$$U = u_w + V_g . \quad (5.21)$$

L'équation de Stokes en loi d'échelle s'écrit

$$\frac{\sigma}{h} \sim \nabla P , \quad (5.22)$$

et nous donne ainsi la contrainte à la paroi  $\sigma_w \sim h\nabla P$ .

Pour fixer les idées, supposons que l'on a un fluide newtonien de viscosité  $\eta$ , donc  $\sigma_w \sim \eta u_w/h$ . Supposons ensuite que le glissement est décrit par une condition de Navier  $V_g = \frac{b}{\eta}\sigma_w$ , avec  $b$  la longueur de glissement et  $\sigma_w$  la contrainte à la paroi.

L'équation (5.22) nous donne alors d'une part  $u_w \sim \frac{h^2}{\eta}\nabla P$ , et d'autre part  $V_g \sim \frac{bh}{\eta}\nabla P$ .

En ré-écrivant la condition aux limites (5.21)

$$U \sim \frac{\nabla P}{\eta} (h^2 + bh) , \quad (5.23)$$

on voit apparaître deux contributions à l'épaisseur du film : la première est hydrodynamique, et redonne la loi de Frankel<sup>14</sup>, et la deuxième est due au glissement.  $h$  est la solution positive du polynôme du second degré :

$$h \sim \frac{\eta U + b^2}{\nabla P} - \frac{b}{2} \quad \text{soit, pour } b \text{ petit, } h \sim h_{\text{Fr}} - \frac{b}{2} , \quad (5.24)$$

où l'on a introduit l'épaisseur prédite par la loi de Frankel  $h_{\text{Fr}} \sim \frac{\eta U}{\nabla P} \sim l_c(\eta U/\gamma)^{2/3}$ . À notre connaissance, le glissement de microgels proches d'une interface liquide-gaz n'a jamais été étudié. Il est donc délicat d'avancer quoique ce soit sur l'ordre de grandeur de la longueur de glissement, ou sur ses dépendances avec la concentration en polymère et la contrainte à la paroi. Cela dit, le glissement permet clairement de justifier que l'épaisseur mesurée est inférieure à celle attendue, aussi bien dans le régime de grande vitesse que pour les valeurs du plateau à basse vitesse des systèmes de contrainte seuil élevée (voir valeurs de  $h_D$  dans le tableau 5.2).

Le même raisonnement avec une condition de glissement quadratique  $V_g = \mu\sigma_w^2$  où  $\mu$  est un coefficient de friction, conduit à

$$U \sim \frac{\nabla P h^2}{\eta} (1 + \eta\mu\nabla P) , \quad (5.25)$$

et la suite du calcul nous mène au même genre de conclusion.

### Influence de la coopérativité

La taille caractéristique de la microstructure du Carbopol n'est pas négligeable devant l'épaisseur du film. Nous sommes donc dans une situation d'écoulement confiné sensible aux comportements coopératifs, décrits par exemple par le modèle KEP et le modèle de fluidité, que j'ai présentés au paragraphe 1.2.3. Différents travaux portant sur les écoulements confinés de fluides à seuil dans le cadre du modèle de fluidité montrent que l'écoulement est fluidisé, c'est-à-dire que les vitesses mesurées sont plus élevées que celles prédites par la rhéologie macroscopique [30, 34, 66, 109, 152]. En particulier, la consistance  $K$  vérifie expérimentalement une loi de type

$$K = K_\infty \left( 1 - \frac{\xi}{h} \right) . \quad (5.26)$$

Le tableau 5.2 donne les valeurs de  $\xi$  tirées de la référence [30]. En les comparant à  $h$ , on constate que le confinement entraîne une diminution de  $K$ , pouvant varier de 15 à 50% selon les systèmes et la vitesse d'entraînement du film.

14. Rappelons que  $\nabla P \sim \gamma/(l_c)$ , et que  $l \sim (hl_c)^{1/2}$ .

Par ailleurs, il est possible de résoudre les équations du modèle de fluidité dans le film, et d'en déduire (ne serait-ce que qualitativement) l'influence d'un rapport  $h/\xi$  fini sur  $h$ . La conclusion n'est pas immédiate, car on obtient alors deux termes de signes opposés dont on ne peut évaluer la valeur. En effet, il nous manque des informations cruciales pour être plus quantitatif·ves ici, telles que la valeur de la fluidité à la paroi par exemple. La valeur de la fluidité à la paroi est mesurée et discutée dans certains travaux [30, 34], mais il s'agit d'écoulements sur des surface lisses et en verre. Son origine n'est déjà pas vraiment claire, il serait donc ambitieux de chercher à l'évaluer à une interface fluide liquide-gaz chargée de tensioactifs...

### Concentration en Carbopol dans le film ?

Dans tout ce qui précède, j'ai supposé que la concentration en Carbopol dans le film était identique à celle du réservoir. Cependant, des expériences récentes d'entraînement de suspensions granulaires ont montré qu'à faible vitesse, le film entraîné peut être appauvri en particules [62, 63]. Il n'est pas évident qu'une suspension de particules déformables comme le Carbopol se comporte de la même manière. Cependant, si le film est moins chargé en polymère, sa contrainte seuil et sa viscosité diminuent, ce qui réduit la contrainte rhéologique dans le film. Pour évaluer cet effet, il pourrait être instructif de mettre en place un dispositif de LIF (laser induced fluorescence) sur l'expérience, et d'utiliser les fluorophores étudiés au chapitre 3 mélangés au Carbopol pour estimer les proportions relatives de solvant et polymère entraînées dans le film.

## 5.4 Évolution du film aux temps longs

Les expériences de suivis temporels de films étaient motivées à l'origine par la question de la stationnarité de l'épaisseur  $h$  : peut-on bien considérer l'épaisseur constante pendant la création du film ? Quelles sont les échelles de temps associées au drainage, et comment se comparent-elles à celles de nos mesures ? Pour répondre à ces questions, j'ai enregistré quelques vidéos des expériences de tirage de film, à partir de la mise en mouvement de la plateforme, jusqu'à rupture du film. Une vidéo typique est présentée sur la chronophotographie de la figure 5.17. Cette section apporte quelques compléments sur la dynamique du film entraîné, et sur les précautions à prendre lors des mesures (5.4.1). Je présenterai ensuite l'apparition d'une instabilité aux temps longs, qui provoque une rupture du film dans des circonstances originales.

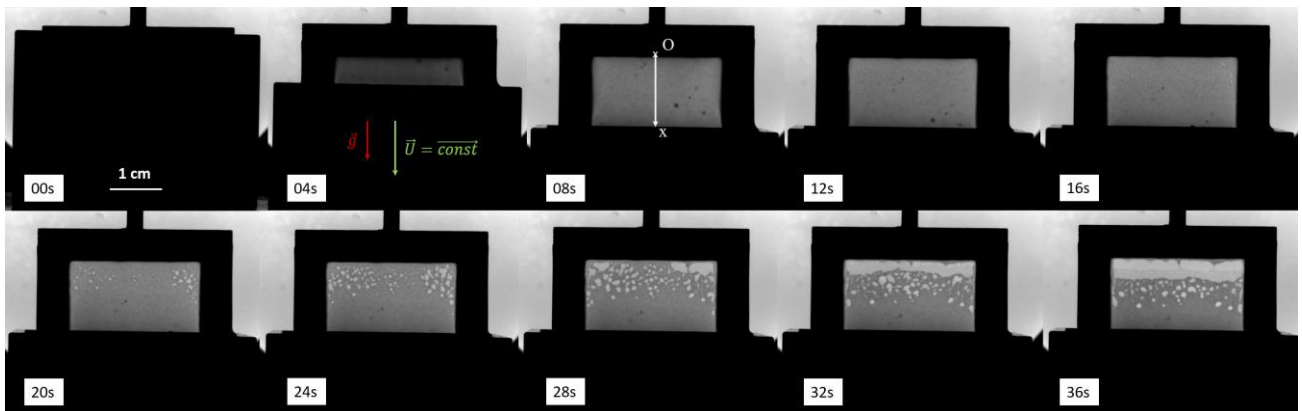


Figure 5.17: Chronophotographie d'une vidéo de tirage d'un film de Carbopol U10, de concentration  $c = 0.3\%$ , à une vitesse de  $U = 1.82$  mm/s. Une instabilité du film de savon apparaît à  $t = 16$  s (dans le coin supérieur droit du film) et se développe au cours du temps jusqu'à rupture du film.

### 5.4.1 Comportement général

Le traitement quantitatif de cette vidéo se fait de façon très similaire à ce qui a été présenté pour la mesure d'épaisseur en transmission partie 5.2.3. L'échantillon à étudier contient du Brilliant Black dont l'absorption a été calibrée. On définit une droite qui est commune à toutes les images de la vidéo (axe des  $x$  sur la figure 5.17), et on suit le profil de l'intensité le long de cette droite au cours du temps.

La figure 5.18 montre un exemple de graphique obtenu par cette procédure : l'épaisseur est représentée en couleur, le temps en abscisse et la position le long de la ligne en ordonnée. La vitesse de tirage  $U$  est donnée par la pente représentée en pointillé rouge.

Afin de faciliter la description de la figure, plaçons-nous à une position  $x$  fixée, par exemple égale à 4 mm. Tant que  $t < 10$  s (trait noir), on observe une épaisseur constante, de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$ . qui diminue ensuite jusqu'à atteindre une quinzaine de micromètres. La ligne noire marque donc la durée pendant laquelle l'approximation d'épaisseur constante correspondant à la dynamique stationnaire du film est valable. Au-delà de cette durée, le drainage amincit considérablement le film, et présente de plus une dynamique apparemment assez aléatoire dont on a caractérisé peu d'éléments.

