



HAL
open science

Glissement de fluides à seuil : film de lubrification

Frédéric Caetano

► **To cite this version:**

Frédéric Caetano. Glissement de fluides à seuil : film de lubrification. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2024. Français. NNT : 2024LYO10200 . tel-04916182

HAL Id: tel-04916182

<https://theses.hal.science/tel-04916182v1>

Submitted on 28 Jan 2025

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE
BERNARD LYON 1**

**École Doctorale : ED52
ED PHAST**

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 30/10/2024, par :
Frédéric CAETANO

**Glissement de fluides à seuil : film de
lubrification**

Devant le jury composé de :

CANTAT Isabelle, Professeure des Universités, Université Rennes 1
BODIGUEL Hugues, Professeur des Universités, Grenoble-INP
BENICHO Emmanuel, Professeur des Universités, UCBL
MENUT Paul, Professeur des universités, AgroParisTech
BARENTIN Catherine, Professeure des universités, UCBL
LE MERRER Marie, Chargée de recherche, iLM
MCGRAW Joshua, Chargé de recherche, IPGG et Gulliver

Rapporteure
Rapporteur
Président
Examineur
Directrice de thèse
Co-Directrice de thèse
Invité



Table des matières

1	État de l'art et problématique de la thèse	5
1.1	Fluides complexes	5
1.1.1	Notions de rhéologie	5
1.1.2	Fluides complexes	6
1.2	Glissement	9
1.2.1	Différents types de glissement	9
1.2.2	Glissement apparent	11
1.2.3	Étude expérimentale du glissement apparent	12
1.2.4	Lois de friction	14
1.2.5	Observation directe de la couche de lubrification dans des systèmes huile/eau	16
1.3	Problématique	16
2	Préparation et caractérisation des suspensions de microgels : rhéologie et microstructure.	19
2.1	Microgels étudiés	19
2.2	Préparation des suspensions de microgels	19
2.3	Étude rhéologique	21
2.3.1	Protocole de mesure	21
2.3.2	Courbe d'écoulement	22
2.3.3	Viscoélasticité linéaire	22
2.3.4	Exploitation des courbes rhéologiques	23
2.4	Caractérisation de la microstructure	25
2.4.1	Principe de la mesure	25
2.4.2	Choix des fluorophores	25
2.4.3	Acquisition des images par microscopie confocale	26
2.4.4	Observation des microgels	26
2.4.5	Analyse des images pour la mesure des tailles de microgels	27
2.4.6	Distribution de rayon des microgels	30
2.4.7	Microstructure de suspensions de Carbopol	30
2.5	Résultats sur les microgels SNF	31
2.6	Influence de la salinité	32
2.6.1	Influence du sel sur les propriétés rhéologiques	32
2.6.2	Influence du sel sur la microstructure	33
2.6.3	Influence du sel sur le module élastique des microgels	34
3	Étude de la loi de friction : expérience de micro-vélocimétrie	37
3.1	Dispositif expérimental et méthode de mesure	37
3.1.1	Canaux utilisés et contrôle en contrainte	37

3.1.2	Dispositif expérimental et acquisition des images	38
3.1.3	Analyse des images pour la mesure de la vitesse	39
3.1.4	Profils de vitesse	41
3.1.5	Détermination de la vitesse de glissement	41
3.1.6	Influence de la concentration en microgels	42
3.2	Loi de friction	44
3.2.1	Mesures	44
3.2.2	Courbe maîtresse	44
3.2.3	Contrainte élastique caractéristique du glissement	48
3.2.4	Estimation de l'épaisseur de la couche de lubrification	48
4	Mise en évidence directe de la couche de lubrification	51
4.1	Microscopie confocale	51
4.1.1	Stratégie	51
4.1.2	Difficultés rencontrées	52
4.1.3	Solutions partielles	55
4.2	Vélocimétrie au voisinage de la paroi par microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF)	58
4.2.1	Principe de la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne	58
4.2.2	Principe de la calibration	59
4.2.3	Matériaux et méthodes	63
4.2.4	Premiers résultats	70
4.2.5	Limites du dispositif B	72
4.2.6	Résultats obtenus avec le dispositif A : mise en évidence de la couche de lubrification	75
4.2.7	Étude d'une suspension diluée	78
5	Impact de la rugosité sur l'écoulement	83
5.1	Problématique	83
5.1.1	Influence de la chimie	83
5.1.2	Rugosité de la paroi	84
5.1.3	Deux échelles de longueur R et δ	84
5.2	Surfaces et micro-canaux rugueux	85
5.2.1	Premières tentatives pour rugosifier les surfaces	85
5.2.2	Protocoles pour rugosifier les surfaces	86
5.3	Observation qualitative : course de gouttes	89
5.4	Mesure quantitative en μ -PIV	89
6	Conclusion	93
	Bibliographie	95
	Expérience de μ-PIV avec un mélange d'eau-glycérol	103
	Estimation des pertes de charges dans le dispositif A	105
	Évaluation de la viscosité du fluide interstitiel	115

Remerciements

Merci à toutes celles et tous ceux qui m'ont accompagnés au cours de ces 3 ans ou d'encore plus loin ! Et désolé à tout ceux que j'aurais oublié de citer dans ce texte mais pas dans mes pensées.

Merci tout d'abord aux membres du jury Isabelle Cantat, Hugues Bodigel, Emanuel Benichou et Paul Menut qui ont pris de leur temps pour venir assister à ma soutenance et juger ce travail. Merci en particulier à Isabelle et Hugues d'avoir lu et commenté mon manuscrit avec autant de curiosité et d'enthousiasme.

Je remercie très chaleureusement Catherine Barentin et Marie LeMerrer d'avoir accepté d'être mes directrices de thèse et pour leur accompagnement au cours de ces 3 ans, d'avoir toujours réussi à me pousser avec bienveillance à avancer sur ce sujet et ce malgré mon organisation chaotique. J'ai adoré travailler avec vous sur ce sujet passionnant et profiter de vos compétences scientifique qui m'ont toujours impressionner. Merci aussi de m'avoir supporter au cours de cette rédaction à toute allure en étant aussi présentes et minutieuses afin que l'on puisse tout boucler à temps malgré mes difficultés à rendre un chapitre sans partir dans tout les sens. J'ai eu énormément de chance de vous avoir comme directrices et je souhaite à tout doctorant.e.s d'avoir autant de chance que moi. Merci à l'entreprise SNF qui m'a accompagné du début du stage jusqu'à la fin de cette thèse.

Merci à l'équipe liquide et interfaces de l'ILM pour tout les conseils et toutes les diversités de point de vue que vous avez pu me prodiguer au cours de ces années. Je tiens à souligner l'ambiance jovial de ce labo qui m'a permis de garder le sourire même dans les moments compliqués.

Merci aux personnes incroyables que j'ai eu la chance de cotoyer à la Doua puis en dehors à commencer par mes cobureaux Camille et Guillaume qui ont supporter mes blagues foireuses et ma tendance aux bavardages ! A Gaëtan et Manon pour ces tacos hebdomadaire et des coversations qui partaient toujours plus loin et enfin à tout ceux que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai vécu des moments fantastiques notamment Matilde, Thomas, Leïla, Juliette, Mehdi F., Mehdi O, Julie, Maxime, Morgane, Ewen et Louis Combe avec qui on est sortis victorieux du premier tournoi de babyfoot du labo. Et merci à toutes celles et tout ceux que je n'aurais malheureusement pas citer ici.

Je remercie Benji et Colléaux avec qui j'ai passé 6 années incroyables en collocation et avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais moments et sur qui je sais qe je peux

TABLE DES MATIÈRES

toujours compter.

Merci à toutes ces personnes que j'ai croisé à l'ENS et ailleurs et avec qui j'ai noué des amitiées fantastiques notamment Marin, Francis, Gauthier, Arthur, Dop, Rémi, DLS, Valérie, Nacim et Lily. J'ai hate de tous vous revoir dans vos nouvelles vie respectives.

Et enfin un grand merci à ma famille qui a toujours bien plus cru en moi que moi même et en particulier mes parents et ma soeur ainsi que Flo et ma petite Rose. Merci aussi à mon parrain et à Andréa qui sont venus jusqu'en France pour venir m'écouter parler de physique pendant des heures

Introduction

Nous avons tous déjà eu ce réflexe de taper la bouteille de mayonnaise ou de rouler le tube de dentifrice pour compenser le fait que l'on a oublié d'en racheter la veille. Ces matériaux surprenants du quotidien qui nous font remettre en question nos cours sur les états de la matière et qui ne sont pas vraiment ni des solides ni des fluides appartiennent à la catégorie des fluides à seuil. Ce nom qui peut paraître surprenant à la première écoute, résume pourtant parfaitement leur comportement car toutes les méthodes que j'ai citées précédemment consistent à les faire passer de l'état solide à l'état liquide pour qu'ils coulent jusqu'à la sortie du récipient. Tous les fluides qui se comportent ainsi ne se ressemblent pas forcément à première vue, mais lorsqu'on observe leur microstructure, ils sont tous composés d'objets déformables dans un solvant comme des gouttes d'huiles dans de l'eau pour la mayonnaise, des bulles d'air dans une solution savonneuse pour les mousses ou encore des microgels (amas de polymères) dans l'eau pour les gels à cheveux. Même si on sait que la contrainte est un paramètre décisif, j'ai quand même du mal à faire sortir le shampoing de sa bouteille. Et si le problème n'était pas seulement de faire passer mon shampoing (que je devrais arrêter d'acheter en bouteille d'ailleurs) de l'état solide à l'état liquide mais de faire couler le fluide qui reste accroché au bord en le faisant glisser ?



(a)



(b)



(c)

FIGURE 1 – Exemples de fluides à seuil : a) crème chantilly, b) mayonnaise, c) gel de polymère.

Dans ce but, on doit comprendre les mécanismes responsables du glissement des fluides à seuil sur des surfaces lisses si on souhaite les influencer. La théorie qui explique ce glissement consiste à dire que lorsque l'on oblige un fluide à seuil à s'écouler le long d'une paroi lisse, une couche de solvant se forme entre ces objets et la paroi afin de lubrifier le contact. Dans le cas des suspensions de microgels, l'existence de la couche de

TABLE DES MATIÈRES

lubrification de seulement quelques centaines de nanomètres d'épaisseur reste théorique. L'objectif de ma thèse a consisté à sonder cette couche de lubrification grâce à différents dispositifs expérimentaux pour vérifier son existence. Ce travail apporte quelques réponses dans l'étude du glissement et devrait permettre de répondre à la question : dans 10 ans devrais-je toujours rajouter de l'eau dans ma bouteille de savon pour la terminer ? Et bien d'autres encore.

État de l'art et problématique de la thèse

Ma thèse porte sur le glissement à la paroi des suspensions denses de microgels qui sont des fluides complexes à seuil. Après avoir défini ce type de comportement, je présenterai ce qu'est le glissement, comment le caractériser, les travaux de la littérature sur le glissement des suspensions de microgels et la problématique de la thèse.

1.1 Fluides complexes

1.1.1 Notions de rhéologie

La distinction entre un liquide et un solide semble évidente à première vue, lorsque le premier est sollicité, il coule alors que le deuxième se déforme de manière réversible. Les exemples sont classiques : eau ou huile, pour le liquide, gomme, métal, table ou verre, pour le solide. On peut décrire leurs comportements sous l'effet d'une contrainte de cisaillement notée σ , à l'aide de deux modèles simples : le fluide simple de viscosité η et le solide élastique de module élastique G' . L'étude de ces comportements se nomme rhéologie (du grec rheo : couler, et logos : étude) et nous allons voir dans un premier temps ces cas classiques ainsi que leurs limites.

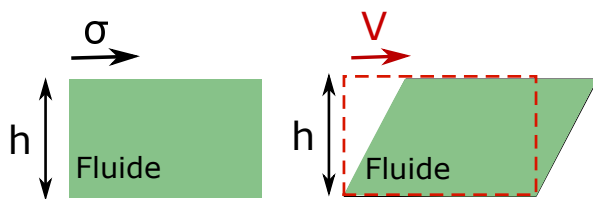


FIGURE 1.1 – Modèle d'un fluide simple qui coule à une vitesse V

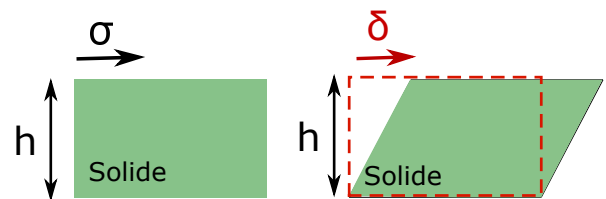


FIGURE 1.2 – Modèle d'un solide élastique qui se déforme d'une longueur δ sur une hauteur h

Le **fluide simple** ne possède pas de forme qui lui est propre et coule à une vitesse V lorsqu'on le sollicite sur une hauteur h (Fig. 1.1). Pour caractériser ce comportement, on définit sa viscosité η telle que :

$$\sigma = \eta \frac{V}{h} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué au liquide. Pour un fluide simple ou newtonien, la viscosité η est indépendante du taux de cisaillement. Des exemples de fluides simples sont l'eau ($\eta = 10^{-3}$ Pa.s), le glycérol ($\eta = 1$ Pa.s) ou le miel liquide ($\eta = 10^2$ Pa.s).

Un **solide élastique** correspond à un matériau qui conserve une forme qui lui est propre lorsqu'il n'y a aucune force appliquée ou une force faible. Si l'on reprend l'exemple d'une gomme, lorsque l'on augmente la force appliquée sur celle-ci, elle se déforme légèrement mais retrouve sa forme initiale lorsqu'on relâche la contrainte ; c'est ce que l'on nomme le solide élastique. Si la force appliquée devient trop importante alors on peut atteindre un point de rupture à partir duquel l'objet ne retrouvera pas sa forme. Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement σ , un solide élastique se déforme de δ sur une hauteur h (Fig.1.2), suivant la loi de Hook :

$$\sigma = G' \frac{\delta}{h} = G' \gamma \quad (1.2)$$

avec $\gamma = \delta/h$ la déformation du solide et G' le module élastique de cisaillement. Le module élastique G' permet de quantifier la rigidité d'un matériau : plus il est élevé, plus le matériau est rigide. Cette déformation est réversible. Toutefois, si la contrainte appliquée devient trop importante, alors on peut atteindre un point de rupture à partir duquel l'objet ne retrouvera pas sa forme, on parle alors de plasticité.

Les comportements décrits ci-dessus sont les comportements de fluides ou solides idéaux. Cependant, de nombreux matériaux rencontrés dans la vie de tous les jours (industrie du bâtiment, agro-alimentaire, cosmétique) présentent des comportements intermédiaires entre le fluide et le solide. On peut citer le cas des mousses, des émulsions, des gels, des suspensions, des pâtes [1-3] qui répondent comme des solides ou des liquides selon la sollicitation appliquée. Ces systèmes sont appelés fluides complexes et sont décrits dans la suite de ce chapitre.

1.1.2 Fluides complexes

Les fluides complexes ou fluides non-newtoniens présentent un comportement intermédiaire entre les fluides et les solides. Une première façon de caractériser leurs comportements est de leur imposer une déformation oscillante de faible amplitude γ_o à une fréquence donnée f et ainsi d'étudier leur **viscoélasticité** dans le régime linéaire. Plus précisément, la déformation appliquée γ au système est telle que $\gamma(t) = \gamma_o e^{i2\pi ft}$ et on note $\sigma(t)$ la contrainte associée à cette déformation. Si on reprend le cas des systèmes idéaux, on sait que pour un solide de module élastique G' , la contrainte σ vérifie $\sigma = G' \gamma$, si bien que $\sigma(t) = G' \gamma_o e^{i2\pi ft}$. Il n'y a donc pas de déphasage entre la déformation du système et la contrainte appliquée. Au contraire, pour un fluide simple de viscosité η , on sait que la contrainte σ vérifie $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ si bien que $\sigma = i 2\pi f \eta \gamma_o e^{i2\pi ft} = i G'' \gamma(t)$ avec $G'' = 2\pi f \eta$ le module de perte du système. Ainsi, pour un fluide simple, on observe un déphasage de $\pi/2$ entre la déformation mesurée et la contrainte appliquée. Plus généralement, pour un fluide viscoélastique, on peut écrire :

$$\sigma = (G' + iG'') \gamma_o e^{i2\pi ft} = G^* \gamma_o e^{i2\pi ft} \quad (1.3)$$

avec G^* le module complexe. Dans cette expression, le module de stockage G' caractérise la réponse élastique du fluide tandis que le module de perte G'' caractérise son caractère visqueux.

Une deuxième façon d'étudier le comportement des fluides complexes est d'imposer un écoulement caractérisé par un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}$ et associé à une contrainte σ . En faisant varier $\dot{\gamma}$ on obtient une courbe d'écoulement $\sigma(\dot{\gamma})$ en régime stationnaire. La Fig. 1.3 présente des exemples de courbes d'écoulement pour plusieurs types de fluides complexes. On remarque que, contrairement aux fluides simples pour lesquelles cette courbe d'écoulement répond à une loi linéaire de type $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, certains fluides complexes présentent une loi non linéaire du type $\sigma = \eta\dot{\gamma}^n$ avec n un coefficient adimensionné qui caractérise le type de fluide étudié. Lorsque $n < 1$, on parle de fluides rhéo-fluidifiants qui s'écoulent plus facilement lorsque $\dot{\gamma}$ augmente comme c'est le cas pour les solutions de polymères par exemple [4]. Lorsque $n > 1$, on parle de fluides rhéo-épaississants qui s'écoulent plus difficilement lorsque $\dot{\gamma}$ augmente. On peut citer le cas du mélange eau-maïzena qui peut se bloquer sous écoulement dû à une transition d'origine frictionnelle [5]. Ces comportements trouvent leur origine dans la microstructure de ces systèmes [6] que ce soit dû à la présence de polymères [4] ou bien de particules [7] dont la conformation ou les interactions peuvent-être modifiées sous écoulement.

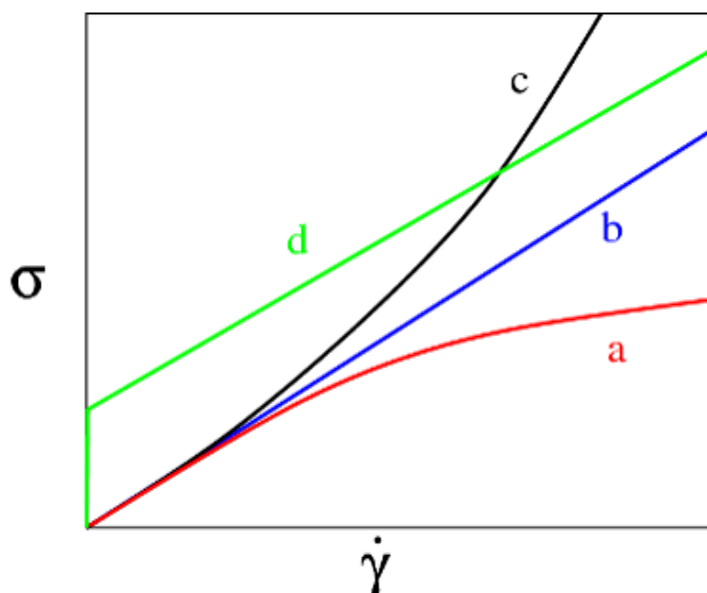


FIGURE 1.3 – Exemples de courbes d'écoulement pour différents types de fluides. a) fluide rhéo-fluidifiant, b) fluide simple ou Newtonien, c) fluide rhéo-épaississant, d) fluide à seuil de Bingham. Figure tirée de culturesciencesphysique.ens-lyon.fr.

On remarque sur la Fig. 1.3 un autre type de fluide complexe pour lequel la courbe d'écoulement vérifie une loi affine du type $\sigma = \sigma_y + \eta\dot{\gamma}$. Ce fluide ne s'écoule que si la contrainte est suffisante au delà d'une contrainte seuil notée σ_y . On parle alors de fluide à seuil. En effet, si $\sigma > \sigma_y$, le fluide s'écoule et si $\sigma < \sigma_y$, le fluide à seuil répond comme un solide élastique.

Fluide à seuil

On va s'intéresser de plus près à ces fluides à seuil. Nous allons dans la suite présenter différents types de fluides à seuils connus [8].

Gels attractifs

Les gels attractifs sont composés d'objets colloïdaux (par exemple des particules minérales, des latex [9] ou des protéines [10]) qui présentent des interactions attractives. Ces colloïdes forment un réseau connecté qui confère l'élasticité au gel [11] y compris à de faibles concentrations volumiques en colloïdes [9]. Le comportement de fluide à seuil est dû à ce réseau qui au-delà d'une contrainte seuil se brise ce qui permet la fluidification du système. Les propriétés de ces systèmes sont fortement influencées par les interactions entre colloïdes (qui peuvent par exemple varier avec le pH, la concentration en sels ou la température) [12]. L'un des comportements les plus caractéristiques est la fragilité de ce réseau (déformation seuil d'une fraction de %). D'autre part, après un écoulement, ces systèmes mettent du temps avant de se réorganiser et de retrouver un comportement solide alors que pour la plupart des autres fluides à seuil retrouve leur comportement solide assez rapidement [13].

Granulaires humides

Les milieux granulaires humides [14], comme les châteaux de sable sont un autre exemple assez connu de fluide à seuil. Comme pour les gels attractifs, le comportement "à seuil" est dû aux interactions attractives entre grains, qui trouvent ici leurs origines dans les ponts capillaires existants entre les grains [7]. Toutefois, la concentration volumique en particules est bien plus élevée que pour les gels attractifs. Les pâtes granulaires sont en effet caractérisées par un empilement de grains avec une fraction volumique de l'ordre de 60%. Une différence majeure entre les gels attractifs et les granulaires humides est l'échelle de taille du constituant qui est soit inférieure soit très largement supérieure au micron. Dans le cas des colloïdes, l'énergie thermique joue un rôle décisif alors qu'elle peut être négligée dans le cas des granulaires.

Suspensions denses d'objets déformables

Le dernier type de fluide à seuil que l'on présentera sont les suspensions denses d'objets déformables. Ces suspensions sont très diverses. On peut citer par exemple des émulsions [15] comme la mayonnaise constituée de gouttelettes d'huiles en milieu aqueux [16], les mousses composées de bulles d'air dans une solution savonneuse [17]. Le dernier type de suspension dense d'objets déformables est composé de microgels de polymères et fera l'objet de notre étude.

Toutes ces suspensions sont caractérisées par la notion de jamming [18, 19]. C'est à dire qu'il existe une concentration critique nommée concentration de jamming c^* au-dessus de laquelle les objets sont au contact les uns des autres et se déforment sous la contrainte. Cette mise en contact s'accompagne de l'apparition d'une élasticité et d'une contrainte seuil. Ces suspensions se comportent alors comme un fluide à seuil. En dessous de c^* , ces suspensions ne présentent plus de seuil et se comportent comme des fluides. La réponse mécanique de ces suspensions et en particulier leur courbe d'écoulement sont bien décrites par la loi phénoménologique d'Herschel-Bulkley [20, 21] :

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

avec σ_y la contrainte seuil (en Pa), K la consistance en $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-n}$ qui est une caractéristique proche de la viscosité, viscosité qui n'est pas la grandeur adaptée pour ces systèmes et n

le coefficient qui permet de déterminer le caractère non-newtonien du fluide.

Suspensions denses de microgels

Les suspensions de microgels sont, comme leur nom l'indique, des fluides composés d'un solvant dans lequel des microgels ont été introduits. Ces microgels sont un enchevêtrement réticulé de polymères qui forment un amas [22-24]. On peut aussi les voir comme des petites particules de gels. Un exemple très connu est celui du Carbopol [25, 26] composé de polymères d'acide polyacrylique qui est chargé négativement en milieu aqueux à pH neutre. Cette charge négative entraîne une répulsion entre les polymères d'un même amas. Sous l'action de cette répulsion, l'amas gonfle jusqu'à ce que les microgels occupent une grande fraction du volume.

Une autre caractéristique de ces suspensions denses d'objets déformables, au même titre que d'autres fluides complexes, est leur tendance à glisser le long de parois lisses lorsqu'ils sont mis en écoulement. Ma thèse se concentre sur ce phénomène.

1.2 Glissement

Les fluides à seuil sont particulièrement connus pour glisser [6]. Ce glissement peut être source de problèmes en particulier lorsqu'on souhaite étudier leur rhéologie. C'est le cas lorsque le système glisse aux parois et n'est pas cisailé en volume. On mesure alors la friction à la paroi au lieu de leur réponse mécanique en volume. À l'inverse, ce glissement peut être recherché lorsqu'on souhaite augmenter le débit d'un fluide, ce qui est utile dans de nombreuses applications.

En pratique, pour supprimer le glissement, on utilise soit des parois rugueuses [27] soit un traitement chimique [28]. Ce point sera discuté dans le chapitre 5 sur le rôle de la rugosité.

Du glissement peut aussi être observé avec des fluides simples, mais les échelles spatiales et l'origine du phénomène sont radicalement différents. Nous présenterons ci-dessous les deux types de glissement.

1.2.1 Différents types de glissement

Glissement intrinsèque

Lorsque l'on veut décrire l'écoulement d'un fluide simple on fait appel aux lois de l'hydrodynamique décrites par les équations de Navier-Stokes [29]. Celles-ci permettent de décrire le comportement des fluides en volume mais restent insuffisantes pour déterminer le champs de vitesse. Afin de les compléter et de les résoudre, on utilise des conditions limites au niveau des surfaces. La condition la plus simple et la plus commune est la condition de non glissement telle que la vitesse relative (de glissement) V_g du fluide par rapport au solide à l'interface solide-liquide est nulle [29].

Toutefois, cette condition n'est que théorique et sa validité est remise en question dès son postulat [30]. Ainsi, lorsque la vitesse de glissement n'est pas nulle on observe une contrainte liée à la friction sur la paroi telle que $\sigma_{Stokes} = kV_g$ où k est le coefficient de frottement entre les molécules du liquide et du solide. Navier et Maxwell proposent dès lors une condition plus générale :

$$V_g = b \left. \frac{\partial V_t}{\partial z} \right|_{z=z_w} \quad (1.5)$$

avec V_t la vitesse du fluide dans le plan parallèle à l'interface solide-liquide, z_w la position hydrodynamique de l'interface et b une longueur de glissement qui est ici introduite théoriquement et qui résulte de la compétition entre $\sigma_{Stokes} = kV_g$ et de la contrainte visqueuse $\sigma_\eta = \eta \left. \frac{\partial V_t}{\partial z} \right|_{z=z_w}$ ainsi cette longueur de glissement est définie comme le rapport entre la viscosité et le coefficient de friction tel que $b = \eta/k$ [31, 32]. Comme montré sur la Fig. 1.4.(ii), cette longueur correspond à la position dans le solide pour laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule.

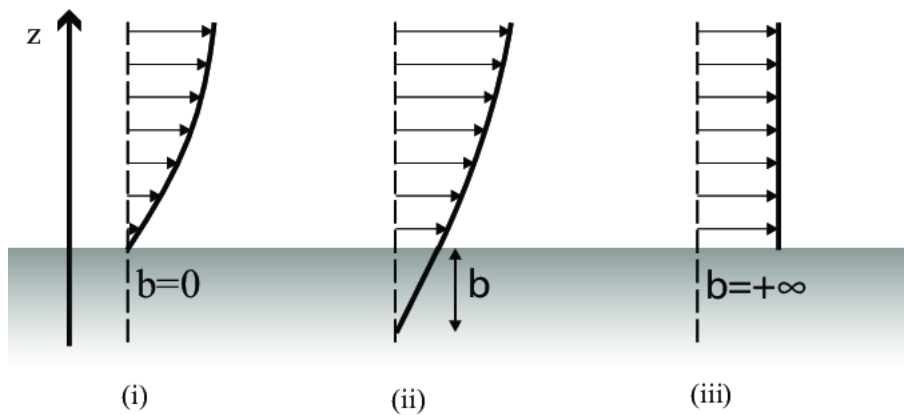


FIGURE 1.4 – Représentation d'un profil de vitesse proche d'une paroi i) sans glissement $b = 0$, ii) avec du glissement, iii) avec un glissement infini et donc $b = +\infty$. Figure tirée de [33].

Cette longueur de glissement a été mesurée dans le cas de fluides simples et de suspensions de polymères et son ordre de grandeur varie du nanomètre au micron selon le système étudié [34].

Fluides simples

Dans le cas d'un fluide simple comme l'eau, cette longueur dépend de l'affinité entre le liquide et le solide, i.e. du mouillage, et varie de zéro à quelques dizaines de nanomètres [32, 35-38]. Du fait de l'ordre de grandeur de cette longueur, on a longtemps considéré qu'il n'y avait pas de glissement pour ces fluides simples. Toutefois, l'avènement de techniques plus résolventes telles que la machine de force de surface (SFA en anglais) a permis de mesurer quantitativement cette longueur. Les travaux de Cottin-Bizonne *et al.* [36] ont en effet montré une longueur $b = 17$ nm dans le cas de l'eau au contact d'une surface hydrophobe et une longueur de glissement inférieure à 3 nm dans le cas de fluides au contact d'une surface mouillante.

Des simulations numériques [35, 39] ont d'ailleurs permis de mettre en avant que, dans les fluides simples, le mécanisme induisant ce glissement est bien le mouvement de couches de molécules sur l'interface. On retrouve donc pour l'eau une longueur de glissement b de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Fondus de polymères

Dans le cas des fondus de polymères, cette longueur de glissement b est de l'ordre du micron voire de plusieurs centaines de micron [40, 41], ce qui avait été prédit par De Gennes en 1979 [42]. En effet, la viscosité des fondus de polymères est beaucoup plus grande que celle des fluides simples et comme $b = \eta/k$, cette augmentation de viscosité s'accompagne d'une augmentation de la longueur de glissement lorsqu'on suppose que le coefficient de frottement k reste similaire pour le fondu et le fluide simple. Ce glissement a été mesuré essentiellement avec des dispositifs d'ondes évanescentes.

1.2.2 Glissement apparent

On parle de glissement apparent lorsqu'une couche de solvant se forme entre la surface et les constituants (colloïdes, polymères, microgels) de la suspension étudiée. Cette couche de solvant d'épaisseur δ est appelée couche de déplétion ou couche de lubrification. La vitesse de glissement V_g correspond à la vitesse de la première couche de particules en suspension. Un glissement apparent ne peut être observé que dans le cas de suspensions (particules dans un solvant) et en l'absence d'attraction entre la paroi solide et les particules.

Ce glissement a été observé dans le cas de solutions de polymères et pour des fluides à seuil. C'est ce dernier cas que j'ai étudié de manière approfondie au cours de ma thèse.

Solution de polymères

À l'aide de différents dispositifs expérimentaux (SFA dynamique, micro-vélocimétrie et photoblanchissement), différents groupes ont mesuré des longueurs de glissement b avec des solutions de polymères allant du micron au millimètre [43-45]. Ces mesures peuvent être interprétées en terme de couche de déplétion. Cross *et al.* [43] trouvent une couche de déplétion de l'ordre de 30 nm et Cuenca *et al.* [44] trouvent une couche de déplétion de quelques centaines de nanomètre dépendant de la concentration en polymère.

Suspension dense d'objets déformables

Le glissement des suspensions denses d'objets déformables est également interprété en terme de glissement apparent comme décrit dans les revues de Barnes [27] et de Cloître et Bonnecaze [46]. De manière similaire aux suspensions de polymères, les objets déformables (ici bulles de savon, gouttes, microgels) glissent sur une couche de solvant [47] comme montré sur la Fig. 1.5.

Pour ces fluides à seuil, il sera plus judicieux de caractériser le phénomène de glissement en mesurant la loi de friction qui relie la contrainte à la paroi σ_w à la vitesse V_g à la paroi [48, 49]. Ces lois de frictions pouvant ne pas être linéaires (voir section 1.2.4), la longueur de glissement b n'est plus la grandeur pertinente car dépendante de la contrainte ou du cisaillement imposés.

Pour mesurer cette loi de friction il faut caractériser de manière fiable cette vitesse de glissement.

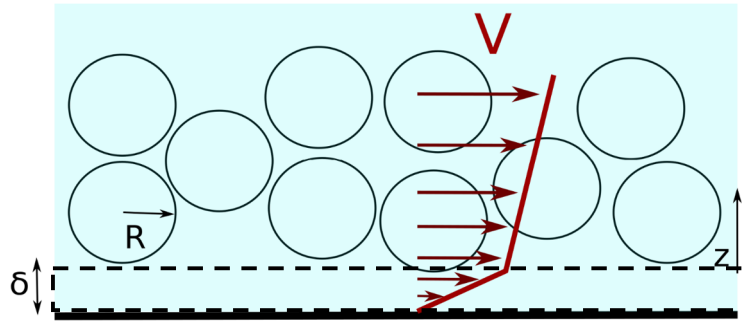


FIGURE 1.5 – Schéma d'un système concentré qui glisse sur une fine couche de solvant d'épaisseur δ appelée aussi couche de lubrification

1.2.3 Étude expérimentale du glissement apparent

Dans cette partie, nous allons présenter les techniques expérimentales permettant de mesurer la vitesse et de caractériser la loi de friction. Il est possible de distinguer des mesures indirectes de mesures directes.

Mesures indirectes

Les premières mesures de cette vitesse de glissement que l'on va présenter sont des mesures dites indirectes.

Rhéomètre

La première méthode consiste à utiliser un rhéomètre et à comparer les courbes d'écoulements obtenues avec et sans glissement. Cette méthode apparaît déjà dans la revue de Barnes [27, 48] où l'on compare les contraintes apparentes appliquées au système avec une géométrie lisse ou rugueuse. On observe un écart significatif des courbes aux bas taux de cisaillement qui est caractéristique de ce glissement. Cette méthode a été utilisée par Zhang *et al.* [50] qui ont mesuré la loi de friction pour différents fluides complexes (mousses, émulsions, Carbopol). Cependant, cette méthode ne peut être appliquée que pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil car au-delà, on ne peut pas distinguer l'effet du glissement de celui du cisaillement en volume.

Mesure de débit

Une autre manière de mesurer cette vitesse de glissement est de faire s'écouler le fluide complexe dans un canal à pression contrôlée et de mesurer le débit. Si l'on connaît la courbe de rhéologie en l'absence de glissement, on peut comparer le débit mesuré au débit théorique attendu en l'absence de glissement. La différence nous permet de remonter à la valeur de la vitesse de glissement. Bien sûr, cette mesure ne fonctionne que si l'écoulement est dominé par la vitesse de glissement. Sinon, on est trop sensible aux erreurs sur la rhéologie. Par ailleurs, il est connu que le confinement peut affecter les écoulements [25, 26] ce qui fausse alors la mesure.

Mais avec l'amélioration des techniques expérimentales, on a pu avoir des mesures directes de cette vitesse de glissement.

Mesures directes

Pour caractériser directement le glissement sans connaître la rhéologie en volume, il est nécessaire de mesurer les vitesses du fluide à proximité de la paroi par vélocimétrie [51, 52].

Imagerie

L'une de ces méthodes est la vélocimétrie par imagerie de particules (PIV en sigle anglais) [51, 52]. Cette méthode qui sera celle utilisée au cours de cette thèse consiste à insérer des traceurs [53-55] (dans notre cas fluorescents) ou à utiliser des caractéristiques optiques des objets en suspension (que l'on peut rendre fluorescents [56]) puis à prendre une succession d'images de la suspension en écoulement. Par suivi de traceurs ou corrélation d'images, on peut déterminer le profil de vitesse. L'extrapolation de ces profils à la paroi permet de déterminer la vitesse de glissement. Par ailleurs, si les objets déformables sont visibles à la paroi (les mousses par exemple), on peut mesurer directement la vitesse de glissement [57]. Cette méthode nécessite toutefois d'utiliser un fluide transparent.

Velocimétrie par ondes acoustiques ultrasonores

Dans le cas de systèmes opaques, des méthodes acoustiques peuvent être utilisées [58, 59]. Si les constituants du fluide ne réfléchissent pas les ondes sonores, il est nécessaire d'y insérer des traceurs (comme des billes de verre). On envoie ensuite une onde ultrasonore dans le système et on mesure l'onde réfléchie à l'aide d'un capteur piezoélectrique [60, 61]. L'analyse de l'onde réfléchie permet de remonter à la position et la vitesse des traceurs et ainsi d'obtenir les profils de vitesse. On en déduit la vitesse de glissement et connaissant la géométrie utilisée, on peut déterminer la contrainte à la paroi¹.

IRM

La vélocimétrie par imagerie par résonance magnétique (IRM) permet d'obtenir des profils de vitesses pour des suspensions d'objets possédant un moment magnétique M [62, 63]. Pour cette mesure, on place le rhéomètre (ou tout autre dispositif dans lequel l'écoulement aura lieu) au sein du dispositif d'IRM. Cette méthode permet d'obtenir la cartographie des déplacements au sein de fluides complexes et d'en déduire des profils de vitesses 3D [64]. Cette méthode possède l'avantage de s'affranchir de la transparence de l'échantillon comme la méthode précédente. Enfin, étant donné qu'il s'agit ici d'une cartographie on peut effectuer ces mesures de vitesses dans des géométries plus complexes que celles classiquement utilisées en rhéologie. Toutefois, ce type d'équipement nécessite une mise en place complexe si bien qu'il n'est pas très fréquemment utilisé.

DWS

La dernière méthode de mesure que l'on citera est celle de la spectroscopie par onde diffusives [65]. En analysant les fluctuations d'intensité lumineuse après le passage du laser dans l'échantillon, fluctuations qui sont dues au mouvement d'objets diffusants, on peut remonter au taux de cisaillement local dans l'entrefer d'un rhéomètre et en déduire la vitesse de glissement V_g [66].

1. Ce dispositif a essentiellement été développé dans le cas de géométrie Couette.

Toutes ces méthodes permettent de mesurer la vitesse de glissement dans plusieurs types de fluides à seuil et d'en déduire les lois de friction des suspensions denses d'objets déformables.

1.2.4 Lois de friction

Phénoménologie

Les lois de friction mesurées avec les suspensions denses d'objets déformables montrent que la contrainte à la paroi σ_w augmente avec la vitesse de glissement V_g . Plus précisément, des lois de puissance sont reportées sous la forme $V_g \propto \sigma_w^p$ ou $V_g \propto (\sigma_w - \sigma'_Y)^p$, avec σ'_Y une contrainte seuil de surface. L'exposant p est compris entre 1 et 2 dépendant du type de fluide complexe et des conditions expérimentales (concentration en éléments déformables, gamme de vitesse et conditions physico-chimiques par exemple) [67, 68]. La contrainte seuil de surface σ'_Y peut être réelle (elle peut par exemple être due à une attraction entre les particules et la paroi [54]) ou être un artefact de mesure dû à un accrochage de la ligne de contact [69]. Dans nos expériences sur des surfaces lisses, elle est indétectable. Nous ne reviendrons donc pas sur son existence par la suite.

Nous discutons ensuite l'origine du comportement observé pour des suspensions denses de microgels que l'on considère comme des sphères élastiques.

Modèle élasto-hydrodynamique

Le coefficient $p = 2$ a été mis en évidence à plusieurs reprises pour les suspensions concentrées de microgels [25, 46]. Il est généralement interprété à l'aide du modèle élasto-hydrodynamique proposé par Meeker et al. [47]. Dans ce modèle, on considère une sphère élastique qui se déplace à vitesse constante proche de la paroi. La sphère est écrasée contre la paroi par l'empilement dense si bien qu'un film presque plan (de rayon r_o et d'épaisseur δ sur la Fig.1.6) est créé entre la sphère et la paroi. Les forces visqueuses induites par l'écoulement déforment la sphère. Ce couplage va créer une force de portance qui est équilibrée par la pression des sphères déformables voisines. Il en résulte que l'épaisseur δ du film de solvant augmente avec la vitesse : $\delta \sim R\sqrt{(\eta V_g)/(RG_p)}$ avec G_p le module élastique de la sphère². En écrivant la contrainte visqueuse dans le film $\eta V_g/\delta$ alors la force résultante sur la sphère s'écrit $F_{EHD} \sim r_o^2 \eta V_g/\delta$ et la contrainte moyenne :

$$\sigma_{EHD} \sim \frac{F_{EHD}}{R^2} \sim \frac{\eta V_g}{\delta} \left(\frac{r_o}{R}\right)^2 \sim \left(\frac{r_o}{R}\right)^2 \sqrt{\frac{\eta V_g}{R}} \times G_p. \quad (1.6)$$

Ce comportement correspond bien à un exposant de la loi de friction tel que $p = 2$ comme montré sur la Fig. 1.7a.

Toutefois, à faibles vitesses, s'il existe une répulsion d'origine électrostatique entre le microgel et la paroi, l'épaisseur δ du film tend vers une constante δ_o (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) définie par l'équilibre entre les forces de surface et l'empilement

2. Plus récemment, Snoeijer et al. ont repris les ingrédients de cette théorie qu'ils ont résolue de manière plus rigoureuse [70, 71]. Ils prédisent alors $\delta \sim V_g^{3/5}$. Pour estimer la force de friction, il faudrait alors tenir compte également de la dissipation dans la zone de raccord entre le film et les bords du microgel.

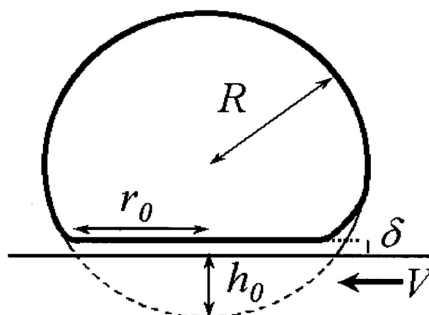


FIGURE 1.6 – Schéma d’une sphère en mouvement (à une vitesse V) et déformée sous la contrainte d’un film de solvant d’une épaisseur δ . On note R le rayon de la sphère et r_0 le rayon de la surface de contact avec la couche de solvant. Figure tirée de [47]

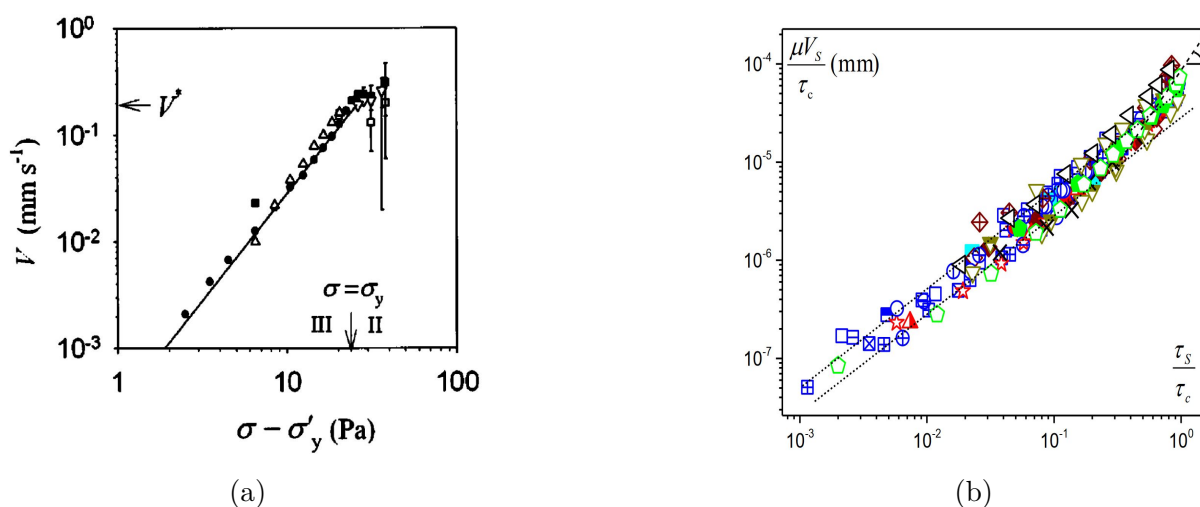


FIGURE 1.7 – a) Loi de friction mesurée avec des suspensions denses. On observe le régime élasto-hydrodynamique caractérisé par un exposant $p = 2$. Figure tirée de [47]. b) Loi de friction mesurée aux faibles vitesses avec différents systèmes. On observe ici un régime linéaire car l’épaisseur de la couche de lubrification reste constante. Figure tirée de [50].

des sphères [72]. Dans ce cas, la contrainte à la paroi s’écrit $\sigma_{EHD} = \frac{\eta V_g}{\delta_o} \left(\frac{r_o}{R}\right)^2$ ce qui correspond à une loi de friction linéaire ($p = 1$) comme on peut le voir sur la Fig. 1.7b. Ce comportement correspond aux mesures de Zhang et al. [50] qui trouvent $\sigma_w \sim \eta V_g / \delta_{eff}$ avec δ_{eff} compris entre 30 et 50 nm.

Dans le cas de mousses et d’émulsions, on retrouve aussi un comportement non-linéaire mais les équations sont pilotées par l’élasticité due à la tension de surface, ce qui modifie les lois de puissance attendues [2].

Friction de Stokes

Au-delà de la dissipation localisée dans le film plan discutée précédemment, la sphère se déplace dans le fluide interstitiel. Elle subit donc une force de type Stokes telle que $F_{Stokes} = C\eta R V_g$ où C est un préfacteur sans dimension supérieur à la prédiction classique 6π à cause du confinement induit par la présence du mur (avec une correction

logarithmique [22]). La contrainte résultante à la paroi s'écrit donc :

$$\sigma_{Stokes} \sim \eta V_g / R \quad (1.7)$$

ce qui correspond à un régime caractérisé par un exposant $p = 1$.

En comparant les équations 1.6 et 1.7, on voit que la friction de Stokes domine dans les cas suivants : 1) quand la concentration c en microgels tend vers la concentration de jamming c^* , car le rapport r_o/R tend vers 0 ; 2) à grandes vitesses car le terme de Stokes augmente plus vite avec V_g que le terme élasto-hydrodynamique. Le premier cas a été mis en évidence par Divoux *et al.* [68] et le deuxième par Péméja [53].

Régimes intermédiaires

De manière générale, on peut superposer les deux contraintes présentées précédemment et écrire :

$$\sigma_w \sim \eta \frac{V_g}{\delta} \left(\frac{r_o}{R} \right)^2 + \eta \frac{V_g}{R}. \quad (1.8)$$

La validité de cette formule a été montrée pour des suspensions de Carbopol [53]. Son observation nécessite une grande gamme de contrainte qui n'est pas toujours accessible expérimentalement. Dans ce dernier cas, on observe alors un exposant p intermédiaire entre 1 et 2 [68].