À la base du film, entourée en vert, on a une zone épaisse qui se développe une fois que la cuve est immobile. Il s'agit du ménisque reliant le film de savon au réservoir, qui s'épaissit par drainage du film. En haut du film, entourée en jaune, on a une zone fine résultant d'une instabilité.

### 5.4.2 Instabilité et rupture du film

#### Description qualitative

Les figures 5.17 et 5.18 montrent un phénomène d'instabilité qu'on voit apparaître aux temps longs sur tous les échantillons, quelle que soit la vitesse d'entraînement du film. Ces mesures d'épaisseur en transmission nous permettent d'amorcer une étude quantitative de l'instabilité, mais il y a différentes façons de l'observer, y compris "à l'œil nu".

**À l'œil nu :** Après un certain temps, variant de la dizaine de secondes à environ 1 minute selon la situation observée (type de Carbopol, concentration, vitesse d'entraînement), on voit apparaître des hétérogénéités dans le film, même quand celui-ci ne contient pas de colorant. En général, on peut distinguer trois phases dans le phénomène<sup>15</sup>.

- Phase 1 : On remarque des mouvements recirculation partant en général du bas du film et parcourant le film sur sa hauteur pour aller ensuite vers son centre. Cette phase se voit plutôt sur les deux gels de contrainte seuil faible : Carbopol U10 0.3% et Carbopol ETD 0.25%.
- Phase 2 : Le film se trouble légèrement. On remarque des fluctuations d'épaisseur (probablement de très faible amplitude par rapport à  $h$ ) sur toute sa surface, qui semblent être l'origine d'une diffusion de la lumière un peu différente.
- Phase 3 : Des sortes de petites "gouttes" se forment sur la partie haute du cadre, qui grossissent, puis coalescent en plus grosses gouttes millimétriques. Une bande se forme en haut du film, elle s'élargit jusqu'à sa rupture.

**En réflectométrie :** Le contraste du spectre cannelé se perd au moment de la phase 2. Celle-ci commence parfois très tôt ( $t \approx 4$  à  $15$  s), ce qui explique qu'on ne puisse pas réaliser de mesure en réflectométrie à très basse vitesse. Par ailleurs, j'ai fait quelques tentatives de films avec du Carbopol 980 étudiées en réflectométrie, mais la phase 2 semble apparaître très tôt, rendant la mesure impossible. Cette phase est en fait celle qui m'a motivé

<sup>15</sup>. On considère ici que ces trois phases sont liées aux mêmes mécanismes physiques, bien qu'on ne puisse en réalité rien affirmer. La troisième phase est systématiquement observée, tandis que les deux premières sont d'intensités variables et parfois absentes



à développer la méthode de mesure par transmission de lumière, qui n'est pas interférentielle et s'affranchit donc de ce problème<sup>16</sup>.

**En transmission :** On peut alors préciser certaines phases.

- Phase 1 : Les recirculations de la phase 1 correspondent à des zones d'épaisseur faible (entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ ). On les voit sur les bords du film de la photo 5.8(a).
- Phase 2 : Cette phase n'est pas visible en transmission, les fluctuations d'épaisseur ne sont pas résolues par cette méthode de mesure.
- Phase 3 : Voir les figures 5.17 et 5.18. Les zones qui apparaissent en haut du film sont des régions de faible épaisseur (entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ ). En attendant plus longtemps, ces régions donnent lieu à d'autres régions dont l'épaisseur est encore plus fine ( $h \sim 1 \mu\text{m}$ ).

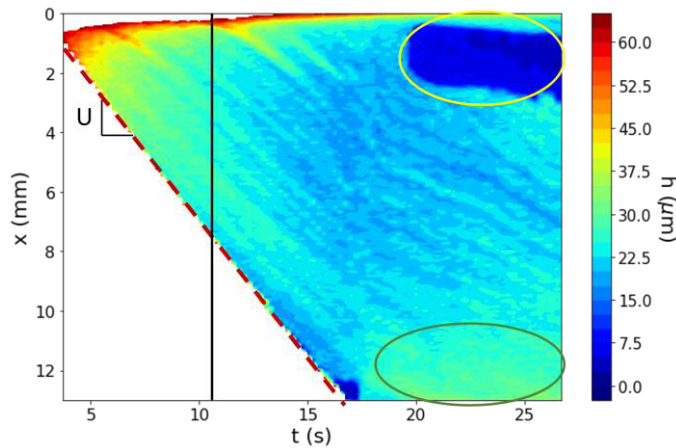


Figure 5.18: Épaisseur  $h$  (en couleur) du film de savon de Carbopol le long d'une ligne (tracée sur la chronophotographie figure 5.17) en fonction du temps pour un Carbopol U10 tiré à une vitesse de  $U = 0.908 \text{ mm/s}$ . Le cercle jaune montre l'instabilité du film (phase 3), le cercle vert montre la zone épaissie par drainage en bas du film. La ligne noire délimite un temps en dessous duquel le drainage est peu visible.

### Épaisseur critique déclenchant l'instabilité

Pour un même système, la phase 3 de l'instabilité se déclenche au bout d'un temps d'autant plus long que la vitesse d'entraînement du film est élevée. Sachant que  $h$  augmente avec  $U$ , et que le drainage du film provoque son amincissement, on peut imaginer que le paramètre pilotant l'apparition de l'instabilité soit l'épaisseur. Autrement dit, un film formé à partir d'un certain type de Carbopol ne peut pas maintenir une épaisseur homogène en dessous d'une certaine épaisseur, et se déstabilise en donnant lieu à des régions beaucoup plus fines. Les vidéos prises sur les Carbopol ETD 0.25% et U10 0.3%, dont les rhéologies sont très proches, ont donné lieu à l'étude quantitative suivante qui va bien dans le sens de cette interprétation.

On calcule le temps  $t_c$  entre le début du déplacement de la platine et l'apparition de la phase 3 de l'instabilité grâce aux acquisitions vidéos.  $t_c$  est de l'ordre de 20 secondes pour le Carbopol U10, et de l'ordre de 100 secondes pour le Carbopol ETD. Pour les deux systèmes,  $t_c$  augmente d'environ 15% lorsque la vitesse passe de 0.35 à 6 mm/s. Cette dernière tendance n'est pas très significative, en revanche, la différence entre les deux Carbopols est flagrante. On peut alors imaginer deux possibilités : soit les deux systèmes ne sont pas dans le même état quand l'instabilité se déclenche, soit ils sont bien dans le même état, mais le Carbopol U10 évolue vers celui-ci beaucoup plus rapidement. En supposant que le drainage du film soit dominé par sa rhéologie et sa capillarité<sup>17</sup>, les deux systèmes devraient se comporter de façon similaire, ce qui laisse plutôt croire à la première solution.

<sup>16</sup>. Les essais avec le Carbopol 980 ont été réalisés avant que je développe la méthode de mesure par transmission.

<sup>17</sup>. autrement dit, sans que la microstructure ne joue un rôle trop important, du moins aux temps intermédiaires inférieurs à 20 secondes.

Quoiqu'il en soit, on peut affirmer que le film de savon de Carbopol ETD est plus stable que celui-ci du Carbopol 980.

Étudions à présent l'épaisseur limite  $h_{lim}$  à partir de laquelle la phase 3 de l'instabilité se forme. Pour cela, on considère l'image de la vidéo où l'on voit la première région fine apparaître, par exemple l'image à 16 s de la chronophotographie 5.17. Sur cette image, on fait une mesure d'épaisseur standard dans la partie haute du film : on trace 2 profils d'intensité lumineuse  $I(x)$ , on vérifie que  $h$  est à peu près uniforme  $0 < x < 5$  mm (partie haute du film, là où l'instabilité se forme), et on moyenne les 2 mesures de  $h$  en  $x_m \approx 2.5$  mm.

La figure 5.19 présente les résultats obtenus en fonction de la vitesse de tirage  $U$ . Aux incertitudes de mesure près, on constate que l'épaisseur limite  $h_{lim}$  ne dépend pas de la vitesse de tirage  $U$ . On obtient pour le Carbopol U10 à  $c = 0.3\%$ ,  $h_{lim} = 18.53 \pm 0.59$   $\mu\text{m}$  et pour le Carbopol ETD à  $c = 0.25\%$ ,  $h_{lim} = 6.31 \pm 0.35$   $\mu\text{m}$ . Les erreurs données ici (et dans la légende de la figure 5.19) correspondent à la dispersion des mesures à laquelle on ajoute l'incertitude due à la méthode en transmission déjà discutée précédemment. Pour le Carbopol ETD, l'instabilité apparaît pour une épaisseur environ 3 fois moins grande que pour le Carbopol U10.

**Discussion** Nous avons vu au chapitre 3 que les microgels de Carbopol de rayon  $R$  s'agrègent en amas, dont la taille caractéristique est de quelques  $\mu\text{m}$ , voir de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . En particulier, on sait que la taille des amas de Carbopols U10 est plus grande que pour le Carbopol ETD, comme le suggèrent les travaux de Gutowski *et al.* [22], ou les mesures de la thèse de Loren Jørgensen [147]. Nos mesures de  $R$  ne montrent pas de différence entre les deux systèmes (voir chapitre 3) mais notre méthode est probablement moins sensible à la taille des amas de microgels que celle employée dans les travaux cités. De plus, nos systèmes sont fortement mélangés (TF), et cela sépare les amas. Malgré tout, le Carbopol est multi-échelle ; et le fait qu'on puisse mesurer une longueur de coopérativité  $\xi \sim 10\mu\text{m}$  des microgels suggère que le film se déstabilisant à  $h_{lim}$  puisse sonder cette longueur.