1.2.5 Observation directe de la couche de lubrification dans des systèmes huile/eau

Grâce à des mesures interférométriques, Huerre *et al.* [73] ont observé une couche de lubrification entre une gouttelette d'huile et une paroi en verre. Cette étude a permis de démontrer l'existence d'une couche de lubrification mais aussi de confirmer certains résultats attendus autour de cette dernière. Ces travaux montrent qu'aux basses vitesses, l'épaisseur de la couche de lubrification (entre 20 et 30 nm) ne varie pas car elle est fixée par les forces de surfaces. Puis les auteurs montrent l'existence d'une vitesse critique à partir de laquelle cette épaisseur croît avec la vitesse.

1.3 Problématique

L'hypothèse de l'existence d'une couche de lubrification est primordiale pour expliquer les mécanismes de glissement des suspensions denses d'objets déformables. Toutefois, pour des microgels, son existence n'a jamais été prouvée. L'objectif de ma thèse était donc de sonder cette couche pour montrer son existence. Pour cela, nous avons cherché à la caractériser de manière directe par des observations locales dans le voisinage de la paroi, et à la perturber de manière indirecte en utilisant des rugosités d'une échelle similaire.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante. Dans le chapitre 2, nous étudions les caractéristiques rhéologiques et la microstructure des suspensions de microgels étudiées. Dans le chapitre 3, nous caractérisons le glissement de ces fluides à une échelle "macroscopique" (la centaine de micromètres) grâce à une expérience de vélocimétrie par imagerie

de particules en microscopie. Le chapitre 4 porte sur des observations locales proches de la paroi de ce phénomène de glissement. À l'aide de la microscopie par onde évanescente, nous mettons en évidence un cisaillement augmenté dans la première centaine de nanomètres, caractéristique d'un contact lubrifié par le solvant. Enfin, au chapitre 5, nous montrons l'impact sur le glissement d'une rugosité de l'ordre de grandeur de cette couche de lubrification.

Préparation et caractérisation des suspensions de microgels : rhéologie et microstructure.

Cette thèse porte sur le glissement des suspensions de microgels de polymère. Dans ce chapitre, nous présentons les systèmes d'étude et leur préparation. On caractérise leur comportement macroscopique, ainsi que leur microstructure. On verra en particulier l'impact d'un paramètre physico-chimique, la concentration en sel, sur ces propriétés.

2.1 Microgels étudiés

Un microgel est un petit objet gonflé (taille pouvant varier entre une centaine de nanomètres et quelques microns) et formé de polymères reliés par des points de réticulation (Fig. 2.1a). Nous étudions les suspensions de microgels composés de polyacrylate de sodium (Fig. 2.1b). Ces systèmes gonflent dans l'eau à pH neutre à cause de la répulsion d'origine électrostatique entre les groupes carboxylates portés par le polymère. Nous considérons deux systèmes dans cette étude : le carbopol qui a déjà été largement étudié [46, 47, 53] et de nouveaux types de microgels fournis par l'entreprise SNF. Parmi les échantillons SNF, plusieurs types de microgels sont considérés, correspondant à différents protocoles de synthèse de l'industriel et donc à différentes microstructures. On verra dans la suite de ce chapitre ce qui rassemble et ce qui distingue ces différents microgels en les caractérisant à travers leur rhéologie ou leur microstructure.

2.2 Préparation des suspensions de microgels

Afin de préparer ces systèmes, un protocole a été mis en place. Pour les suspensions de Carbopol, on utilise le protocole proposé par Péméja [22]. Le Carbopol est initialement constitué de microgels d'acide acrylique. L'étape la plus délicate de ce protocole est donc la neutralisation des microgels par ajout de soude afin que ceux-ci puissent gonfler au sein de la suspension. Toutefois, cette étape apporte une forte variabilité aux propriétés des suspensions car les propriétés mécaniques et de microstructure dépendent du pH et

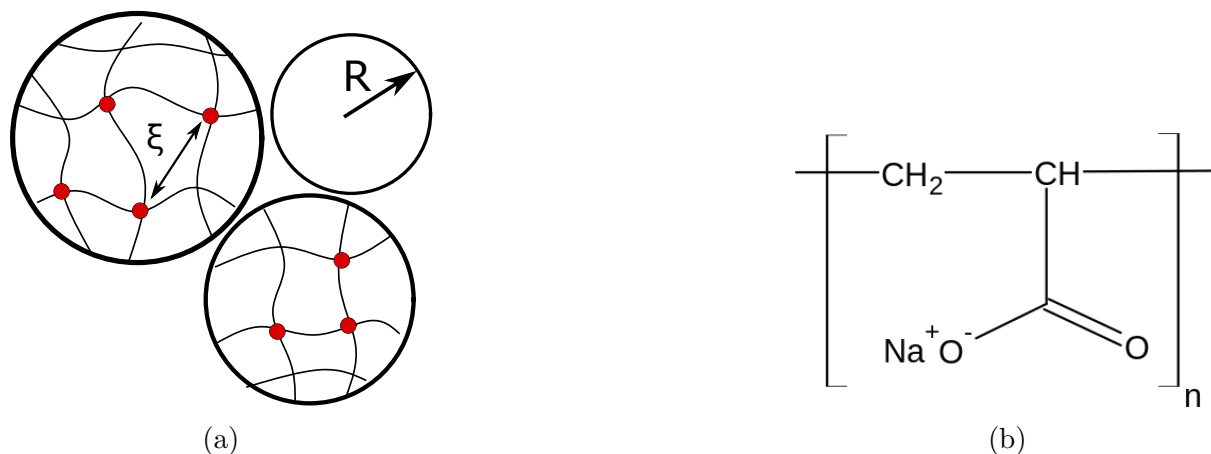


FIGURE 2.1 – a) Exemple de microgel : les polymères sont représentés par les lignes noirs, les points rouges représentent les points de réticulation entre les polymères. La distance entre deux points de réticulation est notée ξ , tandis que R est le rayon des microgels. b) Représentation du polyacrylate de sodium.

celui-ci est difficile à contrôler.

Cette étape de neutralisation n'existe pas avec les microgels de SNF car ils sont constitués de polyacrylate de sodium déjà neutralisés. Ainsi le protocole sera bien plus simple que le précédent. On suivra les étapes suivantes :

- Dissolution de la poudre de polymère dans 100 mL dans un bécher à température ambiante. On note c la concentration en polymère qui est comprise entre 0.4 g/L et 3 g/L selon les échantillons.
- On mélange à l'aide d'un mixeur (IKA RW20 digital) à 300 tours/minute pendant 3h. Cette étape permet à la fois de dissoudre et d'homogénéiser les microgels au sein du système. On place par dessus un film de paraffine afin d'éviter qu'il y ait de l'évaporation et que la concentration en polymère varie au cours de cette étape.
- On passe ensuite la suspension à la centrifugeuse à 2000 tours/minutes pendant 15 minutes afin d'évacuer les bulles d'air piégées dans l'échantillon.

Comme pour les suspensions de Carbopol, les échantillons peuvent être conservés au réfrigérateur pendant plusieurs semaines sans altération de leurs propriétés. On remarque que le protocole de fabrication des échantillons de SNF est bien plus simple et nécessite moins d'étapes. Ainsi, la reproductibilité, que l'on peut caractériser par les courbes de rhéologie, de ce protocole est meilleure.

Une fois les suspensions préparées, on caractérise leurs propriétés mécaniques à l'aide d'un rhéomètre, et leur microstructure grâce à un microscope confocal à fluorescence. Dans la suite de cette étude, on se focalisera sur un seul type de microgel SNF, le TA150A qui a été le plus étudié mais les protocoles utilisés sont les mêmes pour toutes les suspensions de microgels de SNF.

2.3 Étude rhéologique

Nous allons dans un premier temps étudier le comportement rhéologique de nos échantillons. On aura pour objectif de tracer la courbe d'écoulement des suspensions, mais aussi d'étudier leur comportement solide et donc leur module élastique G' . Pour cela, nous utilisons un rhéomètre à contrainte imposée de marque Anton Paar (modèles MCR 301 et 302), muni d'une géométrie plan-plan comme montré sur la Fig. 2.2. Dans cette configuration, on a deux disques qui se font face. On place le fluide entre ces deux disques. La partie inférieure est immobile tandis que la partie supérieure est animée d'un mouvement de rotation autour de l'axe relié au moteur du rhéomètre. Dans le but d'éviter le glissement des suspensions [47, 50], les plans sont recouverts de papier de verre (PP 320) caractérisé par une rugosité d'environ $60\ \mu\text{m}$.

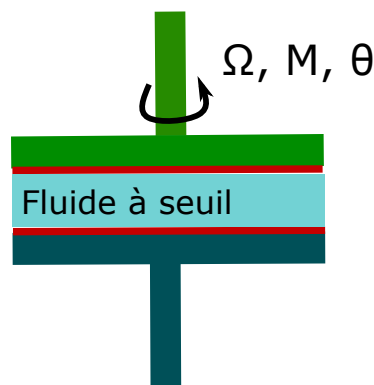


FIGURE 2.2 – Schéma du rhéomètre en géométrie plan-plan, en rouge : couche de papier de verre collé sur les plans afin d'éviter le glissement du fluide aux parois. On note Ω la vitesse de rotation, M le couple appliqué par le moteur et θ l'angle de rotation.

2.3.1 Protocole de mesure

Nous appliquons toujours le même protocole :

- Nous plaçons nos suspensions entre les plans et fixons la distance entre les plans à $1.0\ \text{mm}$.
- Nous appliquons un taux de cisaillement de $100\ \text{s}^{-1}$ pendant $60\ \text{s}$.
- Nous appliquons ensuite un taux de cisaillement de $-100\ \text{s}^{-1}$ pendant $60\ \text{s}$.
- Nous laissons ensuite notre système au repos pendant $180\ \text{s}$.
- Nous obtenons deux courbes d'écoulement en appliquant une gamme de taux de cisaillement $[10^{-3} - 100]\ \text{s}^{-1}$ en laissant le rhéomètre prendre la mesure pendant $20\ \text{s}$ dans un sens décroissant puis croissant. La comparaison entre les deux courbes renseigne sur la présence d'hysteresis [74].
- Nous laissons ensuite l'échantillon au repos pendant $180\ \text{s}$.
- Afin d'obtenir les caractéristiques élastiques de la suspension, nous effectuons une étude oscillatoire pour obtenir le module élastique G' et le module de perte G'' de notre système en fonction de la fréquence d'oscillation f et de l'amplitude de l'oscillation γ_0 .

Un précisaillement (étapes 2 et 3) est notamment appliqué pour s’affranchir des effets de mémoire ([74, 75]) et assurer des mesures reproductibles.

2.3.2 Courbe d’écoulement

La première partie du protocole nous permet d’obtenir une courbe d’écoulement comme montrée sur la Fig. 2.3. On obtient donc l’évolution de la contrainte σ appliquée au système en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

On constate un comportement caractéristique d’un fluide à seuil, observé lorsque la concentration c est supérieure à la concentration de jamming notée c^* : à basse contrainte, l’échantillon ne s’écoule pas. De plus, les courbes obtenues à $\dot{\gamma}$ croissants ou décroissants coïncident presque, ce qui indique une absence d’hysteresis. On ajuste ensuite la courbe obtenue pour les $\dot{\gamma}$ décroissants avec la loi de Herschel-Bulkley (HB) :

$$\sigma = \sigma_y + K (\dot{\gamma})^n \quad (2.1)$$

avec σ_y la contrainte seuil, K la consistance et n l’exposant de cette loi. De plus, l’exposant n pour ces systèmes est d’environ $0.34 < n < 1$. Ainsi, ces suspensions se comportent comme des fluides rhéofluidifiants lorsque l’on force l’écoulement. On effectue cette mesure pour tous les systèmes étudiés afin de connaître leurs différentes propriétés mais aussi pour pouvoir caractériser si ces systèmes sont des fluides à seuil.

Microgel	c (g/L)	σ_y (Pa)	K (USI)	n	G' (Pa)	c^* (g/L)	G_p (Pa)
TA150A	1.75	1.6	7.6	0.38	15.75	1.69	1313.5
	2.0	6.02	14.87	0.33	242		
	2.5	8.05	17.52	0.33	245		
	2.8	18.65	28.34	0.3	496		
TA160LC	2.3	11.87	3.7	0.34	140	1.4	950.58
R235	12.7	5.38	19.75	0.41	159.22	1.0	97.1
Flo-moy-ret	1.4	0.2	4.36	0.4	8.21	1.03	135.4

TABLE 2.1 – Récapitulatif des caractéristiques (rhéologie et microstructure) des microgels SNF étudiés.

Après le régime d’écoulement, on s’intéresse au comportement des suspensions dans le régime de basses contraintes $\sigma < \sigma_y$ pour lequel le système se comporte comme un solide.

2.3.3 Viscoélasticité linéaire

On a vu dans le chapitre. 1 comment mesurer les caractéristiques visco-élastiques de la suspension dense de microgels. Pour rappel, nous sollicitons le fluide à seuil en régime oscillatoire et on mesure le module élastique G' et le module de perte G'' qui caractérise lui le comportement visqueux du système. Afin d’avoir une mesure précise de G' , on fait une étude préliminaire qui nous permet de trouver le régime linéaire dans lequel G' varie peu en fonction de la déformation appliquée comme montré sur la Fig. 2.4a. Pour la suite,

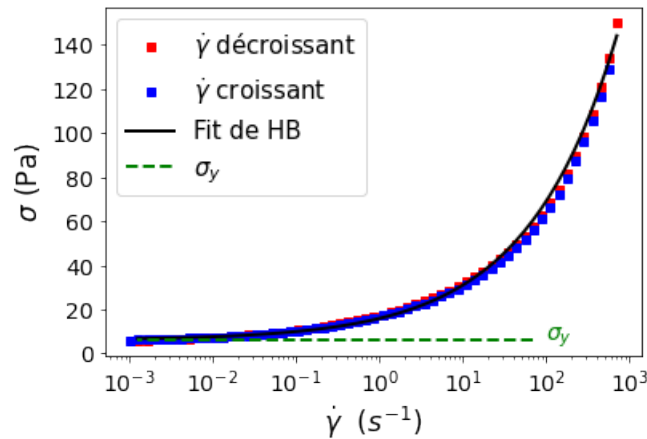


FIGURE 2.3 – Courbe d’écoulement du TA150A à $c = 2.5$ g/L : contrainte de cisaillement σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La ligne continue est un ajustement des données à taux de cisaillement décroissant avec la loi de Herschel-Bulkley [64, 76], avec les valeurs $K = 9.89$ USI, $n = 0.40$, $\sigma_y = 6.0$ Pa.

on note donc G' la valeur mesurée pour $\gamma_0 = 0.5\%$ qui est bien dans le régime linéaire. Sur la Fig. 2.4b on voit qu’à partir de 1 Hz, le module élastique reste du même ordre de grandeur. Nous travaillerons dans la suite de cette étude à une fréquence de déformation de 1 Hz.

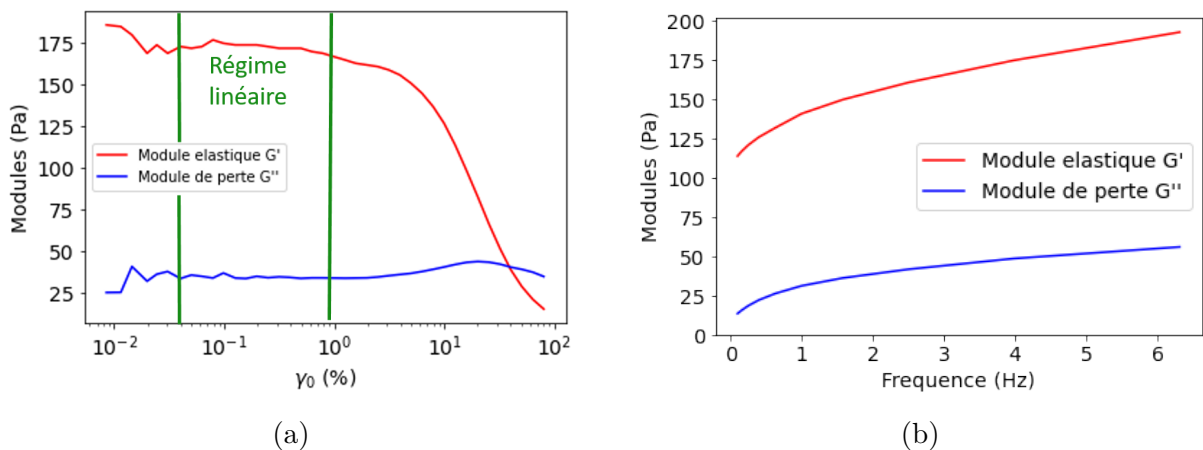


FIGURE 2.4 – a) En rouge le module élastique G' et en bleu le module de perte G'' du TA150A ($c = 2.5$ g/L) en fonction de la déformation maximale γ_0 . b) En rouge le module élastique G' et en bleu le module de perte G'' du TA150A ($c = 2.5$ g/L) en fonction de la fréquence f (en Hz) pour $\gamma_0 = 0.5\%$

2.3.4 Exploitation des courbes rhéologiques

Pour toutes les suspensions de microgels étudiées, on mesure systématiquement la contrainte seuil σ_y et le module de cisaillement G' mesuré à $f = 1$ Hz. Ces grandeurs dépendent à la fois du type de microgel et de la concentration en polymère c . Cette étude

en concentration est primordiale pour obtenir des informations sur les microgels comme la concentration de jamming c^* car cette dernière est déterminée par la taille et la densité de microgels.

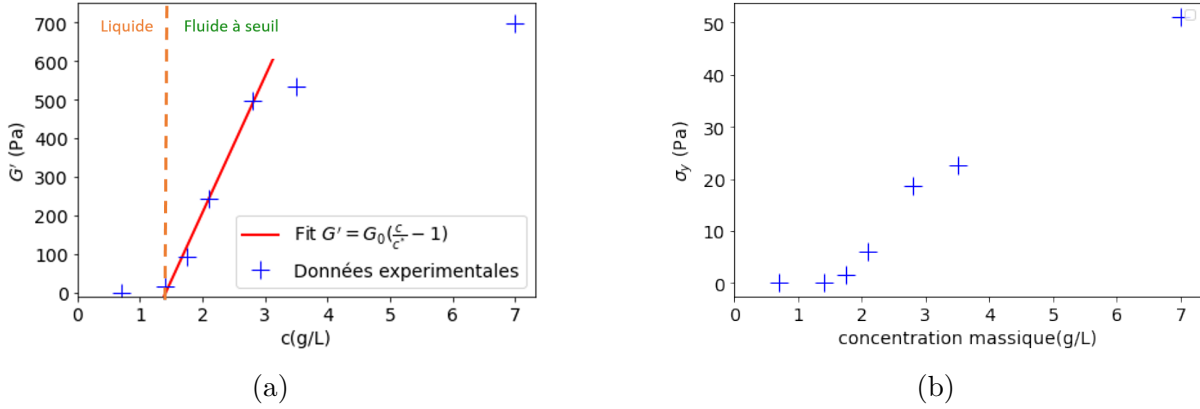


FIGURE 2.5 – a) Évolution du module élastique G' en fonction de la concentration c en polymère pour le TA150A. La droite rouge correspond à la régression linéaire de la fonction $G' = G_0 \left(\frac{c}{c^*} - 1 \right)$. b) Évolution de la contrainte seuil σ_y en fonction de la concentration pour le TA150A.

La Fig. 2.5a montre l'évolution de G' en fonction de la concentration c en polymère pour le type de microgel TA150A. On observe deux régimes : A basse concentration, le module élastique est nulle, le système est fluide. Puis le module augmente quand la concentration en microgel c dépasse 1.2 g/L. On a alors dépassé la concentration de jamming c^* . Pour un empilement de sphères incompressibles, Seth *et al.* [77] montre que, proche de la concentration de jamming c^* , on attend une évolution affine :

$$G' = G_0 \left(\frac{c}{c^*} - 1 \right) \quad (2.2)$$

avec G_0 un préfacteur proportionnel au module élastique G_p d'un microgel tel que $G_0 \simeq 0.24G_p$ et c^* la concentration de jamming présentée précédemment. En comparant cette loi à nos données, on peut obtenir une estimation de c^* et G_p qui valent respectivement 1.2 g/L et 315 Pa pour le microgel TA150A de la Fig. 2.5a.

Concernant la valeur de la contrainte seuil σ_y , on observe sur la Fig. 2.5b un comportement similaire. Pour une concentration c en microgel en dessous de la concentration de jamming c^* , on observe une contrainte seuil nulle. Puis, lorsque l'on dépasse cette concentration, alors la contrainte seuil augmente avec la concentration en microgel [21].

Les mesures de modules élastique réalisées pour différentes concentrations de microgel de type TA150A nous ont permis de caractériser la concentration de jamming c^* et le module élastique des microgels G_p . Dans les sections 2.5 et 2.6, on verra comment ces grandeurs caractéristiques (c^*, G_p) évoluent avec le type de microgel ou avec un paramètre extérieur comme la salinité de la solution. Mais avant d'aborder cette partie, je vais présenter les résultats concernant la caractérisation de la microstructure.

2.4 Caractérisation de la microstructure

2.4.1 Principe de la mesure

Les suspensions de microgels de polyacrylate de sodium sont transparentes. Pour caractériser leur microstructure, nous y incorporons un fluorophore ayant une affinité avec le polymère ou le solvant. On peut ensuite observer les microgels à l'aide du microscope confocal à fluorescence, afin de caractériser la microstructure et la tailles de ces derniers [23].

On verra dans un premier temps quels fluorophores choisir pour l'observation des microgels.

2.4.2 Choix des fluorophores

D'après la thèse de Péméja sur le Carbopol [22], on a deux candidats qui vont permettre de marquer le polymère ou le solvant. Il s'agit de la rhodamine 6G (Fig. 2.6a) ainsi que de l'isothiocyanate de fluorescéine (FITC) (Fig. 2.6b)¹.

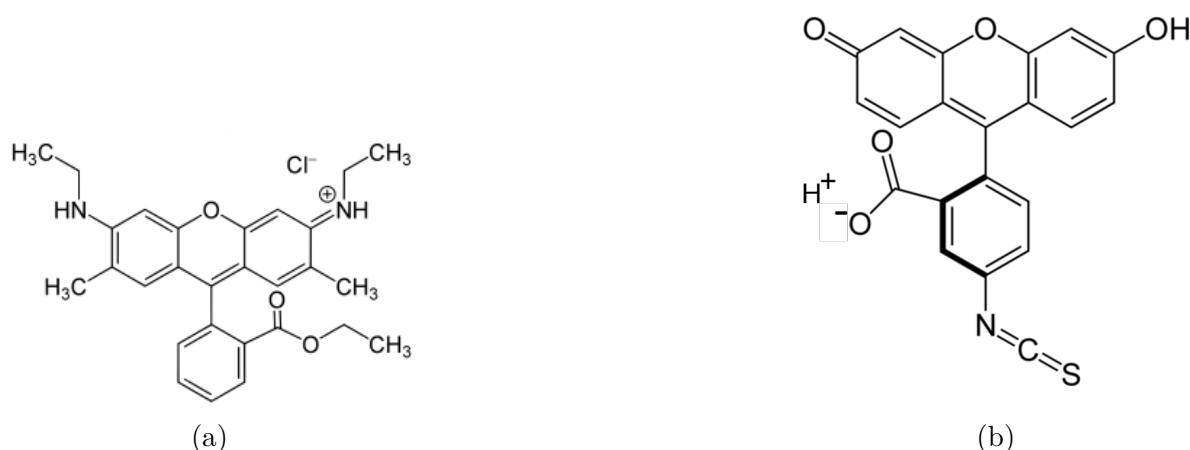


FIGURE 2.6 – a) Molécule de rhodamine 6G. b) Molécule de isothiocyanate de fluorescéine (FITC).

La rhodamine 6G est chargée positivement, tandis que la FITC est chargée négativement. Ces espèces fluorescentes vont donc interagir différemment avec les polymères anioniques (Fig. 2.1b).

Protocole de préparation des systèmes avec fluorophores

- Afin d'intégrer ces fluorophores dans nos suspensions, on introduit le fluorophore dans le solvant avant dispersion des microgels. Pour la rhodamine 6G, on a une solution mère concentrée à 3 $\mu\text{mol/L}$. On introduit 3 mL de cette solution mère

1. La fluorescéine de sodium quand à elle est trop chargée en ion Na^+ . Ceux-ci vont écranter les charges des polymères au sein des microgels qui vont se contracter. La suspension perd alors son caractère solide.

dans 100 mL d'eau. Pour la FITC, la solution mère est concentrée à 2 $\mu\text{mol/L}$. On en introduit 6 mL dans 100 mL d'eau.

- On introduit ensuite les microgels dans le solvant coloré puis on effectue les étapes présentées dans la section.2.2.

Il est aussi possible d'insérer les fluorophores après avoir introduit les microgels dans la solution. L'observation sera toujours possible mais la répartition du fluorophore sera moins homogène. Il est donc conseillé de mélanger le système avec le fluorophore à l'aide d'une spatule et d'attendre quelques minutes que celui-ci diffuse dans l'échantillon. Après avoir mesuré la rhéologie des échantillons dans lesquels on a introduit des fluorophores, il n'y a pas a priori d'impact de ces derniers sur la rhéologie des suspensions.

2.4.3 Acquisition des images par microscopie confocale

Une fois les échantillons préparés avec les fluorophores, on va pouvoir observer leur microstructure avec le microscope confocal à fluorescence (Leica SP8). Les images obtenues avec le microscope confocal utilisé possèdent une résolution dans le plan observé de 0.08 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ et une résolution mécanique en z de 0.16 μm .

Pour cela, on utilise un objectif x63 (Fluotar) à huile sur lequel on dépose une goutte d'huile optique qui possède un indice optique proche de celui du verre, ce qui évite entre autres une interface supplémentaire air/verre dans le système optique. Puis on place une "goutte" du système entre deux lamelles de verre permettant d'éviter les effets d'évaporation du solvant puis on place ces lamelles sur un support pour pouvoir l'observer avec le microscope.

Afin de faire fluorescer les échantillons, on utilise un laser d'Argon à 514 nm. Le microscope effectue ensuite un balayage ligne par ligne lors de l'acquisition de l'image. Lors de nos expériences, nous avons utilisé une fréquence de balayage de 400 Hz. Enfin, on utilise un filtre passe haut à 514 nm intégré au microscope pour bloquer la lumière issue directement du laser.

On fixe l'auto-gain du laser au maximum initialement. On place l'objectif bien plus bas que le système puis on monte doucement jusqu'à voir un flash lumineux qui correspond à la réflexion du laser à l'interface verre/système. C'est cette condition qui nous indique que l'objectif est au contact du système et qu'on peut observer les microgels présents dans notre fluide en diminuant le gain du laser. On obtient alors les images comme celles de la Fig. 2.7.

2.4.4 Observation des microgels

La Fig. 2.7a nous montre qu'en utilisant la rhodamine 6G chargée positivement, celle-ci va marquer les microgels dont les polymères sont chargés négativement. Ainsi, avec la Rhodamine 6G, ce sont les microgels qui vont être colorés sur l'image. Au contraire, avec la FITC chargée négativement, ce sera plutôt le solvant qui sera coloré car le fluorophore est repoussé par les microgels (Fig. 2.7b). On remarque aussi sur ces images que les microgels de SNF sont sphériques et que la taille de ces derniers est de l'ordre du micromètre. Ainsi,

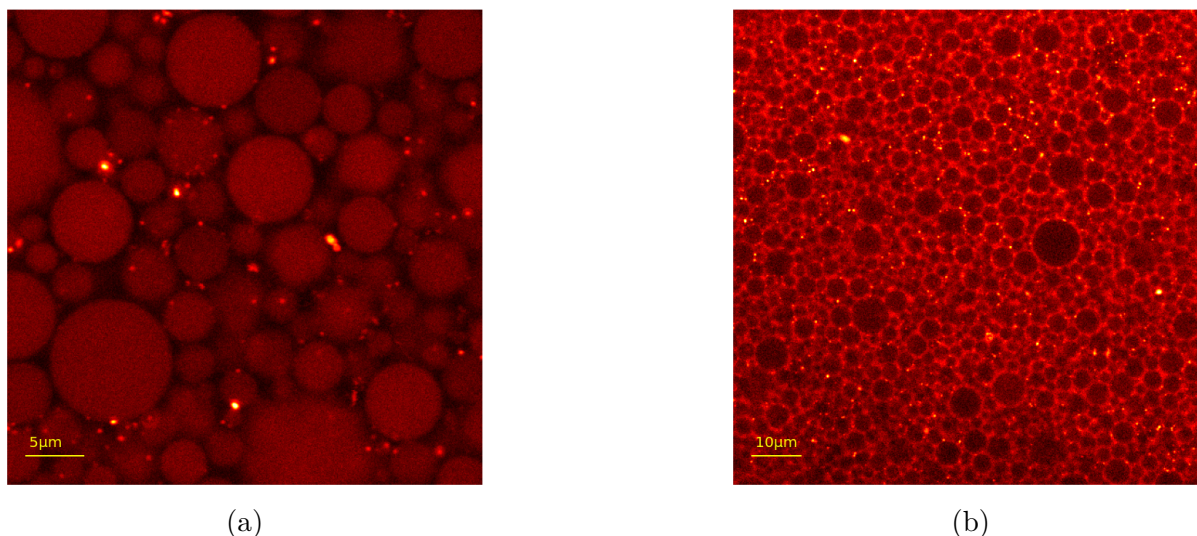


FIGURE 2.7 – a) Image du TA150A ($c = 2.0$ g/L) marqué avec de la Rhodamine 6G. b) Image du TA150A ($c = 2.0$ g/L) marqué avec de la FITC.

le microscope confocal est parfaitement adapté pour les observer. On remarque enfin une certaine polydispersité. On détaillera dans la suite la méthode de mesure des rayons des microgels puis la caractérisation de la taille moyenne ainsi que de la polydispersité.

2.4.5 Analyse des images pour la mesure des tailles de microgels

Étude des tailles des microgels de SNF

La première étape pour mesurer le rayon des microgels est de mesurer le rayon apparent des microgels sur une image à une altitude donnée z . Pour cela, on va considérer les microgels comme des disques dont on veut détecter le centre et le rayon. On utilise tout d'abord l'algorithme proposé par Mathieu Leocmach [78].

La première étape de cet algorithme consiste à flouter l'image étudiée de plus en plus comme cela est montré sur la Fig. 2.8. Ainsi, les petites sphères deviennent floues en premier jusqu'à disparaître, puis les moyennes sphères, puis les grosses. On impose ainsi un filtre passe-bas de plus en plus restrictif sur les images et on note les fréquences spatiales associées à chaque image floutée. Une fois cette étape réalisée, on soustrait à chaque image floutée celle qui la suit (Fig. 2.9) ce qui correspond à l'application d'un filtre passe-bande. Ainsi, pour les premières images, les grandes et moyennes sphères très peu floutées vont disparaître et seuls les petites sphères restent. On peut ensuite les repérer via une recherche de maxima sur les images de la Fig. 2.9 pour connaître leurs positions. Étant donné que l'on connaît la fréquence spatiale sélectionnée, on connaît la taille des sphères observées sur cette image (dans ce plan).

Cette méthode possède l'avantage d'être extrêmement rapide. Le résultat de celle-ci est montré sur la Fig. 2.10a. Cette méthode détecte très bien les très petites sphères. Toutefois, elle détecte mal les moyennes et grosses sphères et détecte de nombreuses petites sphères dans ces dernières. On ne se servira donc de cette méthode que comme traitement

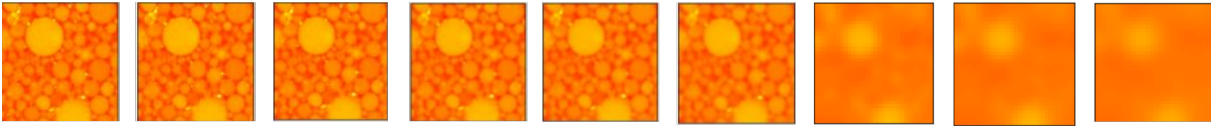


FIGURE 2.8 – Image originale sur laquelle on applique un filtre gaussien de plus en plus important pour flouter l’image. La taille de chaque image est de $41\ \mu\text{m} \times 41\ \mu\text{m}$.

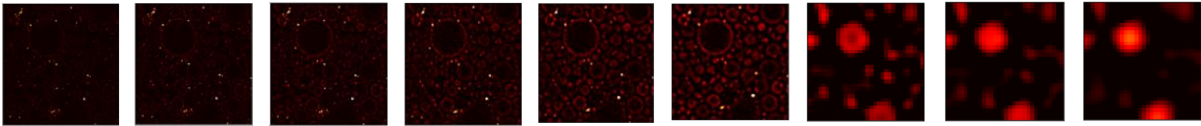


FIGURE 2.9 – Succession d’images comme celles de la Fig. 2.8 sur lesquelles on soustrait l’image qui la suit sur la Fig. 2.8. La taille de chaque image est de $41\ \mu\text{m} \times 41\ \mu\text{m}$.

préliminaire afin d’avoir rapidement toutes les petites sphères qui sont présentes en très grand nombre.

Afin de compléter le traitement de l’image, on utilise une seconde méthode pour détecter les grandes et moyennes sphères. Cette méthode bien plus coûteuse en temps consiste à appliquer sur notre image un seuil d’intensité très élevé. Ainsi, les grandes et moyennes sphères apparaîtront comme des taches lumineuses. Nous avons sur les images des disques très bien définis contrairement aux cercles qui forment leurs contours. Nous privilégierons donc la détection de disques à la détection de cercles pour repérer les sphères (Fig. 2.10b).

La suite de l’algorithme est le suivant :

- on repère toutes les taches ainsi que leurs centres potentiels . On garde ces centres potentiels de coordonnées (x_i, y_i) dans une liste.
- Selon les rayons r décroissants, on teste la corrélation entre chaque tache de centre (x_i, y_i) et un disque théorique de centre (x_i, y_i) et de rayon r .
- Pour chaque centre potentiel, si la correspondance entre la tache et le cercle est supérieure à 90% alors on estime avoir trouvé la sphère de plus grande taille correspondant à cette tache. On peut ensuite supprimer tous les centres potentiels situés dans ce disque ainsi que les petites sphères que l’on a trouvées à l’intérieur du disque grâce à la première méthode.
- On réitère l’opération pour un rayon r inférieur et ainsi de suite.

On obtient à la fin une liste contenant les grandes et moyennes sphère détectées par la seconde méthode et les petites sphères détectées précédemment par la première méthode.

En combinant les deux méthodes, on obtient le traitement final d’une image comme montrée sur la Fig. 2.10b. On voit bien qu’en alliant les deux méthodes, on trouve un résultat cohérent avec ce qui est observé à l’oeil. L’association des deux méthodes nous permet d’avoir une mesure satisfaisante des rayons apparents des microgels dans un plan. Toutefois, il y a peu de chance que l’on coupe le microgel à son équateur. On risque donc de sous-estimer le véritable rayon des microgels. Afin d’avoir la meilleure estimation possible du rayon des sphères, on analyse une centaine de plans successifs séparés d’une distance $\delta z = 0.17\ \mu\text{m}$ selon l’axe orthogonal au plan des images. On récupère ensuite

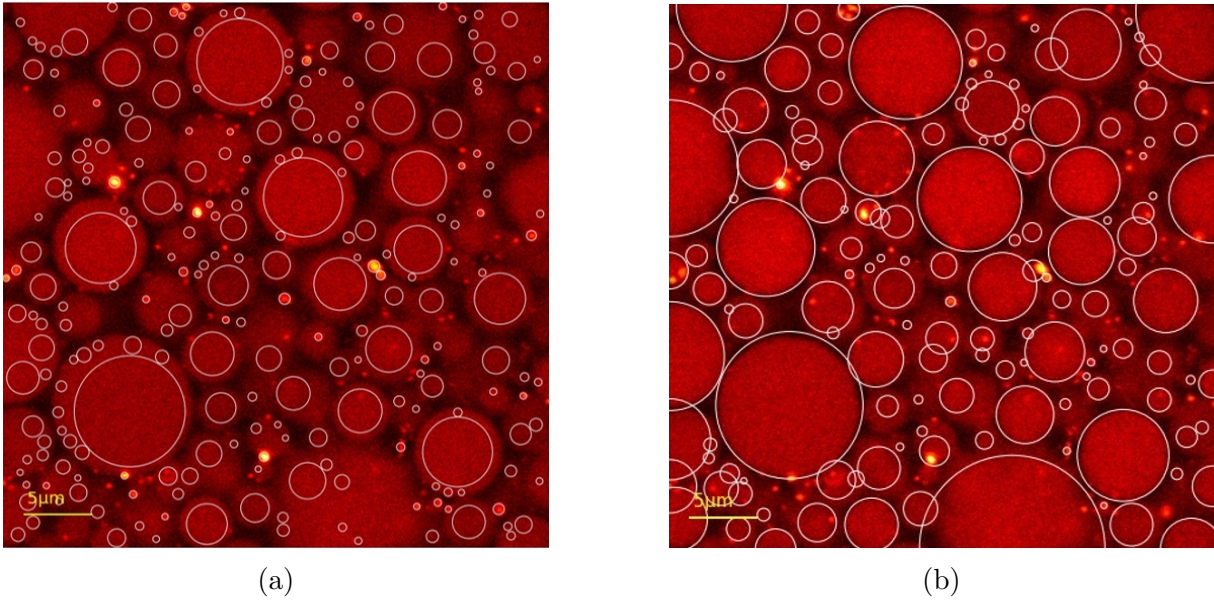


FIGURE 2.10 – a) Résultat de la détection avec la méthode passe-bande de Mathieu Leocmach. b) Résultat de la détection en combinant les deux méthodes présentées précédemment.

le centre et le rayon de chacun des cercles détectés. Tout est fait ici à l'aide d'un programme. On traque ensuite les cercles sur la succession des plans tout en relevant leur rayon à chaque hauteur z comme montré sur la Fig. 2.11. On remarque sur cette figure, la présence d'un rayon maximal qui correspond au rayon de la sphère à son équateur et donc à son véritable rayon, les microgels étant supposés sphériques.

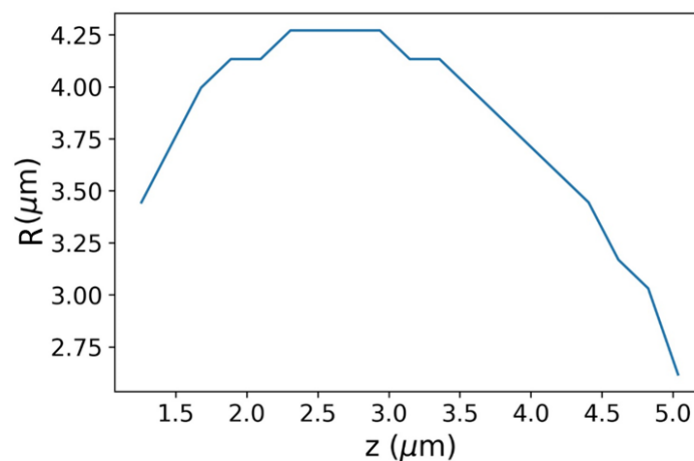


FIGURE 2.11 – Rayon d'un microgel en fonction de la hauteur z du plan d'observation. On voit un rayon maximum qui correspond au rayon du microgel à son équateur.

2.4.6 Distribution de rayon des microgels

On relève le rayon r de chaque microgel présent dans l'échantillon. On peut ainsi obtenir une distribution de taille sous forme d'histogramme comme montré sur la Fig. 2.12a. Cet histogramme nous montre une distribution typique des rayons des microgels étudiés et révèle une polydispersité de taille assez importante centrée autour d'un rayon moyen d'environ $1 \mu\text{m}$.

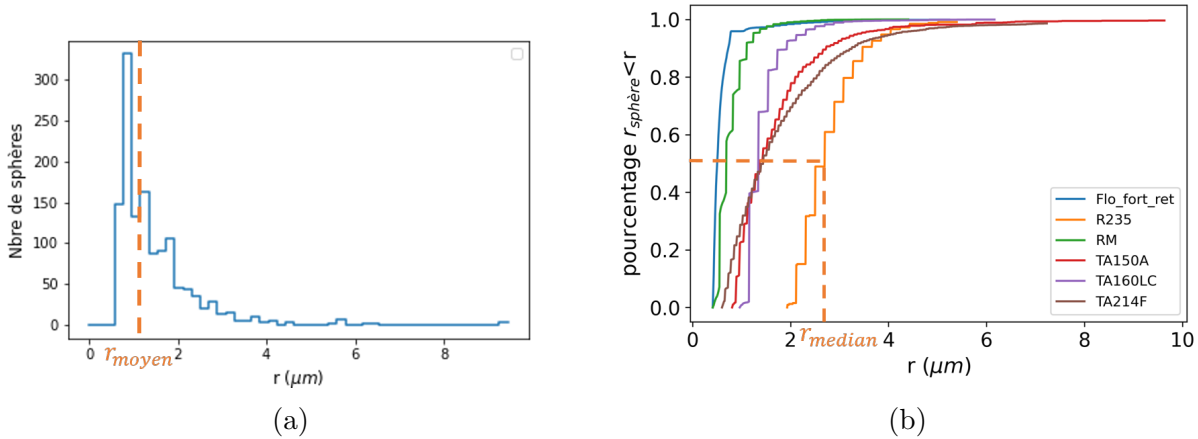


FIGURE 2.12 – a) Histogramme de distribution des tailles pour le TA150A ($c = 3 \text{ g/L}$). b) Probabilité cumulée d'avoir une sphère de rayon inférieur à r pour 3 types de microgels.

La seconde représentation (Fig. 2.12b) montre la probabilité cumulée $P(x < r)$ pour une particule d'avoir un rayon x plus faible que r . Cette représentation permet de repérer plus facilement le rayon médian qui correspond au rayon pour lequel $P(x < r_{median}) = 0.5$ mais aussi d'avoir une meilleure représentation de la polydispersité des suspensions de microgels qui est caractérisée ici par la pente de la courbe. Par exemple, on constate que pour un rayon médian similaire, le TA150A est bien plus polydisperse que le TA160LC. L'ensemble des mesures de microstructure réalisées sur les microgels SNF est consigné dans le tableau 2.3.

2.4.7 Microstructure de suspensions de Carbopol

La microstructure des suspensions de Carbopol a été étudiée précédemment [23, 25, 79] et entre autres lors de la thèse de Justin Péméja [22] qui s'est intéressé au lien entre le glissement et la microstructure des suspensions de Carbopol. On reporte ici quelques résultats importants obtenus lors de cette thèse afin de comparer les microstructures des suspensions de SNF et de Carbopol. La Fig. 2.13a est une image obtenue par microscopie confocale d'une suspension de Carbopol (type 980, $c = 1 \text{ g/L}$) colorée par de la Rhodamine 6G. Cette image montre une microstructure plus complexe composée d'amas de microgels présentant un caractère qu'on pourrait qualifier de fractal. La microstructure ne met pas en évidence de structure bien sphérique comme c'est le cas pour les microgels de SNF. Cette différence de microstructure est liée à des protocoles de synthèse différentes : le Carbopol est synthétisé via une polymérisation et une réticulation en volume tandis que les microgels SNF sont polymérisés et réticulés en émulsions inverses (la forme sphérique

provient des gouttelettes de l'émulsion). De plus, on remarque sur la Fig. 4.4c

Dans le cas des suspensions de Carbopol, afin d'obtenir une taille caractéristique de la microstructure, J. Péméja a effectué une autocorrélation de l'intensité des images de fluorescence. La moyenne azimutale de cette fonction notée $g(r)$ décroît sur quelques micromètres comme montré sur la Fig. 2.13b. La taille caractéristique de la microstructure des suspensions de Carbopol, notée R , est alors définie comme vérifiant $g(R) = 0.5$. Dans le cas de la Fig. 2.13b, $R \simeq 0.8 \mu\text{m}$. On peut constater que, même si la microstructure est différente, la taille caractéristique des microgels est assez semblable entre les suspensions de SNF et de Carbopol (voir Table 2.3)

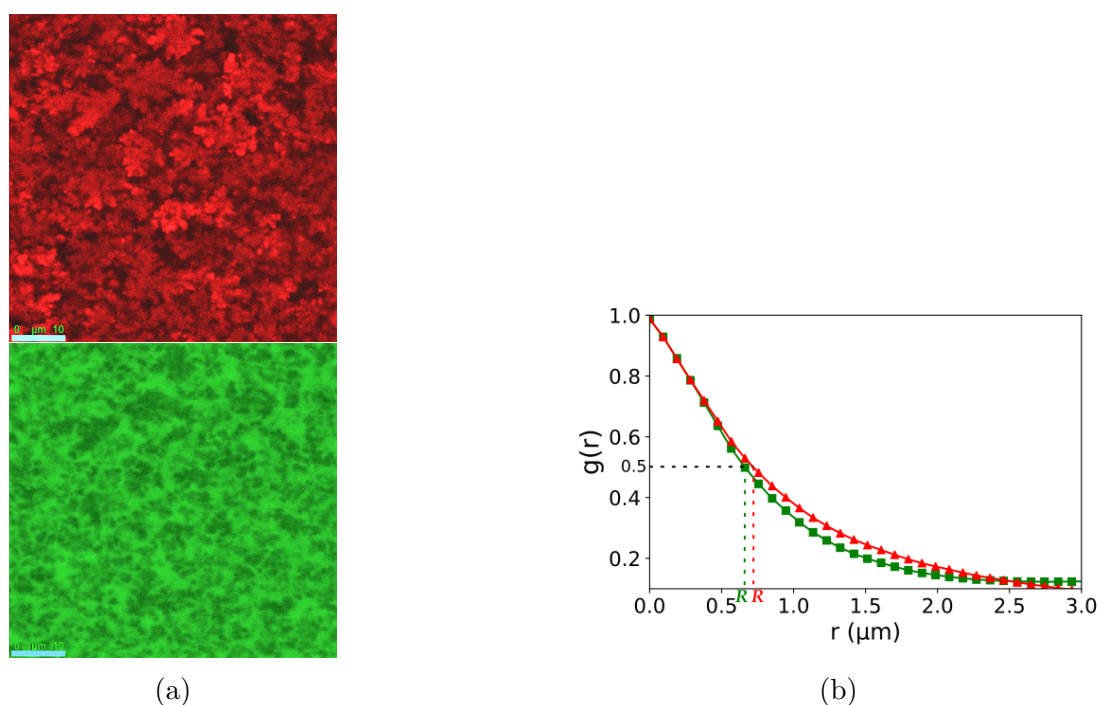


FIGURE 2.13 – a) Image d'une suspension de Carbopol tirée de [22]. b) Moyenne azimutale de la fonction d'autocorrélation appliquée à l'image de la Fig. 2.13a. En rouge, la courbe obtenue dans le cas d'une suspension dans laquelle on a introduit de la rhodamine 6G. En vert, la courbe dans le cas où de la FITC a été introduit dans la suspension.

2.5 Résultats sur les microgels SNF

La société SNF nous a fourni des microgels avec différentes longueurs de chaînes de polymère obtenus en changeant les concentrations en polymères (PAA), en réticulant (corrélé au taux de réticulation) et en produit limiteur (Tableau 2.2). Tous ces paramètres impactent les tailles et les propriétés des microgels.

En suivant la méthodologie des sections 2.3 et 2.4, nous avons mesuré les modules élastiques G_p des microgels, la concentration de jamming c^* ainsi que les rayons médians et moyens pour chaque type de microgels (Tableau 2.3). On constate que plus le taux de réticulation est grand plus le module élastique G_p des microgels augmente pour des tailles

Gel	% PAA	Ret $\times \alpha$ (%)	Lim $\times \beta$ (%)
TA150A	65 %	0.57	8.5
TA160LC	65 %	0.43	16.4
RM	65 %	0.35	37.6

TABLE 2.2 – Présentation des différents systèmes utilisés et leurs paramètres. Les quantités de Réticulant (Ret) et de Limiteur (Lim) sont des rapports molaires vis-à-vis de la quantité de polymères. Les coefficients α et β sont présents pour des raisons de confidentialité

de microgels assez similaires, ce qui est attendu. Pour étudier l'impact de la composition du mélange initial de manière plus systématique cet effet, il faudrait disposer de microgels pour lesquels un seul de ces paramètre varie.

Microgel	c (g/L)	r_{moy} (μm)	r_{median} (μm)	c^* (g/L)	G_p (Pa)
TA150A	2.0	1.69	1.36	1.2	1313.5
	2.5				
TA160LC	2.5	1.43	1.34	1.4	950.6
RM	10	0.77	0.68	1.0	97.1
Flo-moy-ret	1.4	1.79	0.96	1.03	135.4
Données tirées de Péméja et al. [53]					
ETD	2.5	1.01		0.7	95.9
	5.0	0.84			
980	2.5	0.75		0.8	391.7
	1.5	0.65			
	1.0	0.7			

TABLE 2.3 – Récapitulatif des caractéristiques (rhéologie et microstructure) des microgels étudiés.

2.6 Influence de la salinité

En collaboration avec l'industriel SNF, nous avons étudié l'impact de la salinité sur les propriétés de rhéologie et de microstructure de leurs microgels. Le gonflement des microgels dans l'eau est principalement dû à la répulsion électrostatique entre les groupes acrylates chargés négativement. On peut ainsi agir sur le gonflement des sphères via des paramètres physico-chimiques. Ici, c'est l'influence du sel qui va nous intéresser. Lorsque l'on rajoute du chlorure de sodium dans la suspension dense de microgels alors les ions sodium Na^+ vont écranter les charges négatives du polymère. On s'attend alors à ce que l'ajout de sel réduise la répulsion d'origine électrostatique et le gonflement des microgels.

2.6.1 Influence du sel sur les propriétés rhéologiques

Nous fixons la concentration c en microgel à 7 g.L^{-1} et varions la concentration en NaCl noté c_{NaCl} . Nous mesurons G' et σ_y en fonction de c_{NaCl} . Nos résultats sont reportés

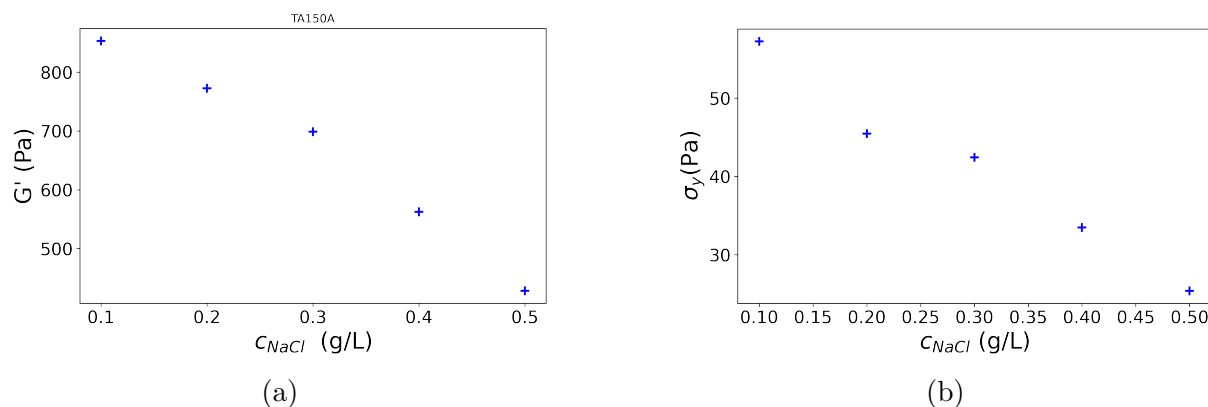


FIGURE 2.14 – a) Module élastique G' d'une suspension de TA150A avec une concentration en microgel $c = 7$ g/L en fonction de la concentration en sel. b) Contrainte seuil σ_y d'une suspension de TA150A avec une concentration en microgel $c = 7$ g/L en fonction de la concentration en sel

sur les figures 2.14a et 2.14b. On observe que G' et σ_y diminuent avec la concentration en sel qui augmente, ce qui est cohérent avec l'écrantage électrostatique des charges et le dégonflement des microgels. En effet, pour une concentration massique en microgel constante, si la taille des microgels diminue à cause du sel alors la concentration volumique en microgels diminue ce qui diminue l'encombrement et peut expliquer la diminution de G' et σ_y .

Pour mettre en évidence cet effet directement, on caractérise maintenant le rayon des microgels.

2.6.2 Influence du sel sur la microstructure

Nous présentons ici les résultats pour un seul type de microgel : le TA150A. Toutefois, ces études ont été réalisées pour les autres microgels synthétisés, et les tendances sont les mêmes que celles décrites dans ce paragraphe.

Nous avons tout d'abord observé l'influence du sel sur la taille des microgels pour une concentration en polymère c fixée. Nous avons choisi la concentration en microgel à 7 g.L^{-1} ce qui nous permet d'avoir un fluide à seuil pour les différentes concentrations en sel tout en évitant d'avoir des sphères trop comprimées lorsqu'il n'y a pas de sel. Les distributions de tailles mesurées sont reportées sur les figures 2.15a et 2.15b.

On observe sur les figures 2.15a et 2.15b que le sel diminue le rayon des microgels sans trop affecter la polydispersité. Ainsi, on peut en déduire que le sel affecte bien le gonflement des microgels à toutes les échelles, ce qui procure un moyen de contrôler la taille des microgels par la physico-chimie. Il est intéressant de remarquer qu'au delà de 0.4 g/L de sel, il semble y avoir une saturation : la taille des microgels ne diminue quasiment plus. Ce résultat suggère qu'à partir d'une certaine concentration en sel, l'effet d'écrantage des charges négatives des polyacrylates par les ions sodium atteint un maximum.

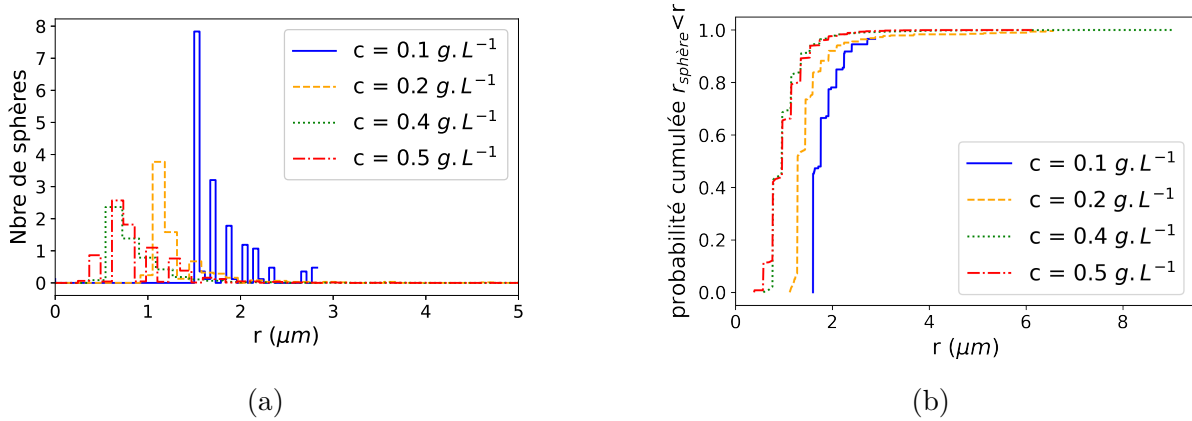


FIGURE 2.15 – a) Histogramme représentant les différentes distributions de rayons pour différentes concentrations en sel NaCl (g/L) et pour une concentration en microgel fixée, $c = 7 \text{ g/L}$. b) Graphe des probabilités cumulées pour différentes concentrations en sel NaCl (g/L) et pour une concentration en microgel fixée, $c = 7 \text{ g/L}$.

2.6.3 Influence du sel sur le module élastique des microgels

Les résultats précédents montrent que l'ajout de sel conduit à une diminution de la taille des microgels correspondant à un dégonflement partiel des microgels. Ce changement de taille s'accompagne d'une densification des points de réticulation au sein des microgels. D'après la physique des solutions de polymère, cette densification devrait s'accompagner d'une augmentation du module élastique de microgels tel que $G_p \simeq k_B T / \xi^3$ où ξ est la distance moyenne entre 2 points de réticulation comme présenté au début de ce chapitre.

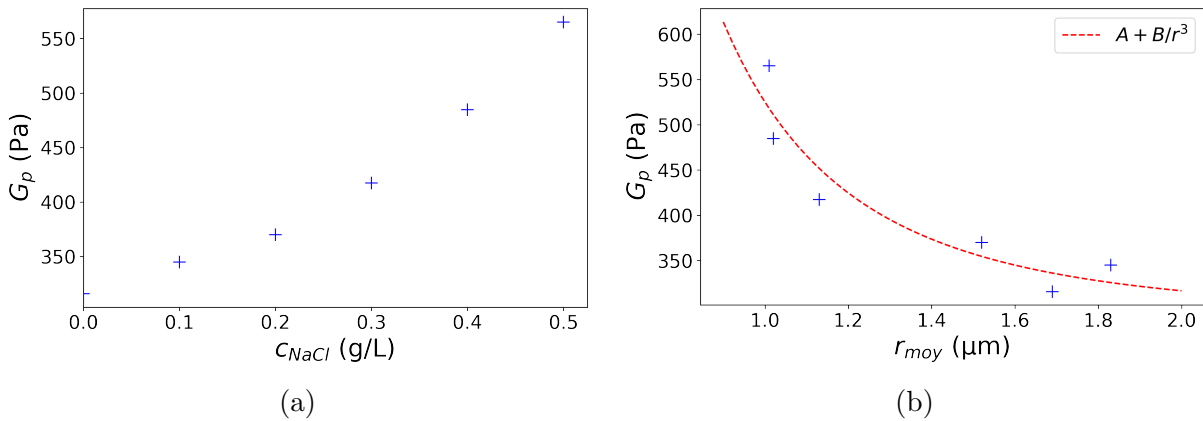


FIGURE 2.16 – a) Module élastique G_p du microgel en fonction de la concentration en sel. b) Module élastique G_p du microgel en fonction du rayon des microgels. Ces variations sont du à l'ajout de sel dans les suspensions de TA150A. La ligne en pointillé représente un ajustement du type $G_p = A + B/r_{\text{moy}}^3$

Afin de tester l'influence du sel sur le module élastique G_p des microgels, on fixe la concentration en sel comprise entre 0 et 0.5 g/L puis on fait varier la concentration en microgel afin de déterminer c^* et G_p en fonction de la concentration en sel. L'ensemble des résultats présentés sur la Fig. 2.5a montre que le module élastique des microgels

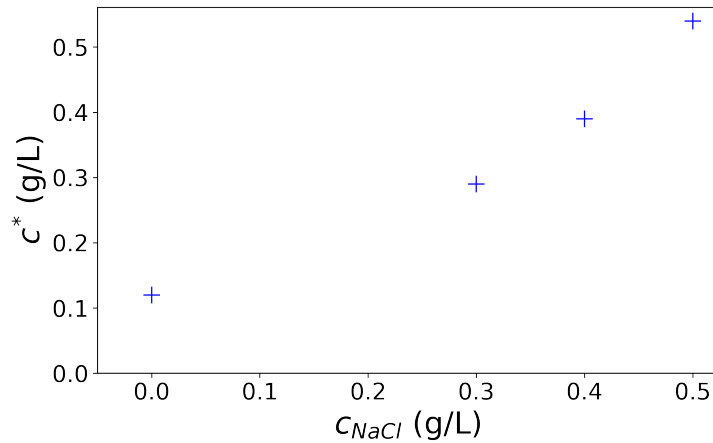


FIGURE 2.17 – Évolution de la concentration de jamming c^* en fonction de la concentration en sel NaCl

augmente avec la concentration en sel ce qui est cohérent avec la diminution de taille. Plus quantitativement, si on suppose une répartition homogène de points de réticulation au sein des microgels, on s'attend à ce que :

$$G_p \simeq \frac{k_B T}{\xi^3} \simeq \frac{k_B T N_r}{R^3} \simeq \frac{1}{R^3} \quad (2.3)$$

avec N_r le nombre de points de réticulation au sein d'un microgel et R le rayon du microgel. Si on trace $G_p \propto 1/R^3$, on constate sur la Fig. 2.16b que ce modèle simple ne décrit qu'en partie le comportement observé.

La Fig. 2.17 montre l'évolution de la concentration de jamming c^* en fonction de la concentration en sel. Cette concentration de jamming augmente avec la concentration en sel ce qui est cohérent avec la diminution de la taille moyenne des microgels observée précédemment sur la Fig. 2.15. On ne voit toutefois pas l'effet de saturation que l'on a observé pour les rayons pour une haute concentration en sel, ceci reste une piste à explorer et à expliquer.

On a donc pu observer l'impact du sel sur les suspensions de microgels et ce, sur l'échelle macroscopique et microscopique. On sait donc que l'ajout de sel permet de rendre les fluides à seuil plus fluides tout en rendant les microgels plus petits et rigides, ce qui peut avoir un impact dans les applications.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les suspensions de microgels étudiées et leur préparation. Ces microgels sont constitués de polyacrylate de sodium. Nous avons caractérisé la réponse rhéologique des suspensions (courbe d'écoulement et module viscoélastique). On en déduit en particulier le module élastique G_p des particules ainsi que la concentration de jamming c^* . De plus, la microstructure des microgels est étudiée par microscopie confocale. Cela permet de caractériser la distribution du rayon des microgels, dont le rayon moyen est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. Nous avons en particulier montré que ces trois grandeurs physiques sont affectées par les conditions de salinité, car l'écrantage dû au sel diminue le gonflement des microgels. Une fois les suspensions de microgels bien caractérisées, nous pouvons étudier leurs propriétés de glissement.

Étude de la loi de friction : expérience de micro-vélocimétrie

3.1 Dispositif expérimental et méthode de mesure

Pour mesurer les lois de glissement d'une suspension de microgels, nous caractérisons son écoulement pour une pression imposée dans un canal millifluidique à l'aide d'un dispositif de micro-vélocimétrie par imagerie de particules (μ -PIV). Nous mesurons pour cela les profils de vitesse des différentes suspensions de microgels ainsi que leur vitesse de glissement. Enfin, nous étudions la loi de friction de ces systèmes reliant leur vitesse de glissement V_g à la contrainte imposée à la paroi σ_w ainsi que les différents paramètres pouvant influencer cette loi.

3.1.1 Canaux utilisés et contrôle en contrainte

Afin de réaliser cette expérience, nous avons construit différents canaux qui correspondent tous à la géométrie présentée sur la Fig. 3.1a. Ce sont des canaux de forme rectangulaire, ie, l'épaisseur du canal notée h est très petite devant la largeur w et la longueur L .

Ce sont également des canaux symétriques, ie, les parois du bas et haut sont en verre si bien que les conditions limites hydrodynamiques sont identiques.

L'avantage d'utiliser ce type de géométrie est que la contrainte est connue en tout point du canal. En effet, l'équilibre mécanique avec une symétrie selon l'axe z , nous dit que la contrainte de cisaillement σ_{xz} ne dépend que de z et du gradient de pression telle que :

$$\sigma_{xz}(z) = -\frac{\Delta P}{L} \left(z - \frac{h}{2} \right). \quad (3.1)$$

Cette contrainte est nulle au centre du canal et maximale aux parois. On notera par la suite σ_w la contrainte à la paroi définie par :

$$\sigma_w = |\sigma_{xz}(0)| = |\sigma_{xz}(h)| = \frac{\Delta P}{L} \frac{h}{2}. \quad (3.2)$$

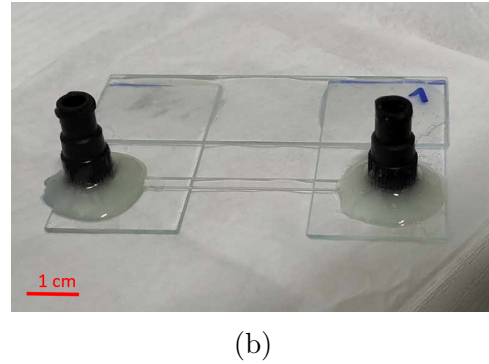
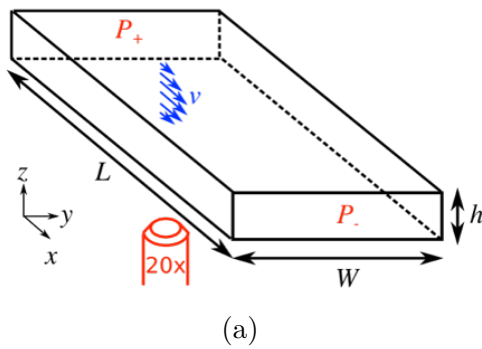


FIGURE 3.1 – a) Schéma de la géométrie usuelle des microcanaux que nous utilisons. La hauteur h est beaucoup plus petite que les autres dimensions. b) Photo d'un microcanal de verre. Les dimensions de ce capillaire sont les suivantes : une longueur L comprise entre 5.5 et 5.9 cm suivant les capillaires, une largeur $w = 3$ mm, ainsi qu'une hauteur $h = 300 \mu\text{m}$.

Afin de fabriquer ce canal, on prend trois lames de verres qui serviront de support au capillaire de verre. La largeur et la hauteur du capillaire sont déterminées par le modèle (3530 Rectangle VitroTubesTM). On le découpe ensuite à la bonne longueur à l'aide d'une pointe diamant. S'en suivent les étapes de collage utilisant de la colle (araldite) avec des temps de prise de 30 min entre chaque étape :

- on colle une lame aux deux autres afin d'assurer un support fixe et stable.
- on met ensuite une petite pointe de colle de part et d'autre du capillaire afin de le fixer sur le support de lame.
- on prend ensuite des embouts (Luer femelle Upchurch P628) que l'on coupe légèrement afin d'y faire passer les capillaires de verre. Ces embouts serviront à fixer les réservoirs de fluide de part et d'autre du capillaire. Ces réservoirs seront raccordés au contrôleur de pression pour mettre le fluide en écoulement.
- on dépose une fine couche de colle époxy sur le bas de ces embouts que l'on place au-dessus des bords du capillaire en faisant attention à ce que la colle ne bouche pas le canal. On essaie de placer le bout du capillaire au milieu de l'embout.
- afin d'éviter les fuites, on entoure la base de l'embout de colle époxy (Fig. 3.1b).
- avant utilisation, on vérifie que le canal n'est pas bouché ou qu'il n'y a pas de fuite.

3.1.2 Dispositif expérimental et acquisition des images

Afin d'obtenir des profils de vitesse, il est nécessaire d'introduire des traceurs dans les suspensions de microgels (qui sont transparentes).

Dans ce but, nous utilisons des colloïdes fluorescents (Invitrogen F8820) de diamètre $\phi = 1 \mu\text{m}$, suffisamment grands pour être piégés dans la matrice des microgels. La dilution utilisée est telle que la fraction volumique des traceurs est d'environ $3 \cdot 10^{-5}$. Le montage expérimental utilisé est celui présenté sur la Fig. 3.2.

Il est composé notamment de deux lasers pulsés (Litron Nano S 30 mJ) d'une longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ éclairant le fluide ensemencé de colloïdes fluorescents. On récupère la

fluorescence de ces colloïdes grâce à un microscope Nikon Eclipse TE2000-U à fluorescence muni d'un objectif x20. On ajuste ensuite les diaphragmes du microscope afin d'avoir une profondeur de champ d'environ quelques micromètres et d'améliorer la résolution de notre expérience selon l'axe z .

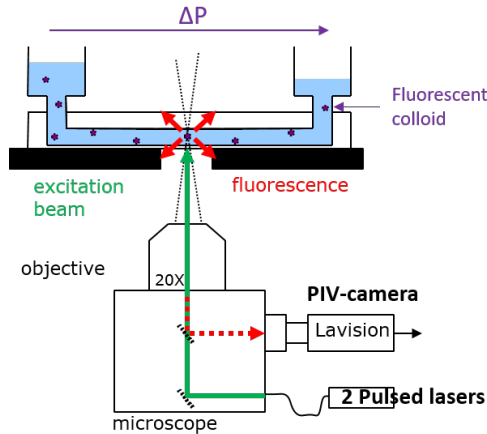


FIGURE 3.2 – Schéma représentant l'expérience de μ -PIV comportant deux lasers pulsés éclairant le fluide ensemencé de colloïdes fluorescents et une caméra de PIV de marque LaVision.

Les images des colloïdes sont ensuite enregistrées grâce à une caméra rapide LaVision (image Pro X). Cette caméra a pour spécificité de pouvoir enregistrer des couples d'images séparées d'un temps Δt à une fréquence f . On peut choisir un Δt dans l'intervalle $[70 \mu\text{s} - 10 \text{ms}]$ ce qui correspond à des vitesses allant de la centaine de $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ jusqu'au $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des déplacements de 20 à 40 pixels. La Fig. 3.3 montre la superposition de 2 images à un instant t et un instant $t + \Delta t$. On observe ainsi le déplacement des colloïdes durant ce laps de temps Δt .

On applique une différence de pression ΔP comprise entre 10 - 1600 mbar à l'aide d'un contrôleur de pression ELVEFLOW afin de mettre en mouvement la suspension.

3.1.3 Analyse des images pour la mesure de la vitesse

Afin d'analyser les images obtenues par superposition (Fig. 3.3a), on utilise une fonction d'autocorrélation. Afin de comprendre comment cette fonction va agir, prenons l'exemple d'une image dont l'intensité vérifie :

$$f(x) = \frac{1}{2\sigma} \left(\exp \frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} + \exp \frac{(x - x_1)^2}{2\sigma^2} \right). \quad (3.3)$$

et tracée sur la Fig 3.4a.

Cette intensité $f(x)$ composée de deux gaussiennes correspond à l'intensité d'un colloïde qui s'est déplacé d'une distance $\Delta x = |x_1 - x_0|$. La fonction d'autocorrélation de f correspond à $G(x') = \langle f(x) * f(x - x') \rangle_x$ où $\langle \dots \rangle_x$ est la moyenne de la fonction

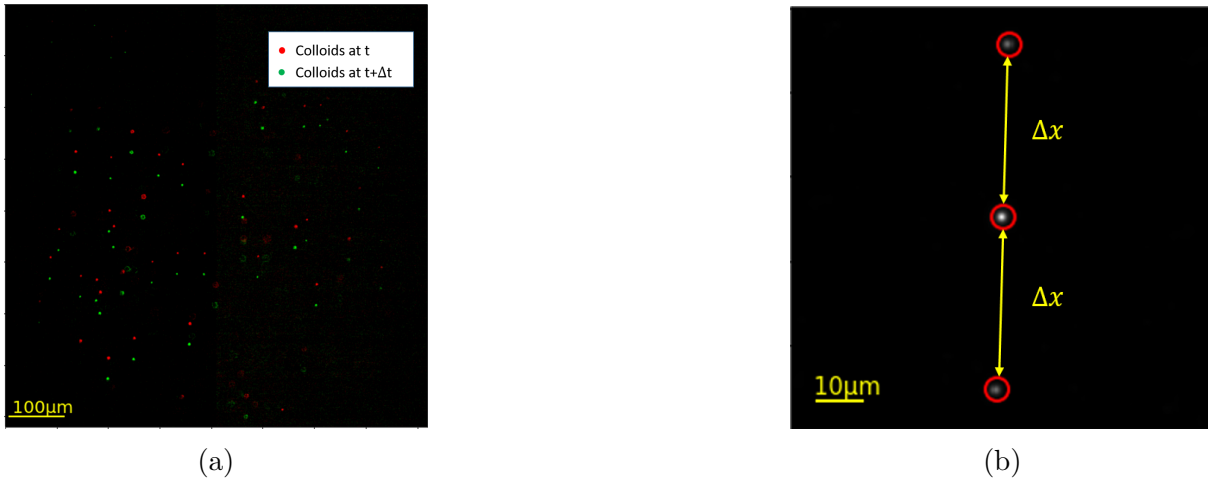


FIGURE 3.3 – a) Superposition de deux images prises à t et à $t + \Delta t$ par la caméra rapide. b) Autocorrélation spatiale de l'image a). Chaque point est éloigné d'une distance Δx correspondant au déplacement des colloïdes durant le laps de temps Δt .

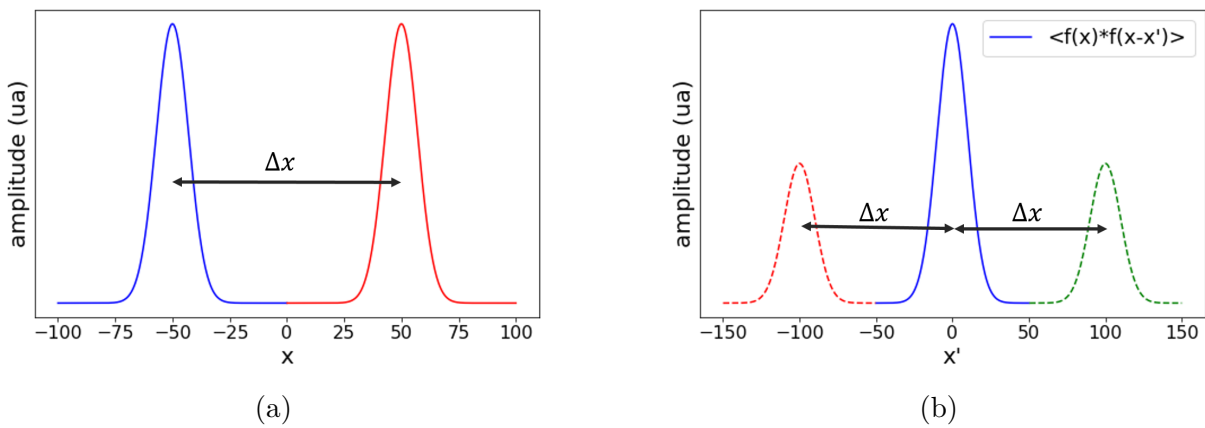


FIGURE 3.4 – a) Fonction représentant l'intensité de deux colloïdes séparés d'une distance ΔX . b) Résultat de la fonction d'autocorrélation appliquée à la fonction représentée Fig. 3.4a.

sur l'ensemble des x . Cette fonction est tracée sur la Fig. 3.4b. On observe 3 pics. Le pic central correspond à la superposition de chacun des pics de f avec eux même tandis que les pics latéraux correspondent à la superposition d'un seul des pics de f avec son voisin. La distance entre chacun des pics correspond à la distance Δx entre les deux pics de f . Ainsi, en repérant les 3 pics de la fonction d'autocorrélation, on mesure 2 fois la distance Δx de déplacement.

C'est le même principe qui est utilisé sur les images obtenues en μ -PIV (Fig. 3.3a) et lorsque l'on applique une fonction d'autocorrélation en 2D sur ces dernières, on observe bien les 3 pics lumineux sur la Fig. 3.3b ce qui nous permet de mesurer la distance Δx parcourue par les colloïdes à un z donné pendant le laps de temps Δt fixé précédemment. On obtient donc la vitesse moyenne $V = \Delta x / \Delta t$ pour chacune des hauteurs z du profil.

3.1.4 Profils de vitesse

Afin de mesurer les profils de vitesse, on utilise le protocole suivant :

- on place la suspension de microgels dans le réservoir d'un côté du micro canal.
- avec le contrôleur de pression, on applique une différence de pression ΔP comprise entre 10 et 1600 mbar. On s'assure que, sur la durée de l'expérience, la variation de hauteur du liquide dans la seringue n'affecte pas la différence de pression imposée ΔP car $\Delta P = \Delta P_{\text{compresseur}} + \delta P$ avec $\delta P = \rho g \Delta H$ où ρ est la masse volumique du fluide, g la constante de gravité et ΔH la différence de hauteur de part et d'autre du canal. Avec les caractéristiques des systèmes utilisés, une différence de hauteur $\Delta H = 1$ cm induit une différence de pression $\delta P = 1$ mbar (ce qui correspond à $\delta \sigma_w = 0.27$ Pa pour un canal d'épaisseur $h = 300$ μm). On s'assure toujours qu'au cours de l'expérience $\delta P \ll \Delta P$.
- on détermine la plage de z de mesure et l'incrément δz typique. Par exemple, si l'on fait des mesures proches de la paroi on se placera dans les 30 premiers micromètres avec un pas $\delta z = 1$ μm alors que si l'on mesure le profil de vitesse sur l'ensemble du canal ($h = 300$ μm), on prendra plutôt un pas de 4 ou 5 μm .
- on veut mesurer la vitesse à différentes hauteurs z dans le canal. Pour cela, on va déplacer la mise au point du microscope dans le canal dans le champs du microscope, contrôlée de manière automatique à l'aide d'un moteur pas à pas.
- après quelques tests préliminaires à différentes positions z , on choisit l'intervalle Δt de telle sorte que le déplacement Δx soit de l'ordre 20-40 pixels. S'il y a beaucoup de glissement comme pour le TA150A, le Δx varie peu avec z et on peut fixer un Δt pour l'ensemble du scan en z . Sinon, il faut réaliser plusieurs scan en z avec des Δt différents.
- Pour un z donné, on prend une série de 5 à 10 doublets d'images séparées par un laps de temps Δt généralement compris entre 10 μs et 1 s à une fréquence $f \simeq 7$ Hz

Des exemples de profils obtenus sont montrés sur la Fig. 3.5

3.1.5 Détermination de la vitesse de glissement

La Fig. 3.5 montre un profil de vitesse complet (sur l'ensemble du canal) obtenu avec une suspension de microgels TA150A ($c = 2.5$ g/L).

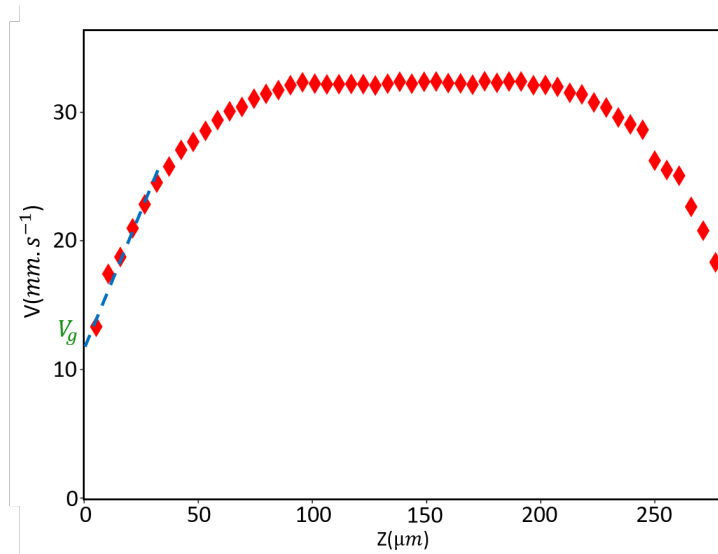


FIGURE 3.5 – Profil de vitesse du TA150A (à $c = 2.5 \text{ g/L}$) avec $\Delta P = 500 \text{ mbar}$ mesuré sur l'ensemble du canal. En pointillé un ajustement affine tel que $v = V_g + Cz$ proche de la paroi avec V_g la vitesse de glissement à la paroi.

Ce profil met en évidence 2 comportements :

- un comportement fluide près des parois, ie, le système est cisailé
- un comportement solide au centre du canal où la vitesse est constante.

Ce changement de comportement s'explique par le fait que la contrainte au centre du canal est plus faible que la contrainte seuil.

De plus, on observe que la vitesse ne tend pas vers 0 lorsque z tend vers 0 : c'est le phénomène de glissement à la paroi. Pour déterminer la vitesse de glissement V_g , on réalise un ajustement affine $v = V_g + Cz$ des premiers points proches de la paroi comme montré sur la Fig. 3.5. Lorsque l'écoulement de la suspension est de type bouchon (vitesse v constante par rapport à z), alors on prendra la vitesse de ce bouchon comme vitesse de glissement. Afin de vérifier que cette vitesse de glissement n'est pas un artefact de l'expérience de μ -PIV, on détaillera en annexe (Annexe. 6) des expériences effectuées avec un mélange eau-glycerol qui servira de fluide simple modèle.

3.1.6 Influence de la concentration en microgels

Afin d'étudier l'influence de la contrainte à la paroi sur le glissement, on mesure les profils de vitesse pour différentes valeurs de ΔP . Un exemple de telle mesure est montré sur la Fig. 3.5 rassemblant des profils de vitesse obtenus à différentes pressions imposées ΔP pour une suspension de TA150A à concentration fixée ($c = 2.0 \text{ g/L}$). On observe que la vitesse de glissement augmente avec la différence de pression ΔP et donc avec la contrainte à la paroi σ_w ce qui est attendu (cf. section état de l'art). On constate par ailleurs que si l'on devait estimer une longueur de glissement b à partir de ces profils, celle-ci serait comprise entre la dizaine de micromètres et une valeur infinie. Cela montre l'importance du glissement pour ces fluides à seuil.

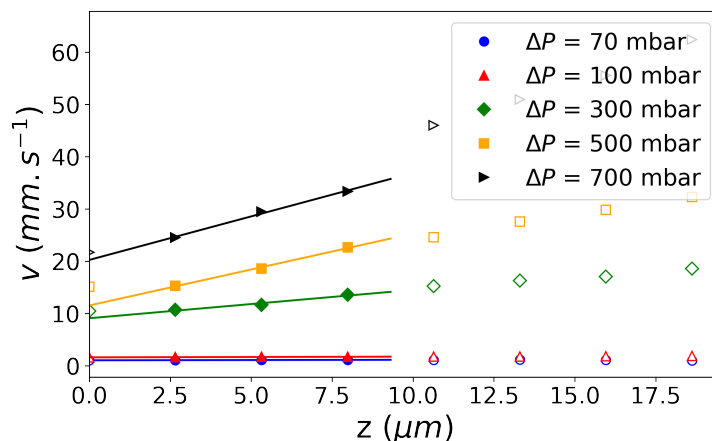


FIGURE 3.6 – Profils de vitesse mesurés à différents ΔP pour une suspension de TA150A à une même concentration $c = 2.0$ g/L. Les points pleins sont ceux utilisés pour l’ajustement affine permettant d’extraire la vitesse de glissement V_g .

Afin d’étudier l’influence de la concentration en microgel sur la vitesse de glissement, on utilise un seul type de microgels, ici le TA150A, et on mesure la vitesse de glissement pour une même contrainte mais pour des concentrations en microgels c différentes. La Fig 3.7 montre l’influence de la concentration en microgels sur les profils de vitesse. On observe que la vitesse de glissement diminue lorsque la concentration en microgels diminue. On observera plus tard que lorsque l’on a une concentration en microgels c inférieure à la concentration de jamming c^* alors on n’observe plus de glissement.

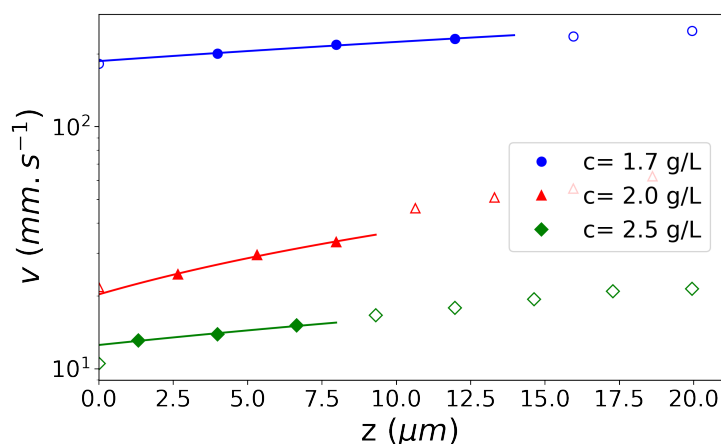


FIGURE 3.7 – Profils de vitesse pour différentes concentrations c ; ΔP est fixée à 700 mbar. L’ajustement linéaire n’est pas une droite dans cette représentation semi-logarithmique.

Mais ce glissement est-il similaire à celui observé par Péméja et al. pour des suspensions de Carbopol ?

Pour répondre à cette question, on va comparer les vitesses de glissement pour une suspension de SNF et une suspension de Carbopol ayant une même contrainte seuil. La Fig 3.8 montre que les suspensions de SNF ont tendance à beaucoup plus glisser et ce pour une même contrainte seuil et des contraintes imposées similaires.

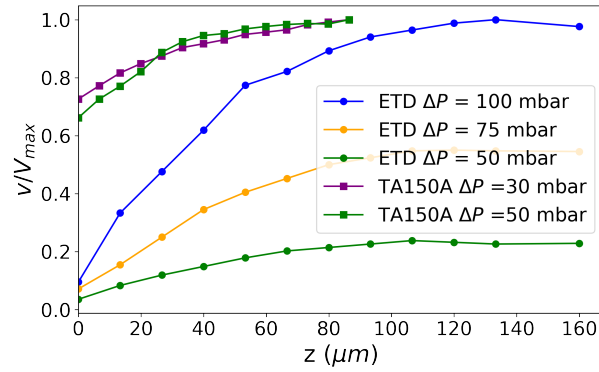


FIGURE 3.8 – Profils de vitesse normalisés par la vitesse maximale du profil dans un canal de verre, pour deux types de microgels [Carbopol ETD à $c = 2.5$ g/L et TA150A à $c = 1.75$ g/L] possédant la même contrainte seuil $\sigma_y = 1.6$ Pa. On montre les données à 3 pressions comparables, les données pour le ETD ont été tirées de [53]

3.2 Loi de friction

3.2.1 Mesures

Afin de comprendre les mécanismes de glissement, il est intéressant d'étudier la loi de friction qui relie la vitesse de glissement à la contrainte à la paroi $V(\sigma_w)$, loi de friction qui pourra être comparée à celle mesurée par J.Péméja dans ces travaux précédents. Dans la suite de ce chapitre, nous noterons V la vitesse de glissement.

A partir des profils de vitesse obtenus pour différentes pressions ΔP (et donc plusieurs contraintes à la paroi σ_w) comme montré sur la Fig. 3.6, on peut déterminer la loi de friction $V(\sigma_w)$. La Fig. 3.9 montre la loi de friction obtenue pour le TA150A à 2.5 g/L. Chaque point de cette loi de friction correspond à la vitesse de glissement V déduite du profil de vitesse moyenné sur 5 expériences.

On observe sur la Fig 3.9 deux régimes. A basses vitesses, la vitesse de glissement V augmente comme σ_w^2 , il s'agit du régime dit "élastohydrodynamique" [25, 47]. A haute vitesse, on a un régime linéaire qui a déjà été mis en évidence dans les travaux de Péméja et al [53]. Ce comportement est observé pour plusieurs concentrations (Fig. 3.11) et pour plusieurs types de microgels (Fig. 3.10). On constate notamment que la transition entre les deux régimes se produit pour une contrainte plus grande quand la concentration en polymère augmente.

3.2.2 Courbe maîtresse

De manière similaire aux travaux de Péméja et al.[53], on cherche à ajuster les données expérimentale en prenant en compte le rayon des microgels R (table. 3.1) ainsi que la viscosité η du solvant selon l'adimensionnement suivant :

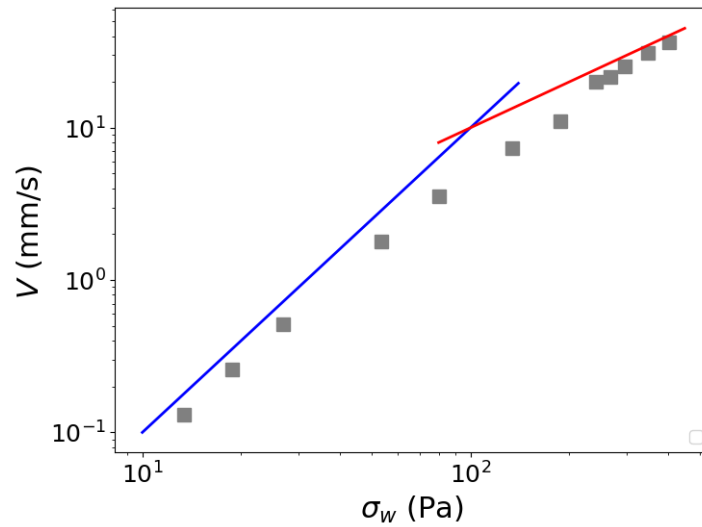


FIGURE 3.9 – Vitesse de glissement V en fonction de la contrainte à la paroi σ_w pour une suspension de microgel de type TA150A à $c = 2.5g/L$. En bleu, on représente une évolution quadratique du type $V \propto \sigma_w^2$ et en rouge une évolution de la loi de friction linéaire où $V \propto \sigma_w$.

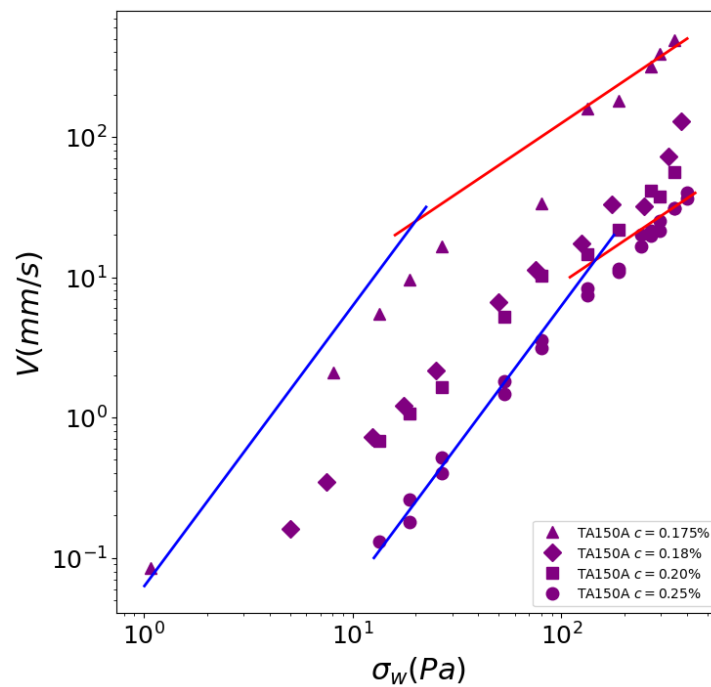


FIGURE 3.10 – Lois de friction pour le TA150A obtenues à différentes concentrations c en microgels. En bleu, on représente une évolution quadratique du type $V \propto \sigma_w^2$ et en rouge une évolution de la loi de friction linéaire où $V \propto \sigma_w$.

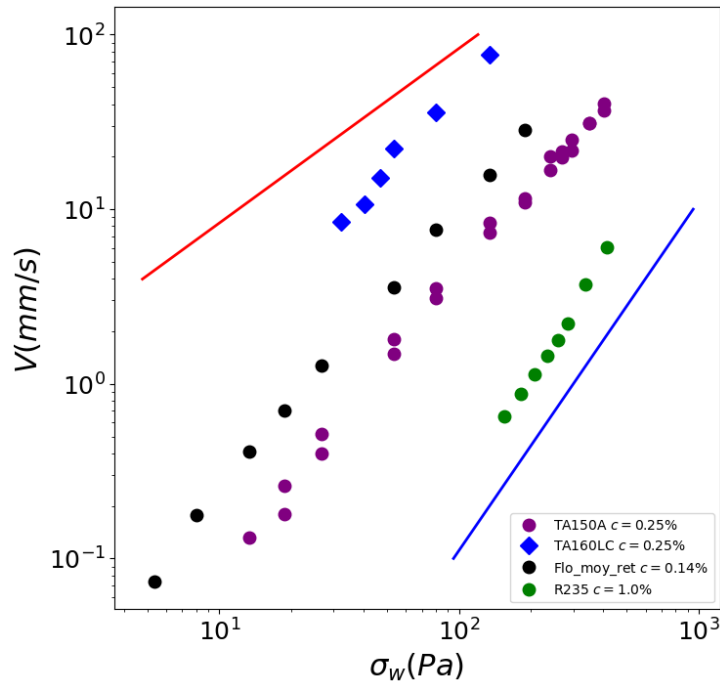


FIGURE 3.11 – Loi de friction pour différentes suspensions de microgels. En bleu, on représente une évolution quadratique du type $V \propto \sigma_w^2$ et en rouge une évolution de la loi de friction linéaire où $V \propto \sigma_w$.

Microgel	c (g/L)	σ_y (Pa)	G' (Pa)	r_{moy} (μm)	c^* (g/L)	G_p (Pa)
TA150A	1.75	1.6	15.75	1.69	1.2	1313.5
	1.8	3	157			
	2.0	6.02	242			
	2.5	8.05	245			
TA160LC	2.5	3.7	140	1.43	1.4	950.6
R235	10	4.0	131.1	0.77	1.0	97.1
Flo-moy-ret	1.4	0.2	8.21	1.79	1.03	135.4
Données tirées de Péméja et al. [53]						
ETD	2.5	2.0	15	1.01	0.7	95.9
	5.0	4.1	26	0.84		
980	2.5	46	322	0.75	0.8	391.7
	1.5	6	61	0.65		
	1.0	4.2	40	0.7		

TABLE 3.1 – Récapitulatif des caractéristiques (rhéologie et microstructure) des microgels étudiés.

$$\frac{\sigma}{\sigma_E} = \alpha \frac{\eta V}{R\sigma_E} + \left(\frac{\eta V}{R\sigma_E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

On cherche donc deux paramètres d'ajustement σ_E et α qui nous permettent de prendre en compte les deux régimes discutés dans la section 1 ainsi que la transition entre ces

deux régimes.