Des phénomènes d'agrégation de particules dans des films liquides minces ont été rapportés. On peut citer les travaux de Danov *et al.* [206] et de Kao *et al.* [61] sur des mono-couches confinant des colloïdes, qui conduisent à une décomposition spinodale pilotée par les contraintes capillaires. Dans notre cas, la déstabilisation observée rappelle celle mise en évidence par Keal *et al.* dans des films fins de microgels de pNIPAM [207], qui montre également un rôle de l'adsorption des microgels aux interfaces (autre différence potentielle entre le U10 et le ETD). En employant le vocabulaire de la décomposition spinodale, les régions "pauvres" en Carbopol se développant dans la partie haute du film au bout d'environ 30 secondes sont d'épaisseur comprise entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ . Cela correspond approximativement à  $2R$ , et pourrait alors suggérer qu'on a une mono-couche de microgels de Carbopol.<sup>18</sup> Enfin, la dernière épaisseur inférieure au micromètre qui apparaît pourrait correspondre à une couche de solvant pur, dont la rupture est proche. Le rapprochement avec les systèmes cités ci-dessus est délicat à cause de la polydispersité du Carbopol, il serait intéressant de voir si cette stabilité s'observe avec des systèmes de taille plus contrôlée (du pNIPAM par exemple) ou présentant une microstructure de taille caractéristique plus grande (une émulsion par exemple). Quoiqu'il en soit une étude beaucoup plus approfondie est nécessaire pour conclure sur la nature de cette instabilité.

## 5.5 Conclusion

- En combinant une technique de réflectométrie et une technique d'absorption de lumière par un colorant, nous mesurons l'épaisseur  $h$  d'un film mince formé à partir d'une suspension de Carbopol contenant des tensioactifs.  $h$  est de l'ordre d'une dizaine de micromètres, elle est principalement étudiée en fonction de la vitesse d'entraînement du film (modèle de Frankel).

<sup>18</sup>. Rappelons que la mesure d'épaisseur en transmission n'est plus très précise en dessous de  $10\mu\text{m}$ , puisque  $h$  devient alors très petite devant  $H$ .

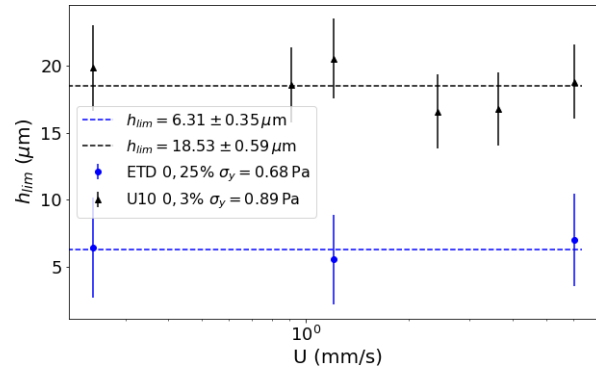


Figure 5.19: Épaisseur critique avant apparition de l'instabilité pour des films de Carbopol ETD (bleu) et U10 (noir) en fonction de la vitesse de tirage  $U$  dont chaque moyenne est tracée en pointillé.

- À basse vitesse d'entraînement,  $h$  tend vers un plateau, dont la valeur  $h_i$  est très éloignée de la prédiction de Derjaguin et Levi [191]. En effet,  $h_i$  ne dépend pas de la contrainte seuil, mais semble être liée à la microstructure du Carbopol.
- Aux temps longs, l'épaisseur du film diminue par drainage, jusqu'à atteindre une épaisseur critique dépendant du type de Carbopol. Le film forme des régions d'épaisseur micrométrique laissant croire que l'instabilité observée est un autre moyen de sonder la microstructure.



*Films de savon de fluides complexes, selon mon amie Soléanne.*



# Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le comportement de fluides à seuil – gels de Carbopol qui sont des suspensions de microgels de polymères - dans des écoulements confinés, c'est-à-dire dont la dimension caractéristique est de l'ordre de 10 à 100 fois la taille des microgels.

Pour quantifier le confinement, nous avons d'abord étudié la microstructure des microgels de polyélectrolyte par microscopie confocale de fluorescence. Nous observons que l'addition de rhodamine cationique donne une image du polymère, tandis que l'addition de fluorescéine anionique donne une image du solvant. Enfin, nous avons obtenu des images de microgels isolés à l'aide d'un marquage covalent du Carbopol avec de la rhodamine cadavérine. Nous en déduisons tout d'abord la taille caractéristique des microgels (rayon), comprise entre 0.5 et 2  $\mu\text{m}$  ; mais aussi l'influence de paramètres tels que la concentration du gel ou le protocole de préparation sur cette taille et les précautions à prendre pour déterminer cette dernière de façon robuste.

Le premier effet du confinement est d'exacerber les effets de surface, tel que le glissement à la paroi que nous avons étudié dans un micro-canal. Sous l'effet d'une différence de pression, le Carbopol est forcé à s'écouler dans un capillaire en verre épais de 300 micromètres. À l'aide d'un dispositif de micro-PIV (vélocimétrie par imagerie de particule) rapide, nous mesurons la vitesse de glissement en fonction de la contrainte à la paroi sur 6 ordres de grandeur en vitesse. À basses contraintes, le glissement des systèmes est prédit par le modèle élasto-hydrodynamique de Meeker et al. [104], qui couple écoulement visqueux dans le film de lubrification et déformation élastique des particules. En augmentant suffisamment la contrainte, nous avons mis en évidence une transition de la friction vers un régime linéaire : le mécanisme de friction qui domine dans ce cas ne dépend plus de la déformation des particules, mais est bien prédit à l'aide de la taille des microgels mesurée par microscopie de fluorescence. Enfin, nous discutons comment l'échelle de contrainte qui pilote la transition entre les deux régimes est liée à la distance à la concentration de jamming. Notre travail montre en particulier que le glissement des fluides à seuil est uniquement déterminé par des mécanismes de dissipation à l'échelle des microgels voisins de la paroi, et permet de réconcilier des données apparemment contradictoires de la littérature.

Enfin, nous rapportons des expériences inédites d'entraînement de films libres de fluides à seuil. L'épaisseur des films entraînés, de l'ordre de 10 micromètres, dépend faiblement de la vitesse, comme prédit par Derjaguin et Levi [191]. Cependant, de façon surprenante, l'épaisseur du film créé n'augmente pas avec la concentration en polymère, la contrainte seuil et les contraintes visqueuses responsables de l'entraînement, mais semble plutôt déterminée par la microstructure du gel de Carbopol et par sa dynamique. En effet, l'épaisseur du film correspond à la taille typique des réarrangements, mesurée indépendamment sur dans des gels de Carbopol cisailés [30].

Plusieurs perspectives se dessinent à l'issue de ce travail. Un premier axe consiste à exploiter la connaissance des interactions Carbopol-fluorophores et le développement d'un protocole de marquage fluorescent des microgels pour étudier le comportement des microgels sous écoulement : quel est le lien entre la durée des écoulements transitoires observés dans ces gels [47, 59] et la conformation des pelotes de polymères ? Peut-on observer le film de lubrification proche des parois ? Parallèlement, les résultats préliminaires obtenus sur les films de Carbopol mériteraient d'être élargis à d'autres fluides à seuil, correspondant à des tailles de microstructure plus petites (microgels de pNIPAM par exemple) ou plus grandes (émulsions), afin d'étudier de façon plus quantitative le fort confinement induit dans le film et son influence sur l'épaisseur du film créé.





# Bibliographie

- [1] Benjamin Dollet and Christophe Raufaste. Rheology of aqueous foams. *Comptes Rendus Physique*, 2014. 8
- [2] Elena Bayod, Ene Pilman Willers, and Eva Tornberg. Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *LWT - Food Science and Technology*, 2008. 8
- [3] H. Liu, X. M. Xu, and Sh. D. Guo. Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *LWT - Food Science and Technology*, 2007. 8
- [4] J. A. Lucey and H. Singh. Formation and physical properties of acid milk gels : a review. *Food Research International*, 1997. 8
- [5] Mathieu Leocmach, Mathieu Nespoulous, Sébastien Manneville, and Thomas Gibaud. Hierarchical wrinkling in a confined permeable biogel. *Science Advances*, 2015. 8
- [6] Dennis Laba. *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*. CRC Press, 1993. 9
- [7] Zhiwei Liu, Lei Liu, Huan Zhou, Jiali Wang, and Linhong Deng. Toothpaste microstructure and rheological behaviors including aging and partial rejuvenation. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2015. 9
- [8] Claude Verdier, Jocelyn Etienne, Alain Duperray, and Luigi Preziosi. Review : Rheological properties of biological materials. *Comptes Rendus Physique*, 2009. 9
- [9] K. Ramamurthy, E. K. Kunhanandan Nambiar, and G. Indu Siva Ranjani. A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2009. 9, 103
- [10] Thibaut Divoux, Valérie Vidal, Maurizio Ripepe, and Jean-Christophe Gémard. Influence of non-Newtonian rheology on magma degassing. *Geophysical Research Letters*, 2011. 9
- [11] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953. 9, 46, 48, 57, 62
- [12] Eric Brown and Heinrich M. Jaeger. Shear thickening in concentrated suspensions : phenomenology, mechanisms and relations to jamming. *Reports on Progress in Physics*, 2014. 10
- [13] Nicolas Fernandez, Roman Mani, David Rinaldi, Dirk Kadau, Martin Mosquet, Hélène Lombois-Burger, Juliette Cayer-Barrioz, Hans J. Herrmann, Nicholas D. Spencer, and Lucio Isa. Microscopic Mechanism for Shear Thickening of Non-Brownian Suspensions. *Physical Review Letters*, 2013. 10
- [14] Jeffrey F. Morris. Lubricated-to-frictional shear thickening scenario in dense suspensions. *Physical Review Fluids*, 2018. 10
- [15] Philippe Bourriane, Vincent Niggel, Gati en Polly, Thibaut Divoux, and Gareth H. McKinley. Unifying disparate experimental views on shear-thickening suspensions. 2020. 10
- [16] Patrick Oswald and Yves Quéré. *Rh eophysique : Ou comment coule la matière*. Belin, 2005. 10, 11, 40
- [17] V. Trappe, V. Prasad, Luca Cipelletti, P. N. Segre, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 2001. 11
- [18] Andrea J. Liu and Sidney R. Nagel. Jamming is not just cool any more. *Nature*, 1998. 11
- [19] Winslow H. Herschel and Ronald Bulkley. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzoll osungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 1926. 11, 44