En utilisant ce réadimensionnement, les données se rassemblent sur une courbe maîtresse présentée sur la Fig. 3.12. Les paramètres d'ajustement σ_E et α sont rassemblés dans le tableau 3.2 . Ainsi, la loi (eq. 3.4) mise en évidence par Péméja et al. pour le Carbopol reste robuste pour d'autres types de microgels et ce, malgré une microstructure très différente (cf chapitre2).

Microgel	c (g/L)	σ_E (Pa)	α
TA150A	1.75	32.25	1.03
	1.8	157	5.3
	2.0	279.19	7.16
	2.5	2700	6.7
TA160LC	2.5	127.7	0.9
Flo-moy-ret	1.4	476	2.06

TABLE 3.2 – Récapitulatif des paramètres d'ajustements pour la courbe maitresse pour chacun des microgels étudiés.

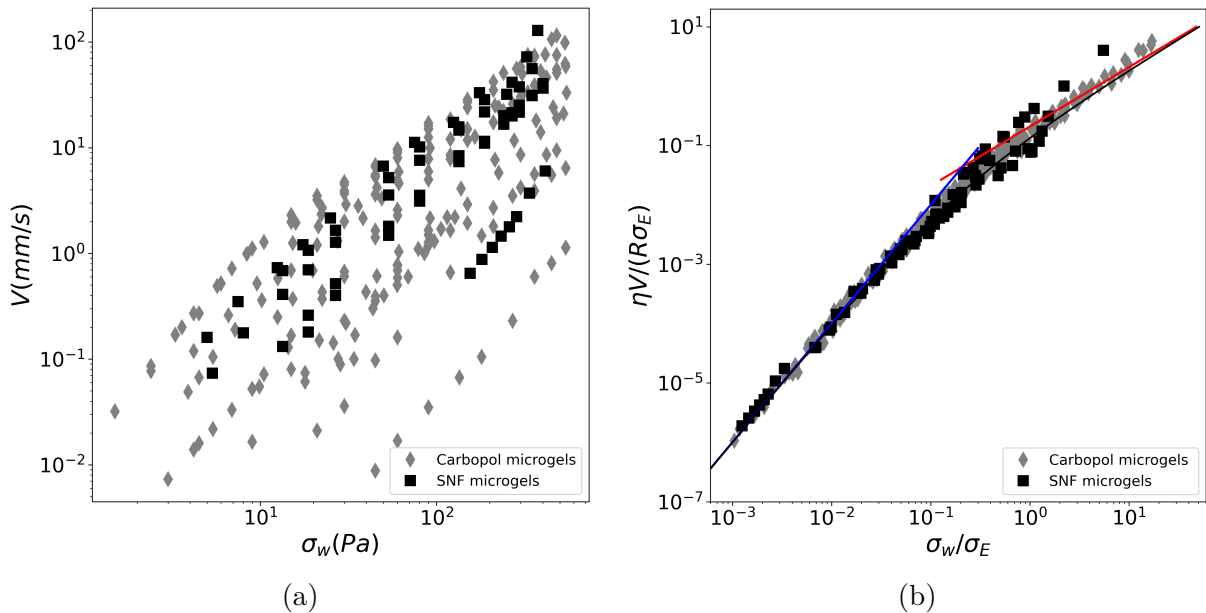


FIGURE 3.12 – a) Vitesse de glissement V en fonction de la contrainte à la paroi σ_w pour tous les échantillons considérés dans cette thèse (SNF) et la thèse de J. Péméja. b) Loi de friction adimensionnée pour plusieurs types de microgels et des concentrations différentes. La courbe continue bleue correspond au régime non-linéaire $V \propto \sigma_w^2$, la rouge correspond au régime linéaire $V \propto \sigma_w$ et la courbe noire correspond à la somme des deux contraintes.

3.2.3 Contrainte élastique caractéristique du glissement

La Fig. 3.13a montre comment la contrainte élastique σ_E évolue en fonction de la concentration c en microgel. Cette dépendance est compatible avec une loi entre σ_E , l'élasticité G des suspensions de microgels et la concentration de jamming c^* qui a été déterminée précédemment, telle que :

$$\frac{\sigma_E}{G} \approx 10 \left(\frac{c}{c^*} - 1 \right)^{1.33}. \quad (3.5)$$

Proche de c^* , σ_E est contrôlée par les modifications de l'empilement de sphères molles [77], tandis qu'aux grandes concentrations, c'est la compressibilité des microgels qui pilote σ_E [80]. En utilisant l'équation 3.5, on peut regrouper les données de σ_E en fonction de c sur une courbe maîtresse en traçant σ_E/G et c/c^* , comme montré sur la Fig. 3.13b.

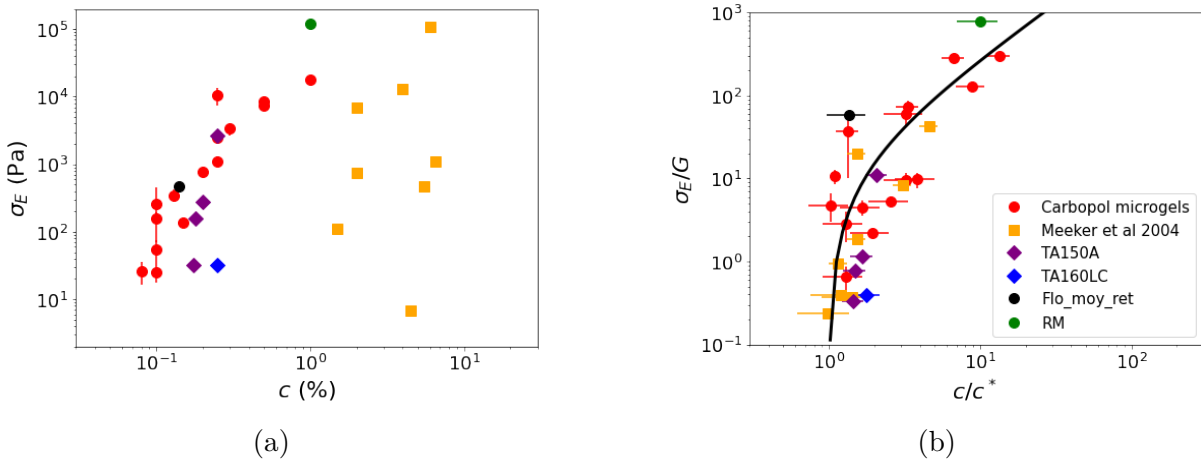


FIGURE 3.13 – a) Évolution de la contrainte élastique σ_E en fonction de la concentration c en microgel pour différents types de microgels : Carbopol [53], microgels de de Meeker *et al.* [47] et SNF (travaux de cette thèse). b) Courbe maîtresse obtenue en adimensionnant la contrainte élastique σ_E par G' et la concentration c en microgel par c^* . La courbe en trait plein correspond à l'équation : $\frac{\sigma_E}{G} = 10 \left(\frac{c}{c^*} - 1 \right)^{1.33}$

Ainsi on voit que la transition dépend directement du module élastique G des suspensions de microgels et donc du module élastique G_p des microgels.

On relève que cette contrainte élastique σ_E ne dépend pas de la contrainte seuil σ_y . Ainsi, deux suspensions avec une contrainte seuil similaire peuvent se situer dans un régime différent pour une contrainte imposée similaire.

3.2.4 Estimation de l'épaisseur de la couche de lubrification

Etant donné le bon accord entre les mesures et l'équation 3.5, on peut utiliser le modèle élasto-hydrodynamique [47] pour estimer l'épaisseur δ de la couche de lubrification : $\delta/R \simeq \sqrt{\eta V/RG_p}$. En utilisant la viscosité de l'eau ($\eta = 1$ mPas), les caractéristiques du

TA150A mesurées au chapitre 2 ($R = 1.2 \mu\text{m}$, $G_p \approx 1.3 \text{kPa}$) et les gammes de vitesses de nos mesures (V entre 10^{-4} et $0.3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), on trouve δ entre 10nm et $0.5 \mu\text{m}$.

Dans ce chapitre, nous avons donc utilisé un dispositif de micro-vélocimétrie par imagerie de particules pour caractériser l'écoulement de suspensions de microgels de polymères dans un capillaire de verre, sous l'effet d'une différence de pression imposée. Nous avons mesuré les lois de friction reliant vitesse de glissement et contrainte à la paroi pour des suspensions de microgels SNF. En comparant nos résultats à des études précédentes sur les Carbopols, qui ont une chimie comparable mais une microstructure différente, nous montrons en particulier la robustesse des lois de friction vis-à-vis de la microstructure. Ces lois sont compatibles avec l'existence d'une couche de lubrification d'une épaisseur comprise entre la dizaine de nanomètres et le micron. Dans la suite de ce travail, nous allons chercher à mettre en évidence ce film de solvant, à la fois par des observations directes (Chap. 4) et en le perturbant à l'aide d'une rugosité de quelques dizaines de nanomètres (Chap. 5).

Mise en évidence directe de la couche de lubrification

Les lois de friction obtenues avec les suspensions de microgels suggèrent l'existence d'une couche de lubrification dont l'épaisseur augmente avec la vitesse et varie typiquement de quelques dizaines de nanomètres au micron. Cependant, cette couche de lubrification n'a jamais été observée directement et c'est l'objectif principal de ma thèse. La première partie de ce chapitre porte sur les tentatives qui ont été menées avec un microscope confocal de fluorescence et la seconde partie rassemble les résultats obtenus avec un dispositif d'ondes évanescentes en collaboration avec Joshua McGraw et Masoodah Gunny à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes et le laboratoire Gulliver à Paris.

4.1 Microscopie confocale

4.1.1 Stratégie

La stratégie envisagée ici est d'observer, à l'aide d'un microscope confocal, une suspension fluorescente de microgels au voisinage d'une paroi de verre lisse et de comparer les signaux de fluorescence obtenus lorsque la suspension est au repos et en écoulement. Plus précisément, la suspension étudiée est une suspension de TA150A de SNF contenant de la rhodamine 6G et/ou de la fluorescéine FITC qui colorent respectivement les microgels et le solvant interstitiel. Ces deux fluorophores présentent également l'avantage d'émettre à des longueurs d'onde bien distinctes si bien que leur fluorescence peut être mesurée avec deux canaux différents du microscope. La mise en écoulement de la suspension et l'épaississement de la couche de lubrification associé à l'écoulement devraient faire apparaître au contact de la paroi une région plus riche en solvant et moins riche en microgels. On s'attend à ce que, près de la paroi, l'intensité émise par la fluorescéine (respectivement rhodamine) soit plus grande (respectivement plus faible) lors de l'écoulement de la suspension. La répartition des espèces fluorescentes en présence ou en l'absence d'écoulement est schématisée sur la Fig. 4.1b. Ainsi, en comparant l'épaisseur de la zone plus intense avec la FITC et celle plus sombre avec la rhodamine 6G, on espère trouver une estimation de l'épaisseur δ de la couche de lubrification. La réussite de cette approche repose sur la résolution optique du microscope combiné au dispositif expérimental, résolution à comparer avec l'épaisseur δ de la couche de lubrification.

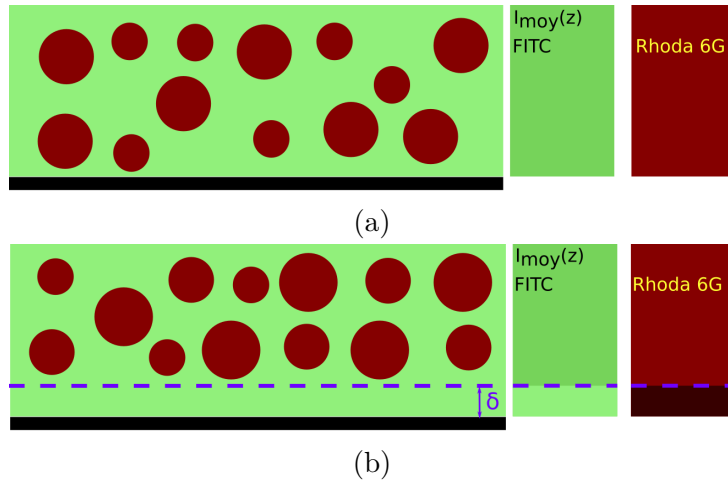


FIGURE 4.1 – a) À gauche : schéma de la suspension au repos présentant une répartition homogène de microgels (colorés par de la rhodamine) et de solvant (coloré par de la fluorescéine). À droite : profils d'intensité moyenne en z de la fluorescéine et la rhodamine. b) À gauche : schéma de la suspension en mouvement avec une couche de lubrification d'épaisseur δ . À droite, le profil de l'intensité moyenne en z présentant près de la paroi une zone plus lumineuse pour la FITC due à la présence de la couche de solvant fluorescente et une zone d'intensité plus faible pour la rhodamine due à une déplétion en microgels.

En pratique, on utilise un microscope confocal à fluorescence (Leica SP5) équipé d'un objectif x64 (Fluotar d'ouverture numérique $NA = 1.4$) à immersion à huile présenté précédemment (Chap. 2). La résolution optique de ce microscope est caractérisée par sa tranche optique qui est l'épaisseur le long de l'axe optique de laquelle le microscope reçoit la lumière. D'après le logiciel du microscope confocal, la tranche optique, notée W est définie par :

$$W = \sqrt{\left(\frac{\lambda n}{NA^2}\right)^2 + \left(\frac{AU n \sqrt{21.22\lambda}}{NA^2}\right)^2} \quad (4.1)$$

avec n l'indice optique du milieu d'immersion, NA l'ouverture numérique de l'objectif, λ la longueur d'onde du laser et AU est le "Airy unit" qui est le rapport des diamètres du diaphragme, appelé aussi pinhole, et de la tâche d'Airy. Dans nos conditions expérimentales, $n = 1.5$, $NA = 1.4$, et $\lambda = 514 \text{ nm}$, on obtient $W = 400 \text{ nm}$ pour $AU = 0$ (valeur minimale théorique) et $W = 780 \text{ nm}$ pour $AU = 1$. Ces applications numériques suggèrent que le microscope confocal et l'objectif utilisés permettront à priori de visualiser les couches de lubrification les plus épaisses, attendues aux plus grandes vitesses d'écoulement et aux plus grandes contraintes à la paroi (voir chapitre 3).

4.1.2 Difficultés rencontrées

Afin d'étudier la résolution optique du microscope confocal dans nos conditions expérimentales, on visualise une suspension de microgels contenue dans un microcanal en verre, comme ceux utilisés pour l'expérience de PIV. Pour ce faire, on prend une succession d'images de fluorescence le long de l'axe optique z , perpendiculaire aux parois du canal,

en partant de l'extérieur du canal (dans le verre) puis en rentrant dans l'échantillon avec un pas δz de $0.17 \mu\text{m}$. La taille typique des images est de $246 \mu\text{m} \times 246 \mu\text{m}$ et la plage des z explorés est d'environ $25 \mu\text{m}$. Pour chaque image obtenue, on calcule l'intensité moyenne, notée I . Sur la Fig. 4.2, on trace un exemple de profil d'intensité moyenne, obtenue avec la fluorescence de la FITC, en fonction de la position verticale z de part et d'autre de la paroi inférieure du canal de verre. L'intensité est nulle aux faibles z , i.e., à l'intérieur du verre, et est maximale dans la suspension. L'intensité varie donc de 0 à une valeur maximale lors du passage de l'interface verre/suspension. La précision sur la position de l'interface est directement reliée à la forme de ce profil. Dans la suite, on définit la position de l'interface z_0 par $I/I_{max}(z_0) = 0.5$ et la largeur du profil, aussi appelé width, par $z_{max} - z_{min}$ avec $I/I_{max}(z_{max}) = 0.1$ et $I/I_{max}(z_{min}) = 0.9$. Plus la largeur du profil est grande, moins l'interface est localisée précisément. Dans le cas du profil de la Fig. 4.2, on mesure une largeur d'environ $5 \mu\text{m}$, qui est bien plus grande que la tranche optique théorique W et que l'épaisseur de la couche de lubrification δ .

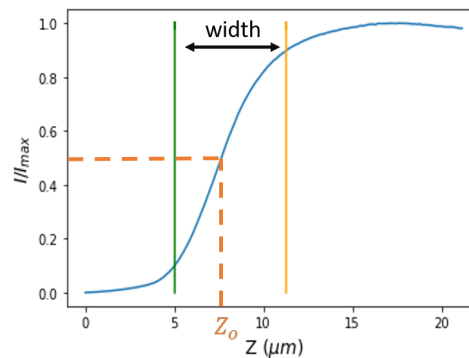


FIGURE 4.2 – Intensité moyenne émise par la fluorescéine FITC, à l'interface du microcanal en fonction de z . L'échantillon est une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$, colorée par de la fluorescéine FITC et contenue dans un microcanal de verre.

Nous cherchons donc à réduire cette largeur (width) à l'aide des réglages du microscope. L'ouverture numérique NA est un paramètre sur lequel on peut agir. Cependant, l'objectif utilisé (x64 Fluotar) est l'objectif parmi ceux à notre disposition qui possède la plus grande ouverture numérique permettant d'optimiser la tranche optique. Nous avons donc essayé d'optimiser les réglages du microscope en jouant sur le diamètre du diaphragme intervenant dans la formule de la tranche optique W via le Airy unit (AU). Dans ce but, on mesure plusieurs profils d'intensité comme celui de la Fig. 4.2 pour différents diamètres du diaphragme. Les largeurs de ces différents profils sont reportées sur la Fig. 4.3.

On observe que la largeur du profil diminue lorsque la taille du diaphragme diminue ce qui est cohérent avec le fait qu'on diminue la lumière provenant des plans adjacents à celui observé. Toutefois, pour des diaphragmes trop faibles, on ne reçoit plus assez de lumière pour distinguer les microgels. Un compromis est trouvé en fixant le diamètre du diaphragme à $30 \mu\text{m}$. Pour cette valeur, la largeur du profil (width) est de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, ce qui est toujours bien plus grand que la valeur de la tranche optique donnée par le microscope de $W = 650 \text{ nm}$. Pour comprendre cette différence de résolution, il est nécessaire de regarder plus précisément les images obtenues au voisinage de l'interface. La Fig. 4.4 montre ainsi des images enregistrées à différentes positions z de part et d'autre de l'interface. L'intensité n'est pas uniforme au passage de l'interface : on identifie une zone

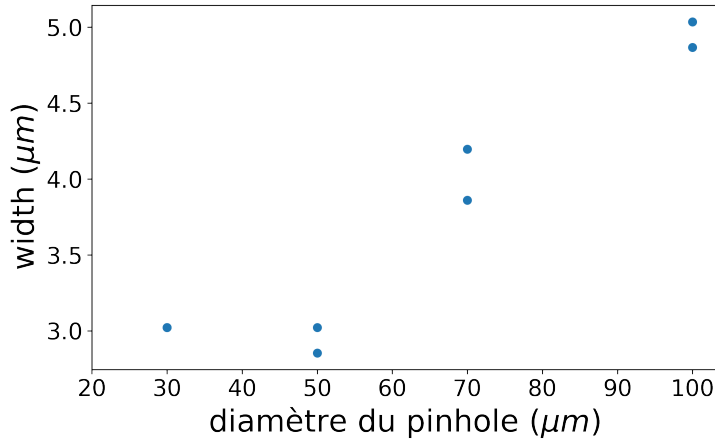


FIGURE 4.3 – Largeur du profil d’intensité à l’interface en fonction du diamètre du diaphragme, pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ coloré avec de la fluorescéine FITC.

lumineuse (dans le liquide) et une zone sombre (dans le verre). On peut ainsi en déduire que le canal n’est pas bien perpendiculaire à l’axe optique du microscope. Nous cherchons

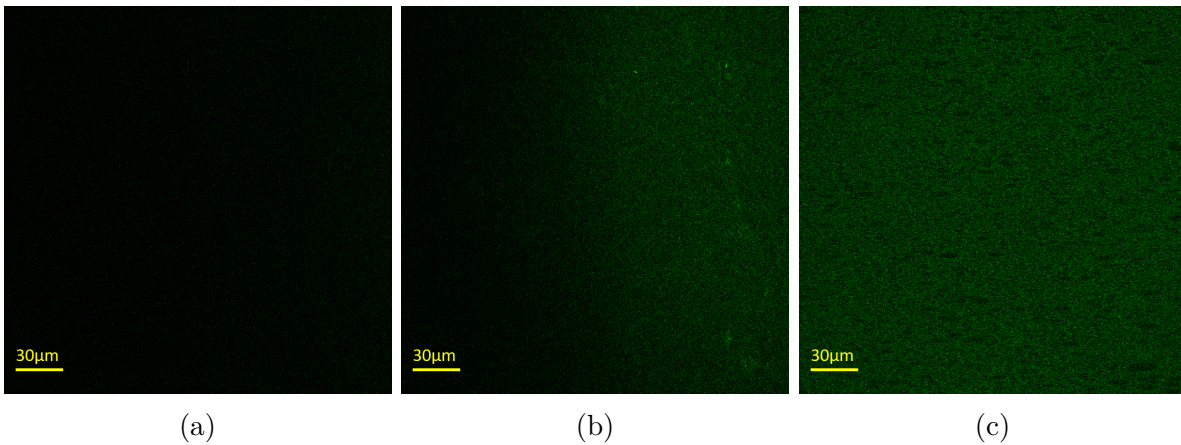


FIGURE 4.4 – Succession d’images obtenues à différentes altitudes z : (a) dans le verre sous le canal ($z = -3 \mu\text{m}$), (b) à l’interface ($z \simeq 0 \mu\text{m}$) et (c) dans la suspension de microgels ($z = 6 \mu\text{m}$).

à caractériser ce défaut d’alignement. Nous répétons donc la mesure du profil d’intensité avec une solution d’eau et de fluorescéine FITC. Pour chaque plan z , on fragmente l’image entière de $246 \mu\text{m} \times 246 \mu\text{m}$ en plusieurs morceaux comme illustré sur la Fig. 4.5. Pour chaque sous-image issue de la fragmentation, on trace le profil d’intensité moyenne en fonction de z . Chaque sous-image est associée à une position (X, Y) sur l’image initiale. Ces résultats sont reportés sur la Fig. 4.6. Pour chacun de ces profils, on repère la position de l’interface z_o définie telle que $I/I_{max}(z_o) = 0.5$.

La Fig. 4.7a montre l’évolution de la position z_o en fonction des coordonnées des sous-images (X, Y) . On observe qu’il y a une forte dépendance de z_o selon l’axe d’écoulement (X) tandis que la dépendance selon l’axe transversal (Y) est très faible. L’axe des X

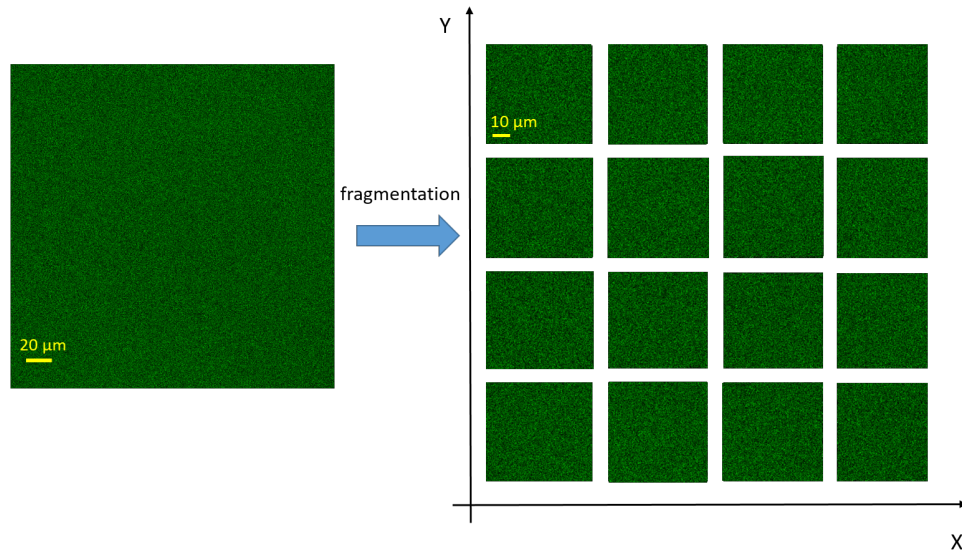


FIGURE 4.5 – À gauche : image entière (obtenue à un z fixé) de taille $246 \mu\text{m} \times 246 \mu\text{m}$ que l'on fragmente (à droite) en plusieurs sous-images.

correspond à l'axe parallèle au capillaire et la dépendance de z_0 avec cette position suggère l'existence d'un angle α_x du canal par rapport à l'horizontal. Cet angle est certainement introduit lors des étapes de collage de la fabrication du microcanal. En effet, on dépose deux points de colle de part et d'autre du capillaire lors de la pose de ce dernier ; il est probable que ces points ne possèdent pas le même volume et donc créent un léger angle au niveau du capillaire. On relève ici un angle assez faible d'environ 1° mais celui-ci est suffisant pour avoir un fort impact sur la position de l'interface qui varie de $4.3 \mu\text{m}$ sur les différentes sous-images.

Pour confirmer l'effet de l'angle, on compare sur la Fig. 4.7b les profils d'intensité obtenus avec la solution de fluorescéine contenue dans un microcanal avec un angle $\alpha_x = 1^\circ$ et le même échantillon déposé sur une lamelle de verre et présentant un angle α_x faible inférieur à 0.2° (estimé grâce à la même méthode que précédemment). Cette comparaison met en évidence un fort effet de l'angle puisque la largeur du profil (width) passe de 8 à $2 \mu\text{m}$ lorsque l'angle est diminué. On remarque aussi que, pour la lamelle de verre, l'intensité mesurée passe par un maximum avant de redescendre dans le volume ce qui n'est pas le cas avec le canal. Cela est certainement dû au fait que, pour les images réalisées avec ce capillaire, ce sursaut d'intensité est intégré sur l'ensemble des $4 \mu\text{m}$ sur lesquels on observe l'interface.

L'impact de l'angle du capillaire n'est donc pas négligeable mais il semble impossible d'optimiser l'étape de collage pour le réduire. On va donc chercher à mettre en place un nouveau dispositif d'écoulement permettant un meilleur alignement optique.

4.1.3 Solutions partielles

En travaillant avec Gilles Simon, ingénieur en mécanique à l'ILM, nous avons développé un nouveau dispositif présenté sur la Fig. 4.8. Ce dispositif permet en particulier

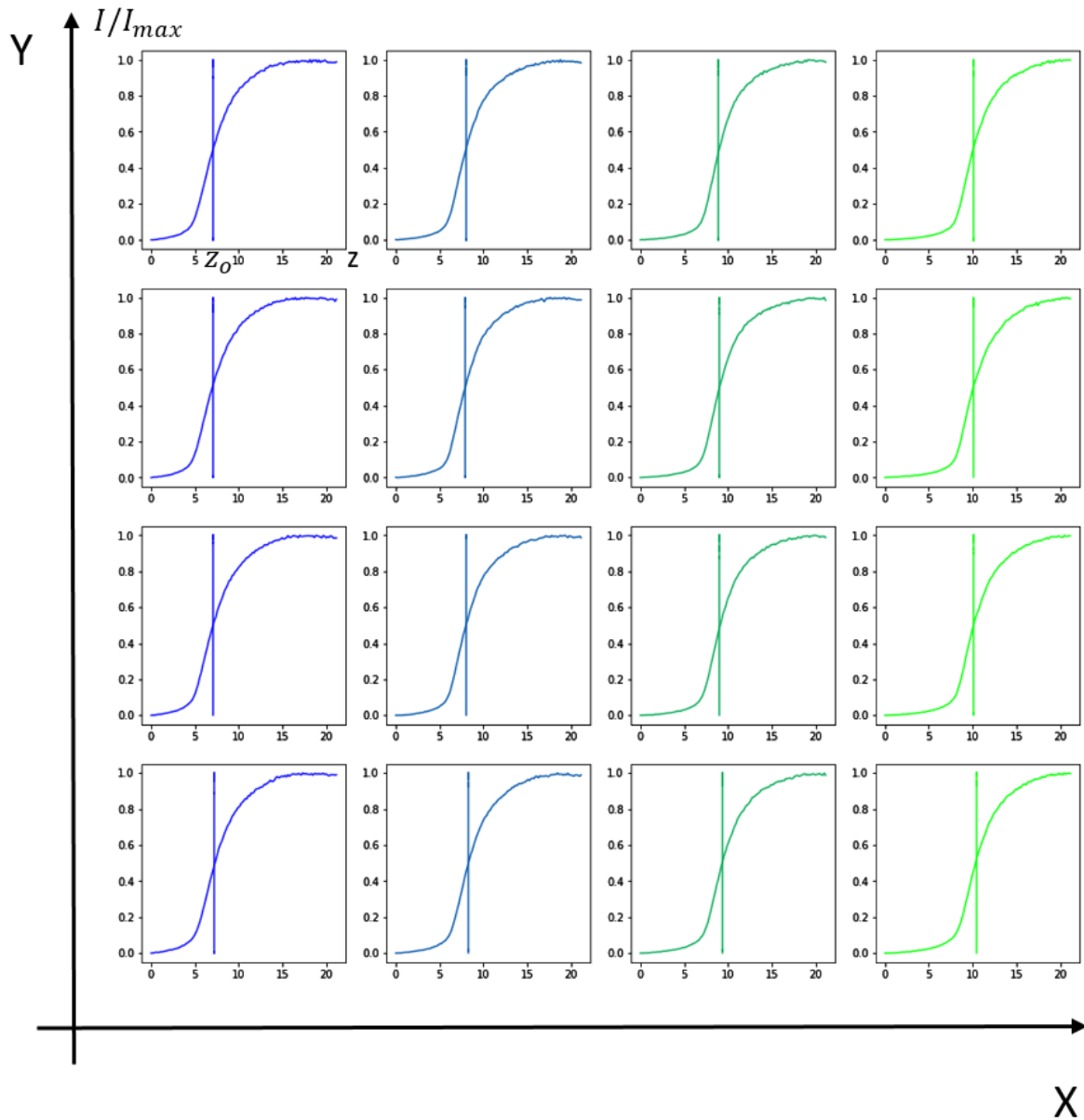


FIGURE 4.6 – Profils d’intensité obtenus pour chacune des sous-images issues de la fragmentation de l’image entière, présentée sur la Fig. 4.5. Sur chacun des profils d’intensité, la position de l’interface z_0 ($I/I_{max}(z_0) = 0.5$) est repérée par une ligne verticale.

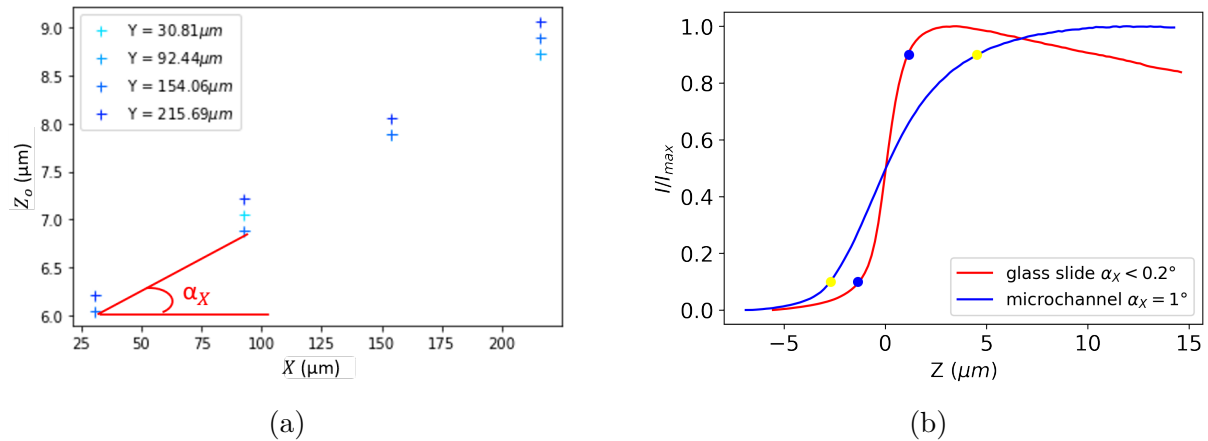


FIGURE 4.7 – a) Position de l’interface z_0 en fonction de la coordonnée X de la sous-image issue de la fragmentation (et ce pour différentes coordonnées Y). b) Profils d’intensité moyennée sur une image entière ($246\mu\text{m}$ par $246\mu\text{m}$) obtenus pour de l’eau colorée avec de la fluorescéine FITC contenue dans un microcanal et déposée sur une lamelle de verre simple. Les symboles correspondent à $I/I_{max} = 0.1$ et 0.9 et permettent d’estimer l’épaisseur apparente de l’interface.

de conserver des parois en verre, en haut et en bas du canal.

Ce dispositif est composé de plusieurs couches disposées dans l’ordre montré sur la Fig. 4.8b. La partie principale est composée d’une lamelle en bas qui forme la base de notre canal, d’un espaceur (en PTCE) d’une épaisseur de $250\mu\text{m}$ puis d’une lame de verre percée à la pointe diamant afin de faire rentrer le fluide dans le canal. On ne veut pas coller ces éléments afin d’éviter une inhomogénéité comme celle observée précédemment et on va donc passer par un système de serrage. Ainsi on va venir appuyer sur notre canal à l’aide d’un cadre en plastique et de 4 vis de serrage. Mais appuyer directement sur les parties en verre appliquerait trop de contrainte et risquerait de les briser. On va donc rajouter deux parties métalliques et une couche de mousse qui vont faire l’intermédiaire entre le cadre plastique et les lames de verre pour mieux répartir les contraintes. Afin de régler l’alignement du canal vis-à-vis de l’axe optique du microscope, 3 vis d’alignement permettent si besoin de régler l’horizontalité du dispositif.

On utilise la même méthode que précédemment, i.e., on mesure la position de l’interface z_0 en fonction de la coordonnée X de la sous-image et on règle les vis d’alignement pour réduire l’angle α_x . On voit sur la Fig. 4.9a que ce nouveau dispositif permet d’améliorer l’horizontalité du canal. On observe également sur la Fig. 4.9b que le profil d’intensité mesuré avec le nouveau dispositif est très similaire à celui obtenu avec une lamelle de verre et que le problème d’horizontalité induit par la fabrication du microcanal a été résolu. On a toutefois une largeur de profil de $2\mu\text{m}$ qui reste bien supérieure à la résolution optique théorique W du microscope confocal et à l’épaisseur de la couche de lubrification δ . Une possibilité pour réduire la largeur du profil d’intensité est de réduire la taille des images mais, ce faisant, on augmente la part du bruit dans le signal. Enfin, le profil d’intensité obtenu avec le nouveau dispositif présente, comme pour la lamelle, un maximum au niveau de l’interface que nous attribuons à la réflexion du laser par l’interface. Cette réflexion est un effet gênant qui domine et qui masque les observations visées comme des expériences ultérieures ont pu le montrer. Ces deux problèmes combinés (mauvaise résolution spatiale et réflexion du laser à l’interface) nous ont conduit à abandonner l’approche avec

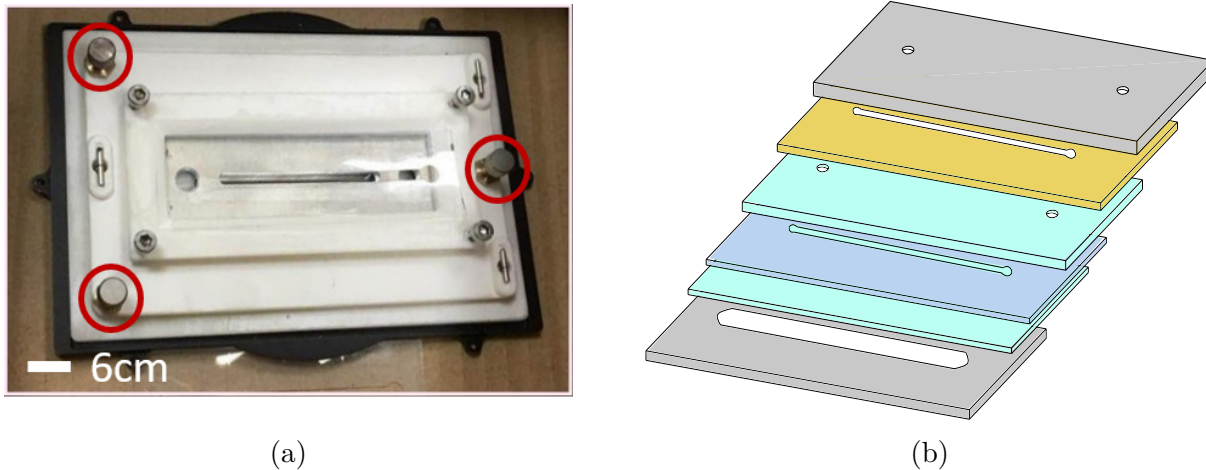


FIGURE 4.8 – (a) Photo du nouveau dispositif. Les cercles en rouge montrent les vis d’alignement qui permettent de modifier l’angle du système. (b) Schéma du montage. Les zones grises représentent les parties métalliques, la mousse est représentée en jaune, le verre (lame et lamelle) en bleu clair et l’espaceur en plastique qui forme le canal en bleu foncé.

le microscope confocal de fluorescence.

4.2 Vélométrie au voisinage de la paroi par microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF)

C’est dans ce cadre de réflexion que nous avons démarré une collaboration avec le laboratoire Gulliver et l’Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG) afin d’étudier notre suspension de microgels en microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF en anglais) [81]. Cette collaboration avec Masoodah Gunny et Joshua McGraw a donné lieu à plusieurs séjours à l’IPGG durant lesquelles j’ai eu l’occasion d’utiliser le microscope TIRF pour effectuer certaines des expériences présentées par la suite. Nous avons de plus eu de nombreux échanges et accueilli Masoodah Gunny à l’ILM pour améliorer le dispositif expérimental de TIRF ainsi que pour présenter et mettre en commun nos travaux sur l’expérience de μ -PIV présentée au chapitre 2.

4.2.1 Principe de la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne

Le principe est le suivant. On insère dans notre suspension de microgels des nanoparticules fluorescentes de 100 ou 200 nm de diamètre (références respectives : Thermofisher Invitrogen F8803 et F8807). On fait ensuite passer la suspension dans un canal microfluidique dont on discutera par la suite les caractéristiques. On applique ensuite une différence de pression ΔP à l’aide d’un contrôleur de pression (de marque Elveflow) afin de créer

4.2. Vélodimétrie au voisinage de la paroi par microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF)

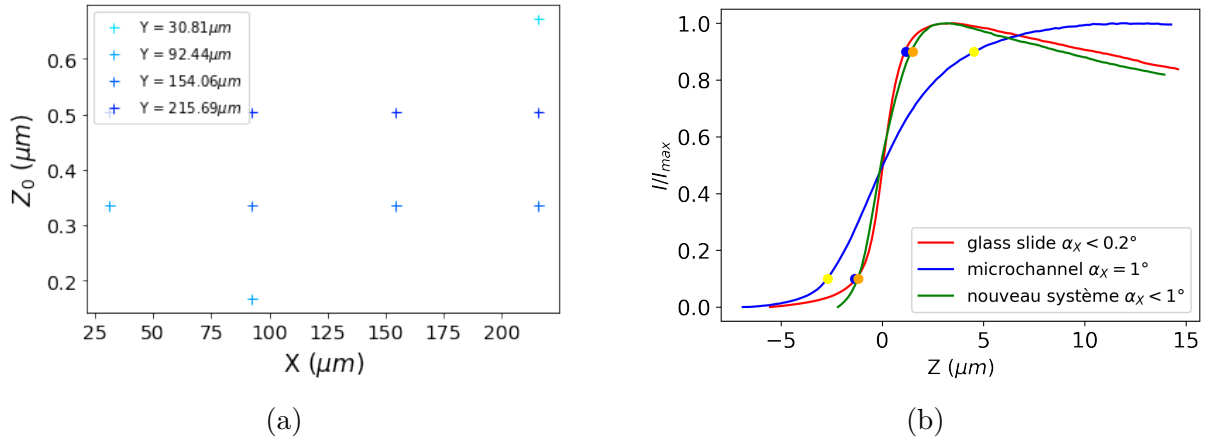


FIGURE 4.9 – a) Position de l’interface z_0 en fonction de la coordonnée X (pour différents Y). b) Profils d’intensité moyennés sur une image entière ($246.51\mu\text{m}$ par $246.51\mu\text{m}$) en fonction de z obtenus avec le microcanal, une lamelle de verre et le nouveau dispositif. Les symboles correspondent à $I/I_{max} = 0.1$ et 0.9 et permettent d’estimer l’épaisseur apparente de l’interface

l’écoulement de la suspension.

On envoie sur l’ensemble du dispositif un laser d’une longueur d’onde $\lambda = 488$ ou 640 nm selon les traceurs utilisés. En décentrant de quelques millimètres l’objectif de l’axe optique comme montré sur la Fig. 4.10a on fait arriver le laser sur la surface de verre avec un angle d’incidence θ . Cet angle θ peut-être supérieur à l’angle de réflexion totale. On peut donc créer une onde évanescente qui se propage dans la solution (Fig. 4.11).

On obtient ainsi des images telles que celle de la Fig. 4.12. La fréquence d’acquisition est 500 Hz et le temps d’exposition compris entre 1 et 2.5 ms . On détecte la position des colloïdes fluorescents donc on peut déduire la vitesse de ces traceurs à l’aide de routines Matlab développés à l’IPGG par Alexandre Vilquin [83]. L’intensité de chaque traceur est liée à la distance z de la paroi de ces particules telle que $I(z) = I_0 e^{-z/\Pi}$ avec I_0 l’intensité à la paroi et Π la longueur de pénétration de l’onde évanescente d’environ 100 nm . On peut ainsi mesurer la vitesse de chaque particule à différentes hauteurs grâce à une seule vidéo.

Il faut dans un premier temps réussir à relier l’intensité mesurée au cours de l’expérience avec la position z du traceur que l’on observe. Pour cela, nous effectuons des expériences de calibration détaillées dans la section suivante.

4.2.2 Principe de la calibration

Comme expliqué précédemment, on sait que pour un traceur à une position z , l’intensité émise par ce traceur est :

$$I = I_0 e^{-\frac{z}{\Pi}}. \quad (4.2)$$

Ainsi on va chercher à mesurer les paramètres I_0 et Π lors des étapes de calibration

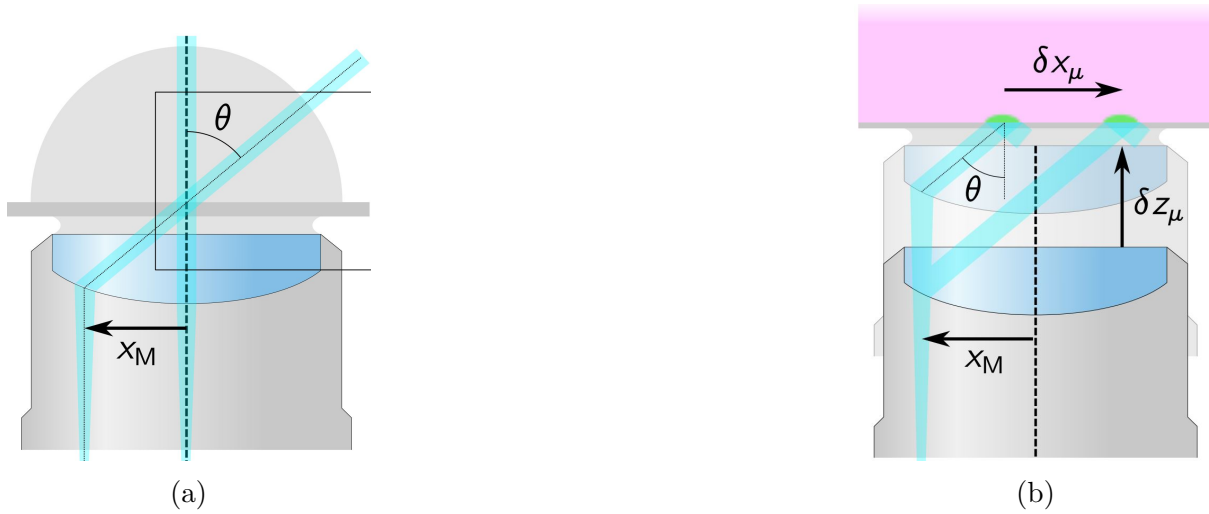


FIGURE 4.10 – a) Schéma représentant le laser (en bleu ciel et trait plein) décalé de l’axe optique représenté en pointillé noir. On observe une réfraction au niveau du dioptre et en sortie de l’objectif le laser effectue un angle noté θ par rapport à l’axe optique. b) Schéma représentant l’effet d’un déplacement δz_μ de l’objectif selon l’axe vertical. Le laser en sortie de l’objectif forme un angle θ avec l’axe optique. On note δx_μ le déplacement selon l’axe x (dans le plan orthogonal à l’axe optique) de l’impact du laser observé sur une lamelle au-dessus de l’objectif. Figures tirées de [82].

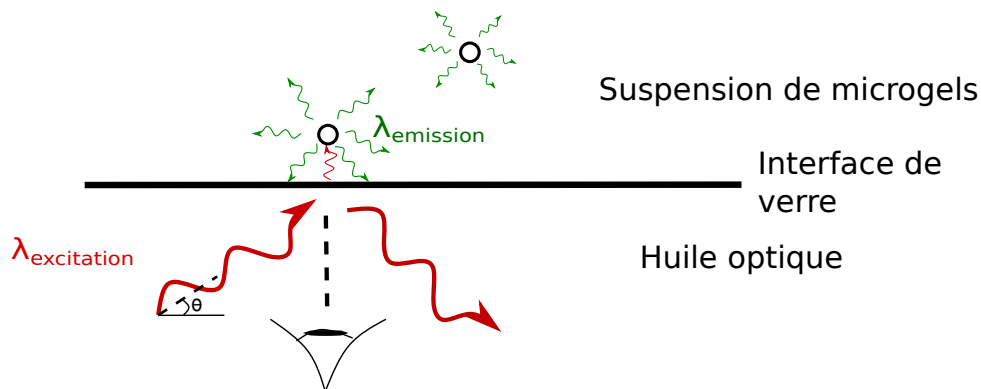


FIGURE 4.11 – Schéma des colloïdes dans l’onde évanescente. En rouge, le laser incident et réfléchit sous la lamelle. A l’intérieur de la suspension, on note en rouge l’onde évanescente à l’intérieur du système qui fait fluorescer les traceurs. En vert, l’émission des traceurs avec une intensité $I(z)$ qui dépend de la hauteur z .