- [20] H. M Princen and A. D Kiss. Rheology of foams and highly concentrated emulsions : IV. An experimental study of the shear viscosity and yield stress of concentrated emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989. 12
- [21] L. Becu, S. Manneville, and A. Colin. Yielding and flow in adhesive and non-adhesive concentrated emulsions. *Physical Review Letters*, 2006. 12, 16
- [22] Iris A. Gutowski, David Lee, John R. de Bruyn, and Barbara J. Frisken. Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions. *Rheologica Acta*, 2012. 12, 20, 38, 41, 44, 45, 57, 67, 68, 85, 127
- [23] Daniel Bonn, Morton M. Denn, Ludovic Berthier, Thibaut Divoux, and Sébastien Manneville. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics*, 2017. 12, 16, 43, 101
- [24] Roger T. Bonnecaze and Michel Cloitre. Micromechanics of Soft Particle Glasses. In Michel Cloitre, editor, *High Solid Dispersions*, Advances in Polymer Science, pages 117–161. Springer, 2010. 12
- [25] Peter Sollich, François Lequeux, Pascal Hébraud, and Michael E. Cates. Rheology of Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 1997. 12
- [26] S. M. Fielding, M. E. Cates, and P. Sollich. Shear banding, aging and noise dynamics in soft glassy materials. *Soft Matter*, 2009. 12
- [27] M. L. Falk and J. S. Langer. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E*, 1998. 12
- [28] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 2008. 13, 17, 18
- [29] Vincent Mansard and Annie Colin. Local and non local rheology of concentrated particles. *Soft Matter*, 2012. 13, 18
- [30] Baudouin Géraud, Loren Jørgensen, Christophe Ybert, Hélène Delanoë-Ayari, and Catherine Barentin. Structural and cooperative length scales in polymer gels. *The European Physical Journal E*, 2017. 13, 14, 18, 57, 67, 68, 117, 123, 124, 131
- [31] Olivier Pouliquen and Yoel Forterre. A non-local rheology for dense granular flows. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009. 13
- [32] Lydéric Bocquet, Annie Colin, and Armand Ajdari. Kinetic Theory of Plastic Flow in Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 2009. 13, 18
- [33] P. Hébraud and F. Lequeux. Mode-Coupling Theory for the Pasty Rheology of Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 1998. 13
- [34] Vincent Mansard, Lydéric Bocquet, and Annie Colin. Boundary conditions for soft glassy flows : slippage and surface fluidization. *Soft Matter*, 2014. 14, 18, 24, 26, 98, 123, 124
- [35] Philippe Coussot and Etienne Guyon. *Rhéophysique : La matière dans tous ses états*. EDP Sciences, 2012. 14
- [36] Teresa Liberto, Catherine Barentin, Jean Colombani, Anna Costa, Davide Gardini, Maurizio Bellotto, and Marie Le Merrer. Simple ions control the elasticity of calcite gels via interparticle forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019. 14
- [37] F. Restagno, H. Gayvallet, L. Bocquet, and E. Charlaix. Humidity Effects and Aging Behavior in Granular Media. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1998. 14
- [38] Luca Cipelletti and Laurence Ramos. Slow dynamics in glassy soft matter. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2005. 14
- [39] Yogesh M. Joshi and George Petekidis. Yield stress fluids and ageing. *Rheologica Acta*, 2018. 14
- [40] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 2002. 14

- [41] Thomas Gibaud, Catherine Barentin, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Shear-induced fragmentation of laponite suspensions. *Soft Matter*, 2009. 14
- [42] Peder Moller, Abdoulaye Fall, Vijayakumar Chikkadi, Didi Derks, and Daniel Bonn. An attempt to categorize yield stress fluid behaviour. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009. 14, 15
- [43] Daniel Bonn and Morton M. Denn. Yield Stress Fluids Slowly Yield to Analysis. *Science*, 2009. 15
- [44] Aika Kurokawa, Valérie Vidal, Kei Kurita, Thibaut Divoux, and Sébastien Manneville. Avalanche-like fluidization of a non-Brownian particle gel. *Soft Matter*, 2015. 15, 16
- [45] P. Coussot, J. S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheront, J. P. Guilbaud, H. T. Huynh, S. Jarny, and D. Lesueur. Coexistence of Liquid and Solid Phases in Flowing Soft-Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 2002. 15, 16
- [46] Guillaume Ovarlez, Sylvie Cohen-Addad, Kapil Krishan, Julie Goyon, and Philippe Coussot. On the existence of a simple yield stress fluid behavior. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2013. 15, 20
- [47] Thibaut Divoux, David Tamarii, Catherine Barentin, and Sébastien Manneville. Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid. *Physical Review Letters*, 2010. 15, 16, 21, 131
- [48] Willem K. Kegel and and Alfons van Blaaderen. Direct Observation of Dynamical Heterogeneities in Colloidal Hard-Sphere Suspensions. *Science*, 2000. 15
- [49] K. N. Nordstrom, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Dynamical heterogeneity in soft-particle suspensions under shear. *Physical Review E*, 2011. 15
- [50] Pinaki Chaudhuri, Ludovic Berthier, and Lydéric Bocquet. Inhomogeneous shear flows in soft jammed materials with tunable attractive forces. *Physical Review E*, 2012. 15
- [51] S. A. Rogers, D. Vlassopoulos, and P. T. Callaghan. Aging, Yielding, and Shear Banding in Soft Colloidal Glasses. *Physical Review Letters*, 2008. 16
- [52] M. E. Cates and S. M. Fielding. Rheology of giant micelles. *Advances in Physics*, 2006. 16
- [53] Guillemette Picard, Armand Ajdari, Lydéric Bocquet, and François Lequeux. Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids. *Physical Review E*, 2002. 16
- [54] P. Coussot and G. Ovarlez. Physical origin of shear-banding in jammed systems. *The European Physical Journal E*, 2010. 16
- [55] Vincent Mansard, Annie Colin, Pinaki Chaudhuri, and Lydéric Bocquet. A kinetic elasto-plastic model exhibiting viscosity bifurcation in soft glassy materials. *Soft Matter*, 2011. 16
- [56] Kirsten Martens, Lydéric Bocquet, and Jean-Louis Barrat. Spontaneous formation of permanent shear bands in a mesoscopic model of flowing disordered matter. *Soft Matter*, 2012. 16
- [57] Jeffrey D. Martin and Y. Thomas Hu. Transient and steady-state shear banding in aging soft glassy materials. *Soft Matter*, 2012. 16
- [58] Adam R. Hinkle and Michael L. Falk. A small-gap effective-temperature model of transient shear band formation during flow. *Journal of Rheology*, 2016. 16
- [59] Roberto Benzi, Thibaut Divoux, Catherine Barentin, Sébastien Manneville, Mauro Sbragaglia, and Federico Toschi. Unified Theoretical and Experimental View on Transient Shear Banding. *Physical Review Letters*, 2019. 16, 101, 131
- [60] J.F. Joanny, A. Johner, and T.A. Vilgis. Gels at interfaces. *The European Physical Journal E*, 2001. 16
- [61] Justin C. T. Kao and A. E. Hosoi. Spinodal decomposition in particle-laden Landau-Levich flow. 2012. 17, 127
- [62] Sergio Palma and Henri Lhuissier. Dip-coating with a particulate suspension. *Journal of Fluid Mechanics*, 2019. 17, 124