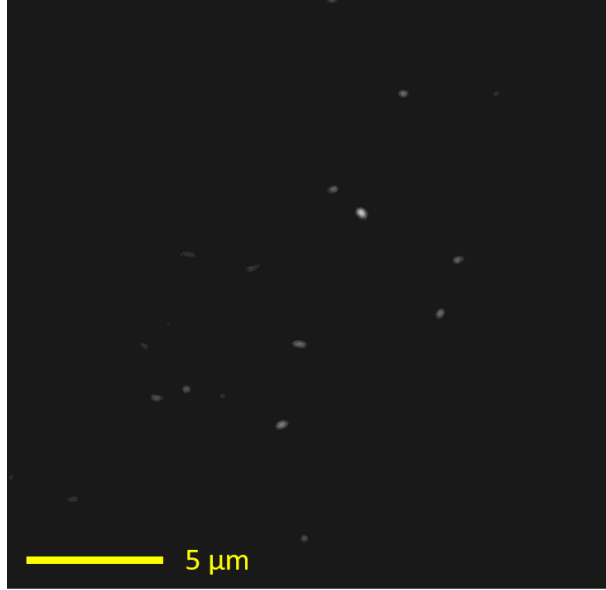


FIGURE 4.12 – Une image obtenue grâce au dispositif de TIRF pour du TA150A à une concentration en microgels $c = 2.3 \text{ g/L}$ avec des colloïdes Invitrogen F8803.

afin de connaître la position des traceurs dans le microcanal lors des expériences qui suivront. Pour cela, deux méthodes seront utilisées : une méthode optique et une méthode hydrodynamique.

Méthode mixte : optique et hydrodynamique

Cette méthode est la plus largement utilisée pour les expériences de TIRF classiques [82]. On a d'après [84, 85] pour un angle θ entre le laser et l'axe optique (Fig. 4.10a), une longueur de pénétration Π qui vérifie :

$$\Pi = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{n_g^2 \sin^2 \theta - n_{sample}^2}} \quad (4.3)$$

avec n_g l'indice optique du verre et n_{sample} l'indice optique du milieu que l'on va observer. Ainsi, pour déterminer Π , on va chercher à mesurer l'angle θ du laser. Pour cela, on place une solution de rhodamine B dans le canal afin d'observer une tache lumineuse lorsque le laser excite le fluorophore. On déplace ensuite l'objectif selon l'axe z (voir Fig. 4.10b). Ce déplacement entraîne un déplacement du spot laser selon l'axe x parallèle à l'axe principal du canal comme présenté sur la Fig. 4.10b. Pour un déplacement δz_μ mesuré grâce au contrôleur lié au microscope on mesure un déplacement δx_μ tel que :

$$\delta x_\mu = \delta z_\mu \tan \theta \quad (4.4)$$

Donc, en mesurant δz_μ et δx_μ , on peut déterminer l'angle θ du laser et en déduire la longueur de pénétration Π . On mesure Π qui est de l'ordre de 80 nm pour chaque expérience.

Afin de relever l'intensité à la paroi I_0 on fait couler un fluide simple tel que l'eau dans lequel on insère des traceurs. On sait qu'à la paroi, ce fluide possède une vitesse nulle [36]. Ainsi, pour différentes différences de pression ΔP , on obtient des profils de vitesses comme

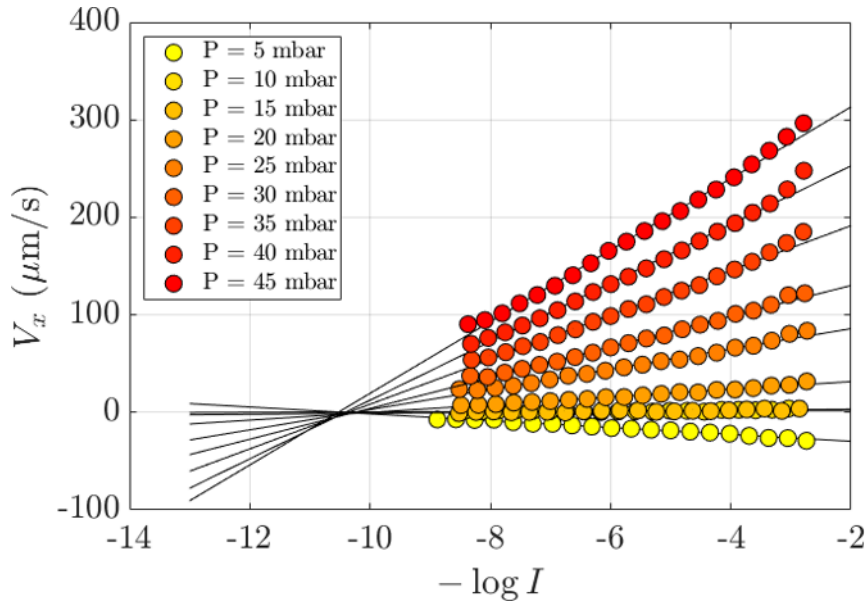


FIGURE 4.13 – Profils typiques obtenus pour un écoulement d’eau pour différentes pressions. Pour un fluide simple, cet écoulement est linéaire proche de la paroi. En noir, on voit un ajustement par une loi affine.

sur la Fig. 4.13. On remarque sur cette figure que, proche de la paroi, l’écoulement est linéaire comme attendu. On utilise un ajustement par une fonction affine sur les vitesses mesurées. On sait qu’au niveau de la paroi ($z = 0$), la vitesse est nulle quelle que soit la contrainte imposée. On en déduit donc l’intensité I_0 tel que $v(\log(I_0)) = 0 = v(z = 0)$. I_0 vaut 10 pour l’expérience de la Fig. 4.13.

Méthode hydrodynamique

Cette méthode est quant à elle uniquement basée sur l’étude de l’écoulement d’un fluide simple de viscosité η (ici de l’eau). Dans ce cas, on connaît la relation théorique entre la vitesse V_x de l’écoulement selon l’axe x de l’écoulement et la position z à laquelle on la mesure. Pour une pression ΔP dans un canal de hauteur h et de longueur L , on a, en l’absence de glissement :

$$V_x(z) = \frac{\Delta P}{2L\eta} z(h - z). \quad (4.5)$$

Ainsi, proche de la paroi, comme c’est le cas pour les expériences de TIRF où l’on sonde uniquement le premier micromètre au-dessus de la paroi, on a toujours $z \ll h$ et l’équation 4.5 est approchée par une loi linéaire telle que :

$$V_x(z) = \frac{\Delta P}{2L\eta} z \quad (4.6)$$

Lors de l’expérience de calibration, on obtient un profil $V(-\log(I))$ montré sur la Fig. 4.14a.

On observe bien une relation affine entre V_x et $\log(I)$ telle que :

$$V_x(-\log(I)) = -A \log(I/I_0) = A(\log(I_0) - \log(I)) \quad (4.7)$$

avec I_0 l'intensité à la paroi et A la constante de proportionnalité. Ces deux paramètres sont déduits de l'ajustement de chaque courbe expérimentale. En identifiant ce comportement à l'équation. 4.6 on obtient :

$$\frac{\Delta P h}{2L\eta} z = A(\log(I_0) - \log(I)) \quad (4.8)$$

soit

$$z = \frac{A2L\eta}{\Delta P h} (\log(I_0) - \log(I)). \quad (4.9)$$

Or, $I = I_0 \exp -z/\Pi$, donc :

$$z = \Pi(\log(I_0) - \log(I)) \quad (4.10)$$

On obtient donc la relation $\Pi = \frac{A*2L\eta}{\Delta P h}$ qui nous permet de retrouver cette longueur de pénétration en fonction des différents paramètres de l'écoulement. Cette démarche appliquée aux profils de la Fig. 4.14a permet de déterminer $\Pi = 99 \text{ nm}$ et $\log(I_0) = 13$.

Une fois Π et I_0 déterminées, on peut exprimer les profils de vitesse en fonction de la distance à la paroi z , comme montré sur la Fig. 4.14bb.

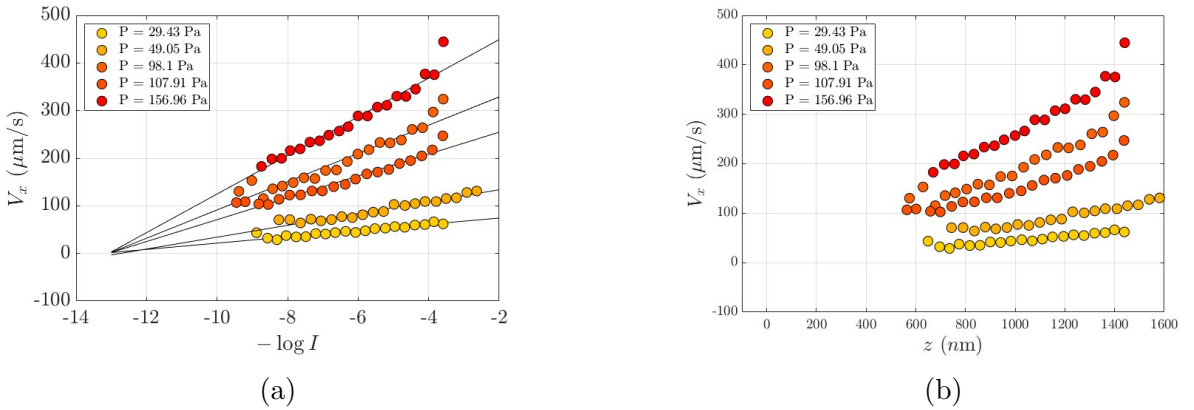


FIGURE 4.14 – a) Profils de vitesse obtenus avec de l'eau en fonction du logarithme de l'intensité $\log I$ pour plusieurs différences de pression. b) Profils de vitesse obtenus avec de l'eau en fonction de z après calibration.

4.2.3 Matériaux et méthodes

Nous allons désormais présenter les éléments de l'expérience, les protocoles et les échantillons utilisés au cours de cette étude.

Microscope en fluorescence

Afin d'observer les traceurs dans le fluide, on utilise de nouveau un microscope en fluorescence (Nikon Eclipse Ti2). Le microscope est équipé d'un objectif (Nikon Apo TIRF 100x / 1.4). Le microscope est couplé à une caméra (Hamamatsu ORCA Quest qCMOS Camera C15550) au niveau du microscope qui peut acquérir les images avec une fréquence allant jusqu'à 500 Hz. Afin de faire fluorescer les traceurs, on utilise des lasers d'une puissance modifiable pouvant atteindre 150 mW. Les longueurs d'ondes utilisées sont $\lambda_1 = 488 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 640 \text{ nm}$ qui nous permettront de visualiser différents traceurs ou des fluorophores insérés dans les suspensions de microgels.

Afin de décentrer le laser de l'axe optique de l'objectif comme illustré sur la Fig. 4.10a, un chemin optique composé de miroirs et de diaphragmes est créé en amont du microscope. Ce montage complexe permettant de se placer en configuration de TIRF est détaillé dans les travaux de Gabriel Guyard [82] et ne sera pas discuté ici.

Présentation des canaux utilisés

Dans un premier temps, nous avons tenté d'utiliser le système présenté à la section 4.1.3. Toutefois, celui-ci n'était pas adapté au microscope du laboratoire Gulliver du fait de contraintes géométriques. La miniaturisation du même système entraîne une incertitude quand à l'étanchéité de notre canal. Deux nouveaux dispositifs plus adaptés ont donc été mis en place.

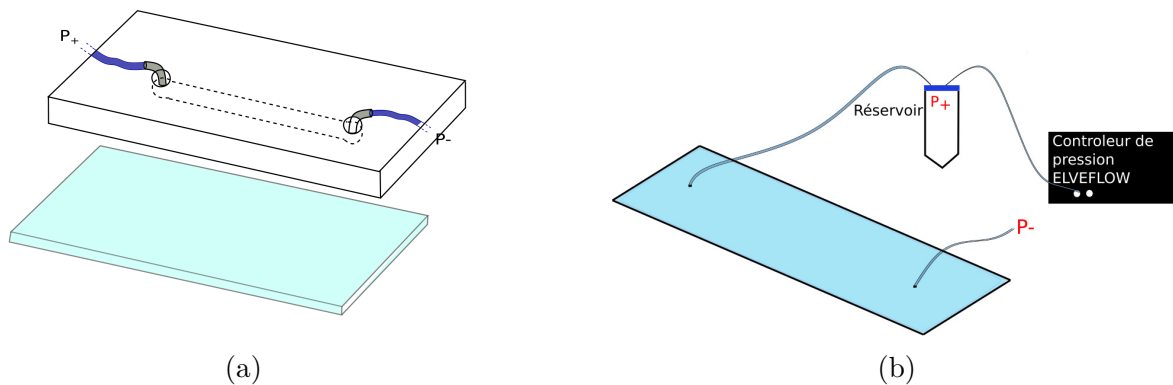


FIGURE 4.15 – a) Dispositif A utilisé en TIRF avec une surface de PDMS collée sur une surface de verre. En bleu foncé, les tuyaux utilisés pour introduire le fluide dans le microcanal et l'en évacuer. b) Montage général de l'expérience avec un contrôleur de pression, le microcanal et un réservoir déporté loin du canal. Des tuyaux permettent le passage du réservoir au microcanal.

Le premier dispositif (dispositif A) présenté sur la Fig. 4.15a est composé d'une puce de PDMS (PDMS, Momentive RT 615) dans lequel un creux forme le canal et d'une lamelle de verre qui servira d'interface avec l'objectif du microscope. La puce en PDMS est fabriquée par moulage à l'IPGG. Il s'agit d'un canal d'une hauteur h de $100 \mu\text{m}$, d'une

longueur L de 4 cm et d'une largeur $w = 2$ mm. Afin de coller ces deux éléments, on active chimiquement la surface de PDMS. Pour cela, on suit le protocole ci dessous :

- à l'aide d'un poinçon, on perce dans la puce de PDMS deux trous de part et d'autre du canal afin de pouvoir y insérer un cylindre métallique qui sert de couplage au tube qui amène le liquide.
- On place la lamelle et la puce dans le plasma cleaner (FemtoScience CUTE).
- On fait le vide dans l'enceinte jusqu'à descendre en dessous de 400 mTorr.
- On injecte de l'oxygène dans l'enceinte jusqu'à atteindre une pression comprise entre 800 et 1200 mTorr.
- On active l'oxygène afin de créer un plasma d'ozone.
- On laisse la lamelle et la puce dans le plasma durant 3 min.
- On coupe le plasma.
- On casse le vide.
- On ouvre l'enceinte et on plaque rapidement la puce sur la lamelle de verre jusqu'à observer une adhésion.
- On laisse reposer l'ensemble pendant 15 min sur une plaque chauffante à 75 °C afin de renforcer l'adhésion.

Il est malheureusement impossible de placer le réservoir de fluide directement au niveau du réservoir comme c'était le cas pour l'expérience de μ -PIV. Il faut donc déporter le réservoir comme montré sur la Fig. 4.15b et déplacer le fluide du réservoir au microcanal puis l'en faire sortir grâce à un tuyau d'une longueur totale de 1 m et d'un rayon interne de 0.57 mm. Le dispositif A, déjà utilisé régulièrement à l'IPGG, possède l'avantage de pouvoir changer le fluide dans le réservoir sans toucher au microcanal ce qui sera primordial pour les calibrations comme on le verra pour la suite. L'inconvénient est qu'il y a des pertes de charges au niveau du tuyau. Ainsi, on ne connaît pas la contrainte exacte qui est appliquée à notre suspension et il n'est donc pas possible a priori de comparer les vitesses mesurées en TIRF et en μ -PIV. De plus, comme le canal est asymétrique (une paroi de verre et une paroi en PDMS), la contrainte appliquée au système n'est pas symétrique et ne peut donc être simplement calculée à partir de ΔP .

Pour palier à ces difficultés, nous avons fabriqué un dispositif symétrique avec deux parois en verre. De plus, comme on souhaite connaître la contrainte appliquée à la suspension, on positionne les réservoirs reliés au contrôleur de pression, de part et d'autre du canal microfluidique. Ce dispositif (dispositif B) est présenté sur la Fig. 4.16a. Il est composé d'une lame de verre que l'on perce au préalable à l'aide d'une pointe diamant, d'un espaceur de PDMS d'une épaisseur $h = 250$ μ m dans lequel est découpé le canal puis d'une lamelle de verre (tedpela 50 x 75mm, épaisseur : 0.13-0.17 mm) qui sera coupée en deux afin que la lame et la lamelle possèdent les mêmes dimensions. Cette lamelle servira d'interface avec le microscope. Afin d'assembler ces 3 éléments, nous procédons à une première étape de collage entre la lame et l'espaceur de PDMS en activant les surfaces à l'aide d'un plasma d'oxygène. De la même manière, nous allons ensuite coller l'espaceur (déjà collé à la lame percée) à la lamelle prédécoupée en activant ces deux surfaces et en plaquant la lamelle sur l'espaceur. Nous collons ensuite grâce à de l'araldite deux embouts (Luer femelle) qui serviront à lier le nouveau microcanal aux réservoirs qui ne sont donc pas déportés. Ce dispositif n'a pas les inconvénients du dispositif A mais en présente

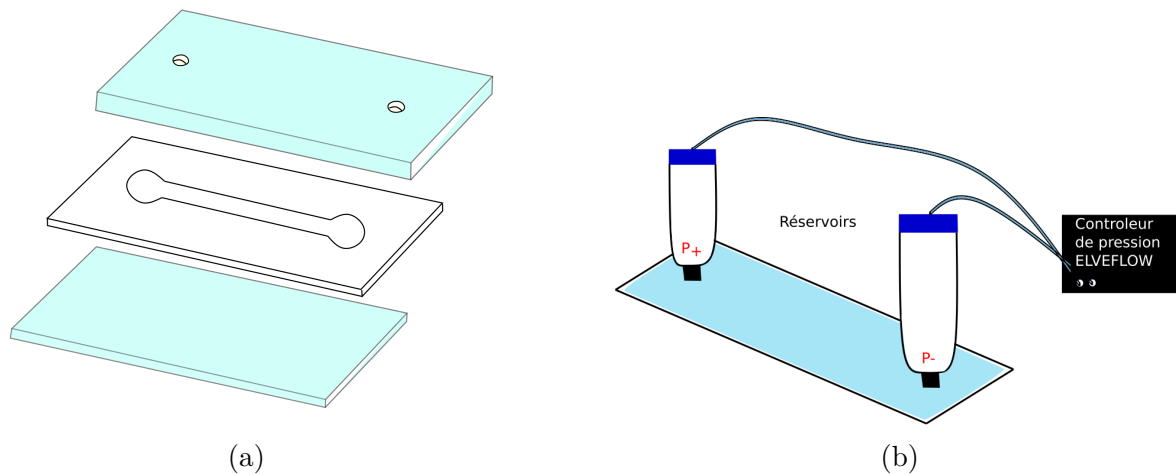


FIGURE 4.16 – a) Dispositif B utilisé durant l'expérience de TIRF. Il est composé d'une lame de verre percé, d'un espaceur de PDMS réticulé d'une épaisseur $h = 250 \mu\text{m}$ dans lequel est découpé le canal puis d'une lamelle de verre. b) Montage général de l'expérience avec un contrôleur de pression, le nouveau microcanal, et les deux réservoirs liés au microcanal.

d'autres que nous détaillerons à la section. 4.2.5. Pour les deux dispositifs, nous utilisons un contrôleur de pression (Elveflow OB1) dans la gamme 40-400 mbar.

Mise en œuvre de la calibration

La calibration se fait en général avant les expériences afin d'éviter de la faire dans un canal pollué par des microgels. Les deux méthodes de calibrations ont été présentées dans la section. 4.2.2. Ces deux méthodes nécessitent de créer un écoulement contrôlé d'un fluide simple dans les deux dispositifs présentés précédemment. Cette manoeuvre a priori simple nécessite toutefois la mise en place de protocoles spécifiques pour chaque dispositif et en particulier pour le dispositif B.

Dans le cas du dispositif A, nous ne pouvons pas connaître de manière simple et directe la contrainte appliquée au fluide dans le canal à cause de la perte de charge dans les tuyaux. Ainsi, c'est la méthode mixte détaillée dans la section. 4.2.2 qui va être privilégiée. Elle nécessite d'utiliser d'abord une solution de fluorophore, puis une solution d'eau avec des colloïdes fluorescents.

Pour le dispositif B, c'est la méthode hydrodynamique qui a été utilisée. Le dispositif de TIRF est optimal pour des vitesses de l'ordre de $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour de l'eau (peu visqueuse), cela correspond à des pressions appliquées dans le dispositif B de l'ordre de quelques mbar ce qui correspond à la pression hydrostatique pour une colonne de 2 – 5 cm. Afin de faire cette calibration, nous allons donc utiliser la pression hydrostatique comme moteur de l'écoulement. Nous allons donc mettre en place l'expérience présentée sur la Fig. 4.17a où l'on impose une différence de hauteur notée ΔH entre les deux réservoirs situés de part et d'autre du canal. Cette différence de hauteur entraîne une différence de

pression hydrostatique $\Delta P_{hydrostat} = \rho_{eau} \cdot g \Delta H$.

Mais cette différence de pression évolue au cours du temps et donc la différence de pression dans le canal évolue en même temps. On doit ainsi connaître cette différence de hauteur $\Delta H(t)$ à l'instant t où l'on prend la vidéo. Pour cela, on fait une première étude de l'évolution de $\Delta H(t)$ en imposant une différence de hauteur initiale ΔH_o puis on lance un chronomètre. À l'aide de marques situées tous les 0.5 cm sur les deux réservoirs, on peut relever la différence de hauteur $\Delta H(t)$ à différents instants t . On obtient ainsi les points présentés sur la Fig. 4.17b. On observe une évolution exponentielle $\Delta H(t) = \Delta H_o e^{-\frac{t}{\tau}}$. Ce comportement est attendu car ΔH est proportionnel au débit.

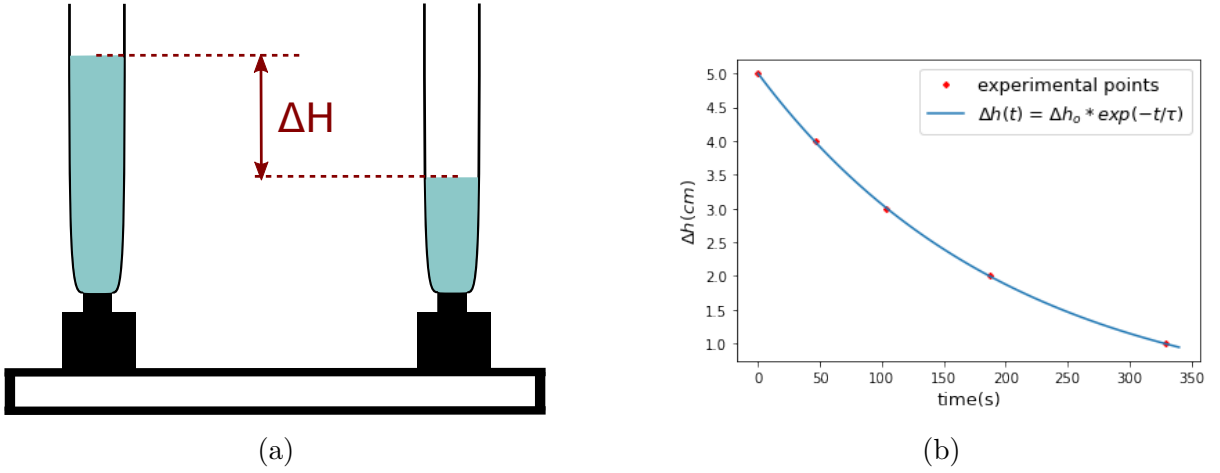


FIGURE 4.17 – a) Schéma de l'expérience de calibration : l'écoulement dans le canal est induit par la pression hydrostatique, directement reliée à la différence de hauteur ΔH de part et d'autre du canal. b) Résultat de la calibration : $\Delta H(t) = \Delta H_o \exp -t/\tau$ avec $\tau = 204s$

À l'aide d'un ajustement comme montré sur la Fig. 4.17b, on mesure le temps caractéristique de décroissance $\tau = 200s$ dans le dispositif B utilisé. Ainsi, pour l'expérience de calibration, on sait qu'en mesurant la différence de hauteur initiale ΔH_o entre les deux réservoirs, la différence de pression de part et d'autre du canal à un instant t est :

$$\Delta P(t) = \Delta P_{hydrostat}(t) = \rho_{eau} g \cdot \Delta H_o e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.11)$$

Ainsi, on connaît la différence de pression à chaque instant t et en particulier au moment où l'on prend une vidéo des traceurs pris dans l'écoulement. On peut obtenir les profils de vitesses pour plusieurs ΔP et en déduire Π et I_0 (cf. section.4.2.2).

Une fois la calibration effectuée, nous pouvons passer au protocole expérimental utilisé pour étudier les profils de vitesses des différentes suspensions de microgels.

Protocole expérimental

Nous travaillons avec des suspensions de microgels pour lesquelles des effets transitoires sont connus [86, 87] : le fluide met un certain temps à atteindre un régime stationnaire, d'autant plus que les contraintes appliquées sont proches de la contrainte σ_y . De

plus, ce comportement transitoire dépend de l'histoire du fluide et des conditions initiales. Pour maîtriser au mieux ces effets, on suit donc pour chaque expérience les deux protocoles suivants.

Protocole "down"

Ce protocole nous sert de borne supérieure d'encadrement du régime stationnaire. Les étapes pour chaque pression de travail sont :

- On pousse la suspension de microgels dans le microcanal avec une pression importante ($\Delta P \simeq 500$ mbar).
- On dispose le microcanal sur le microscope.
- On remonte le microscope jusqu'à atteindre l'interface inférieure et repérer les premiers traceurs.
- À l'aide du contrôleur de pression, on applique pendant 10s une différence de pression $\Delta P = 300$ mbar bien supérieure à la pression de travail afin de fluidifier le système.
- On applique la différence de pression ΔP de travail. On laisse le fluide s'écouler pendant 2 min afin de se rapprocher du régime stationnaire.
- On prend une succession de 2000 images.
- On répète l'étape précédente plusieurs fois (3 à 5 fois) en attendant une minute entre chaque série d'images.

Ainsi, on attend que la vitesse mesurée lors de cette expérience soit supérieure ou égale à la vitesse du fluide en régime stationnaire à la pression ΔP de travail.

Protocole "up"

Il nous faut maintenant obtenir la borne inférieure des vitesses grâce au protocole "up" suivant :

- On pousse la suspension de microgels dans le microcanal.
- On dispose le microcanal sur le microscope
- On remonte le microscope jusqu'à atteindre l'interface inférieure et repérer les premiers traceurs.
- On applique pendant 10s une différence de pression $\Delta P = 300$ mbar bien supérieure à la pression de travail afin de fluidifier le système et pour s'assurer qu'il n'y a pas d'effets dû à la mémoire du système [74, 75].
- On arrête ensuite l'écoulement et on laisse la suspension au repos pendant 2 min afin de repartir d'une vitesse nulle et donc inférieure à la vitesse finale du régime stationnaire.
- On applique la différence de pression ΔP de travail. On laisse le fluide s'écouler pendant 2 min afin de se rapprocher du régime stationnaire.
- On prend une succession de 2000 images .
- on répète l'étape précédente plusieurs fois (3 à 5 fois) en attendant une minute entre chaque série d'images.

Ainsi, avec ce protocole, nous nous attendons à mesurer des vitesses inférieures ou égales aux vitesses atteintes au cours du régime stationnaire.

Ces deux protocoles nous permettent d'encadrer la vitesse du régime stationnaire mais aussi de nous assurer de la reproductibilité de nos mesures. De plus, dans la mesure du possible, les expériences pour différentes ΔP sont effectuées dans un ordre aléatoire pour s'affranchir d'une possible dérive du montage optique.

Maintenant que nous savons comment les mesures ont été réalisées, nous allons faire un catalogue des différents échantillons qui ont été étudiés au cours de cette collaboration.

Échantillons

Les premières expériences effectuées ont d'abord consisté en une succession de tests afin de trouver l'échantillon qui était le plus adapté à notre étude. Ainsi, nous avons d'abord fait des tests avec du Carbopol (U10) choisi parmi les différents types de Carbopols pour sa forte propension à glisser, ainsi que du TA150A de SNF. Pour une raison que nous n'avons pas eu le temps d'identifier, le Carbopol n'a pas fourni de résultats reproductibles. Au contraire, le TA150A a rapidement donné des premiers résultats intéressants et nous avons donc ensuite concentré nos efforts sur ce type de microgels. Une étude plus approfondie du Carbopol et de l'influence de sa microstructure pourra faire l'objet de prochains travaux pour évaluer la robustesse de nos observations.

Ainsi, nous avons par la suite utilisé plusieurs suspensions de TA150A en faisant varier la concentration c en microgels. Les concentrations étudiées sont $c = 2.5, 2.3$ et 1.78 g/L, telles que $c \geq c^* = 1.2$ g/L. Ces suspensions sont des fluides à seuil. Le cas d'une suspension diluée ($c = 0.6$ g/L $< c^*$) a aussi été étudié (section. 4.2.7).

Nous avons de plus fait des tests avec différents traceurs : les colloïdes F8803 qui possèdent un diamètre de 110 nm et une longueur d'onde d'excitation de 514 nm, et les colloïdes F8807 qui possèdent un diamètre de 200 nm et une longueur d'onde d'excitation de 660 nm. Ces colloïdes nous permettent de sonder plus ou moins précisément la couche de lubrification. En effet, leur taille étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur attendue de la couche de lubrification, nous privilégierons les colloïdes F8803 de plus petite taille pour notre étude car elles donnent des profils plus résolus proches de la parois.

Toutefois, les colloïdes F8807 ont été ponctuellement utilisés en combinaison avec de la rhodamine 6G qui permet de marquer les microgels. Nous avons ainsi pu observer simultanément les traceurs colloïdaux ainsi que les microgels en mouvement dans cette expérience de TIRF (section. 4.2.4).

Il est à noter que ces deux types de traceurs diffèrent des colloïdes F8820 (de diamètre de 1 μ m) utilisés en μ -PIV car ces derniers sont trop imposants et lumineux pour l'expérience de TIRF. Des tests ont été effectués en μ -PIV avec les colloïdes F8803 et F8807 mais du fait de leur petite taille, leur rayonnement était trop faible pour être observé par la caméra de la μ -PIV.

Nous allons désormais présenter les premiers résultats obtenus avec ces échantillons.

4.2.4 Premiers résultats

Visualisation des colloïdes et des microgels en glissement

Les premiers résultats qualitatifs qui ont été obtenus pour la suspension contenant des microgels de TA150A marqués à la rhodamine 6G et des colloïdes de F8807 à une concentration $c_{F8807} = 1 \mu\text{L}/\text{mL}$. On observe sur la Fig. 4.18 l'écoulement de ce système au sein du dispositif A. On observe tout d'abord que les microgels disparaissent assez vite à cause du photo blanchissement qu'ils subissent. Maintenant, si l'on compare le mouvement des traceurs (indiqués en rouge) avec celui des microgels (indiqués en verts) on remarque tout d'abord que le mouvement des traceurs les plus lumineux (et donc les plus proches de la paroi) est plus lent que celui des microgels et qu'ils ont tendance à diffuser selon l'axe transversal à l'écoulement. C'est un premier indice qui semble indiquer la présence d'une couche de solvant cisailée proche de la paroi. Nous n'utiliserons par la suite que des échantillons sans rhodamine 6G car celle-ci diminue le contraste général des traceurs avec leur milieu. Toutefois, cette observation est prometteuse pour les expériences qui seront menées par la suite.

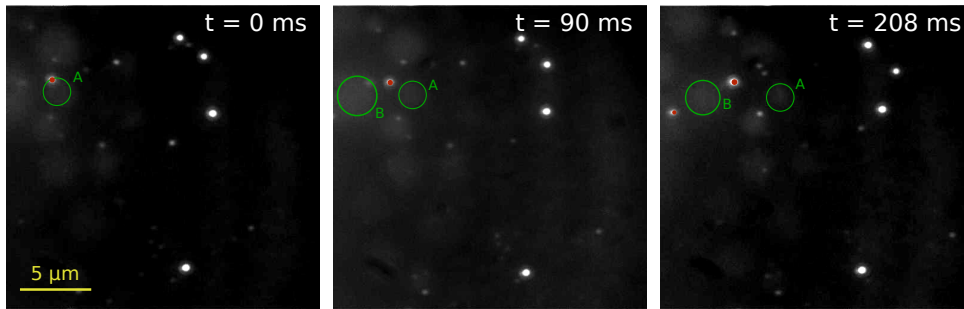


FIGURE 4.18 – Successions d'images obtenues en TIRF pour des microgels de TA150A à une concentration $c = 2.3 \text{ g/L}$. Les microgels sont marqués grâce à de la rhodamine 6G à une concentration volumique $c_{R6G} = 0.1\%$. On note en rouge les traceurs F8807 à une concentration $c_{F8807} = 1 \mu\text{L}/\text{mL}$. En vert, on entoure les microgels marqués. L'écoulement à lieu de la gauche vers la droite dans le dispositif A.

On va désormais étudier les profils de vitesses obtenus par suivi de particules.

Premiers profils mesurés avec le dispositif B

Sur la Fig. 4.19a, on trace la vitesse en fonction du logarithme de l'intensité des traceurs (qui est relié à sa position z par une loi affine) pour plusieurs différences de pression P . On observe deux comportements. À faible pression ($P \simeq 40 \text{ mbar}$), le profil est plat. A haute pression ($P \geq 60 \text{ mbar}$), on observe une rupture de pente : on passe d'un régime linéaire proche de la paroi à un régime où la vitesse est constante loin de la paroi. Cette rupture est attendue pour un système biphasé comme on l'observe sur le schéma avec une couche de lubrification fortement cisailée près de la paroi et une assemblée de microgels faiblement cisailé dans le volume de la Fig. 4.20. De plus, on peut constater que cette rupture de pente qui n'est pas présent pour les fluides simples se fait de plus en plus loin de la paroi lorsque la contrainte appliquée augmente avec la différence de pression. Cet effet est cohérent avec les travaux théoriques [47, 72] où l'on s'attend à une augmentation

de l'épaisseur δ de la couche de lubrification avec la contrainte appliquée.

En parallèle des expériences de TIRF qui sondent le premier micromètre proche de la paroi, nous mesurons le profil de vitesse dans tout le canal ($h = 250 \mu\text{m}$) à l'aide de la μ -PIV (Fig. 4.19b). Lorsque l'on compare la vitesse finale des profils de TIRF proches de la paroi (Fig. 4.19a) aux vitesses dans tout le canal (Fig. 4.19b), on remarque que les vitesses maximales mesurées en TIRF sont proches de celles mesurées en PIV ce qui est rassurant quant à la validité des mesures.

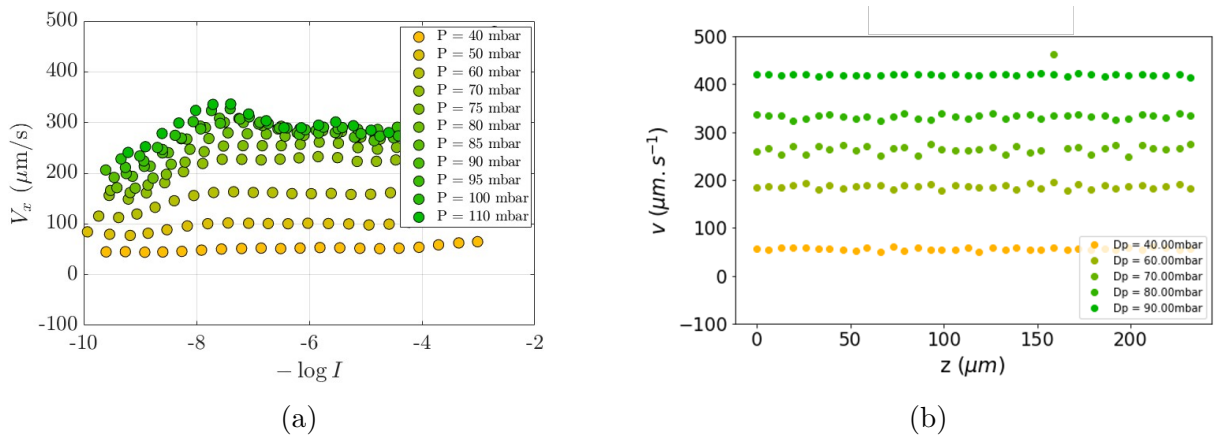


FIGURE 4.19 – a) Profils de vitesse obtenus grâce à l'expérience de TIRF dans le dispositif B pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ pour plusieurs différences de pressions en fonction du logarithme de l'intensité $\log(I)$. b) Profils de vitesse obtenus grâce à l'expérience de μ -PIV dans le dispositif B pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ pour des différences de pressions similaires à celles de a).

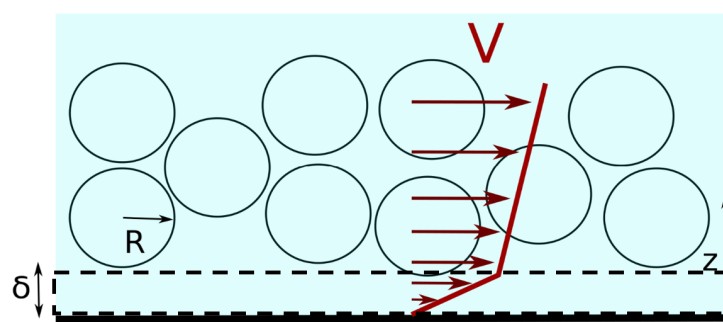


FIGURE 4.20 – Schéma de l'écoulement proche de la paroi avec le profil de vitesse théorique, les microgels de rayon R et la couche de lubrification d'une épaisseur δ

La rupture de pente observée avec les profils de vitesse obtenus avec le dispositif de TIRF (voir Fig. 4.20a) est déjà un bon indice de la présence de d'une couche de lubrification à la paroi. Comment cette observation dépend-elle de l'histoire du fluide ?

Influence du protocole d'écoulement sur les profils de vitesse

La Fig. 4.21 présentent les profils obtenus grâce aux deux protocoles "up" et "down" utilisés. On remarque tout d'abord que la rupture de pente observée sur la Fig. 4.19 est présente quel que soit le protocole utilisé. De plus, pour des pressions similaires on observe que les vitesses mesurées avec le protocole "down" (où l'on commence avec une pression plus élevée avant de descendre à la pression de travail) sont plus élevées que celle mesurées avec le protocole "up" (où l'on part d'une pression plus faible). L'écart varie entre 15 % pour $P = 60$ mbar et 80 % pour $P = 20$ mbar. Ceci indique que l'on n'atteint pas totalement le régime stationnaire. Cet effet est plus marqué aux faibles pressions comme attendu [87]. Toutefois, ces vitesses restent assez proches et pour un même protocole, les profils de vitesses pour différentes pressions P restent cohérents entre eux.

Pour le reste de ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus pour un seul protocole qui sera le protocole "down" car il est connu que le régime stationnaire d'écoulement est atteint plus rapidement lors de la descente en contrainte [86].

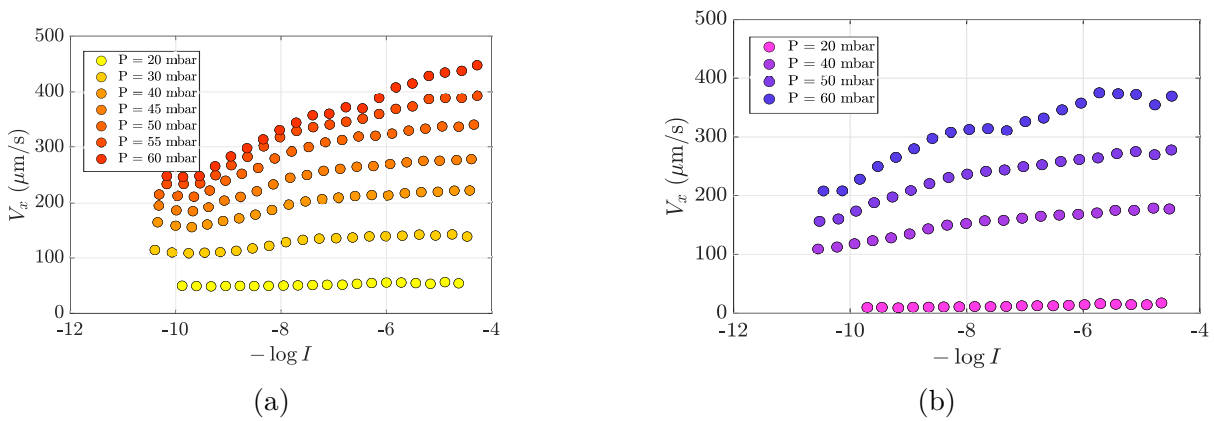


FIGURE 4.21 – a) Profil de vitesse en fonction de $-\log(I)$ obtenu avec le protocole "down" pour différentes pressions P appliquées. b) Profil de vitesse en fonction de $-\log(I)$ obtenu avec le protocole "up" pour différentes pressions P appliquées. Ces profils sont obtenus pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.38$ g/L avec le dispositif B.

4.2.5 Limites du dispositif B

Le dispositif B sur lequel les résultats de la Fig. 4.21 ont été obtenus est composé de deux interfaces de verre avec un espaceur de PDMS et possède l'avantage d'avoir les réservoirs liés au microcanal. Ainsi, pour une pression donnée que subit la suspension de microgels, nous connaissons exactement la contrainte à la paroi appliquée au cours de l'expérience. Ce dernier point est crucial afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en TIRF avec ceux obtenus dans l'expérience de μ -PIV. C'est pourquoi le dispositif B a été largement privilégié dans un premier temps. Toutefois, nous avons dû faire face à deux types de difficultés.

Difficultés de calibration

Le premier problème est d'ordre pratique. Les réservoirs de fluide sont fixés au système et il est impossible d'évacuer le fluide du dispositif sans toucher à ces réservoirs. Ceci va imposer une première contrainte pour le dispositif B. En effet, lorsque l'on fait notre calibration, nous avons besoin d'utiliser un fluide simple pour déterminer I_0 (cf. section. 4.2.2). Or, pour remplacer le fluide simple par notre suspension, on doit désolidariser les réservoirs du canal pour les vider et en fixer des neufs que l'on remplira de la suspension étudiée. Cette étape nous oblige à déplacer légèrement le dispositif entre l'étape de calibration et l'étude du fluide à seuil. Bien que ceci n'ait pas un impact important sur la longueur de pénétration Π , on déplace malgré nous l'interface et donc l'intensité I_0 relevée à la surface n'est plus la même. On a relevé en général des déplacements de l'ordre de 100 nm ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur δ de la couche de lubrification. Cette étape est donc critique et nous avons tenté de la solutionner de différentes manières.

Nous avons dans un premier temps tenté de fixer le dispositif avec du scotch double face mais ceci ne suffisait pas ou appliquait trop de contraintes sur le dispositif ce qui pouvait entraîner des fuites au niveau des connecteurs lueurs fixés au canal avec de la colle epoxy. Nous avons de plus essayé de vider et remplir les réservoirs à l'aide d'une pipette mais cette étape était très longue et il restait toujours une portion de fluide simple qui diluait l'échantillon d'intérêt. De plus, au moment de replacer les adaptateurs entre le contrôleur de pression et les réservoirs, on pouvait de nouveau déplacer le système. L'étape de calibration est donc faisable mais délicate.

Contrôle de l'état de surface

Un autre problème est apparu lors des comparaisons des résultats entre les expériences de μ -PIV et les expériences de TIRF. Nous nous sommes rendu compte que les vitesses mesurées en μ -PIV dans le dispositif B n'étaient pas reproductibles dans le temps. Nous avons attribué cet effet au PDMS utilisé comme espaceur, PDMS certainement moins réticulé que celui des puces du dispositif A. Ainsi, le PDMS de l'espaceur tend à polluer les surfaces du microcanal du dispositif B ce qui a un effet direct sur le glissement des microgels. Ainsi, les vitesses mesurées dans le dispositif B sont plus faibles que dans le capillaire en verre du chapitre. 3. Afin de diminuer l'impact du PDMS, nous avons rajouté une étape de nettoyage avant chaque expérience. Nous plaçons le microcanal dans un plasma cleaner afin de réactiver le PDMS qui pollue le canal. Puis nous faisons passer un écoulement d'eau afin d'entraîner le PDMS activé. Nous mesurons l'effet de cette pollution et de cette étape de nettoyage en mesurant des écoulements de suspensions avec l'expérience de μ -PIV.