- [63] Alban Sauret, Adrien Gans, Bénédicte Colnet, Guillaume Saingier, Martin Z. Bazant, and Emilie Dressaire. Capillary filtering of particles during dip coating. *Physical Review Fluids*, 2019. [17](#), [124](#)
- [64] Vincent Grenard, Nicolas Taberlet, and Sébastien Manneville. Shear-induced structuration of confined carbon black gels : steady-state features of vorticity-aligned flocs. *Soft Matter*, 2011. [17](#)
- [65] S. A. Jones, B. Dollet, Y. Méheust, S. J. Cox, and I. Cantat. Structure-dependent mobility of a dry aqueous foam flowing along two parallel channels. *Physics of Fluids*, 2013. [17](#)
- [66] Baudouin Geraud, Lyderic Bocquet, and Catherine Barentin. Confined flows of a polymer microgel. *The European Physical Journal E*, 2013. [18](#), [23](#), [27](#), [88](#), [97](#), [98](#), [123](#)
- [67] Thomas Gibaud, Catherine Barentin, and Sébastien Manneville. Influence of Boundary Conditions on Yielding in a Soft Glassy Material. *Physical review letters*, 2009. [18](#)
- [68] J.-B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin. Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering. *The European Physical Journal E*, 2003. [18](#), [25](#), [26](#)
- [69] Emma Daly and Brian R. Saunders. A Study of the Effect of Electrolyte on the Swelling and Stability of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions. *Langmuir*, 2000. [19](#)
- [70] M. Heskins and J. E. Guillet. Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry*, 1968. [19](#)
- [71] Todd Hoare and Robert Pelton. Engineering Glucose Swelling Responses in Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgels. *Macromolecules*, 2007. [19](#)
- [72] Florent Pinaud, Lorenzo Russo, Sandra Pinet, Isabelle Gosse, Valérie Ravaine, and Neso Sojic. Enhanced electrogenerated chemiluminescence in thermoresponsive microgels. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. [19](#)
- [73] Toyochi Tanaka and David J. Fillmore. Kinetics of swelling of gels. *The Journal of Chemical Physics*, 1979. [19](#)
- [74] Satish Nayak, Hsienming Lee, Jean Chmielewski, and L. Andrew Lyon. Folate-Mediated Cell Targeting and Cytotoxicity Using Thermoresponsive Microgels. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. [19](#)
- [75] Todd R. Hoare and Daniel S. Kohane. Hydrogels in drug delivery : Progress and challenges. *Polymer*, 2008.
- [76] S. J. Curran, R. E. Hayes, A. Afacan, M. C. Williams, and P. A. Tanguy. Properties of Carbopol Solutions as Models for Yield-Stress Fluids. *Journal of Food Science*, 2002. [20](#)
- [77] Thibaut Divoux, Vincent Grenard, and Sébastien Manneville. Rheological Hysteresis in Soft Glassy Materials. *Physical Review Letters*, 2013. [21](#), [41](#)
- [78] C. L. M. H. Navier. Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, 1823. [21](#)
- [79] James Clerk Maxwell. VII. On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1879. [21](#)
- [80] Peter A. Thompson and Sandra M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 1997. [22](#)
- [81] Lydéric Bocquet and Jean-Louis Barrat. Flow boundary conditions from nano- to micro-scales. *Soft Matter*, 2007. [22](#)
- [82] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 2010. [22](#)
- [83] Hubert Hervet and Liliane Léger. Flow with slip at the wall : from simple to complex fluids. *Comptes Rendus Physique*, 2003. [22](#), [23](#)

- [84] Laurent Joly, Christophe Ybert, and Lyderic Bocquet. Nanohydrodynamique près d'une surface solide : caractérisation expérimentale à l'équilibre. *La Houille Blanche*, 2008. 22, 23
- [85] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J.-M. Benoît, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels. *Physical Review Letters*, 2006. 22, 23
- [86] Shi-Qing Wang and Patrick A. Drda. Superfluid-Like StickSlip Transition in Capillary Flow of Linear Polyethylene Melts. 1. General Features. *Macromolecules*, 1996. 22
- [87] Javier Sanchez-Reyes and Lynden A. Archer. Interfacial Slip Violations in Polymer Solutions : Role of Microscale Surface Roughness. *Langmuir*, 2003. 22
- [88] Marceau Hénot, Marion Grzelka, Jian Zhang, Sandrine Mariot, Iurii Antoniuk, Eric Drockenmuller, Liliane Léger, and Frédéric Restagno. Temperature-Controlled Slip of Polymer Melts on Ideal Substrates. *Physical Review Letters*, 2018. 22, 23
- [89] Benjamin Cross, Chloé Barraud, Cyril Picard, Liliane Léger, Frédéric Restagno, and Élisabeth Charlaix. Wall slip of complex fluids : Interfacial friction versus slip length. *Physical Review Fluids*, 2018. 22, 23, 24
- [90] Howard A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1995. 22, 24
- [91] Michel Cloitre and Roger T. Bonnecaze. A review on wall slip in high solid dispersions. *Rheologica Acta*, 2017. 22, 25, 26, 43
- [92] Abraham D. Stroock, Stephan K. W. Dertinger, Armand Ajdari, Igor Mezić, Howard A. Stone, and George M. Whitesides. Chaotic Mixer for Microchannels. *Science*, 2002. 23
- [93] Liangyong Chen, Yufeng Duan, Changsui Zhao, and Liguang Yang. Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 2009. 23
- [94] E. Pelletier, J. P. Montfort, and F. Lapique. Surface force apparatus and its application to nanorheological studies. *Journal of Rheology*, 1994. 23
- [95] Roger G. Horn, Olga I. Vinogradova, Michael E. Mackay, and Nhan Phan-Thien. Hydrodynamic slippage inferred from thin film drainage measurements in a solution of nonadsorbing polymer. *The Journal of Chemical Physics*, 2000. 23
- [96] Frédéric Restagno, Jérôme Crassous, Élisabeth Charlaix, Cécile Cottin-Bizonne, and Michel Monchanin. A new surface forces apparatus for nanorheology. *Review of Scientific Instruments*, 2002. 23
- [97] Cécile Cottin-Bizonne, Audrey Steinberger, Benjamin Cross, Olivier Raccurt, and Elisabeth Charlaix. Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces. *Langmuir*, 2008. 23
- [98] K. B. Migler, H. Hervet, and L. Leger. Slip transition of a polymer melt under shear stress. *Physical Review Letters*, 1993. 23
- [99] Liliane. Léger. Friction mechanisms and interfacial slip at fluid solid interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2002. 23
- [100] Marceau Hénot. *Glissement de polymères liquides*. thesis, 2018. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 23
- [101] Elmar Bonaccorso, Michael Kappl, and Hans-Jürgen Butt. Hydrodynamic Force Measurements : Boundary Slip of Water on Hydrophilic Surfaces and Electrokinetic Effects. *Physical Review Letters*, 2002. 23
- [102] Pierre Joseph and Patrick Tabeling. Direct measurement of the apparent slip length. *Physical Review E*, 2005. 23
- [103] Hua Hu, R. G. Larson, and J. J. Magda. Measurement of wall-slip-layer rheology in shear-thickening wormy micelle solutions. *Journal of Rheology*, 2002. 23



- [104] Steven P. Meeker, Roger T. Bonnecaze, and Michel Cloitre. Slip and Flow in Soft Particle Pastes. *Physical Review Letters*, 2004. [23](#), [24](#), [26](#), [27](#), [48](#), [56](#), [66](#), [99](#), [101](#), [131](#)
- [105] Jyoti R. Seth, Michel Cloitre, and Roger T. Bonnecaze. Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes. *Journal of Rheology*, 2008. [23](#), [24](#), [26](#), [27](#), [99](#)
- [106] Jyoti R. Seth, Clémentine Locatelli-Champagne, Fabrice Monti, Roger T. Bonnecaze, and Michel Cloitre. How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces? *Soft Matter*, 2011. [23](#), [25](#), [27](#)
- [107] Jose Fabian Ortega-Avila, José Pérez-González, Benjamín M. Marín-Santibáñez, Francisco Rodríguez-González, Seda Aktas, Moinuddin Malik, and Dilhan M. Kalyon. Axial annular flow of a viscoplastic microgel with wall slip. *Journal of Rheology*, 2016. [23](#), [27](#)
- [108] Marie Le Merrer, Rémi Lespiat, Reinhard Höhler, and Sylvie Cohen-Addad. Linear and non-linear wall friction of wet foams. *Soft Matter*, 2014. [24](#), [27](#), [88](#)
- [109] Julie Goyon, Annie Colin, and Lydéric Bocquet. How does a soft glassy material flow : finite size effects, non local rheology, and flow cooperativity. *Soft Matter*, 2010. [24](#), [98](#), [123](#)
- [110] Maude Ferrari and Christian Moyne. 2016. [24](#)
- [111] J.-B. Salmon, S. Manneville, A. Colin, and B. Pouligny. An optical fiber based interferometer to measure velocity profiles in sheared complex fluids. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2003. [24](#)
- [112] S. Manneville, L. Bécu, and A. Colin. High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2004. [24](#)
- [113] Douglass S. Kalika and Morton M. Denn. Wall Slip and Extrudate Distortion in Linear Low-Density Polyethylene. *Journal of Rheology*, 1987. [24](#)
- [114] Seda Aktas, Dilhan M. Kalyon, Benjamín M. Marín-Santibáñez, and José Pérez-González. Shear viscosity and wall slip behavior of a viscoplastic hydrogel. *Journal of Rheology*, 2014. [24](#)
- [115] P. Coussot. Yield stress fluid flows : A review of experimental data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2014. [24](#), [101](#)
- [116] P. G. de Gennes. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, 1980. [24](#)
- [117] F. Brochard and P. G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 1992. [24](#)
- [118] E. Durliat, H. Hervet, and L. Leger. Influence of grafting density on wall slip of a polymer melt on a polymer brush. *EPL (Europhysics Letters)*, 1997. [24](#)
- [119] Pierre Gilles de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979. [24](#)
- [120] Nikolai D. Denkov, Vivek Subramanian, Daniel Gurovich, and Alex Lips. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. [24](#), [27](#)
- [121] X. Zhang, E. Lorenceau, P. Basset, T. Bourouina, F. Rouyer, J. Goyon, and P. Coussot. Wall Slip of Soft-Jammed Systems : A Generic Simple Shear Process. *Physical Review Letters*, 2017. [24](#), [26](#), [27](#), [99](#)
- [122] X. Zhang, E. Lorenceau, T. Bourouina, P. Basset, T. Oerther, M. Ferrari, F. Rouyer, J. Goyon, and P. Coussot. Wall slip mechanisms in direct and inverse emulsions. *Journal of Rheology*, 2018. [25](#), [26](#), [99](#)
- [123] M. E. O'Neill and K. Stewartson. On the slow motion of a sphere parallel to a nearby plane wall. *Journal of Fluid Mechanics*, 1967. [25](#)
- [124] M. Chaoui and F. Feuillebois. Creeping Flow around a Sphere in a Shear Flow Close to a Wall. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 2003. [25](#)
- [125] L. R. White and S. L. Carnie. The drag on a flattened bubble moving across a plane substrate. *Journal of Fluid Mechanics*, 2012. [25](#)
- [126] José Pérez-González, Juan Javier López-Durán, Benjamín M. Marín-Santibáñez, and Francisco Rodríguez-González. Rheo-PIV of a yield-stress fluid in a capillary with slip at the wall. *Rheologica Acta*, 2012. [25](#)