On observe sur la Fig. 4.22 plusieurs profils de vitesse pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5$ g/L. Ces profils ont été obtenus pour différents canaux mais pour des contraintes similaires. Les Fig. 4.22a et 4.22b présentent le cas des canaux de PDMS du dispositif B. Tous deux ont été passés au plasma cleaner mais le premier a été lavé après avoir déjà servi pour une expérience de TIRF et le deuxième n'a jamais été utilisé. Le profil présenté sur la Fig. 4.22c est un profil de vitesse obtenu pour un canal de verre. On constate que chacun de ces profils est un bouchon et donc que la suspension n'est pas cisailée. Toutefois, le point à souligner ici est que pour une même suspension, les

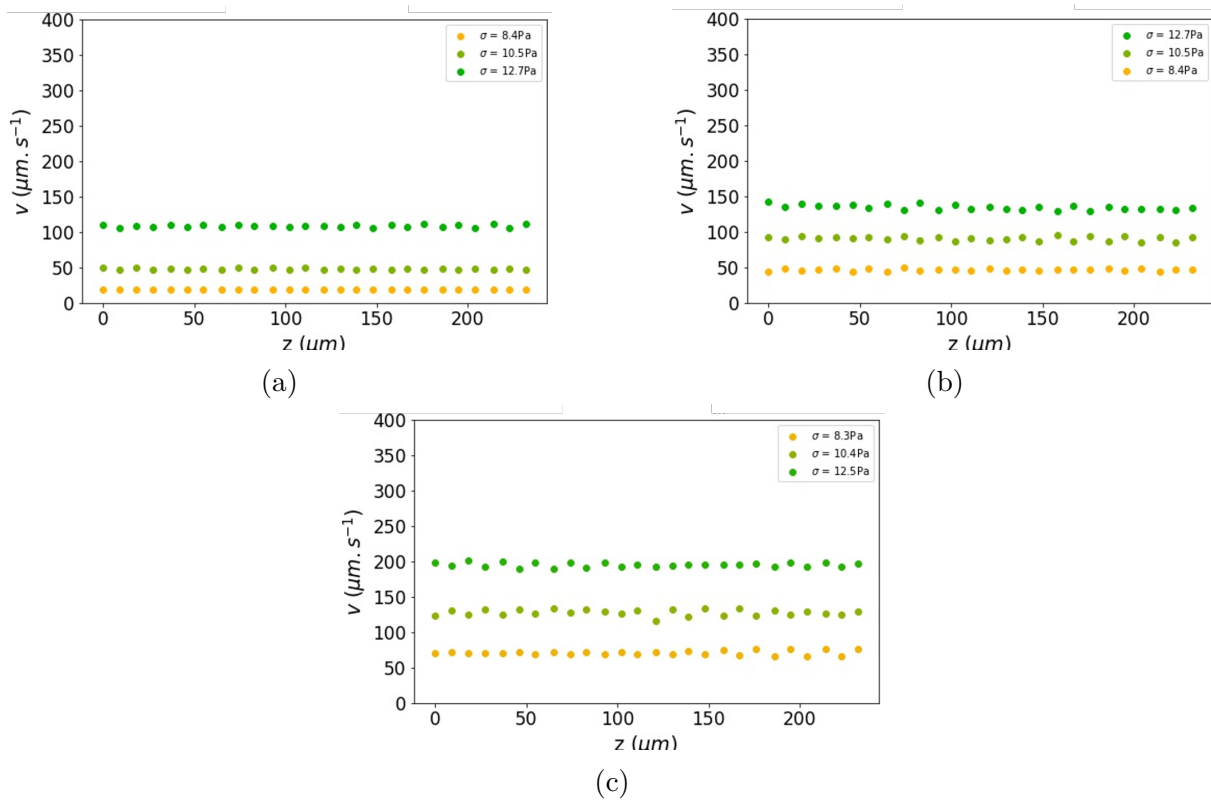


FIGURE 4.22 – a) Profils de vitesse dans un canal du dispositif B qui a été lavé puis passé au plasma cleaner pour une suspension de TA150A à une concentration en microgels $c = 2.5 \text{ g/L}$. b) Profils de vitesse dans un canal du dispositif B qui n'a pas été utilisé et qui a été passé au plasma cleaner pour une suspension de TA150A similaire. c) Profils de vitesse dans un canal de verre pour une suspension de TA150A similaire.

vitesse mesurées sont différentes et que pour tous les dispositifs B, la vitesse de glissement est plus faible que pour un canal de verre malgré l'utilisation du plasma cleaner. Ainsi, la pollution du canal reste présente même après qu'on ait passé les canaux au plasma cleaner. Ce comportement pose un problème de reproductibilité qui nous empêche de comparer les résultats des expériences de μ -PIV et de TIRF. Ce comportement n'est pas observé pour les puces du dispositif A. Nous supposons donc que le PDMS du dispositif A possède moins de chaînes libres susceptibles de migrer sur le verre.

La calibration et la reproductibilité étant des éléments majeurs de nos expériences, nous avons par la suite décidé de continuer nos expériences dans le dispositif A. Le principal inconvénient de ce dispositif étant les pertes de charges dans les tuyaux d'acheminement du fluide, nous détaillerons l'estimation de ces pertes de charges en annexe (Annexe. 6). Dans un premier temps, nous nous contenterons de continuer l'étude de cette couche de lubrification en TIRF avec ce dispositif A.

4.2.6 Résultats obtenus avec le dispositif A : mise en évidence de la couche de lubrification

L'utilisation du dispositif A nous permet d'avoir des expériences calibrées et plus fiables qu'avec le dispositif B. Toutefois, la perte de charge induite par la déportation du réservoir rend complexe l'utilisation d'une suspension de microgels très concentrée. Cette perte de charge sera estimée dans l'annexe. 6. Nous avons tout de même mené le reste des expériences avec une suspension de TA150A à une concentration $c = 1.78 \text{ g/L}$ ¹. Cette suspension reste une suspension dense avec une concentration supérieure à la concentration de jamming c^* et se comporte bien comme un fluide à seuil (Fig. 4.23).

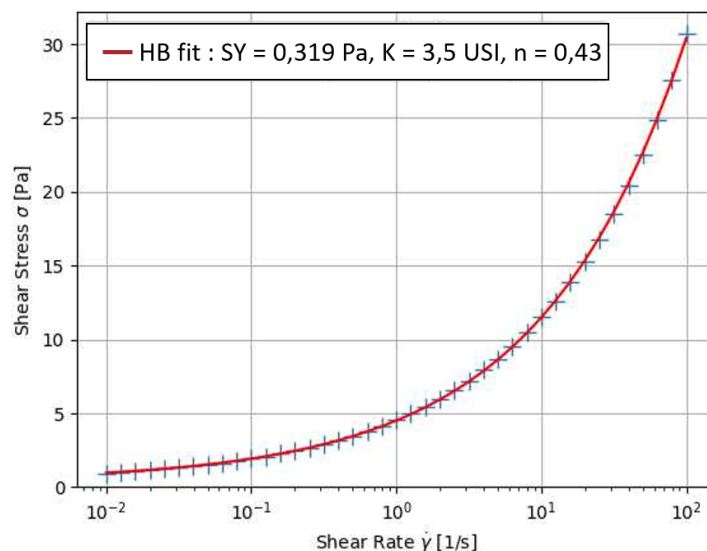


FIGURE 4.23 – Courbe d'écoulement obtenue pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 1.78 \text{ g/L}$ avec une géométrie plan-plan rugueux.

1. Des résultats ont été obtenus pour une solution concentrée en microgels $c = 2.5 \text{ g/L}$. Une viscosité plus élevée de la première couche cisailée a été mesurée. On étudie la viscosité de cette couche dans l'annexe. 6

Profils de vitesse en TIRF

La Fig. 4.24 montre des profils de vitesses pour plusieurs différences de pression P . On observe de nouveau la rupture de pente attendue. Cette rupture se décale aux grands z quand P augmente.

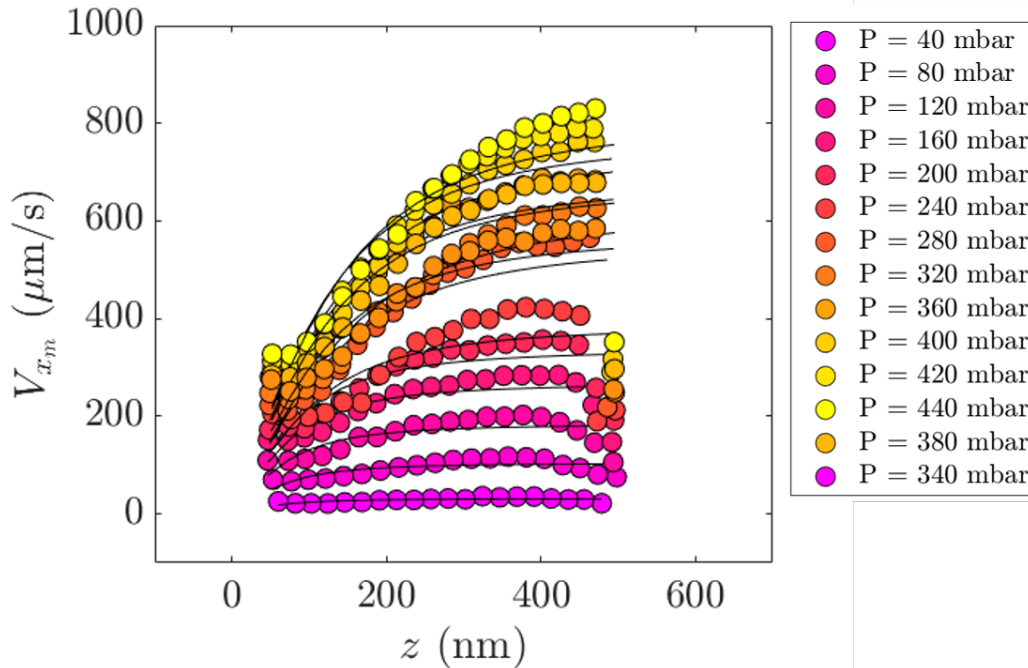


FIGURE 4.24 – Profils de vitesses obtenus pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 1.78$ g/L avec l'expérience de TIRF dans le dispositif A. En noir, un ajustement du type $V = \frac{V_\infty}{(1 + (\frac{z^*}{z})^n)^{1/n}}$

Pour étudier plus quantitativement ces profils, nous les ajustons avec une loi du type :

$$V = \frac{V_\infty}{\left(1 + \left(\frac{z^*}{z}\right)^n\right)^{1/n}} \quad (4.12)$$

avec V_∞ la vitesse finale atteinte loin de la paroi², z^* l'ordonnée de rupture du profil de vitesse et n un paramètre ajustable. V_∞ devrait correspondre à la vitesse de glissement V_g mesurée en μ -PIV, tandis que z^* reflète l'épaisseur δ de la couche de lubrification. On va désormais étudier l'évolution de ces paramètres en fonction de la différence de pression appliquée.

Étude de z^* et de V_∞

La Fig. 4.25 montre l'évolution de z^* et V_∞ en fonction de la différence de pression P appliquée.

2. Dans le cas de l'expérience de TIRF, loin de la paroi signifie typiquement 1 micron.

4.2. Véllocimétrie au voisinage de la paroi par microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF)

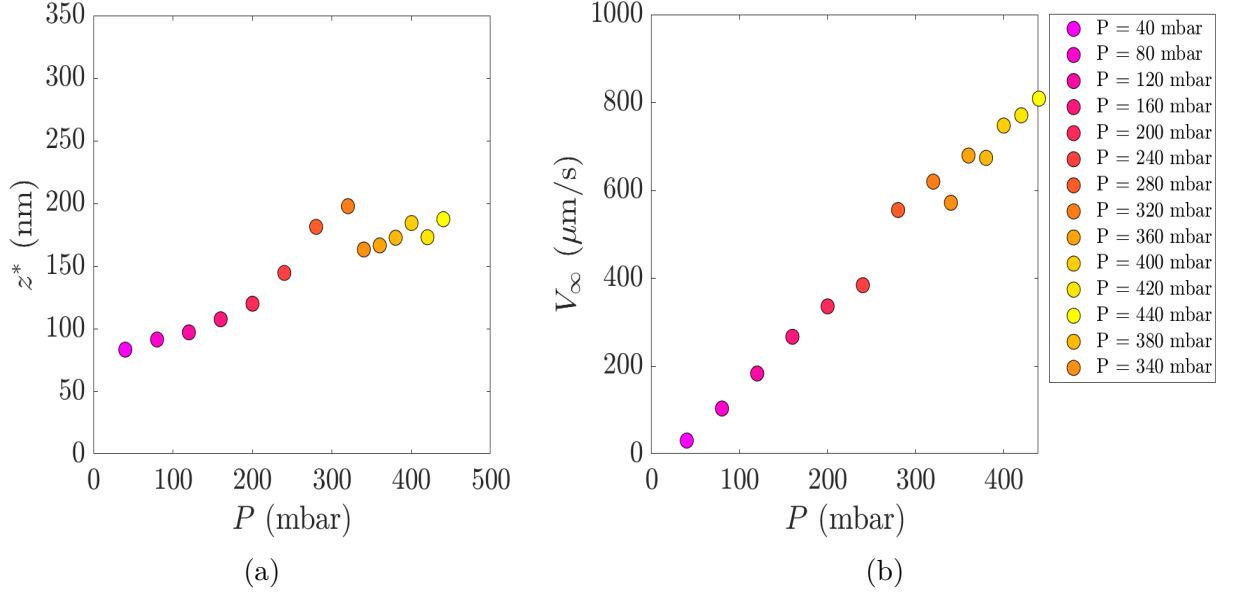


FIGURE 4.25 – a) Évolution de la hauteur de rupture z^* en fonction de la différence de pression P appliquée. b) Évolution de la vitesse finale du profil V_∞ en fonction de la différence de pression P appliquée.

On constate sur la Fig. 4.25a que les deux quantités augmentent avec ΔP , ce qui est attendu. À cause des inconvénients du dispositif A, nous ne disposons pas d'évaluation de la contrainte à la paroi σ_w . Pour contourner ce problème, nous pouvons tout de même estimer σ_w en faisant l'hypothèse que la viscosité de la couche cisailée est celle de l'eau. Ainsi la contrainte à la paroi peut être approchée par :

$$\sigma_{hydro} = \eta_{eau} \frac{V_\infty}{z^*} \quad (4.13)$$

On peut alors reporter la vitesse de glissement V_∞ mesurée en TIRF en fonction de σ_{hydro} (Fig. 4.26) et comparer ces données avec la loi de friction mesurée avec la même suspension de microgels dans des capillaires en verre par μ -PIV. Ces dernières mesures ont été réalisées par Matilde Bureau lors de son stage. On observe un bon accord entre les lois de friction déduites des mesures de TIRF et de μ -PIV et un excellent accord si on suppose que la viscosité de la couche de lubrification est très légèrement supérieure à celle de l'eau : $\eta = 1.33\eta_{eau}$; valeur compatible avec les mesures de viscosité réalisées sur le solvant interstitiel, obtenu par filtration des suspensions de microgels (voir Annexe 6). Cet accord entre les deux expériences à deux échelles différentes valide notre interprétation de la rupture de pente observée sur les profils de vitesse mesurés en TIRF en terme de co-existence d'une couche de solvant et de la suspension de microgels proposée sur la Fig. 4.20.

Finalement, nos résultats montrent l'existence d'une couche de lubrification cisailée préférentiellement à la paroi, l'épaisseur étant compatible avec les modèles de la littérature [47].

On a donc bien une couche de lubrification pour une suspension dense en microgels. Il est intéressant d'étudier pour une suspension diluée avec une concentration en microgel $c < c^*$

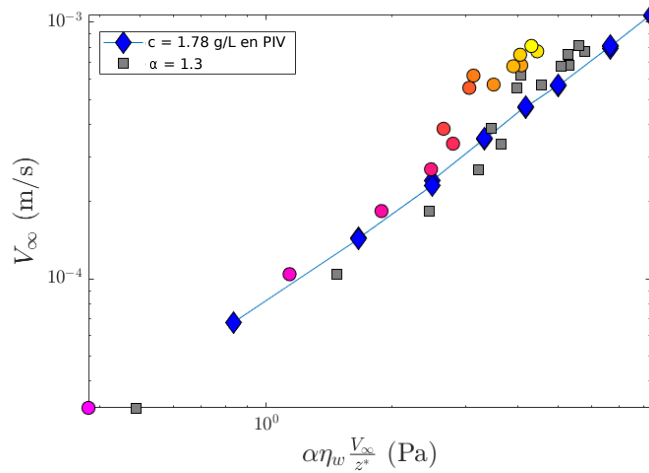


FIGURE 4.26 – En bleu, les vitesses mesurées par Matilde Bureau à l’aide du dispositif de PIV pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 1.78$ g/L . En multicolore, les vitesses finales V_∞ obtenues en TIRF en fonction de la contrainte hydrodynamique $\sigma_{hydro} = \eta_{eau} \frac{V_\infty}{z^*}$ avec η_{eau} la viscosité de l’eau ($\alpha = 1$). En gris, les données issues de la TIRF pour $\alpha = 1.3$.

4.2.7 Étude d’une suspension diluée

On se consacre dans cette partie à l’étude d’une suspension de TA150A à une concentration en microgels $c = 0.6$ g/L inférieure à la concentration de jamming.

La première étape consiste à étudier la rhéologie de ce système. La Fig. 4.27 nous montre l’évolution de la viscosité η du fluide en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Comme cette viscosité est faible, nous la mesurons à l’aide d’une géométrie Couette. On constate que cette viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Plus précisément, la suspension se comporte comme un fluide de Carreau décrit par la loi [88] :

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right)^\alpha} \quad (4.14)$$

avec $\eta_0 = 20$ mPas la valeur limite de la viscosité à bas taux de cisaillement, $\dot{\gamma}_c \simeq 3$ s⁻¹ la valeur critique du taux de cisaillement pour lequel on observe une inflexion et $\alpha \simeq 0.11$ un paramètre sans dimension qui décrit l’évolution de la viscosité à haut taux de cisaillement. Connaissant la loi d’écoulement de la suspension et le profil de contrainte $\sigma_{xz}(z)$ dans un canal symétrique, on peut en déduire le taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \sigma(z)/\eta(\dot{\gamma})$ et donc la vitesse V à chaque coordonnée z dans le canal. On pourra donc comparer les profils de vitesses obtenus avec l’expérience de μ -PIV avec le profil déduit de la rhéologie du système mesurée précédemment.

On observe sur la Fig. 4.28 un profil de vitesse de la suspension à $c = 0.6$ g/L et les profils de vitesse théoriques obtenue à partir de leur rhéologie. En supposant que ce système ne glisse pas, on voit bien que ces profils se superposent bien. On peut donc en conclure que lorsque la concentration c en microgels est inférieure à la concentration c^* alors ces fluides ne semblent plus glisser. On vérifie que l’éventuelle vitesse de glissement

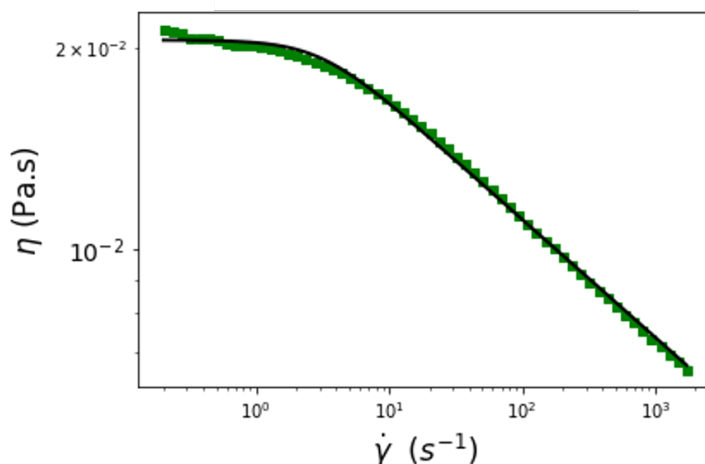


FIGURE 4.27 – Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour la suspension de TA150A à une concentration $c = 0.6 \text{ g/L}$. Mesures obtenues à l'aide d'une géométrie double couette, . La courbe noire correspond à l'équation 4.14.

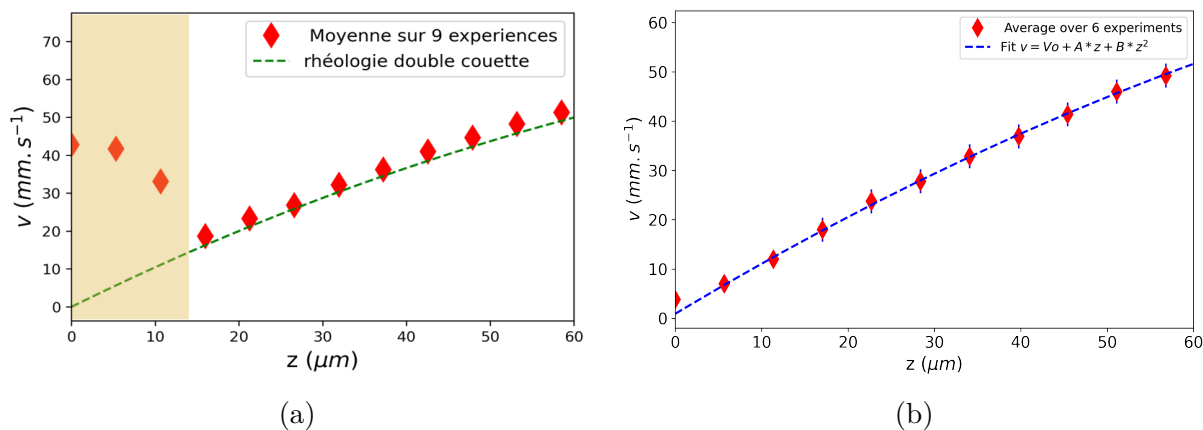


FIGURE 4.28 – a) Profil de vitesse mesuré avec la μ -PIV proche de la paroi pour le système TA150A à 0.6 g/L dans un canal de verre. En rouge les points obtenus grâce à l'expérience de μ -PIV. En vert, le profil de vitesse déduit de la rhéologie de ce système à l'aide d'un rhéomètre en géométrie double couette. La zone en orange indique la zone proche de la paroi pour lesquels on observait des colloïdes collées à la paroi qui faussait le la mesure de la vitesse. b) Profil de vitesse pour un mélange H_2O glycerol à 65% de taux massique en glycerol dans un canal de verre. En rouge les points obtenus grâce à l'expérience de μ -PIV, en bleu un ajustement quadratique tel que $V = V_0 + Az + Bz^2$.

V_o observée est bien comprise dans la barre d'erreur. Pour cela, on fait la même expérience sur des systèmes d'une viscosité similaire mais dont on est sûr qu'ils ne glissent pas. On prend donc un mélange eau-glycerol avec une concentration massique de 65% en glycerol et on observe bien une légère vitesse de glissement ce qui nous indique que le glissement des systèmes dilués est bien dans la barre d'erreur de notre expérience.

Comment ceci se traduit-il pour l'expérience de TIRF ?

Résultat de l'expérience de TIRF

La Fig. 4.29 nous présente les profils de vitesse obtenus grâce à l'expérience de TIRF pour la concentration $c = 0.6$ g/L. Deux éléments sont à noter. Le premier est que le profil est linéaire tout le long de la plage de mesure, sans la rupture de pente observée pour le fluide à seuil. De plus, on note que tous les profils se croisent en $z = 0$ et ce pour une vitesse sensiblement nulle. Ainsi, ceci confirme que la suspension diluée ne glisse pas à la paroi de verre, contrairement au fluide à seuil.

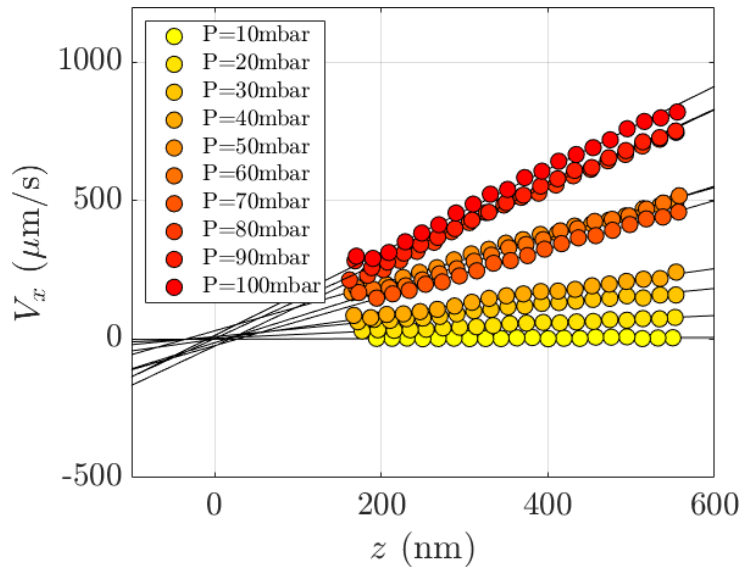


FIGURE 4.29 – Profils de vitesse obtenus grâce à l'expérience de TIRF pour une suspension diluée de TA150A à une concentration $c = 0.6$ g/L à différentes pressions P .

Limite sur les plus grandes échelles.

Toutefois, lorsque l'on observe le profil de vitesse de cette suspension diluée à l'échelle du canal comme montré sur la Fig. 4.30, on observe que ce dernier s'aplatit légèrement au centre du canal. Ce comportement est caractéristique d'un système qui n'est pas cisailé en son centre. Hors la rhéologie indique que cette suspension n'a pas de contrainte seuil σ_y . On peut donc suggérer que les microgels sous la contrainte de l'écoulement vont migrer vers le centre. Cette migration va créer un gradient de concentration en microgels tel qu'au centre du microcanal cette concentration est supérieure à la concentration de jamming c^* . Ceci pourrait indiquer que pour le système dilué, la rupture de pente ne s'observe qu'à une échelle plus grande que celle observé en TIRF, ce qui explique pourquoi ces profils sont linéaires. Mais aussi que cette couche de lubrification semble exister à plus grande

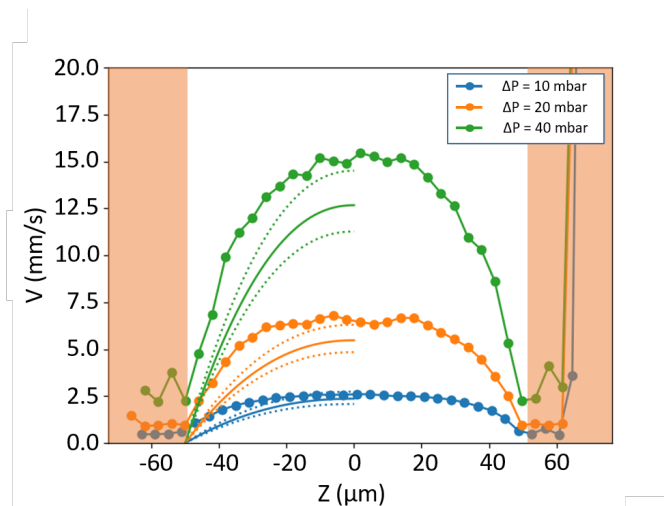


FIGURE 4.30 – Profils de vitesse mesurés dans un capillaire de verre ($h = 100 \mu\text{m}$) grâce à l'expérience de μ -PIV avec une suspension diluée de TA150A à une concentration $c = 0.6 \text{ g/L}$ à différentes pressions ΔP . Les points reliés sont les points expérimentaux, la courbe en trait plein correspond au profil de vitesse calculé connaissant la rhéologie macroscopique mesurée avec différentes géométries. Les traits en pointillé correspondent aux prédictions en tenant compte des erreurs de mesures de la rhéologie. Les zones en orange représentent les zones en dehors du canal.

échelle. C'est un point qu'il sera intéressant de vérifier par la suite.

Après avoir essayé de mettre en évidence la couche de lubrification à l'aide du microscope confocal, nous nous sommes confrontés aux limites de ce dispositif et nous nous sommes donc tournés vers la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF), qui permet de caractériser les écoulements dans le premier micron proche de la paroi. Nous avons ainsi réussi à mettre en évidence une rupture de pente des profils de vitesse à une distance à la paroi d'une centaine de nanomètres. Cette distance augmente avec la vitesse de glissement, comme attendu. Il s'agit de la première preuve directe, pour des suspensions de microgels, de l'existence de la couche de lubrification à l'origine du phénomène de glissement. Dans le chapitre suivant, nous allons sonder ce film de solvant mais de manière plus indirecte par l'intermédiaire d'une rugosité.

Impact de la rugosité sur l'écoulement

5.1 Problématique

On a vu précédemment que le glissement et les lois de friction étaient impactés pour les propriétés de la suspension de microgels telle que sa concentration, son élasticité ou la taille de sa microstructure. Or, le glissement est un phénomène d'interface si bien qu'il est intéressant d'étudier l'influence des propriétés de la surface sur ce glissement.

En particulier, des études antérieures ont montré qu'il était possible de supprimer le glissement soit en rugosifiant les surfaces [89, 90] soit en modifiant la chimie des surfaces et en créant une attraction entre la surface et les composants (ici les microgels) de la suspension [28].

5.1.1 Influence de la chimie

Dans notre cas, les microgels de SNF sont composés majoritairement de polymères de polyacrylate de sodium qui sont chargés négativement une fois dissous en solution aqueuse. Par ailleurs, les surfaces étudiées sont en verre et sont chargées négativement au contact de solutions aqueuses à pH neutre. Donc, sans traitement chimique du verre, il y a une répulsion électrostatique entre la surface et les microgels. Cette répulsion est à l'origine de la présence d'une couche de solvant interstitielle entre la surface et la première couche de microgels et ce, même au repos. Cette couche correspond au film de lubrification quand la suspension est mise en mouvement. Pour supprimer le glissement, il est nécessaire d'inverser le signe de la charge de la surface. Un polymère classiquement utilisé est le polyéthylèneimine (PEI) [28]. Ce polymère est chargé positivement si bien qu'il s'adsorbe à la surface de verre. Un tel traitement permet de supprimer le glissement des suspensions de TA150A comme en témoigne l'expérience qualitative de "course de gouttes" sur des surfaces de verre inclinées, montrée sur la Fig.5.1. La goutte de suspension glisse le long d'une surface de verre non traitée au PEI et reste immobile sur la surface de verre exposée au PEI. On note que lorsque l'on a passé la surface de verre traitée au PEI au four à 650 °C pendant un certain temps (environ 30 minutes), alors on retrouve ce phénomène de glissement.

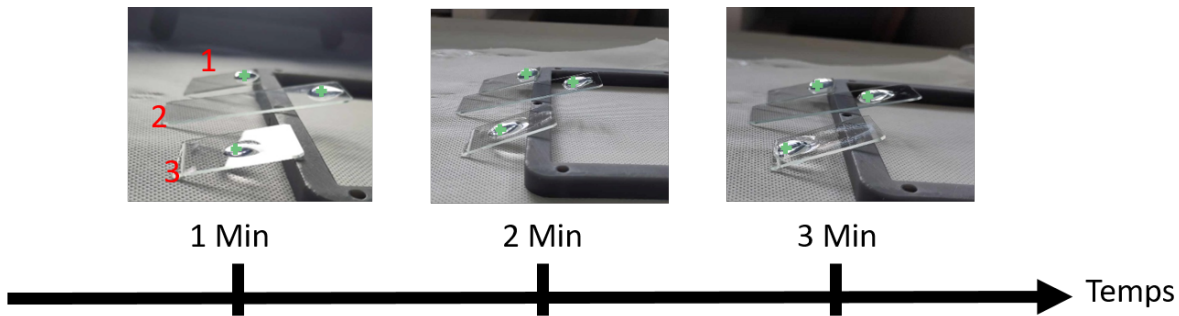


FIGURE 5.1 – Évolution du glissement de gouttes de suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ sur des lames inclinées. la lame 1 est une lame de verre traitée au PEI, la lame 2 est une lame de verre propre, la lame 3 est traitée au PEI et mise au four à 650°C pendant 30 min. Comme échelle, on prendra la lame 2 longue de 7.6 cm

5.1.2 Rugosité de la paroi

L'autre paramètre sur lequel on peut jouer et que nous allons explorer plus en détail dans ce chapitre est celui de la rugosité des surfaces. Des travaux précédents [67, 91-93] ont montré l'impact de ce paramètre pour des fluides à seuil. On prend en général une rugosité de la taille de la microstructure (ici des microgels) ou encore plus grande comme montré sur la Fig. 5.2a afin que les microgels restent coincés dans ces rugosités et empêchent le reste du système de glisser sur cette surface. Dans le cas de nos suspensions de microgels nous utilisons du papier de verre (PP320) collé sur les géométries plan du rhéomètre pour mesurer les courbes d'écoulement. On observe bien sur la Fig. 5.3a que l'utilisation du papier de verre empêche le glissement que l'on mesure sur des surfaces lisses et qui mènent pour un même taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ une contrainte appliquée par le rhéomètre bien plus faible qu'avec une surface rugueuse.

Ainsi la rugosité du papier de verre suffit à supprimer le glissement et permet une mesure fiable de la rhéologie du système. Toutefois, lorsqu'on mesure la rugosité du papier de verre Fig. 5.3b, on constate qu'il n'y a pas qu'une taille de rugosité bien définie mais une multitude de rugosités à des échelles différentes qui peuvent entraîner cette disparition du glissement. On peut alors se demander, quelle est la rugosité caractéristique qui tue le glissement et à partir de quelle taille ce glissement est atténué.

5.1.3 Deux échelles de longueur R et δ

En plus du rayon des microgels ($R \sim \mu\text{m}$), les résultats du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle longueur : l'épaisseur de la couche de lubrification ($\delta \sim 100 \text{ nm}$). On peut alors se demander si une rugosité de l'ordre de δ suffirait à perturber l'écoulement au sein de la couche de lubrification et par la même occasion à réduire voire supprimer le glissement observé. Les travaux de Marchand *et al.* [94] ont permis pour les mousses de mettre en avant que la taille des bulles n'était pas la taille caractéristique pour réduire le glissement mais que le rayon de courbure de ces émulsions était un facteur bien plus déterminant.

Dans ce chapitre, nous allons explorer l'influence de la taille de la rugosité sur le glissement et nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas d'une rugosité plus faible que la taille des microgels mais de l'ordre de grandeur de la couche de lubrification

comme montré sur la Fig. 5.2b.

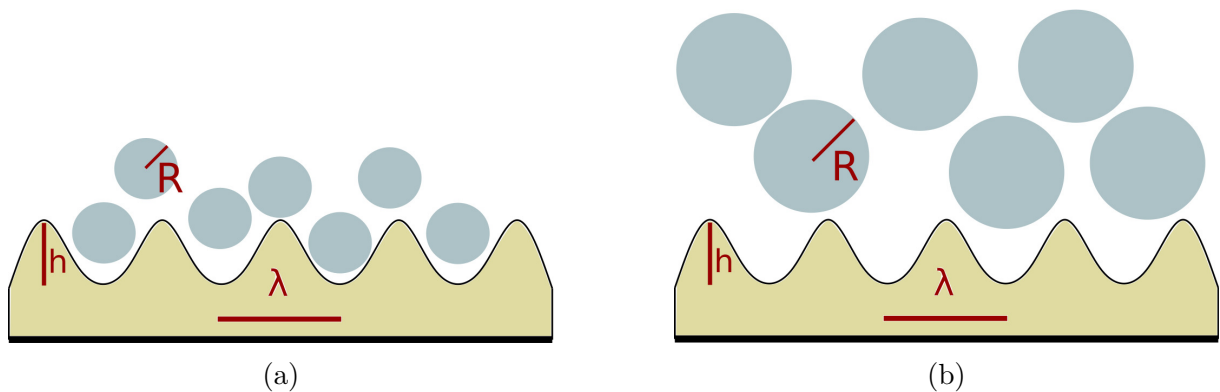


FIGURE 5.2 – a) Surface rugueuse avec une rugosité de l'ordre de la taille des microgels de rayon R . On note λ la longueur d'onde de la rugosité et h sa hauteur. b) Surface rugueuse avec une hauteur h bien plus petite que le rayon R des microgels.

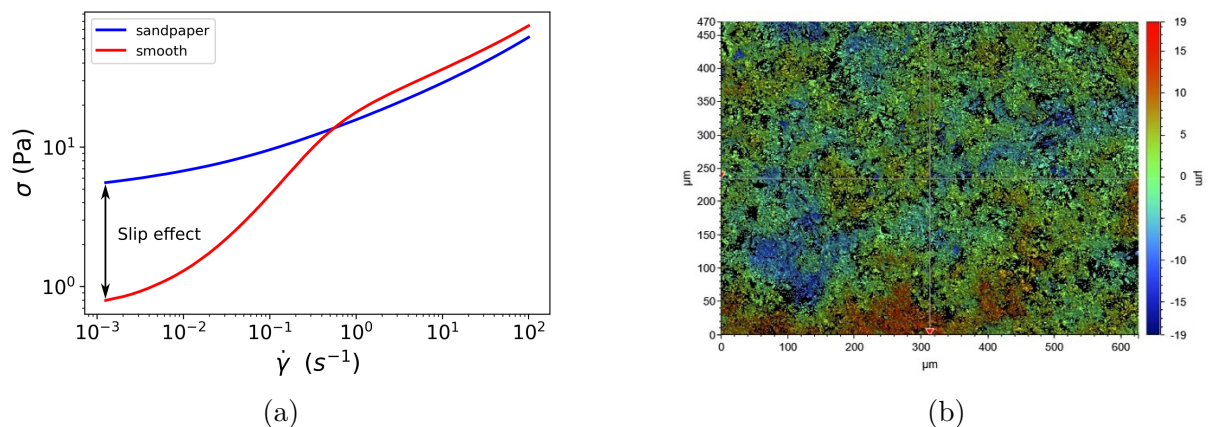


FIGURE 5.3 – a) Courbes d'écoulement pour une suspension de TA150A à une concentration en microgels $c = 2.5$ g/L obtenues avec une surface lisse (en rouge) et une surface recouverte de papier de verre de type PP320 (en bleu). b) Rugosité du papier de verre obtenue à l'aide d'un profilomètre optique. La hauteur caractéristique de la rugosité de ce papier de verre est de l'ordre de la dizaine de micromètre, plus grande que le rayon moyen des microgels. On observe tout de même une rugosité sur plusieurs échelles.

5.2 Surfaces et micro-canaux rugueux

5.2.1 Premières tentatives pour rugosifier les surfaces

Nous avons comme contraintes de créer une surface de rugosité assez faible de l'ordre de 100 nm mais aussi de conserver la chimie de la surface pour ne pas avoir un impact de

la chimie sur le glissement comme observé avec le traitement du verre au PEI.

On a donc choisi de créer des rugosités en verre. La première méthode utilisée a été d'attaquer chimiquement la surface de verre avec différents solvants présentant des propriétés corrosives, comme montré par les travaux de Eske *et al.* [95]. Puis les rugosités obtenues ont été observées au profilomètre. Pour cette étude, nous avons utilisé les solutions suivantes :

- solution de NaOH à une concentration de 10 M
- un mélange de NaOH (10 M) et d'éthanol avec différentes proportions stochiométriques.
- un mélange avec différentes proportions stochiométriques d'eau oxygénée H_2O_2 et d'acide sulfurique H_2SO_4 aussi appelé solution piranha

L'observation des surfaces traitées met en évidence que seul le mélange piranha attaque les surfaces de verres. Toutefois, cette attaque n'est pas uniforme sur toute la surface et produit des rugosités profondes à des points localisés.

La deuxième méthode utilisée consiste à sabler les surfaces. Mais cette méthode ne permet pas d'atteindre la taille de rugosité voulue pour cette étude.

Nous avons finalement opté pour une troisième méthode de frittage, inspirée des travaux de la thèse de Lhermerout [96] qui consiste à coller des billes de verre sur des surfaces en chauffant à des températures proches de la température de fusion du verre. Lhermerout *et al.* ont collé des billes de verre sur des wafers de silicium et nous avons adapté leur protocole pour coller des billes de verre sur des lames ou dans des capillaires en verre, utilisés en μ -PIV.

5.2.2 Protocoles pour rugosifier les surfaces

Lames de verre

Afin de créer des surfaces rugueuses, nous suivons le protocole suivant :

- on lave une lame de verre avec du savon, puis on rince avec de l'éthanol, du propanol, puis de l'eau milli-Q
- on sèche la lame au diazote pendant 10 s
- on place la lame dans une solution de PEI à une concentration massique $c = 0.5\%$ pendant 24h
- on rince la lame avec de l'eau milli-Q pendant 10 s
- on place la lame dans une solution aqueuse de billes de ludox à une concentration volumique $c = 2 \cdot 10^{-3}\%$. Cette solution contient des billes de Ludox d'un diamètre de 90 nm.
- On laisse la solution et la lame sur un plateau tournant (Grant-bio) pendant 30 min afin que les billes se répartissent de manière uniforme sur la surface. Pendant cette étape les billes s'adsorbent sur la lame.
- On rince la lame avec de l'eau milli-Q puis on la sèche avec du diazote.
- On place la lame dans un four (47900 FURNACE) et on chauffe à 650°C pendant 30 min. Puis on laisse le four refroidir pendant 2-3h.

On retire la lame du four. Le PEI est brûlé comme on l'a vu précédemment et les billes restent fixées par surfusion au point de contact.

L'établissement de ce protocole (durée et température de frittage, concentration de la suspension de Ludox) a nécessité de nombreux tests.

Caractérisation des lames par AFM

Afin de vérifier l'état de la surface après le traitement, on observe la surface des lames à l'aide d'un AFM avec Agnès Piednoir (ingénieur de recherche de l'équipe). Ce microscope permet de caractériser la topographie des surfaces avec une résolution dans le plan et selon l'axe orthogonal à ce plan de quelques nanomètres. On constate ainsi sur la Fig. 5.4b que le protocole présenté précédemment crée bien une surface sur laquelle une couche assez homogène de billes sont fixées sur la paroi. On a une rugosité bien plus grande que pour une lame sans traitement (Fig.5.4a) sur laquelle on observe que quelques rayures et des poussières de l'ordre du nanomètre contrairement aux billes d'une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres qui sont fixées sur la lame.

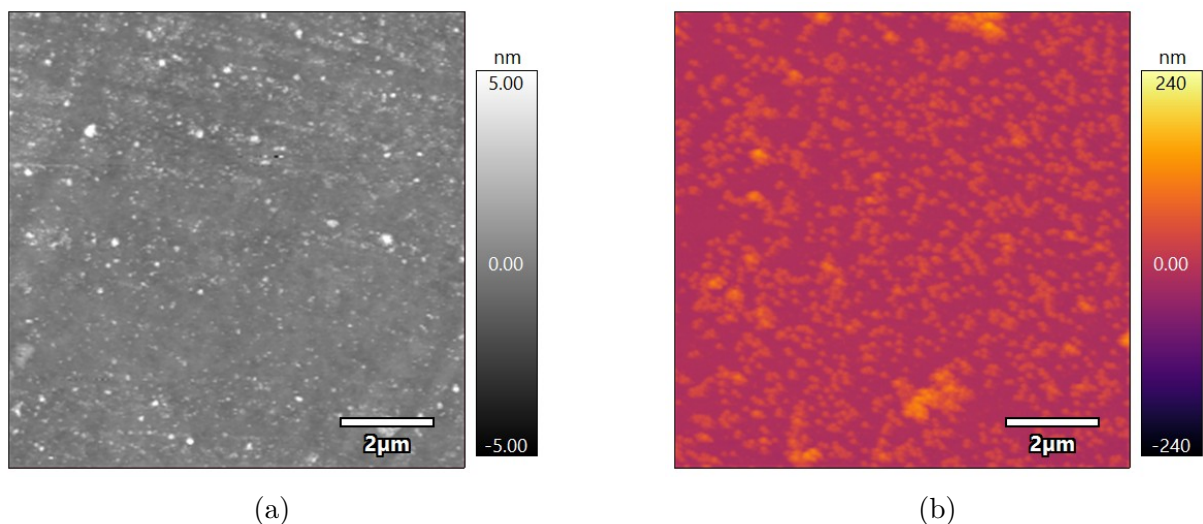


FIGURE 5.4 – Images AFM obtenues en mode oscillant : a) surface de verre simple sans traitement. b) Surface de verre traitée et rugosifiée par des billes de Ludox comme détaillé dans la section 5.2.

Les résultats très encourageants de ces travaux ont conduit à proposer un stage sur le sujet, qui sera effectué par Matilde Bureau dont je présenterai les résultats dans la suite de ce chapitre.

Capillaires

Pour approfondir l'étude de l'impact de la rugosité sur le glissement, on cherche à observer les écoulements de suspensions de microgels sur ces surfaces rugueuses avec l'expérience de μ -PIV. Pour cela, il faut rugosifier l'intérieur de capillaires en verre, comme ceux présentés au chapitre. 3.

Les capillaires utilisés sont des capillaires de verre d'une hauteur $h = 300 \mu\text{m}$, d'une longueur $L = 6 \text{ cm}$ et d'une largeur $w = 4 \text{ cm}$. Dans un premier temps, on cherche à adapter le protocole précédent pour fixer une monocouche de billes de Ludox à l'intérieur du capillaire. Pour cela, on reprend le protocole présenté précédemment. La seule différence est qu'il faut exposer l'intérieur du capillaire au PEI puis à la suspension de billes de Ludox ce qui est réalisé par ascension capillaire. Le diamètre et la masse des billes de Ludox étant faible on n'observe pas de sédimentation et on a donc une répartition homogène sur les deux surfaces intérieures du capillaire.

Caractérisation par AFM

Afin de caractériser la rugosité des surfaces intérieures des capillaires, on découpe le plus délicatement possible de ces derniers afin d'en observer l'intérieur à l'AFM. L'image AFM présentée sur la Fig. 5.5 montre une monocouche assez dense de billes de Ludox. La rugosité pic-à-pic est de 90 nm et la rugosité moyenne (RMS) est de 28 nm . On constate toutefois la présence de quelques agrégats. Ces agrégats sont d'une hauteur maximale de l'ordre de 300 nm et représentent une assez faible fraction de la surface d'environ 5% .

On va désormais voir comment ces rugosités affectent le glissement à travers deux expériences : une observation qualitative de course de gouttes de fluide à seuil sur des surfaces traitées ou non et une mesure quantitative des vitesses de glissement en $\mu\text{-PIV}$ dans différents capillaires.

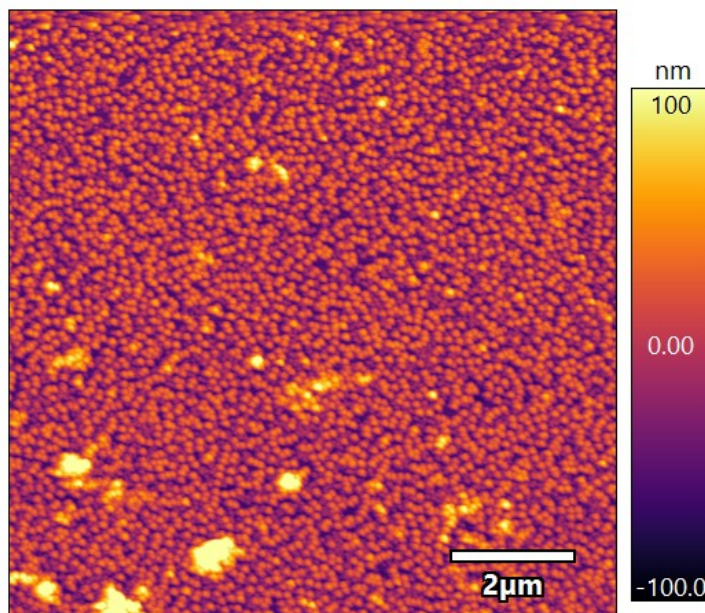


FIGURE 5.5 – Image AFM de l'intérieur d'un capillaire en verre sur lequel des billes de Ludox ont été fixées via le protocole détaillé dans la section 5.2.2. La rugosité pic-à-pic est d'environ 90 nm alors que la rugosité moyenne (RMS) est de 28 nm . On observe la présence de quelques agrégats de billes.