- [127] Métivier Métivier, Rharbi Yahya, Magnin Albert, and Bou Abboud Antoine. Stick-slip control of the Carbopol microgels on polymethyl methacrylate transparent smooth walls. *Soft Matter*, 2012. 26
- [128] Thibaut Divoux, Véronique Lapeyre, Valérie Ravaine, and Sébastien Manneville. Wall slip across the jamming transition of soft thermoresponsive particles. *Physical Review E*, 2015. 26, 27, 28, 56, 88
- [129] Isabelle Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids*, 2013. 27, 33
- [130] F. P. Bretherton. The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, 1962. 27
- [131] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris, 2005. 28, 51
- [132] K. M. Sachin, Sameer Karpe, Man Singh, and Ajaya Bhattarai. Physicochemical Properties of Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB) and SodiumDodecyl Sulphate (SDS) Rich Surfactants in Aqueous Medium, At T = 293.15, 298.15, and 303.15 K. *Macromolecular Symposia*, 2018. 32, 52
- [133] Y. Moroi. *Micelles : Theoretical and Applied Aspects*. 1992. 32
- [134] D. Vollhardt, G. Brezesinski, S. Siegel, and G. Emrich. Phase Transition in Adsorbed Monolayers of Sodium Dodecyl Sulfate/Dodecanol Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 32
- [135] K. J. Mysels, K. Schinoda, and S. Frankel. *Soap films, studies of their thinning*. 1959. 32, 34, 35, 104
- [136] J. Lucassen and M. Van Den Tempel. Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science*, 1972. 33
- [137] Lorène Champougny. *Génération et rupture de films liquides minces*. thesis, 2015. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 33, 35, 104, 121, 122
- [138] Emmanuelle Rio and François Boulogne. Withdrawing a solid from a bath : How much liquid is coated ? *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017. 33, 34, 36, 104
- [139] P. Petit, J. Seiwert, I. Cantat, and A.-L. Biance. On the generation of a foam film during a topological rearrangement. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015. 34
- [140] Laurie Saulnier, Lorène Champougny, Gaël Bastien, Frédéric Restagno, Dominique Langevin, and Emmanuelle Rio. A study of generation and rupture of soap films. *Soft Matter*, 2014. 34, 36, 104, 114
- [141] Lorène Champougny, Benoit Scheid, Frédéric Restagno, Jan Vermant, and Emmanuelle Rio. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. *Soft Matter*, 2015. 34, 104
- [142] K. D. Wantke, H. Fruhner, and J. Örtengren. Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. 34, 121
- [143] L. Landau and B. Levich. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. In Pierre Pelcé, editor, *Dynamics of Curved Fronts*, pages 141–153. Academic Press, 1988. 34
- [144] B. Derjaguin. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Progress in Surface Science*, 1993. 34, 104
- [145] Baudouin Géraud. *Mouillage et dynamique confinée de fluides complexes*. thesis, 2013. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 38, 74, 88, 97
- [146] Bernard Cabane and Sylvie Hénon. *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007. 39, 52
- [147] Loren Jørgensen. *Wetting of yield-stress fluids : capillary bridges and drop spreading*. thesis, 2016. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 41, 47, 50, 52, 68, 77, 127
- [148] Pierre Lidon, Louis Villa, and Sébastien Manneville. Power-law creep and residual stresses in a carbopol gel. *Rheologica Acta*, 2017. 41



- [149] Pauline Lefrançois, Emmanuel Ibarboure, Bruno Payré, Etienne Gontier, Jean-François Le Meins, and Christophe Schatz. Insights into Carbopol gel formulations : Microscopy analysis of the microstructure and the influence of polyol additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. 41
- [150] Tapomoy Bhattacharjee, Christopher P. Kabb, Christopher S. O'Bryan, Juan M. Uruena, Brent S. Sumnerlin, W. Gregory Sawyer, and Thomas E. Angelini. Polyelectrolyte scaling laws for microgel yielding near jamming. *Soft Matter*, 2018. 41, 44, 46, 48
- [151] Thibaut Divoux, Catherine Barentin, and Sébastien Manneville. Stress overshoot in a simple yield stress fluid : An extensive study combining rheology and velocimetry. *Soft Matter*, 2011. 41
- [152] José Paredes, Matthias A. J. Michels, and Daniel Bonn. Rheology across the Zero-Temperature Jamming Transition. *Physical Review Letters*, 2013. 43, 123
- [153] David Lee, Iris A. Gutowski, Arthur E. Bailey, Laurent Rubatat, John R. de Bruyn, and Barbara J. Frisken. Investigating the microstructure of a yield-stress fluid by light scattering. *Physical Review E*, 2011. 44, 56, 57, 71, 73, 85
- [154] Andrey V. Dobrynin, Ralph H. Colby, and Michael Rubinstein. Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules*, 1995. 44, 66
- [155] Andrey V. Dobrynin and Michael Rubinstein. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science*, 2005. 44, 62, 64, 65, 66
- [156] Laure Petit. *Processus dynamiques au sein de matériaux vitreux mous*. thesis, 2009. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 45, 122
- [157] Paul Menut, Sebastian Seiffert, Joris Sprakel, and David A. Weitz. Does size matter ? Elasticity of compressed suspensions of colloidal- and granular-scale microgels. *Soft Matter*, 2012. 46, 56
- [158] Ashesh Ghosh, Gaurav Chaudhary, Jin Gu Kang, Paul V. Braun, Randy H. Ewoldt, and Kenneth S. Schweizer. Linear and nonlinear rheology and structural relaxation in dense glassy and jammed soft repulsive pNIPAM microgel suspensions. *Soft Matter*, 2019. 46, 56, 66
- [159] Jyoti R. Seth, Michel Cloitre, and Roger T. Bonnecaze. Elastic properties of soft particle pastes. *Journal of Rheology*, 2006. 46
- [160] R. Borrega, M. Cloitre, I. Betremieux, B. Ernst, and L. Leibler. Concentration dependence of the low-shear viscosity of polyelectrolyte micro-networks : From hard spheres to soft microgels. *EPL (Europhysics Letters)*, 1999. 48, 56
- [161] Priscilla Varges, Camila M. Costa, Bruno S. Fonseca, Mônica F. Naccache, and Paulo R. De Souza Mendes. Rheological Characterization of Carbopol® Dispersions in Water and in Water/Glycerol Solutions. *Fluids*, 2019. 48
- [162] Adrian Daerr and Adrien Mogne. Pendent\_drop : An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendent Drop. *Journal of Open Research Software*, 2016. 50, 51
- [163] Loren Jørgensen, Marie Le Merrer, Hélène Delanoë-Ayari, and Catherine Barentin. Yield stress and elasticity influence on surface tension measurements. *Soft Matter*, 2015. 52, 53
- [164] Gilbert D. Miles and Leo Shedlovsky. Minima in Surface Tension–Concentration Curves of Solutions of Sodium Alcohol Sulfates. *The Journal of Physical Chemistry*, 1944. 52
- [165] Jun Zhang and Yonggang Meng. Stick–Slip Friction of Stainless Steel in Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solution in the Boundary Lubrication Regime. *Tribology Letters*, 2014. 52
- [166] Y. Ishimuro and K. Ueberreiter. The surface tension of poly(acrylic acid) in aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*, 1980. 52
- [167] J. Boujlel and P. Coussot. Measuring the surface tension of yield stress fluids. *Soft Matter*, 2013. 52, 104, 115
- [168] A. Eslami and S. M. Taghavi. Viscous fingering of yield stress fluids : The effects of wettability. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2019. 52, 56