5.3 Observation qualitative : course de gouttes

La première expérience mise en place par Matilde Bureau est une course de gouttes. Pour cela, on place une goutte d'un volume $V = 0.3 \text{ mL}$ de TA150A à une concentration en microgel $c = 2.5 \text{ g/L}$ sur une lame de verre traitée ou non inclinée de 37.5° . On filme le parcours des gouttes grâce au montage expérimental présenté sur la Fig. 5.6 puis on mesure le temps que mettent ces gouttes à descendre le long des lames sous leur propre poids. On regarde ensuite si le traitement des surfaces a un impact sur ce temps de traversée.

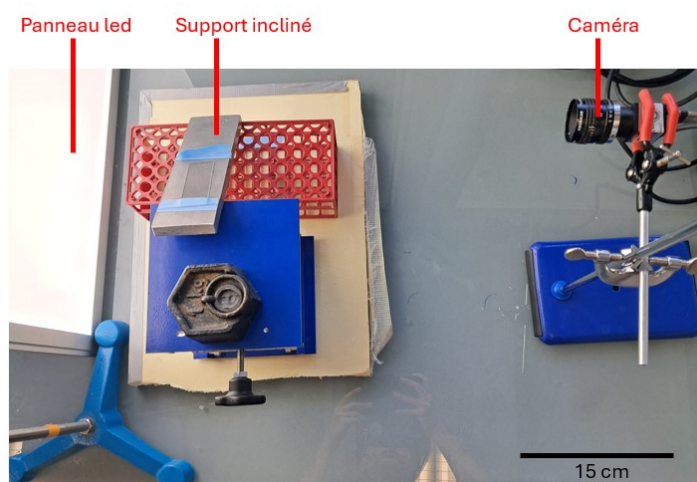


FIGURE 5.6 – Photographie du montage de course de gouttes. Le support incliné de 37.5° par rapport à l'horizontale peut accueillir deux lames de verre sur lesquelles glissent des gouttes filmées par une caméra μEye .

La Fig. 5.7 présente les différents temps des courses de gouttes en fonction de la surface utilisée. On remarque une certaine variabilité dans les résultats notamment sur les surfaces rugueuses qui peut venir de l'incertitude sur le volume de la goutte ou encore sur la présence d'impuretés à la surface. Toutefois, on remarque qu'en moyenne le temps de traversée est bien plus élevé pour les surfaces rugueuses que pour les deux autres surfaces. Ceci indique que cette rugosité, même faible, a un impact direct sur le glissement des suspensions de microgels. On observe de plus qu'*a priori* le PEI une fois passé au four n'a que peu d'impact sur le glissement lorsque l'on compare les temps de traversée entre ces surfaces et les lames de verre simple.

Ces premiers résultats sont très prometteurs mais restent qualitatifs. On va donc désormais quantifier l'influence de la rugosité sur le glissement grâce à l'expérience de $\mu\text{-PIV}$ présentée précédemment.

5.4 Mesure quantitative en $\mu\text{-PIV}$

La Fig. 5.8 rassemble les profils de vitesse obtenus avec une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ à différentes différences de pression ΔP dans un canal rugueux (courbes bleues) et dans un canal lisse (courbes vertes). On remarque que lorsque la surface est rugueuse, alors la vitesse de glissement devient nulle et la suspension est

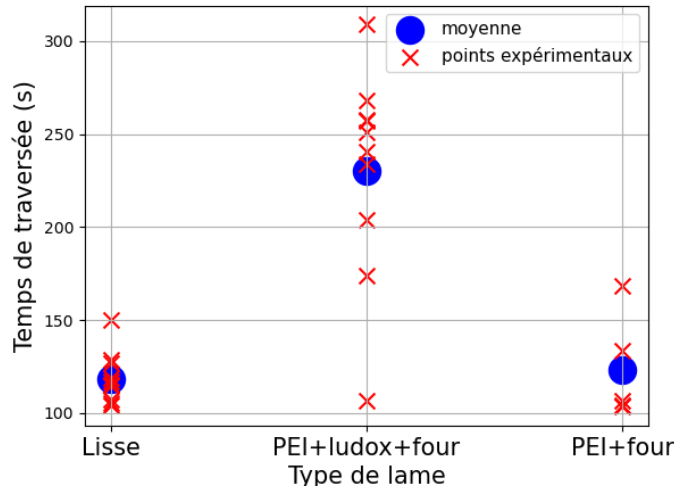


FIGURE 5.7 – Temps de traversée de gouttes de TA150A à une concentration $c = 2.5 \text{ g/L}$ en microgel sur des lames de verre inclinées : lisse, traitée et rugosifiée, traitée uniquement au PEI puis passé au four.

cisaillée proche des parois. Au contraire, les profils pour des surfaces lisses montrent que le système n'est pas cisaillé (même proche des parois) et se comporte comme un ensemble qui glisse en bloc le long des parois. On voit donc bien un premier impact de la rugosité sur les écoulements des suspensions de microgels. Afin de mieux quantifier l'impact du glissement sur l'écoulement et la proportion glissement/cisaillement, on trace sur la Fig. 5.9 le rapport de la vitesse de glissement V_g sur la vitesse maximale mesurée au centre du canal et ce pour différentes contraintes à la paroi. Lorsque ce rapport est proche de 1 alors le comportement est celui d'un bouchon et la solution glisse. Lorsque ce rapport est proche de 0 alors la vitesse de glissement est quasiment nulle et on considère que le système ne glisse pas et est essentiellement cisaillé. Aux faibles contraintes, on constate une nette différence de comportement entre les capillaires rugueux et les capillaires lisses soulignant l'effet de la rugosité. Au plus fortes contrainte, le cisaillement devient plus important en comparaison avec le glissement et ce pour les deux types de surfaces. Enfin, pour les surfaces rugueuses, on constate que le rapport des vitesse augmente très légèrement ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur δ de la couche de lubrification.

Une autre présentation possible est de tracer les lois de friction mesurées dans des canaux lisses et rugueux (voir Fig. 5.10). Pour les deux types de canaux, on observe que la vitesse de glissement augmente avec la contrainte à la paroi mais que la vitesse mesurée dans des canaux rugueux est un ordre de grandeur plus faible que celle mesurée dans des canaux lisses voire nulle aux faibles contraintes. Ainsi, une rugosité de l'ordre de grandeur de la couche de lubrification possède déjà un impact direct sur le glissement et bien qu'il ne le supprime pas complètement comme le fait une rugosité de l'ordre de grandeur du rayon des microgels. Cette longueur δ est donc bien une dimension caractéristique de cette dynamique que l'on peut casser à l'aide d'une rugosité de la taille de cette couche.

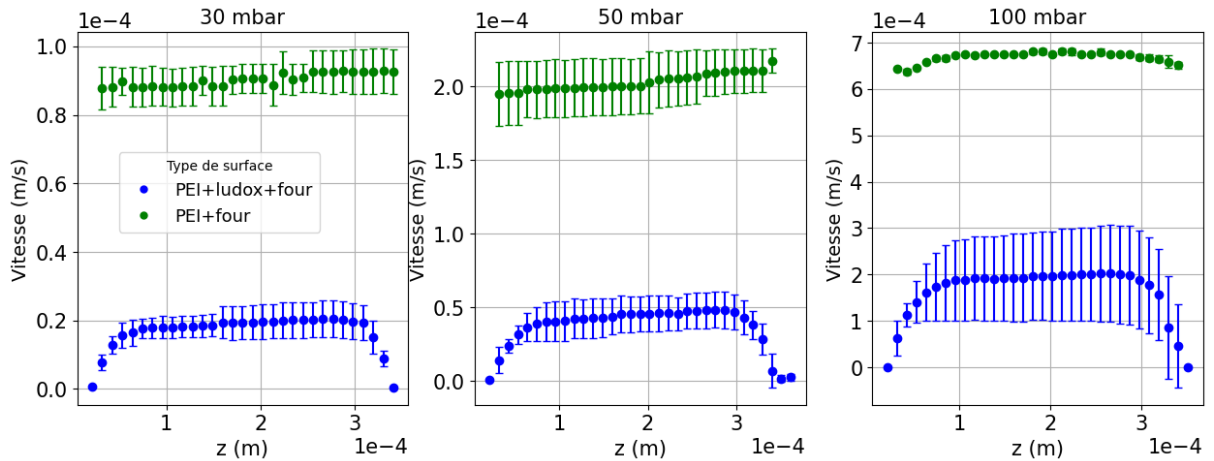


FIGURE 5.8 – Profils de vitesse mesurés pour le TA 2.5 g/L dans deux canaux différents, pour trois ΔP imposées. Les profils en vert ont été mesurés dans un capillaire en verre traité au PEI et passé au four (capillaire témoin). Les profils en bleu, ont été mesurés dans un capillaire en verre rugosifié avec des billes de Ludox. Les profils résultent d’une moyenne réalisée sur plusieurs mesures d’un même profil à conditions fixes : à gauche $\Delta P = 30$ mbar, au centre $\Delta P = 50$ mbar, à droite $\Delta P = 100$ mbar. Les barres d’erreur représentent l’écart-type de la série de profils réalisés à un type de canal et une différence de pression donnée. Canaux : $(h, W, L) = (300 \mu\text{m}, 3 \text{ mm}, 5 \text{ cm})$.

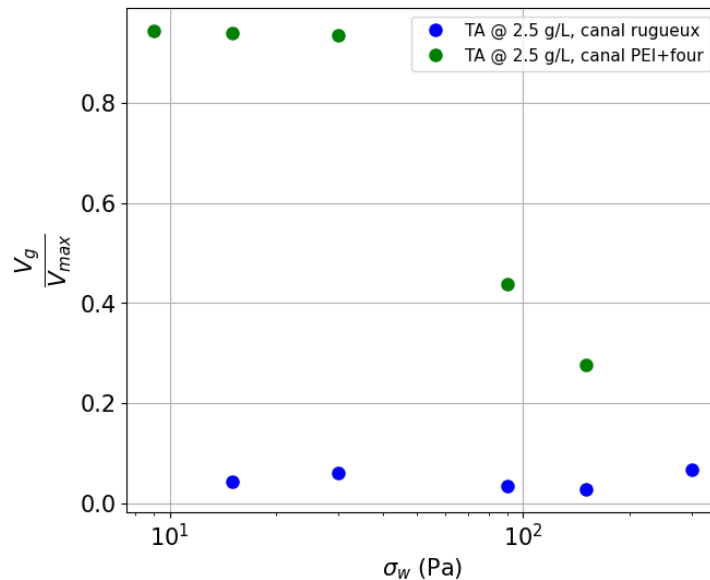


FIGURE 5.9 – Vitesse de glissement adimensionnée par la vitesse maximale mesurée au centre du canal, pour différentes contraintes imposées, pour un canal rugueux et un canal témoin $((h, W, L) = (300 \mu\text{m}, 3 \text{ mm}, 5 \text{ cm}))$.

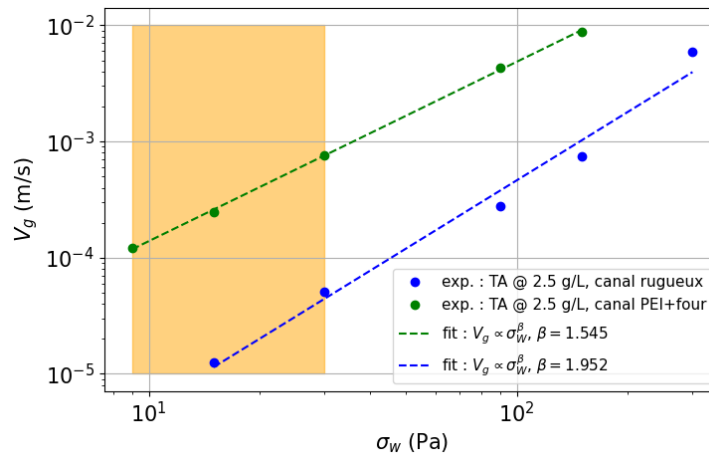


FIGURE 5.10 – Lois de frictions pour une suspension de TA150A à une concentration $c = 2.5$ g/L en fonction de la paroi utilisée.

Nous avons donc fabriqué, par frittage de colloïdes de Ludox sur des surfaces de verre, des lames et des capillaires présentant une rugosité de quelques dizaines de nanomètres en adaptant un protocole de la littérature [96]. En particulier, la chimie des surfaces lisses et rugueuses est identique. À l'aide du dispositif de micro-PIV, nous montrons qu'une rugosité bien plus petite que la taille des microgels mais comparable à l'épaisseur du film de solvant est suffisante pour supprimer le glissement aux faibles contraintes (jusqu'à quelques fois la contrainte seuil) et permet de réduire la vitesse de glissement d'un ordre de grandeur à des contraintes plus élevées (~ 100 Pa).

Conclusion

Cette thèse a porté sur le film de lubrification à l'origine du phénomène de glissement des suspensions concentrées de microgels de polymères.

Nous étudions des microgels constitués de polyacrylate de sodium. Nous avons montré au chapitre 2 qu'ils se comportent comme des fluides à seuil pour des concentrations supérieures à c^* (de l'ordre de 1 g/L). Le comportement viscoélastique à faible déformation permet en outre d'estimer le module élastique des microgels $G_p \sim 1$ kPa. En complément des mesures rhéologiques, leur microstructure est caractérisée par microscopie confocale en présence de fluorophores qui interagissent avec le polymère. On en déduit le rayon caractéristique des microgels ($R \sim 1 \mu\text{m}$).

Nous quantifions ensuite le phénomène de glissement pour les suspensions d'intérêt (Chap. 3). Pour cela, nous avons utilisé un dispositif de micro-vélocimétrie par imagerie de particules pour caractériser l'écoulement des fluides complexes dans un capillaire de verre sous l'effet d'une pression imposée. À partir des profils de vitesse, nous avons déterminé les lois de friction reliant vitesse de glissement et contrainte à la paroi. Nous montrons que ces lois sont comparables à celles mesurées sur des microgels qui ont une chimie comparable mais une microstructure différente (Carbopol). Ce comportement est interprété en supposant qu'une couche de solvant lubrifie le contact microgel-paroi.

Nous avons ensuite cherché à mettre en évidence directement ce film de lubrification (Chap. 4). Après des tentatives infructueuses au microscope confocal, nous avons réussi à l'aide de la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF) à mesurer le profil de vitesse proche de la paroi ($z < 1 \mu\text{m}$). On observe une rupture de pente à une distance $z = z^* \sim 100$ nm avec un cisaillement localisé à proximité de la surface. Ce comportement est la signature de la couche de lubrification à l'origine du phénomène de glissement qui est ici observée directement pour la première fois pour des suspensions de microgels. De plus, l'épaisseur caractéristique z^* augmente avec la vitesse de glissement comme prédit par la théorie élasto-hydrodynamique.

Enfin, nous avons sondé indirectement le film de lubrification en agissant sur la rugosité de la surface (Chap. 5). Les surfaces fabriquées par frittage de colloïdes présentent une rugosité de quelques dizaines de nanomètres mais une chimie identique aux surfaces lisses de référence. Cette rugosité est bien plus petite que la taille des microgels mais comparable à l'épaisseur du film de solvant. Nous montrons qu'une telle rugosité est toutefois suffisante pour réduire fortement le glissement voire le supprimer aux faibles contraintes (jusqu'à quelques fois la contrainte seuil).

Nous pouvons mentionner plusieurs perspectives à ce travail.

Concernant l'observation directe du film, il reste à caractériser quantitativement les vitesses de glissement V_g au sein des microcanaux asymétriques utilisés pour la TIRF, pour les confronter à l'estimation V_∞ déduite des profils de vitesses dans le premier micron. Cela pourrait être fait par des mesures de micro-PIV ou en caractérisant complètement les pertes de charge dans le dispositif (Annexe. 6). Par ailleurs, il serait intéressant de reproduire l'expérience de TIRF pour plusieurs concentrations en polymère. Cela permettrait de vérifier la robustesse de nos observations et de les confronter plus quantitativement aux prédictions théoriques en accédant à une gamme plus large de vitesses.

Concernant l'impact de la rugosité, il serait intéressant de modifier ses caractéristiques géométriques (amplitude et longueur d'onde de la rugosité) pour déterminer la rugosité minimale pour affecter le glissement. Cela pourrait être fait en jouant sur la durée de frittage, en utilisant différentes tailles de colloïdes ou en changeant la concentration surfacique en colloïdes.

Bibliographie

- [1] P. OSWALD. *Rhéophysique : Ou comment coule le matière*. Editions Belin, 2005 (cf. p. 6).
- [2] I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS, F. GRANER, R. HÖHLER, O. PITOIS, F. ROUYER et A. SAINT-JALMES. *Foams : Structure and Dynamics*. Google-Books-ID : yShoAgAAQBAJ. OUP Oxford, 2013 (cf. p. 6, 15).
- [3] M. KRÖGER et J. VERMANT. [The Structure and Rheology of Complex Fluids](#). *Applied Rheology* 10 (2019), p. 110-111 (cf. p. 6).
- [4] M. DOI et S. F. EDWARDS. *The theory of polymer dynamics*. International series of monographs on physics : 73. Clarendon Press, 1988 (cf. p. 7).
- [5] B. ETCHEVERRY, Y. FORTERRE et B. METZGER. [Capillary-Stress Controlled Rheometer Reveals the Dual Rheology of Shear-Thickening Suspensions](#). *Physical Review X* 13 (2023), p. 011024 (cf. p. 7).
- [6] T. DIVOUX, M. A. FARDIN, S. MANNEVILLE et S. LEROUGE. [Shear Banding of Complex Fluids](#). *Annual Review of Fluid Mechanics* 48 (2016), p. 81-103 (cf. p. 7, 9).
- [7] S. STRAUCH et S. HERMINGHAUS. [Wet granular matter: a truly complex fluid](#). *Soft Matter* 8 (2012), p. 8271 (cf. p. 7, 8).
- [8] D. BONN, M. M. DENN, L. BERTHIER, T. DIVOUX et S. MANNEVILLE. [Yield Stress Materials in Soft Condensed Matter](#). *Reviews of Modern Physics* 89 (2017). arXiv :1502.05281 [cond-mat], p. 035005 (cf. p. 7).
- [9] T. LIBERTO, M. LE MERRER, C. BARENTIN, M. BELLOTTO et J. COLOMBANI. [Elasticity and yielding of a calcite paste: scaling laws in a dense colloidal suspension](#). *Soft Matter* 13 (2017), p. 2014-2023 (cf. p. 8).
- [10] N. YUNO-OHTA, N. SHIMONOMURA, Y. HOSHI, M. LEOCMACH, K. HORI et H. OHTA. [Characterization of the gelation and resulting network of a mixed-protein gel derived from sodium caseinate and ovalbumin in the presence of glucono- \$\delta\$ -lactone](#). *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces* 198 (2021). arXiv :2011.10131 [cond-mat], p. 111472 (cf. p. 8).

- [11] G. DE OLIVEIRA REIS, T. GIBAUD, B. SAINT-MICHEL, S. MANNEVILLE, M. LEOCMACH, L. VAYSSE, F. BONFILS, C. SANCHEZ et P. MENUT. [Irreversible hardening of a colloidal gel under shear: The smart response of natural rubber latex gels.](#) *Journal of Colloid and Interface Science* 539 (2019), p. 287-296 (cf. p. 8).
- [12] T. LIBERTO, C. BARENTIN, J. COLOMBANI, A. COSTA, D. GARDINI, M. BELLOTTO et M. L. MERRER. [Simple ions control the elasticity of calcite gels via interparticle forces.](#) arXiv :1904.13087 [cond-mat]. 2019 (cf. p. 8).
- [13] F. K. OPPONG, P. COUSSOT et J. R. DE BRUYN. [Gelation on the microscopic scale.](#) *Physical Review E* 78 (2008), p. 021405 (cf. p. 8).
- [14] N. HUANG, G. OVARLEZ, F. BERTRAND, S. RODTS, P. COUSSOT et D. BONN. [Flow of wet granular materials.](#) (2004) (cf. p. 8).
- [15] T. G. MASON, J. BIBETTE et D. A. WEITZ. [Elasticity of Compressed Emulsions.](#) *Physical Review Letters* 75 (1995), p. 2051-2054 (cf. p. 8).
- [16] H. LIU, X. M. XU et S. D. GUO. [Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics.](#) *LWT-FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY* 40 (2007), p. 946-954 (cf. p. 8).
- [17] B. DOLLET et C. RAUFASTE. [Rheology of aqueous foams.](#) *Comptes Rendus. Physique* 15 (2014), p. 731-747 (cf. p. 8).
- [18] V. TRAPPE, V. PRASAD, L. CIPELETTI, P. N. SEGRE et D. A. WEITZ. [Jamming phase diagram for attractive particles.](#) *Nature* 411 (2001), p. 772-775 (cf. p. 8).
- [19] A. J. LIU et S. R. NAGEL. [Jamming is not just cool any more.](#) *Nature* 396 (1998). Publisher : Nature Publishing Group, p. 21-22 (cf. p. 8).
- [20] M. CLOITRE, R. BORREGA, F. MONTI et L. LEIBLER. [Glassy Dynamics and Flow Properties of Soft Colloidal Pastes.](#) *Physical Review Letters* 90 (2003), p. 068303 (cf. p. 8).
- [21] J. R. SETH, L. MOHAN, C. LOCATELLI-CHAMPAGNE, M. CLOITRE et R. T. BONNECAZE. [A micromechanical model to predict the flow of soft particle glasses.](#) *Nature Materials* 10 (2011). Publisher : Nature Publishing Group, p. 838-843 (cf. p. 8, 24).
- [22] J. PÉMÉJA. Fluides à seuil en milieux confinés : microstructure, glissement et films de savon. Thèse de doct. Université de Lyon, 2020 (cf. p. 9, 16, 19, 25, 30, 31).
- [23] I. GUTOWSKI, D. LEE, B. FRISKEN et J. DE BRUYN. [Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions.](#) *Rheologica Acta* 51 (2012). Num Pages : 450 441, p. 441-450 (cf. p. 9, 25, 30).
- [24] C. OELSCHLAEGER, J. MARTEN, F. PÉRIDONT et N. WILLENBACHER. [Imaging of the microstructure of Carbopol dispersions and correlation with their macroelasticity: A micro- and macrorheological study.](#) *Journal of Rheology* 66 (2022), p. 749-760 (cf. p. 9).
- [25] B. GERAUD, L. BOCQUET et C. BARENTIN. [Confined flows of a polymer microgel.](#) *European Physical Journal E* 36 (2013) (cf. p. 9, 12, 14, 30, 44).
- [26] T. DIVOUX, D. TAMARII, C. BARENTIN, S. TEITEL et S. MANNEVILLE. [Yielding dynamics of a Herschel-Bulkley fluid: a critical-like fluidization behaviour.](#) *Soft Matter* 8 (2012). arXiv :1110.1786 [cond-mat], p. 4151 (cf. p. 9, 12).

-
- [27] H. 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* 56 (1995), p. 221-251 (cf. p. 9, 11, 12).
- [28] M. CHRISTEL, R. YAHYA, M. ALBERT et B. A. ANTOINE. Stick-slip control of the Carbopol microgels on polymethyl methacrylate transparent smooth walls. *Soft Matter* 8 (2012). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 7365-7367 (cf. p. 9, 83).
- [29] E. GUYON, J.-P. HULIN et L. PETIT. *Hydrodynamique physique Ed. 3*. EDP Sciences, 2012 (cf. p. 9).
- [30] N. C. L. M. H. Memoire sur les lois du mouvement des fluids. *Mem. Acad. Sci. Inst. Fr.* 6 (1823) (cf. p. 9).
- [31] L. BOCQUET et E. CHARLAIX. Nanofluidics, from bulk to interfaces. (2009) (cf. p. 10).
- [32] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. *Physical Review E* 49 (1994), p. 3079-3092 (cf. p. 10).
- [33] E. LAUGA, M. P. BRENNER et H. A. STONE. *Microfluidics : The no-slip boundary condition*. arXiv :cond-mat/0501557. 2005 (cf. p. 10).
- [34] P. G. DE GENNES. On Fluid/Wall Slippage. *Langmuir* 18 (2002). Publisher : American Chemical Society, p. 3413-3414 (cf. p. 10).
- [35] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET. Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface. *Physical Review Letters* 82 (1999), p. 4671-4674 (cf. p. 10).
- [36] C. COTTIN-BIZONNE, A. STEINBERGER, B. CROSS, O. RACCURT et E. CHARLAIX. Nanohydrodynamics: The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces. *Langmuir* 24 (2008). Publisher : American Chemical Society, p. 1165-1172 (cf. p. 10, 61).
- [37] L. JOLY, C. YBERT et L. BOCQUET. Probing the Nanohydrodynamics at Liquid-Solid Interfaces Using Thermal Motion. *Physical Review Letters* 96 (2006), p. 046101 (cf. p. 10).
- [38] R. PIT, H. HERVET et L. LÉGER. Direct experimental evidences for flow with slip at hexadecane - solid interfaces. *Revue de Métallurgie* 98 (2001), p. 169-174 (cf. p. 10).
- [39] P. A. THOMPSON et S. M. TROIAN. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature* 389 (1997). Publisher : Nature Publishing Group, p. 360-362 (cf. p. 10).
- [40] K. B. MIGLER, H. HERVET et L. LEGER. Slip transition of a polymer melt under shear stress. *Physical Review Letters* 70 (1993), p. 287-290 (cf. p. 11).
- [41] L. LÉGER, H. HERVET, G. MASSEY et E. DURLIAT. Wall slip in polymer melts. *Journal of Physics : Condensed Matter* 9 (1997), p. 7719-7740 (cf. p. 11).
- [42] C. R. P. G. DE GENNES. *Seances Acad. Sci. Ser* 6 (1979) (cf. p. 11).
- [43] B. CROSS, C. BARRAUD, C. PICARD, É. CHARLAIX, L. LÉGER et F. RESTAGNO. Wall slip of complex fluids: Interfacial friction versus slip length. *Physical Review Fluids* 3 (2018). Publisher : American Physical Society (cf. p. 11).

- [44] A. CUENCA et H. BODIGUEL. [Submicron Flow of Polymer Solutions: Slippage Reduction due to Confinement](#). *Physical Review Letters* 110 (2013), p. 108304 (cf. p. 11).
- [45] M. GRZELKA, I. ANTONIUK, E. DROCKENMULLER, A. CHENNEVIÈRE, L. LÉGER et F. RESTAGNO. [Viscoelasticity-Induced Onset of Slip at the Wall for Polymer Fluids](#). *ACS macro letters* 9 (2020). Place : United States Publisher : American Chemical Society, p. 924-928 (cf. p. 11).
- [46] M. CLOITRE et R. T. BONNECAZE. [A review on wall slip in high solid dispersions](#). *Rheologica Acta* 56 (2017). Publisher : Springer Verlag, p. 283-305 (cf. p. 11, 14, 19).
- [47] S. P. MEEKER, R. T. BONNECAZE et M. CLOITRE. [Slip and flow in pastes of soft particles: Direct observation and rheology](#). *Journal of Rheology* 48 (2004), p. 1295-1320 (cf. p. 11, 14, 15, 19, 21, 44, 48, 70, 77).
- [48] A. YOSHIMURA et R. K. PRUD'HOMME. [Wall Slip Corrections for Couette and Parallel Disk Viscometers](#). *Journal of Rheology* 32 (1988), p. 53-67 (cf. p. 11, 12).
- [49] P. BALLESTA, N. KOUMAKIS, R. BESSELING, W. C. K. POON et G. PETEKIDIS. [Slip of gels in colloid-polymer mixtures under shear](#). *Soft Matter* 9 (2013), p. 3237 (cf. p. 11).
- [50] X. ZHANG, F. ROUYER, J. GOYON, P. COUSSOT, E. LORENCEAU, P. BASSET et T. BOUROUINA. [Wall Slip of Soft-Jammed Systems: A Generic Simple Shear Process](#). *Physical Review Letters* 119 (2017). Publisher : American Physical Society (cf. p. 12, 15, 21).
- [51] H. HU, R. G. LARSON et J. J. MAGDA. [Measurement of wall-slip-layer rheology in shear-thickening wormy micelle solutions](#). *Journal of Rheology* 46 (2002), p. 1001 (cf. p. 13).
- [52] S. C. JANA, B. KAPOOR et A. ACRIVOS. [Apparent wall slip velocity coefficients in concentrated suspensions of noncolloidal particles](#). *Journal of Rheology* 39 (1995), p. 1123-1132 (cf. p. 13).
- [53] J. PÉMÉJA, B. GÉRAUD, C. BARENTIN et M. LE MERRER. [Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels](#). *Physical Review Fluids* 4 (2019), p. 033301 (cf. p. 13, 16, 19, 32, 44, 46, 48).
- [54] J. R. SETH, C. LOCATELLI-CHAMPAGNE, F. MONTI, R. T. BONNECAZE et M. CLOITRE. [How do soft particle glasses yield and flow near solid surfaces?](#) *Soft Matter* 8 (2012), p. 140-148 (cf. p. 13, 14).
- [55] P. E. BOUKANY et S.-Q. WANG. [Use of Particle-Tracking Velocimetry and Flow Birefringence To Study Nonlinear Flow Behavior of Entangled Wormlike Micellar Solution: From Wall Slip, Bulk Disentanglement to Chain Scission](#). *Macromolecules* 41 (2008). Publisher : American Chemical Society, p. 1455-1464 (cf. p. 13).
- [56] I. COHEN, B. DAVIDOVITCH, A. B. SCHOFIELD, M. P. BRENNER et D. A. WEITZ. [Slip, Yield, and Bands in Colloidal Crystals under Oscillatory Shear](#). *Physical Review Letters* 97 (2006), p. 215502 (cf. p. 13).

-
- [57] M. LE MERRER, R. LESPIAT, R. HÖHLER et S. COHEN-ADDAD. [Linear and non-linear wall friction of wet foams](#). *Soft Matter* 11 (2015), p. 368-381 (cf. p. 13).
- [58] S. MANNEVILLE, L. BECU et A. COLIN. [High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids](#). *The European Physical Journal Applied Physics* 28 (2004). arXiv :cond-mat/0311072, p. 361-373 (cf. p. 13).
- [59] T. GALLOT, C. PERGE, V. GRENARD, M.-A. FARDIN, N. TABERLET et S. MANNEVILLE. [Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry: principle and illustration](#). *Review of Scientific Instruments* 84 (2013). arXiv :1301.6957 [cond-mat], p. 045107 (cf. p. 13).
- [60] S. MANNEVILLE, A. COLIN, G. WATON et F. SCHOSSELER. [Wall slip, shear banding, and instability in the flow of a triblock copolymer micellar solution](#). *Physical Review E* 75 (2007), p. 061502 (cf. p. 13).
- [61] V. GRENARD, T. DIVOUX, N. TABERLET et S. MANNEVILLE. [Timescales in creep and yielding of attractive gels](#). *Soft Matter* 10 (2014). arXiv :1310.0385 [cond-mat], p. 1555 (cf. p. 13).
- [62] P. T. CALLAGHAN. [Rheo-NMR: nuclear magnetic resonance and the rheology of complex fluids](#). *Reports on Progress in Physics* 62 (1999), p. 599-670 (cf. p. 13).
- [63] S. RODTS, F. BERTRAND, S. JARNY, P. POUILLAIN et P. MOUCHERONT. [Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides](#). *Comptes Rendus. Chimie* 7 (2004), p. 275-282 (cf. p. 13).
- [64] P. COUSSOT, L. TOCQUER, C. LANOS et G. OVARLEZ. [Macroscopic vs. local rheology of yield stress fluids](#). *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. Visco-plastic fluids : From theory to application 158 (2009), p. 85-90 (cf. p. 13, 23).
- [65] K. A. DENNIS, Q. LI, N. SBALBI, S. C. BROWN et E. M. FURST. [Diffusing Wave Spectroscopy Measurements of Colloidal Suspension Dynamics](#). *Langmuir* 40 (2024). Publisher : American Chemical Society, p. 6129-6137 (cf. p. 13).
- [66] S. MARZE, D. LANGEVIN et A. SAINT-JALMES. [Aqueous foam slip and shear regimes determined by rheometry and multiple light scattering](#). *Journal of Rheology* 52 (2008), p. 1091-1111 (cf. p. 13).
- [67] V. MANSARD, L. BOCQUET et A. COLIN. [Boundary conditions for soft glassy flows: slippage and surface fluidization](#). *Soft Matter* 10 (2014), p. 6984-6989 (cf. p. 14, 84).
- [68] T. DIVOUX, V. LAPEYRE, V. RAVAINÉ et S. MANNEVILLE. [Wall slip across the jamming transition of soft thermoresponsive particles](#). *Physical Review E* 92 (2015). arXiv :1508.06716 [cond-mat], p. 060301 (cf. p. 14, 16).
- [69] X. ZHANG, E. LORENCEAU, T. BOUROUINA, P. BASSET, T. OERTHER, M. FERRARI, F. ROUYER, J. GOYON et P. COUSSOT. [Wall slip mechanisms in direct and inverse emulsions](#). *Journal of Rheology* 62 (2018), p. 1495-1513 (cf. p. 14).
- [70] J. H. SNOEIJER, J. EGGERS et C. H. VENNER. [Similarity theory of lubricated Hertzian contacts](#). *Physics of Fluids* 25 (2013), p. 101705 (cf. p. 14).
- [71] J. H. SNOEIJER. [Analogies between elastic and capillary interfaces](#). *Physical Review Fluids* 1 (2016), p. 060506 (cf. p. 14).

- [72] J. R. SETH, M. CLOITRE et R. T. BONNECAZE. [Influence of short-range forces on wall-slip in microgel pastes](#). *Journal of Rheology* 52 (2008), p. 1241-1268 (cf. p. 15, 70).
- [73] A. HUERRE, O. THEODOLY, A. M. LESHANSKY, M.-P. VALIGNAT, I. CANTAT et M.-C. JULLIEN. [Droplets in Microchannels: Dynamical Properties of the Lubrication Film](#). *Physical Review Letters* 115 (2015), p. 064501 (cf. p. 16).
- [74] D. BONN, P. COUSSOT, H. T. HUYNH, F. BERTRAND et G. DEBREGES. Rheology of soft glassy materials. *EUROPHYSICS LETTERS* () (cf. p. 21, 22, 68).
- [75] P. MOLLER, A. FALL, V. CHIKKADI, D. DERKS et D. BONN. [An attempt to categorize yield stress fluid behaviour](#). *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367 (2009), p. 5139-5155 (cf. p. 22, 68).
- [76] R. J. KETZ, R. K. PRUD'HOMME et W. W. GRAESSLEY. [Rheology of concentrated microgel solutions](#). *Rheologica Acta* 27 (1988), p. 531-539 (cf. p. 23).
- [77] J. R. SETH, M. CLOITRE et R. T. BONNECAZE. [Elastic properties of soft particle pastes](#). *Journal of Rheology* 50 (2006), p. 353-376 (cf. p. 24, 48).
- [78] M. LEOCMACH et H. TANAKA. [A novel particle tracking method with individual particle size measurement and its application to ordering in glassy hard sphere colloids](#). *Soft Matter* 9 (2013), p. 1447-1457 (cf. p. 27).
- [79] D. LEE, I. A. GUTOWSKI, A. E. BAILEY, L. RUBATAT, J. R. DE BRUYN et B. J. FRISKEN. [Investigating the microstructure of a yield-stress fluid by light scattering](#). *Physical Review E* 83 (2011), p. 031401 (cf. p. 30).
- [80] P. MENUT, S. SEIFFERT, J. SPRAKEL et D. A. WEITZ. [Does size matter? Elasticity of compressed suspensions of colloidal- and granular-scale microgels](#). *Soft Matter* 8 (2012), p. 156-164 (cf. p. 48).
- [81] G. GUYARD, A. VILQUIN, N. SANSON, F. RESTAGNO et J. D. MCGRAW. [Near-surface rheology and hydrodynamic boundary condition of semi-dilute polymer solutions](#). arXiv :2011.14897 [cond-mat]. 2020 (cf. p. 58).
- [82] G. GUYARD. [Near-surface transport of polymer solutions and time-dependent soft microfluidics](#). Thèse de doct. Université Paris-Saclay, 2022 (cf. p. 60, 61, 64).
- [83] A. VILQUIN, V. BERTIN, P. SOULARD, G. GUYARD, E. RAPHAËL, F. RESTAGNO, T. SALEZ et J. MCGRAW. [Time dependence of advection-diffusion coupling for nanoparticle ensembles](#). (2020) (cf. p. 59).
- [84] M. MARTIN-FERNANDEZ, C. TYNAN et S. WEBB. [A 'pocket guide' to total internal reflection fluorescence](#). *Journal of Microscopy* 252 (2013), p. 16-22 (cf. p. 61).
- [85] D. AXELROD. [Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy in Cell Biology](#). *Traffic* 2 (2001). _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1034/j.1600-0854.2001.21104.x>, p. 764-774 (cf. p. 61).
- [86] T. DIVOUX, V. GRECARD et S. MANNEVILLE. [Rheological hysteresis in soft glassy materials](#). (2012) (cf. p. 67, 72).
- [87] T. DIVOUX, D. TAMARII, C. BARENTIN et S. MANNEVILLE. [Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid](#). (2010) (cf. p. 67, 72).

-
- [88] S. B. ROSS-MURPHY. [Rheological Methods](#). In : *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers*. Sous la dir. de S. B. ROSS-MURPHY. Boston, MA : Springer US, 1994, p. 343-392 (cf. p. 78).
- [89] S. A. KHAN, C. A. SCHNEPPER et R. C. ARMSTRONG. [Foam Rheology: III. Measurement of Shear Flow Properties](#). *Journal of Rheology* 32 (1988), p. 69-92 (cf. p. 83).
- [90] P. COUSSOT, Q. D. NGUYEN, H. T. HUYNH et D. BONN. [Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids](#). *Physical Review Letters* 88 (2002), p. 175501 (cf. p. 83).
- [91] A. MAGNIN et J. PIAU. [Shear rheometry of fluids with a yield stress](#). *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 23 (1987), p. 91-106 (cf. p. 84).
- [92] A. MAGNIN et J. M. PIAU. [Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel](#). *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 36 (1990), p. 85-108 (cf. p. 84).
- [93] A. N. KATO, Y. JIANG, W. CHEN, R. SETO et T. LI. [How Surface Roughness Affects the Interparticle Interactions at a Liquid Interface](#). (2022) (cf. p. 84).
- [94] M. MARCHAND, F. RESTAGNO, E. RIO et F. BOULOGNE. [Roughness-Induced Friction on Liquid Foams](#). *Physical Review Letters* 124 (2020), p. 118003 (cf. p. 84).
- [95] L. D. ESKE et D. W. GALIPEAU. [Characterization of SiO₂ surface treatments using AFM, contact angles and a novel dewpoint technique](#). *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 154 (1999), p. 33-51 (cf. p. 86).
- [96] R. LHERMEROUT. [Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique](#). Thèse de doct. Université Paris sciences et lettres, 2016 (cf. p. 86, 92).

Expérience de μ -PIV avec un mélange d'eau-glycérol

Afin de valider le dispositif de μ -PIV, nous avons mesuré dans le cadre du stage de Matilde Bureau les profils de vitesse avec un mélange eau-glycérol et comparé ces profils aux profils de Poiseuille attendus connaissant la viscosité du mélange. On veut avant tout vérifier que les vitesses de glissement que l'on mesure ne sont pas des artefacts du dispositif expérimental, en particulier pour les suspensions proches ou en dessous de la contrainte seuil, pour lesquelles le cisaillement en volume est plus important que le glissement. C'est pourquoi ces profils de vitesse obtenus pour des fluides simples qui ne glissent pas (ou peu) vont nous donner une estimation de l'erreur sur la vitesse aux parois et valider notre expérience.

Profils de vitesse

On observe sur la Fig. 6.1a les profils de vitesses obtenus avec l'expérience de μ -PIV pour un mélange d'eau-glycérol avec un pourcentage massique en glycérol de 75%. On vérifie un ajustement de ces profils obtenus dans un canal de verre par une loi de Poiseuille ce qui confirme la bonne validité de notre expérience et ce pour différentes pression (Fig. 6.1b).

On remarque toutefois que cette vitesse n'est pas tout à fait nulle en dehors du canal où il n'y a donc plus de traceurs (et encore moins des traceurs en mouvement). Cela vient du fait que la profondeur de champ est de quelques μm . Ainsi, même niveau de la paroi, on mesure la vitesse de quelques traceurs qui ne sont plus dans le plan focal de la caméra. Afin de modéliser cet effet, on introduit une moyenne glissante sur la loi de Poiseuille comme montré sur la Fig. 6.2. Cet ajustement confirme bien que ces vitesses non nulles mesurées au niveau de la paroi sont dues à la détection de traceurs en mouvement en dehors du plan focal. Toutefois, cette vitesse reste particulièrement faible et nous indique plutôt une évaluation de l'erreur de la vitesse de glissement à la paroi de quelques centaines de $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour ces conditions expérimentales (durée entre deux images de l'ordre de quelques ms).

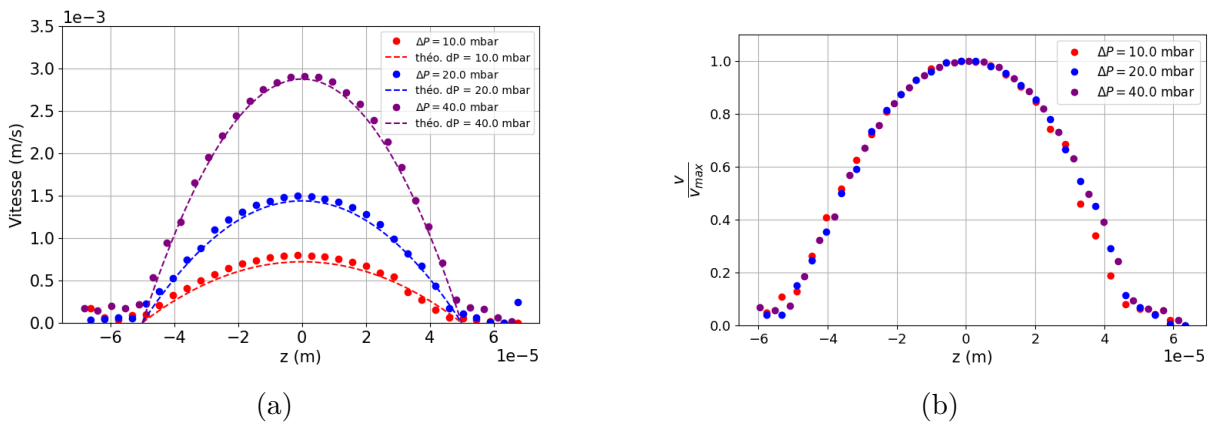


FIGURE 6.1 – a) Profils de vitesse expérimentaux moyennés (sur 4 itérations) et comparés aux profils théoriques de Poiseuille pour un échantillon eau + glycérol (75% en masse de glycérol). (h, W, L) = (100 μm , 1 mm, 5 cm)

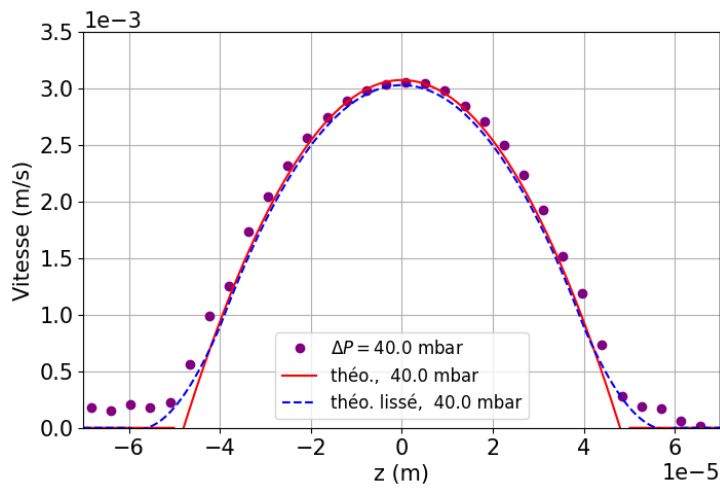


FIGURE 6.2 – Profil de vitesse pour un échantillon eau + glycérol (75% en masse de glycérol). En trait plein (rouge), un ajustement avec le modèle de Poiseuille. En pointillé (bleu), un ajustement avec le modèle la loi de Poiseuille avec une moyenne glissante pour modéliser l'effet de la profondeur de champ.

Estimation des pertes de charges dans le dispositif A

Les résultats mettant en évidence l'existence de la couche de lubrification ont été obtenus avec le dispositif A. Ce dispositif ne permet pas de connaître directement la contrainte à la paroi car le contrôleur de pression est déporté et la présence des tubes induit des pertes de charges. Le but des calculs présentés dans cette annexe et réalisés par Catherine Barentin et Marie Le Merrer est de les estimer.

Caractéristiques des conduits microfluidiques

Le tube est en silicone et a les dimensions suivantes : $L_t = 1.09$ m et $R = 0.285$ mm. Le canal (puce microfluidique) a la paroi du dessous en verre, et les autres en PDMS. Ses dimensions sont : hauteur $h = 0.1$ mm, largeur $W = 2$ mm, longueur $L_c = 4$ cm.

Principe du calcul de perte de charge

Pour chaque élément (canal ou tube), il est nécessaire de calculer la relation entre la différence de pression ΔP et le débit Q . Les pertes de charges s'additionnent $\Delta P_{\text{tot}} = \Delta P_t + \Delta P_c$, tandis que les débits sont conservés $Q_t = Q_c$. Une fois connue la pression dans le canal ΔP_c , on en déduit la contrainte à la paroi dans celui-ci.

Fluide newtonien

On considère un fluide de viscosité η . On utilise les formules des résistances hydrauliques : $\Delta P_t = R_t Q_t$ et $\Delta P_c = R_c Q_c$, avec $R_t = 8\eta L_t / (\pi R^4)$ et $R_c \approx 12\eta L_c / (Wh^3)$ (valable pour $h \ll W$, ce qui est vérifié ici). On en déduit la perte de charge dans le canal :

$$\Delta P_c = \frac{R_c}{R_t + R_c} \Delta P_{\text{tot}} = \frac{12L_c \pi R^4}{8L_t W h^3 + 12L_c \pi R^4} \Delta P_{\text{tot}}$$

L'application numérique donne $\Delta P_c \approx 0.36 \Delta P_{\text{tot}}$. On peut en déduire la contrainte à la paroi dans le canal $\sigma_c^w = h \Delta P_c / (2L_c) \approx 4.5 \cdot 10^{-4} \Delta P_{\text{tot}}$ (on fait l'hypothèse d'un canal avec une symétrie haut-bas).