- [169] V. M. Starov, A. N. Tyatyushkin, M. G. Velarde, and S. A. Zhdanov. Spreading of non-Newtonian liquids over solid substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. 55
- [170] Baudouin Géraud, Loren Jørgensen, Laure Petit, Hélène Delano -Ayari, Pierre Jop, and Catherine Barentin. Capillary rise of yield-stress fluids. *EPL (Europhysics Letters)*, 2014. 56
- [171] Mathieu Destribats, Mayalen Eyharts, Véronique Lapeyre, Elisabeth Sellier, Imre Varga, Valérie Ravaine, and Véronique Schmitt. Impact of pNIPAM Microgel Size on Its Ability To Stabilize Pickering Emulsions. *Langmuir*, 2014. 56
- [172] A. Fernández-Barbero, A. Fernández-Nieves, I. Grillo, and E. López-Cabarcos. Structural modifications in the swelling of inhomogeneous microgels by light and neutron scattering. *Physical Review E*, 2002. 56
- [173] Gaurasundar M. Conley, Philippe Aebischer, Sofi N ojd, Peter Schurtenberger, and Frank Scheffold. Jamming and overpacking fuzzy microgels : Deformation, interpenetration, and compression. *Science Advances*, 2017. 56, 66
- [174] L. Baudonnet, J.-L. Grossiord, and F. Rodriguez. Effect of Dispersion Stirring Speed on the Particle Size Distribution and Rheological Properties of Three Carbomers. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2004. 57, 73, 85
- [175] Masao Doi and Samuel Frederick Edwards. *The theory of polymer dynamics*. 1986. 57, 58
- [176] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny. Persistence Length of Polyelectrolyte Chains. *Europhysics Letters (EPL)*, 1993. 58
- [177] Gerald S. Manning. The Persistence Length of DNA Is Reached from the Persistence Length of Its Null Isomer through an Internal Electrostatic Stretching Force. *Biophysical Journal*, 2006. 58
- [178] M. Daoud and J. P. Cotton. Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence. *Journal de Physique*, 1982. 61, 62
- [179] Paul J Flory. Molecular theory of rubber elasticity. *Polymer*, 1979. 62
- [180] Yoshio Muroga, Ichiro Noda, and Mitsuru Nagasawa. Investigation of local conformations of polyelectrolytes in aqueous solution by small-angle x-ray scattering. 1. Local conformations of poly(sodium acrylates). *Macromolecules*, 1985. 63
- [181] Steven W. Cranford and Markus J. Buehler. Variation of Weak Polyelectrolyte Persistence Length through an Electrostatic Contour Length. *Macromolecules*, 2012. 63, 64, 65
- [182] Gerald S. Manning. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *The Journal of Chemical Physics*, 1969. 63
- [183] Caterina Dolce and Guillaume M eriguet. Ionization of short weak polyelectrolytes : when size matters. 2016. 64
- [184] F. López Arbeloa, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa. Fluorescence self-quenching of the molecular forms of Rhodamine B in aqueous and ethanolic solutions. *Journal of Luminescence*, 1989. 68, 78
- [185] Student. The Probable Error of a Mean. *Biometrika*, 1908. 71, 109
- [186] Justin Péméja, Baudouin Géraud, Catherine Barentin, and Marie Le Merrer. Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels. *Physical Review Fluids*, 2019. 79, 88
- [187] Lubrizol Corporation. 2002. 81
- [188] Isabelle Cantat, Sylvie Cohen-Addad, Florence Elias, François Graner, and Collectif. *Les mousses : Structure et dynamique*. Belin, 2010. 103
- [189] Francisco García-Moreno. Commercial Applications of Metal Foams : Their Properties and Production. *Materials*, 2016. 103
- [190] L. E. Scriven. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1988. 103
- [191] S. M. Levi and B. M. Derjaguin. *Film Coating Theory*. 1964. 104, 105, 128, 131, 147

- [192] Ernst a. Van Nierop, Benoit Scheid, and Howard A. Stone. On the thickness of soap films : an alternative to Frankel's law. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008. 104, 105
- [193] A Prins, C Arcuri, and M van den Tempel. Elasticity of thin liquid films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967. 104
- [194] R. W. Hewson, N. Kapur, and P. H. Gaskell. A model for film-forming with Newtonian and shear-thinning fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2009. 104
- [195] J. Ashmore, A. Q. Shen, H. P. Kavehpour, H. A. Stone, and G. H. McKinley. Coating flows of non-Newtonian fluids : weakly and strongly elastic limits. *Journal of Engineering Mathematics*, 2008. 104
- [196] David Quéré. Fluid coating on a fiber. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1999. 104, 105
- [197] Abdelkader Filali, Lyes Khezzar, and Evan Mitsoulis. Some experiences with the numerical simulation of Newtonian and Bingham fluids in dip coating. *Computers & Fluids*, 2013. 104, 105
- [198] M. Maillard, J. Boujlel, and P. Coussot. Solid-Solid Transition in Landau-Levich Flow with Soft-Jammed Systems. *Physical Review Letters*, 2014. 104, 105, 106
- [199] M. Maillard, J. Bleyer, A. L. Andrieux, J. Boujlel, and P. Coussot. Dip-coating of yield stress fluids. *Physics of Fluids*, 2016. 104, 115
- [200] Benoît Laborie, Florence Rouyer, Dan E. Angelescu, and Elise Lorenceau. Yield-stress fluid deposition in circular channels. *Journal of Fluid Mechanics*, 2017. 104, 105
- [201] Wilbert J. Smit, Christophe Kusina, Jean-François Joanny, and Annie Colin. Stress Field inside the Bath Determines Dip Coating with Yield-Stress Fluids in Cylindrical Geometry. *Physical Review Letters*, 2019. 104, 106, 115
- [202] Sylvain Houard and Luc Dettwiller. *Optique*. De Boeck, 2015. 107
- [203] H. Lastakowski, F. Boyer, A.-L. Biance, C. Pirat, and C. Ybert. Bridging local to global dynamics of drop impact onto solid substrates. *Journal of Fluid Mechanics*, 2014. 109
- [204] Pauline Petit. *Déformation d'interfaces complexes : des architectures savonneuses aux mousses de particules*. thesis, 2014. Publication Title : <http://www.theses.fr>. 109
- [205] Karol J. Mysels, Michael C. Cox, and John D. Skewis. The measurement of film elasticity. *The Journal of Physical Chemistry*, 1961. 121
- [206] Krassimir D. Danov, Bernard Pouligny, and Peter A. Kralchevsky. Capillary Forces between Colloidal Particles Confined in a Liquid Film : The Finite-Meniscus Problem. *Langmuir*, 2001. 127
- [207] L. Keal, V. Lapeyre, V. Ravaine, V. Schmitt, and C. Monteux. Drainage dynamics of thin liquid foam films containing soft PNiPAM microgels : influence of the cross-linking density and concentration. *Soft Matter*, 2016. 127
- [208] Mallaiah Mekala and Venkat Reddy Goli. Comparative kinetics of esterification of methanol-acetic acid in the presence of liquid and solid catalysts. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014. 145

## Annexe A

# Compléments sur les expériences de rhéologie

### A.1 Erreur sur la valeur de contrainte donnée en géométrie plan-plan

Nous expliquons ici la correction à apporter aux paramètres de Herschel-Bulkley (HB) donnés par l'ajustement des données expérimentales mesurées par le rhéomètre utilisé en géométrie plan-plan. Une des caractéristiques de cette géométrie est de présenter un taux de cisaillement non-uniforme dans l'échantillon, ce qui suppose de connaître à l'avance la loi de rhéologie du fluide pour relier le couple  $M$  du rhéomètre au champ de contrainte dans le fluide.

En régime stationnaire, l'équilibre des moments appliquée au plateau supérieure en rotation sur le fluide s'écrit :

$$M = \int_0^R r\sigma(r)2\pi r dr . \quad (\text{A.1})$$

En intégrant (A.1) avec la loi rhéologique d'un fluide newtonien  $\sigma = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{\omega r}{e}$  on obtient

$$M = \frac{\pi}{2}\eta R^3 \frac{\omega R}{e} = \frac{\pi}{2}\eta R^3 \dot{\gamma}(R) = \frac{\pi}{2}R^3 \sigma(R) . \quad (\text{A.2})$$

Il s'agit du modèle appliqué par le rhéomètre, qui affiche donc

$$\sigma_{\text{aff}} = 2M/\pi R^3 , \quad (\text{A.3})$$

et qui le trace en fonction de  $\dot{\gamma}_{\text{max}} = \dot{\gamma}(R)$ . Cependant, si l'on intègre (A.1) avec la loi de HB  $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n$ , on obtient

$$M = \frac{2\pi}{3} R^3 \sigma_Y + 2\pi K \frac{R^3}{3+n} \dot{\gamma}(R)^n . \quad (\text{A.4})$$

Le rhéomètre calcul alors  $\sigma$  selon l'équation (A.3) et affiche

$$\sigma_{\text{aff}} = \frac{4}{3} \sigma_Y + \frac{4}{3+n} K \dot{\gamma}(R) = \tilde{\sigma}_Y + \tilde{K} \dot{\gamma}_{\text{max}} . \quad (\text{A.5})$$

Ainsi, l'ajustement de la courbe affichée par un loi de HB surestime les paramètres de HB réels, d'où la correction apportée.

### A.2 Influence du glissement

La signature du glissement du fluide sur les parois du rhéomètre peut être observée à bas  $\dot{\gamma}$ . En cas de glissement, la contrainte mesurée chute puisque le couple à exercer pour maintenir le taux de cisaillement

imposé est moins important. La contrainte seuil apparente ainsi mesurée est alors inférieure au seuil réel, ce qui est un autre moyen de caractériser quantitativement le phénomène de glissement, exploité dans de nombreux autres travaux. Lorsqu'un tel comportement est observé, l'ajustement de la courbe de rhéologie par une loi de HB nécessite de retirer quelques points à bas  $\dot{\gamma}$ . Nous avons veillé à éviter ce problème en utilisant des surfaces rugueuses, mais le glissement n'a pas pu être évité sur un exemple de courbe d'écoulement tracée avec le Carbopol ETD à 1%, comme nous pouvons le constater sur la figure A.1.

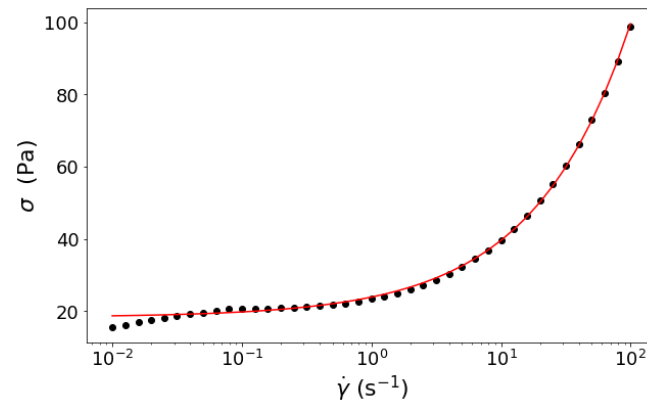


Figure A.1: Courbe d'écoulement du Carbopol ETD 1% TF. Un ajustement brut de HB sur ces données (en rouge), sous-estime la contrainte seuil.