Fluides rhéofluidifiants

On considère des solutions de microgels TA150A, concentrées à $c = 0.6$ et 0.9 g/L.

Rhéologie des suspensions diluées

Les courbes d'écoulement ont été caractérisées dans une géométrie double Couette (et vérifiées en plan-plan avec des parois de verre lisses). Elles sont reportées sur la figure 6.3.

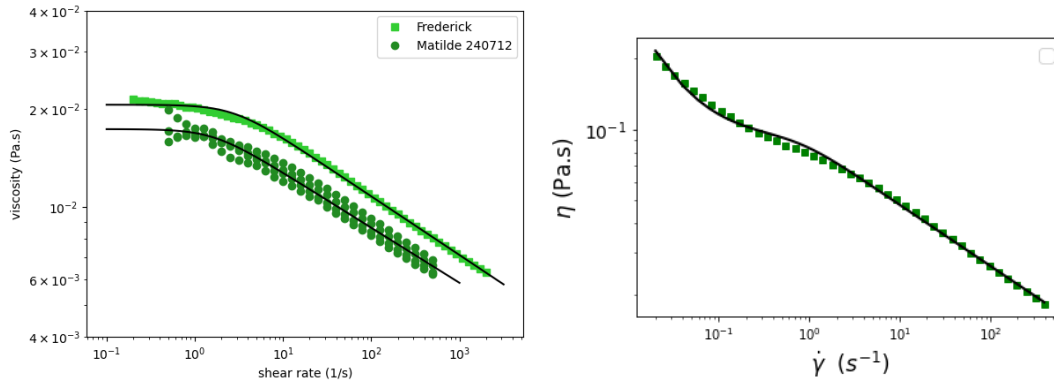


FIGURE 6.3 – Courbes d'écoulement (viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) des suspensions diluées de microgels, de concentration $c = 0.6$ g/L (gauche) et $c = 0.9$ g/L. Les courbes en trait plein correspondent aux ajustements explicités dans le texte.

La suspension à $c = 0.6$ g/L a un comportement typique d'un fluide de Carreau, dont la viscosité suit la loi :

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2]^\alpha}$$

avec $\eta_0 = 19 \pm 2$ mPa.s, $\dot{\gamma}_c = 2.2 \pm 0.6$ s⁻¹ et $\alpha = 0.087 \pm 0.003$.

La suspension à $c = 0.9$ g/L présente en outre une petite contrainte seuil $\sigma_Y = 2$ mPa, si bien que sa viscosité s'écrit :

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2]^\alpha} + \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}}$$

avec $\eta_0 = 200$ mPa.s, $\dot{\gamma}_c = 0.8$ s⁻¹ et $\alpha = 0.13$.

Principe du calcul des vitesses et débits

Pour chaque élément (tube ou canal), on se donne une différence de pression ΔP . En utilisant la symétrie du système (axisymétrie du tube ou symétrie haut-bas du canal), on en déduit la contrainte σ en fonction de r (rayon) ou z (hauteur dans le canal). σ varie linéairement avec la position et avec le gradient de pression. En particulier, la contrainte à la paroi vaut (en valeur absolue) $\sigma_t^w = R\Delta P_t/(2L_t)$ dans le tube et $\sigma_c^w = h\Delta P_c/(2L_c)$ dans le canal.

En chaque point, la contrainte permet de remonter au gradient de vitesse (ou taux de cisaillement) via la loi de rhéologie. L'intégration du profil de $\dot{\gamma}$ (avec la condition de

vitesse nulle à la paroi) permet de remonter au profil de vitesse, que l'on peut intégrer une deuxième fois pour en déduire le débit correspondant.

On en déduit les lois $Q(\Delta P)$ dans les deux éléments microfluidiques, pour les deux types de fluides (figure 6.4).

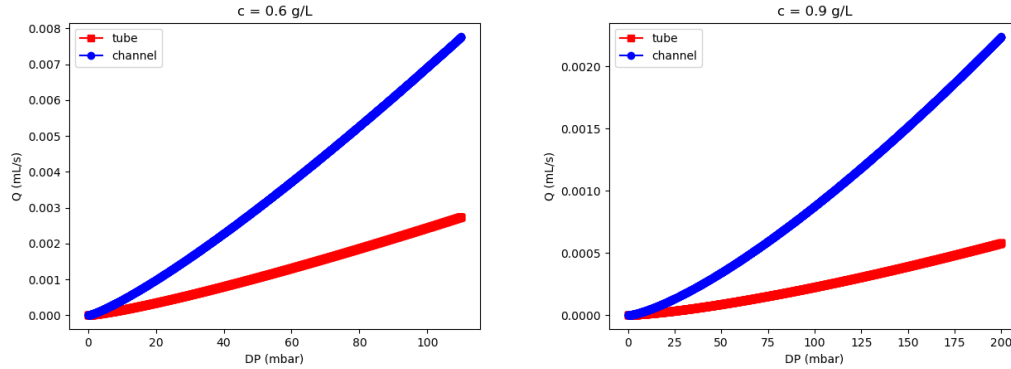


FIGURE 6.4 – Débit attendu en fonction de la différence de pression pour des suspensions diluées de microgels, de concentration $c = 0.6$ g/L (gauche) et $c = 0.9$ g/L (droite).

Résultats

Pour chaque débit Q , on identifie sur ces courbes les ΔP_t et ΔP_c associés, d'où l'on peut extraire ΔP_c en fonction de ΔP_{tot} . Ces résultats sont reportés sur la figure 6.5. Dans la gamme de pressions utilisées dans les expériences de TIRF ($\Delta P_{\text{tot}} = 10 - 110$ mbar pour $c = 0.6$ g/L, $\Delta P_{\text{tot}} = 10 - 200$ mbar pour $c = 0.9$ g/L), on trouve $\Delta P_c \approx 0.30\Delta P_{\text{tot}}$ pour $c = 0.6$ g/L, et $\Delta P_c \approx 0.27\Delta P_{\text{tot}}$ pour $c = 0.9$ g/L.

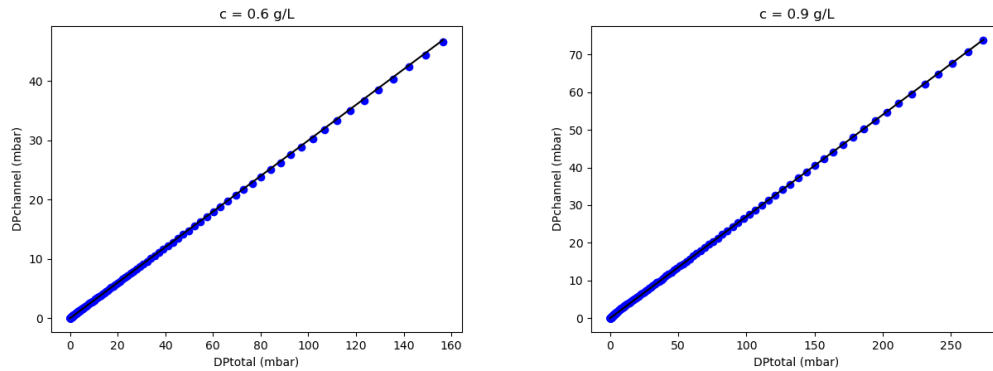


FIGURE 6.5 – Perte de charge dans le canal ΔP_c en fonction de la perte de charge totale ΔP_{tot} , pour des suspensions diluées de microgels, de concentration $c = 0.6$ g/L (gauche) et $c = 0.9$ g/L (droite). Les droites noires ont pour pente 0.30 (gauche) et 0.27 (droite).

Profils de vitesse mesurés

Des profils de vitesse ont été mesurés par Matilde Bureau et Catherine Barentin pour la suspension à 0.6 g/L, dans un capillaire en verre de hauteur $h = 0.1$ mm, largeur

$W = 1$ mm et longueur $L = 5$ cm. Les résultats sont reportés dans la figure 6.6 pour la vitesse et sur la figure 6.7 pour la vitesse normalisée par la vitesse au centre du canal. La vitesse maximale prédite est un peu plus faible que celle mesurée. De plus, on constate que le fluide est plus cisailé qu'attendu proche de la paroi, tandis que le profil est plat au centre du canal (comme on l'attendrait pour un fluide à seuil). Il semble aussi qu'il y ait un glissement résiduel à la paroi. Ce comportement suggère une migration des microgels sous cisaillement, du bord vers le centre du canal. Ce phénomène nous conduit à écarter ces suspensions diluées de microgels.

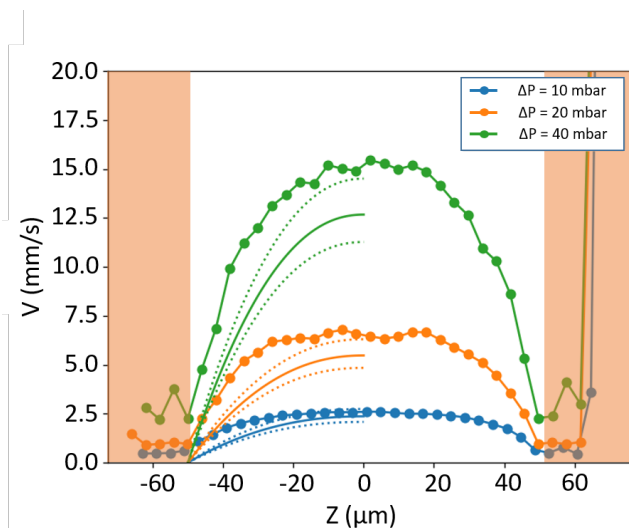


FIGURE 6.6 – Profils de vitesse expérimentaux pour $c = 0.6$ g/L dans un capillaire en verre. La prédiction théorique basée sur les mesures de viscosité est reportée en trait plein (les traits pointillés correspondent aux barres d'erreur de la rhéologie). NB : sur ces profils, la position du centre du canal est déterminée de telle sorte que les profils soient symétriques.

Fluide à seuil : gel à $c = 1.78$ g/L

Dans le cas du fluide à seuil, le calcul est rendu plus difficile à cause du phénomène de glissement. D'une part, il faut tenir compte de la contribution du glissement dans le débit. D'autre part, cela brise la symétrie haut-bas dans la puce microfluidique, car on peut raisonnablement attendre des lois de friction différentes sur la verre (en bas) ou le PDMS (en haut).

Rhéologie en volume

Les courbes d'écoulement du fluide à seuil (suspension à $c = 1.78$ g/L) sont caractérisées en géométrie plan-plan (parois en aluminium sablé). Les résultats sont reportés sur la figure 6.8. Le comportement du fluide est bien décrit par une loi de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_Y + K\dot{\gamma}^n$ avec $\sigma_Y = 0.37 \pm 0.05$ Pa, $K = 3.57 \pm 0.07$ Pa.sⁿ et $n = 0.432 \pm 0.001$.

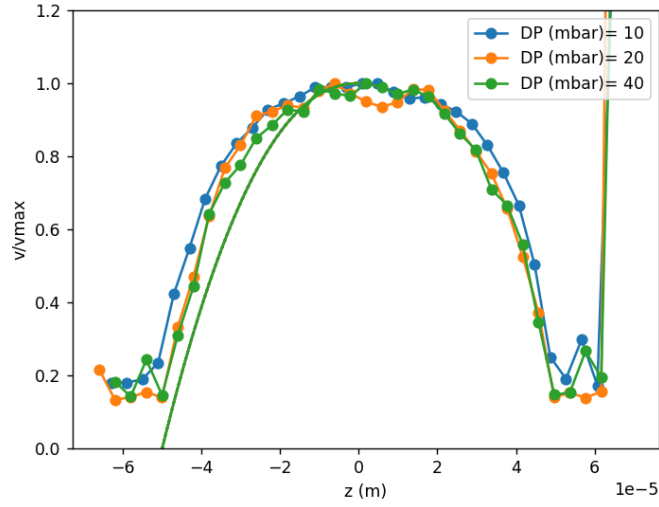


FIGURE 6.7 – Profils de vitesse expérimentaux pour $c = 0.6$ g/L dans un capillaire en verre. La prédiction théorique basée sur les mesures de viscosité est reportée en trait plein (les traits pointillés correspondent aux barres d’erreur de la rhéologie). NB : sur ces profils, la position du centre du canal est déterminée de telle sorte que les profils soient symétriques.

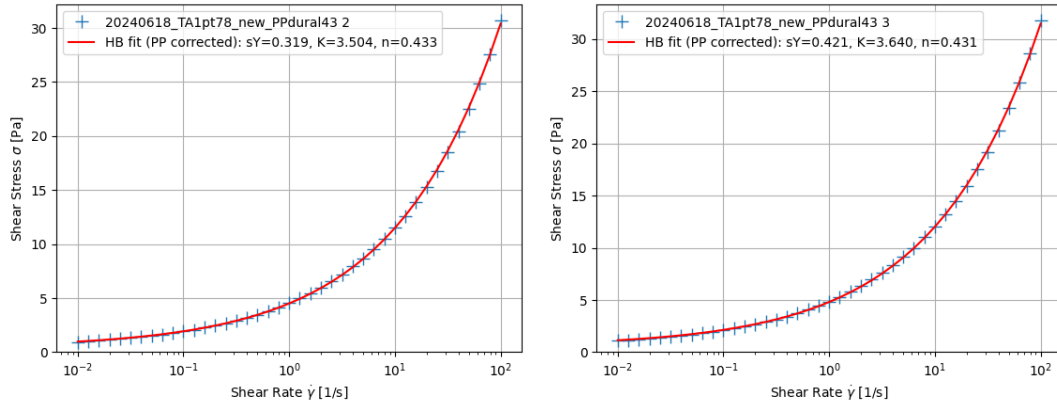


FIGURE 6.8 – Courbe d’écoulement (contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) mesurée pour la suspension à $c = 1.78$ g/L. Les deux figures illustrent la reproductibilité de la mesure. Les traits pleins correspondent à un ajustement par une loi de Herschel-Bulkley en tenant compte de la correction due à la géométrie plan-plan.

Expériences pour caractériser la perte de charge dans le tube

On cherche tout d’abord à estimer la relation débit-pression dans le tube de silicone. Deux expériences sont conduites dans cet objectif.

Dans la première, on remplit partiellement le tube avec le fluide. On impose ensuite différentes pressions ΔP_c , et on mesure la position du front de liquide (ligne de contact) pour différents intervalles de temps. On note que la longueur sur laquelle le gradient de pression doit être calculé varie un peu au cours de l’expérience. On en déduit la vitesse de la ligne de contact en fonction de la contrainte à la paroi (figure 6.9). Cette vitesse

correspond à une vitesse moyenne. L'inconvénient de cette mesure est que la dissipation peut être augmentée par la présence d'une ligne de contact.

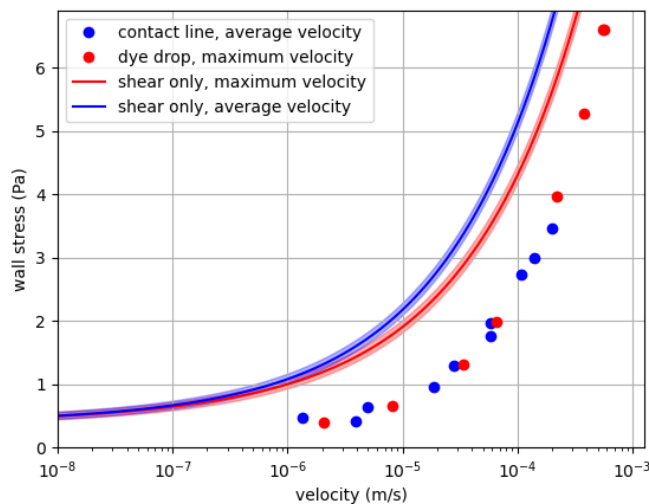


FIGURE 6.9 – Mesure de vitesse d'écoulement dans le tube ($c = 1.78$ g/L) : contrainte à la paroi σ_t^w en fonction de la vitesse. Les points correspondent aux mesures (ligne de contact en bleu et colorant en rouge), tandis que les courbes correspondent à la prédiction pour du cisaillement seul (pas de glissement).

Dans la deuxième, le tube est entièrement rempli de fluide. On injecte une petite tâche de colorant (encre noire) et l'on mesure la vitesse du front (avant) de la tâche pour différents ΔP . Cette vitesse doit correspondre à la vitesse maximale (au centre du tube). Les résultats sont également reportés sur la figure 6.9, sur laquelle on indique aussi le comportement attendu en l'absence de glissement.

On constate que les deux expériences donnent des résultats très proches, ce qui suggère un rôle négligeable de la ligne de contact. De plus, les vitesses mesurées sont bien supérieures (typiquement d'un ordre de grandeur) à celles prédites, ce qui montre la présence de glissement dans le tube. En faisant la différence entre les vitesses prédites et mesurées, on peut calculer la vitesse de glissement dans le tube (figure 6.10).

Écoulement dans un capillaire en verre : mesures de microPIV

Pour caractériser notamment la loi de glissement du gel sur une paroi en verre, on effectue des mesures de microPIV dans un capillaire en verre de dimensions $h = 0.1$ mm, $W = 1$ mm et $L = 5$ cm. Les résultats sont reportés sur la figure 6.11. On observe que le glissement est majoritaire dans la gamme de pression explorée. De plus, on obtient un bon accord entre le profil attendu (en tenant compte du glissement) et la mesure.

On peut déduire de ces profils la vitesse de glissement à la paroi de verre V_g en fonction de la contrainte à la paroi (figure 6.12). La figure 6.13 compare le glissement sur la paroi de verre au glissement sur la paroi en silicone du tube.

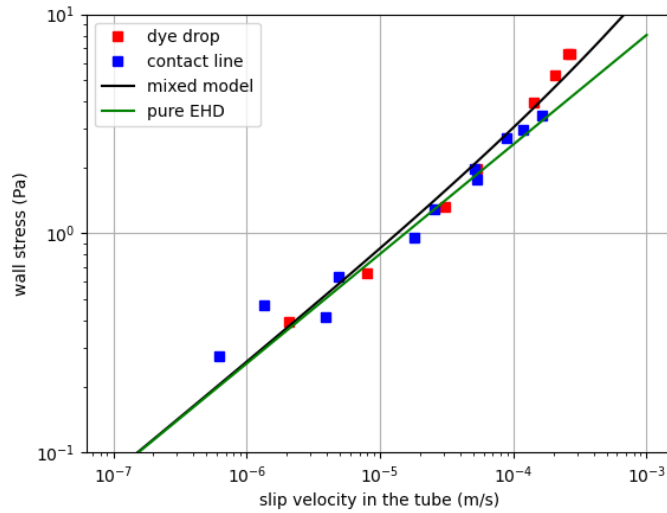


FIGURE 6.10 – Loi de friction dans le tube pour $c = 1.78$ g/L : contrainte à la paroi en fonction de la vitesse de glissement. La courbe noire correspond à la loi $\sigma_t^w = 254 [\text{Pa}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-1/2}] V^{1/2} + 4940 [\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}] V$. La droite verte correspond à la contribution en \sqrt{V} seule.

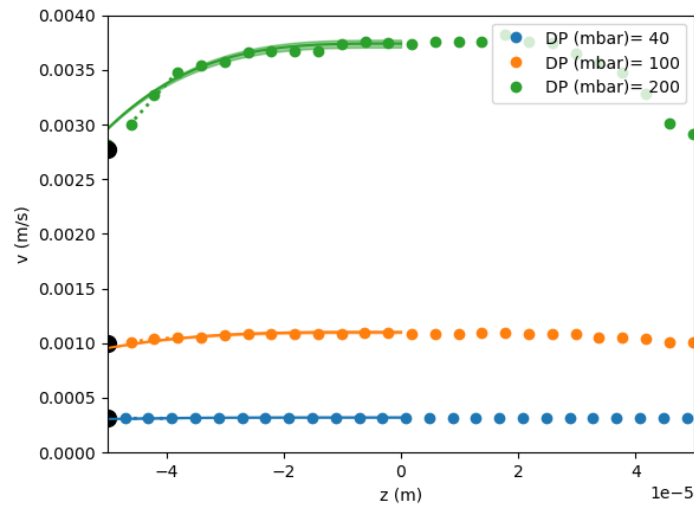


FIGURE 6.11 – Profils de vitesse expérimentaux pour $c = 1.78$ g/L dans un capillaire en verre. La prédiction théorique basée sur la courbe de rhéologie est reportée en trait plein, avec un décalage choisi pour que les valeurs moyennes de vitesse coïncident. Cette vitesse de glissement effective diffère de 2 à 7 % de la vitesse mesurée en extrapolant le profil à la paroi (points noirs). NB : sur ces profils, la position du centre du canal et des parois est déterminée de telle sorte que les profils soient symétriques.

Prédiction du profil de vitesse dans un canal asymétrique

Pour une différence de pression ΔP_c donnée, on veut désormais prédire le profil de vitesse correspondant dans la puce microfluidique qui a une paroi supérieure en PDMS,

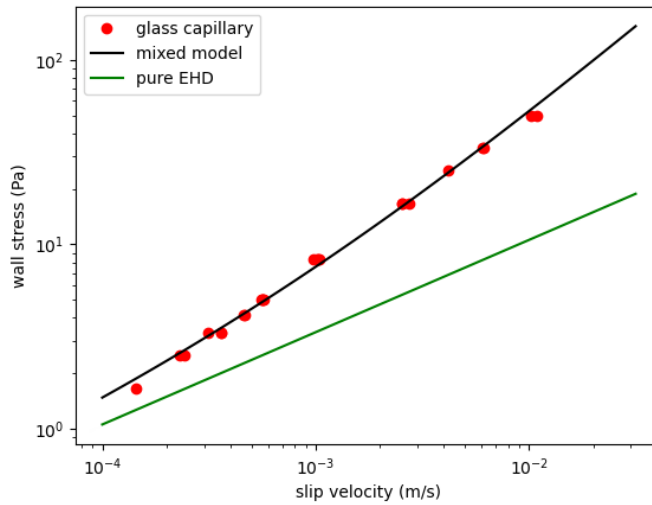


FIGURE 6.12 – Loi de friction dans le capillaire en verre ($h = 100 \mu\text{m}$) pour $c = 1.78 \text{ g/L}$: contrainte à la paroi en fonction de la vitesse de glissement. La courbe noire correspond à la loi $\sigma_t^w = 106 [\text{Pa}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-1/2}] V^{1/2} + 4214 [\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}] V$. La droite verte correspond à la contribution en \sqrt{V} seule.

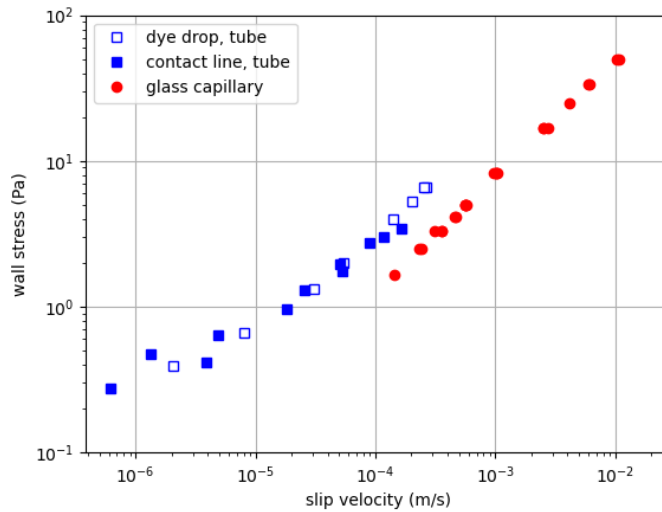


FIGURE 6.13 – Loi de friction pour $c = 1.78 \text{ g/L}$, pour le tube en silicone (carrés bleus) et le capillaire en verre (points rouges).

et une paroi inférieure en verre. On doit vérifier $\partial_z \sigma_{xz} = -\partial_x P$, et les conditions aux limites aux parois, telles que l'on respecte les lois de friction du verre et du PDMS. On fait l'hypothèse que le PDMS du canal a la même loi de friction que le tube. On résout les équations à l'aide d'une méthode du tir, où l'on fait varier la position z où la contrainte est nulle (pour un canal symétrique, c'est le centre du canal). La figure 6.14 montre un exemple de résolution pour $\Delta P_c = 30 \text{ mbar}$. En répétant cette résolution pour plusieurs pressions, on en déduit la loi débit-pression dans le canal asymétrique (figure 6.15), ainsi

que la contrainte à la paroi de verre pour chaque ΔP_c .

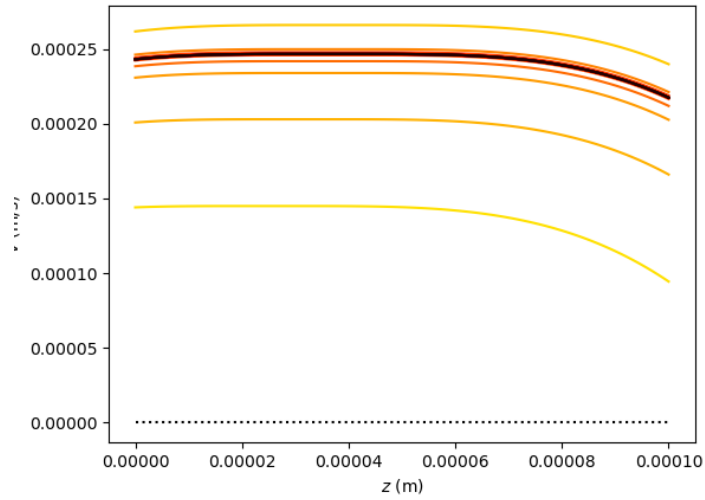


FIGURE 6.14 – Méthode du tir pour trouver le profil de vitesse en canal asymétrique ($c = 1.78$ g/L, $\Delta P_c = 30$ mbar). Les couleurs de plus en plus foncées correspondent aux itérations successives.

Calcul de la perte de charge en présence d'un canal asymétrique

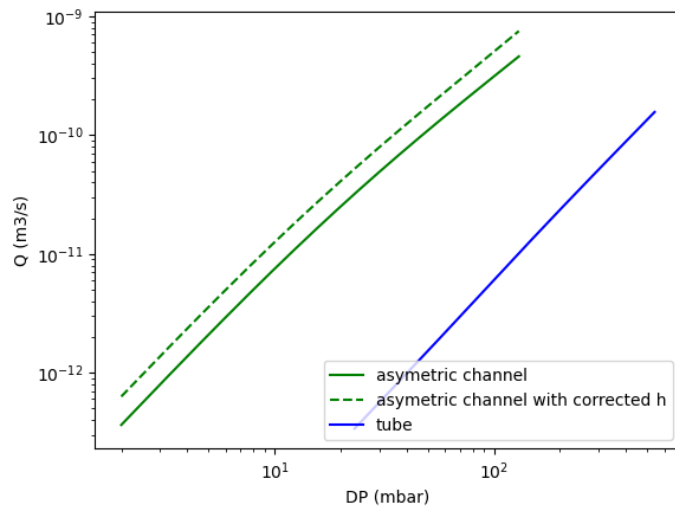


FIGURE 6.15 – Débit en fonction de la pression (prédiction) dans le canal asymétrique et le tube pour $c = 1.78$ g/L. Trait plein : $h_c = 100$ μm , pointillés : $h_c = 133$ μm .

On rassemble les lois débit-pression pour chaque élément (tube et canal asymétrique) sur la figure 6.15. A partir de ces courbes, on peut calculer, pour chaque ΔP_{tot} , la perte de charge dans le canal, la contrainte à la paroi du bas (en verre) σ_c^{glass} et la vitesse

de glissement correspondante (figure 6.16). Ce calcul est fait dans la plage de travail des expériences TIRF ($\Delta P_{\text{tot}} = 40 - 500$ mbar). On constate tout d'abord que $\Delta P_c \sim 0.1\Delta P_{\text{tot}}$: pour la suspension concentrée de microgels, la pression dans le canal est donc plus faible qu'attendu pour un fluide simple. De plus, les vitesses de glissement prédites sont plus faibles que celles mesurées en TIRF (d'un facteur 2 environ), même si elles restent du même ordre de grandeur. La principale source d'erreur dans notre calcul est la mesure de la perte de charge dans le tube, qui nécessiterait des expériences complémentaires.

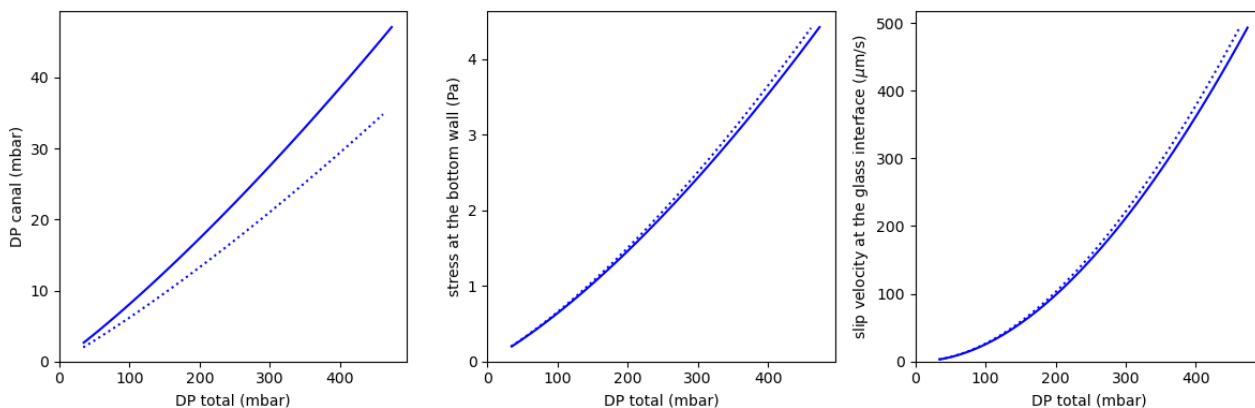


FIGURE 6.16 – Perte de charge dans le canal (gauche), contrainte à la paroi de verre (milieu) et vitesse de glissement attendue (droite) en fonction de la perte de charge totale pour $c = 1.78$ g/L. Trait plein : $h_c = 100 \mu\text{m}$, pointillés : $h_c = 133 \mu\text{m}$.

Impact d'une erreur sur la hauteur de la puce microfluidique

Dans une des puces microfluidiques reçues, la hauteur h du canal mesurée est $133 \mu\text{m}$ au lieu des $100 \mu\text{m}$ attendus. On cherche donc à estimer l'impact de cette erreur sur le résultat précédent. Les résultats sont montrés en pointillés sur les figures 6.15 et 6.16. On voit que l'effet est négligeable sur la vitesse attendue à la paroi.

Évaluation de la viscosité du fluide interstitiel

Lors des premières expériences de TIRF, les profils de vitesse obtenus (avec une suspension de TA150A à une concentration en microgels $c = 2.5 \text{ g/L}$) suggéraient une viscosité dans la couche cisailée de l'ordre de 25 fois la viscosité de l'eau. Ces expériences préliminaires ont été écartées par la suite pour des difficultés liées à la calibration $I(z)$ (chapitre 4). Des investigations complémentaires ont cependant été menées afin d'identifier l'origine de cette viscosité plus élevée qu'attendu, qui sont consignées dans cette annexe.

Viscosité de la suspension filtrée

On se demande d'abord si la viscosité du fluide interstitiel entre les microgels est bien celle de l'eau. En effet, lors de la synthèse des microgels, il peut y avoir des tensioactifs et des polymères non réticulés qui se sont introduits dans le solvant. Peut-être que ceux-ci modifient la viscosité et l'augmentent jusqu'à la valeur attendue. Afin de le vérifier, on filtre la suspension à l'aide d'un filtre et d'une seringue avec une maille de $0.8 \mu\text{m}$ et $1.2 \mu\text{m}$ afin que les microgels ($R_{mean} = 1.4 \mu\text{m}$) ne passent pas dans la solution filtrée. Puis on passe la solution filtrée au rhéomètre. On obtient alors la figure 6.17.

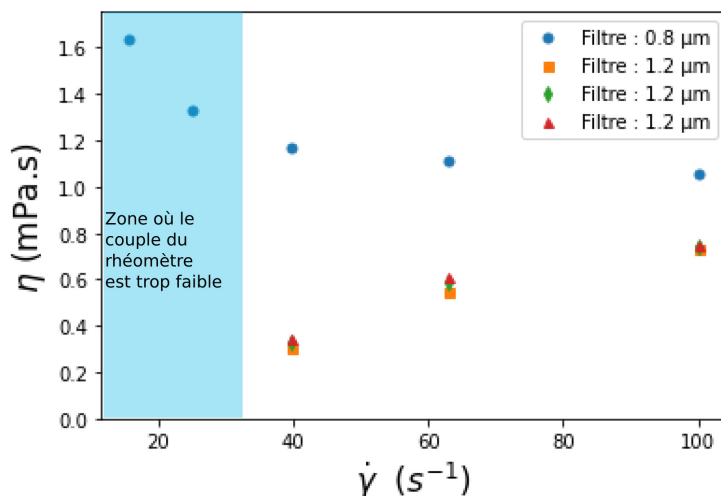


FIGURE 6.17 – Viscosité de la solution filtrée de TA150A à 2.5 g/L par un filtre de taille de maille $0.8 \mu\text{m}$ et $1.2 \mu\text{m}$

On voit ici, indépendamment du filtre utilisé, que la viscosité de la suspension filtrée et donc sans microgels est celle de l'eau. Ainsi, le fluide interstitiel possède bien la viscosité de l'eau et cette expérience ne permet pas d'expliquer la viscosité supérieure observée lors des premières expériences de TIRF.

Adsorption possible des microgels à la surface

On cherche donc une autre source possible pour cette viscosité apparente plus élevée que celle de l'eau. Pour cela, on s'intéresse à la surface et l'on se demande si la présence de microgels sur la paroi est possible. Si c'est le cas, ceux-ci peuvent influencer la viscosité apparente de la suspension de microgels.

Pour cela, on met en place le protocole suivant :

- On lave notre lame au savon, à l'éthanol puis à l'eau milliQ
- On met notre suspension de microgels sur la lame de verre
- On laisse reposer le système reposer pendant 24h dans une enceinte fermée
- On rince la lame à l'eau milliQ
- On sèche la lame avec du diazote pendant quelques secondes
- On observe la lame à l'AFM.

A l'aide de ce protocole on obtient les images suivantes (Fig.6.18) grâce à l'AFM.

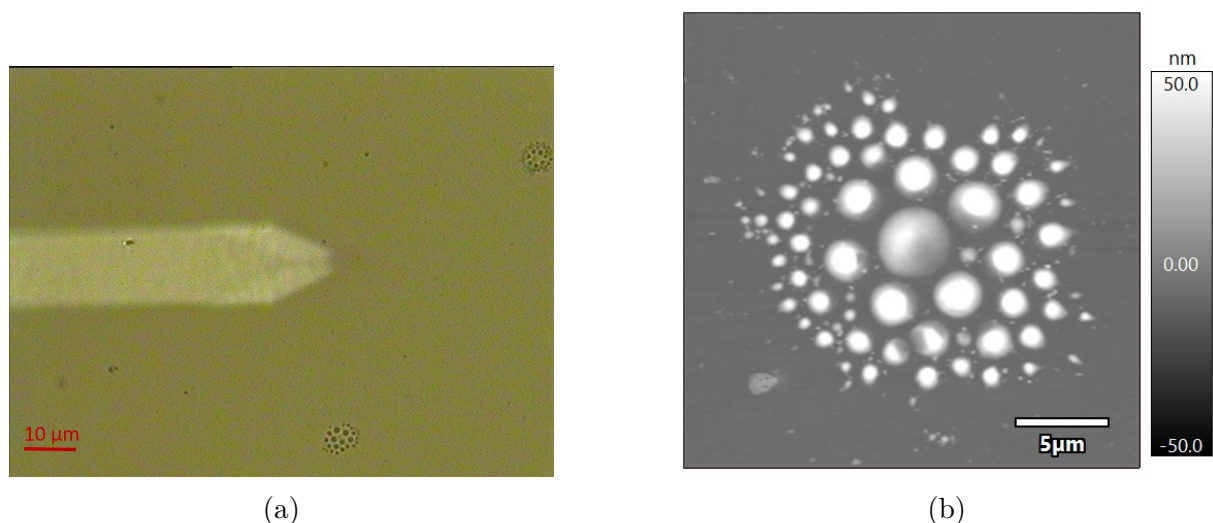


FIGURE 6.18 – a) Image de la surface observée au microscope. b) Image précédente centrée sur l'un des amas de microgels obtenue grâce à l'AFM.

On remarque donc qu'il est possible que les microgels se collent sur la paroi. Mais ceux-ci forment des amas qui prennent une forme particulièrement circulaire. Ils semblent donc provenir de l'étape de séchage. On recommence le protocole sans l'étape de séchage

mais en plongeant la lame directement dans de l'eau milliQ après le dernier lavage, puis en prenant une image à l'AFM et on remarque cette fois qu'il n'y a plus de microgels adsorbés sur la surface. Ainsi, afin d'éviter ce phénomène pendant les expériences de TIRF nous ne laisserons pas nos canaux se vider complètement et on les laissera plongés dans l'eau entre différentes expériences. En prenant ces précautions, ce n'est pas l'adsorption de microgels sur la paroi qui pourrait expliquer la viscosité plus élevée qu'attendue dans la couche de lubrification.

Viscosité d'une suspension diluée

On se demande alors si cette différence peut s'expliquer par la présence de peu de quelques microgels de petite taille dans cette couche de lubrification. On serait alors en présence d'un système dilué et donc d'un fluide complexe qui n'a plus de contrainte seuil.

On regarde donc si une suspension diluée de microgel pourrait correspondre au fluide de la couche cisailée près de la paroi. Pour cela, on va partir d'une suspension concentrée à 2.5 g/L que l'on va diluer petit à petit et on mesurera la viscosité à $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond au cisaillement subi par la première phase du système en TIRF. On obtient le comportement attendu pour une concentration $c = 0.89 \text{ g/L}$ inférieure à la concentration de jamming $c^* = 1.4 \text{ g/L}$, comme l'illustre la Fig. 6.19.

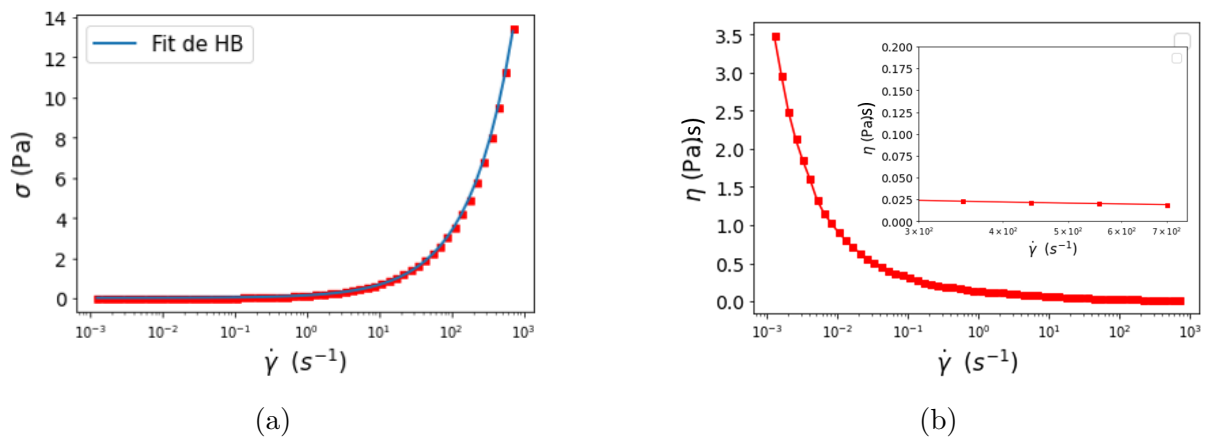


FIGURE 6.19 – a) Courbe d'écoulement du TA150A initialement à 2.5 g/L dilué jusqu'à 0.89 g/L où l'on remarque que la contrainte seuil est très faible voire nulle ($\sigma_y = 0.05 \text{ Pa}$, $K = 0.2 \text{ USI}$, $n = 0.6$). b) L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. L'insert se concentre sur les taux de cisaillement qui nous intéressent autour de 500 s^{-1} et on retrouve pour le TA150A à 0.89 g/L une viscosité proche de celle mesurée pour la première phase dans nos expériences préliminaires.

La Fig. 6.19a indique que le fluide très dilué ne possède plus de seuil et ne devrait donc plus glisser. De plus, on remarque sur la Fig. 6.19b que la viscosité de la suspension diluée est similaire à celle observée lors des expériences préliminaires de TIRF. La présence de petits microgels dans la couche interstitielle pourrait donc contribuer à expliquer sa viscosité plus importante.

Viscosité apparente induite par la frontière solvant-microgels

Enfin, une autre hypothèse est que l'on mesure une viscosité apparente moyennée sur l'ensemble de la première couche cisailée. La frontière entre le solvant et les microgels n'est pas un plan mais présente une granulosité due aux microgels (Fig. 6.20). Il existe donc une zone de transition où, pour une position z donnée, on peut se trouver, suivant la position (x, y) , soit dans le solvant (cisailé), soit dans un microgel (non cisailé). Le taux de cisaillement mesuré (moyenné) est donc plus faible qu'attendu dans la couche de solvant, ce qui correspond à une viscosité apparente plus élevée.

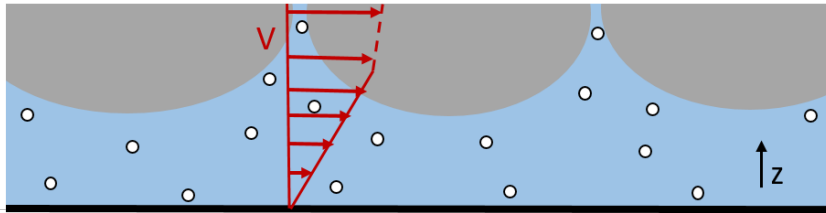


FIGURE 6.20 – Schéma du profil de vitesse dans la première couche cisailée. En gris, les microgels plaqués contre le film de solvant proche de la paroi et en blanc, les traceurs dans le fluide. Le profil de vitesse obtenu grâce au traceur est perturbé par ces microgels.

Résumé

Cette thèse porte sur le glissement à la paroi (discontinuité apparente de la vitesse) des suspensions concentrées de microgels et sur le film de lubrification à l'origine de ce phénomène.

Les microgels étudiés sont des polyélectrolytes (polyacrylates de sodium) enchevêtrés et réticulés. En combinant des mesures en rhéologie et en microscopie confocale, nous avons montré que les microgels sont des sphères élastiques (module de l'ordre du kPa) d'un rayon moyen d'environ un micron. Au-delà d'une concentration critique proche de 1 g/L, les suspensions se comportent comme des fluides à seuil intermédiaires entre solide et liquide.

À l'aide d'un dispositif de vélocimétrie par imagerie de particules en microscopie (micro-PIV), on caractérise l'écoulement à pression imposée des suspensions dans un canal microfluidique (hauteur de 300 μm). On en déduit la loi de friction reliant la vitesse de glissement à la contrainte à la paroi. Un régime non-linéaire (contrainte variant comme le carré de la vitesse) est d'abord mis en évidence et décrit par le modèle élasto-hydrodynamique de Meeker et al. (2004) qui suppose l'existence d'une couche de lubrification entre microgel et paroi. De plus, un deuxième régime linéaire en vitesse est observé aux grandes contraintes. Ce comportement est comparable à celui précédemment observé pour des microgels de Carbopol de même chimie mais de microstructure différente.

Nous cherchons ensuite à sonder directement le film de lubrification. Pour cela, nous utilisons la microscopie de fluorescence par réflexion totale interne pour faire des mesures de vélocimétrie proche de la paroi (dans le premier micron). On observe une rupture de pente des profils de vitesse avec un cisaillement plus prononcé à la paroi. Ce comportement est la signature de la couche de lubrification à l'origine du phénomène de glissement qui est ici observée directement pour la première fois pour des suspensions de microgels. L'évolution de l'épaisseur de cette couche (environ 100 nm) avec la vitesse est compatible avec les modèles de la littérature.

Enfin, nous perturbons le film de solvant à l'aide d'une rugosité d'échelle comparable à son épaisseur et bien inférieure à la taille des microgels, tout en conservant la chimie de la surface. Pour cela, des colloïdes de silice (90 nm de diamètre) sont déposés sur une surface de verre et fixés par frittage. À l'aide du dispositif de micro-PIV, nous avons montré que cette rugosité est suffisante pour réduire fortement le glissement voire le supprimer aux faibles contraintes (jusqu'à quelques fois la contrainte seuil du fluide).

Abstract

This thesis focuses on wall slip —an apparent velocity discontinuity— of dense suspensions of microgels and on the lubrication layer at its origin. We study microgels made of entangled and crosslinked polyelectrolyte (sodium polyacrylate). We combine rheological measurements and confocal microscopy to show that the microgels are elastic spheres (with an elastic modulus of typically 1kPa) with an average radius of approximately 1 μm . Above a critical concentration (approx. 1 g/L), the suspensions behave as yield stress fluids, intermediate between liquids and solids.

We use micro particle image velocimetry (micro-PIV) to characterise pressure-driven flows of the suspensions in microfluidic channels of 300 μm height. From the velocity profiles, we obtain the friction law that relates the slip velocity and the stress at the wall. We observe a quadratic regime for the stress as a function of the velocity, which is rationalised with the elasto-hydrodynamic model of Meeker et al. (2004) based on a solvent lubrication layer between the wall and the microgels. In addition, a second regime, linear in velocity, is evidenced at higher wall stresses. This behaviour is consistent with previous work on Carbopol microgels, which have the same chemistry but a different microstructure.

We then probe directly the solvent lubrication layer. We use total internal reflection fluorescence (TIRF) microscopy to determine the flow velocities in the vicinity of the wall (first micrometer). We observe a strongly sheared zone close to the wall and an almost constant velocity further from the wall. This behaviour is characteristic of the lubrication layer at the origin of wall slip. This is the first direct observation of this liquid film for microgel suspensions. The variation of the thickness of the layer (typically 100 nm) with the velocity is consistent with models from the literature.

Finally, we disturb the solvent layer with a wall roughness of length scale comparable with the solvent thickness but much smaller than the microgel radius. To achieve this while keeping the same surface chemistry, we deposit and sinter silica colloids (90 nm diameter) on a glass surface. With our micro-PIV set-up, we show that this roughness is sufficient to strongly reduce the slip velocity. Wall slip is even suppressed at low enough stresses (up to a few times the yield stress).