## Annexe B

# Synthèse organique : greffage covalent de fluorophore sur le Carbopol

### B.1 Stratégie de la synthèse

Le choix du fluorophore à greffer sur le Carbopol s'est porté sur la rhodamine, modifiée par un motif cadavérine qui accroît sa réactivité, mais ne modifie presque pas ses spectres d'émission et d'absorption. La molécule de tétraméthylrhodamine cadavérine est représentée sur la figure B.1.

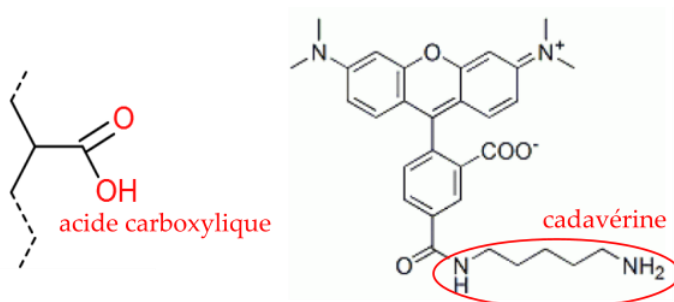


Figure B.1: Formule chimique du Carbopol et de la tétraméthylrhodamine cadavérine

Le motif cadavérine présente une fonction amine en extrémité de chaîne carbonée. La réaction d'amidation que nous pourrions espérer entre l'amine et l'acide carboxylique n'est pas du tout favorisée par rapport à la réaction acide-base entre les Hydrogènes acides du Carbopol et l'amine, puisque  $pK_a(NH_3^+/NH_2) \approx 9$ . Il nous faut donc passer par une protection du H acide avant de faire intervenir la rhodamine cadavérine. Les deux étapes de la synthèse sont représentées sur la figure B.2.

Il s'est avéré que le Carbopol est beaucoup plus soluble dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) que dans l'eau. L'idée a donc été de faire une estérification dans le DMSO à l'aide d'un excès de méthanol dans un premier temps. Mekala *et al.* ont montré que lorsqu'ils faisaient la réaction sans solvant en utilisant leurs réactifs purs équimolaires et de l'acide sulfurique en tant que catalyseur à 60°C, la réaction s'achevait en 30 min [208]. Dans notre cas, pour palier l'effet de la dilution et s'assurer d'un bon taux de conversion, nous avons mis le méthanol en excès et fait la réaction à 80°C pendant 2 h.

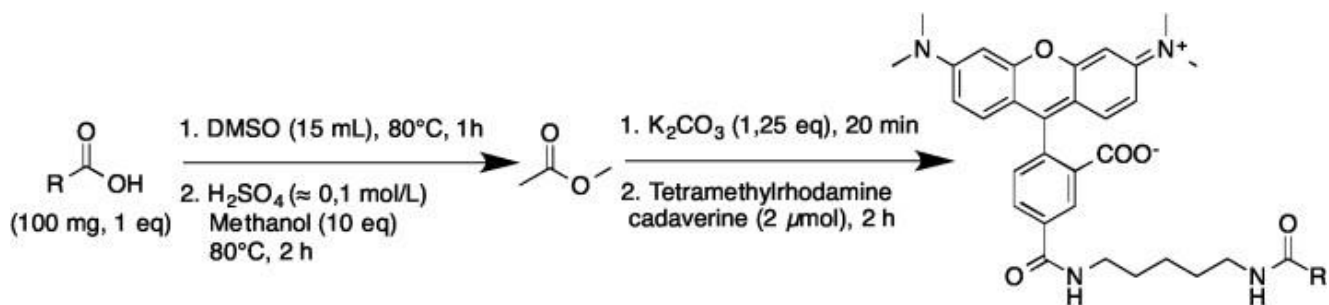


Figure B.2: Synthèse organique développée par Aderito Fins-Carreira pour greffer de la rhodamine cadavérine sur les sites acryliques du Carbopol. La première étape est une estérification par le méthanol sur le Carbopol. La deuxième étape est une aminolyse de l'ester formé par l'amine du motif cadavérine.

Après cela, il est important de neutraliser tout acide dans le réacteur afin de conserver la nucléophilie de l'amine du fluorophore. Le carbonate de potassium, connu pour son efficacité dans les réactions d'acylation dans le DMSO, a été utilisé en tant que base et permet l'aminolyse par le fluorophore.

## B.2 Protocole

Fixation du fluorophore :

- Dans 15 mL de diméthylsulfoxyde (Sigma Aldrich), 100 mg (1 éq) de Carbopol sont dissous sous agitation pendant 1 h à 80°C.
- 485  $\mu$ L de méthanol (10 éq) (Honeywell) et 5,4  $\mu$ L d'acide sulfurique (Sigma Aldrich) (concentration finale d'environ 0,1 mol/L) sont ajoutés. Le milieu est laissé à 80°C sous agitation pendant 2 h.
- 208 mg de carbonate de potassium (1,25 éq) (Sigma Aldrich) sont ajoutés, on laisse sous agitation pendant encore 20 min.
- 2  $\mu$ mol de tétraméthylrhodamine cadavérine (Biotium) sont ajoutés au milieu, et la réaction est laissée pendant 2 h sous agitation à 80°C.

Purification et conservation :

Le brut réactionnel est introduit dans un tube de dialyse (ZelluTrans/Roth T1 (3500)) qu'on laisse dialyser dans de l'eau déionisée (Véolia) en changeant l'eau 2 fois toutes les 12 h. Le Carbopol marqué est conservé en solution aqueuse au réfrigérateur (4°C) jusqu'à son utilisation.



## Résumé

Les gels de Carbopol sont des fluides à seuil constitués d'une suspension dense de microgels de polymère. Nous caractérisons ce système à la fois à l'échelle macroscopique, par des mesures de rhéologie (viscosité, élasticité), et à l'échelle microscopique, par microscopie confocale de fluorescence. Un effort particulier est mis pour déterminer la taille des microgels de polymères à partir des images de fluorescence, dont le contraste résulte directement de l'interaction polymères-fluorophores. Le comportement des suspensions de Carbopol est ensuite étudié dans deux situations d'écoulement confiné : un micro-canal à parois lisses et un film de savon.

Dans le micro-canal, nous nous intéressons à la loi de friction aux parois, c'est-à-dire à la relation entre la vitesse de glissement  $V_g$  et la contrainte à la paroi  $\sigma_w$ . Nous mettons en évidence une transition d'un régime de friction non linéaire ( $V_g \propto \sigma_w^2$ ) vers un régime linéaire, correspondant à des mécanismes de dissipation distincts à l'échelle du microgel. Nous discutons la contrainte élastique typique caractérisant la transition. Les deux régimes sont expliqués en calculant les contraintes élastiques et visqueuses à l'échelle d'un microgel.

Dans le film de savon, nous nous intéressons à l'épaisseur du film en fonction de sa vitesse de formation. À la différence des films de liquide simple, l'épaisseur du film tend vers un plateau à basses vitesses d'entraînement. Cependant, contrairement à la prédiction de Derjaguin [191], l'épaisseur à basses vitesses est indépendante de la contrainte seuil du fluide utilisé. En revanche, cette épaisseur correspond à environ 10 fois le diamètre des microgels, ce qui suggère que la taille de l'épaisseur du film est fixée par la microstructure du fluide à seuil, et non par ses propriétés rhéologiques macroscopiques. Après une minute environ, nous observons une déstabilisation du film initialement homogène en zones d'épaisseurs différentes.

**Mots-clefs : fluide à seuil, microgel, rhéologie, glissement, capillarité**

---

## Abstract

Carbopol gels are yield-stress fluids consisting of a dense suspension of polymer microgels. We characterize this system at the macroscopic scale by rheological measurements (viscosity, elasticity), and at the microscopic scale, by confocal fluorescence microscopy. A special effort is made to determine the size of polymer microgels from fluorescence images, whose contrast of which results directly from the polymer-fluorophore interaction. The behavior of Carbopol suspensions is then studied in two confined flow situations : a smooth-walled micro-channel and a soap film.

In the micro-channel, we study the friction law at the walls, i.e. the relation between the slip velocity  $V_g$  and the wall stress  $\sigma_w$ . We evidence a transition from a nonlinear friction regime ( $V_g \propto \sigma_w^2$ ) to a linear regime, corresponding to distinct dissipation mechanisms at the microgel scale. We discuss the elastic stress which characterizes the transition. The two regimes are rationalized by calculating the elastic and viscous stresses at the scale of a microgel.

In the soap film, we focus on the film thickness as a function of the withdrawing velocity. Unlike simple liquid films, the film thickness tends to a plateau at low velocity. However, contrary to Derjaguin's prediction [191], the thickness at low velocity is independent of the yield-stress of the fluid used. On the other hand, this thickness corresponds to a few approximately 10 microgel diameters, which suggests that the thickness of the film is set by the microstructure of the yield stress fluid and not by its macroscopic rheological properties. After a minute, we observe an instability : the film, initially homogeneous, destabilizes into areas of different thicknesses.

**Keywords : yield-stress fluids, microgel, rheology, wall slip, capillarity**

