



**HAL**  
open science

# Effets non locaux dans un écoulement microfluidique de micelles géantes

Chloe Masselon

► **To cite this version:**

Chloe Masselon. Effets non locaux dans un écoulement microfluidique de micelles géantes. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00454577

**HAL Id: tel-00454577**

**<https://theses.hal.science/tel-00454577>**

Submitted on 8 Feb 2010

**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.

N° d'ordre : 3635

# THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Chloé MASSELON

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : chimie-physique

---

## **Effets non locaux dans un écoulement microfluidique de micelles géantes**

---

Soutenue le 9 octobre 2008

Après avis de :

M. Pavlik LETTINGA Rapporteur  
M. Grégoire PORTE Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Annie COLIN  
M. Peter OLMSTED  
M. Jean-Baptiste SALMON  
M. Laurent SERVANT Président  
M. Pavlik LETTINGA Rapporteur  
M. Grégoire PORTE Rapporteur

Invité :

M. Mikel MORVAN



# Remerciements

Mes remerciements s'adressent en premier lieu aux directeurs du LOF, Mathieu Joanicot, directeur du laboratoire au commencement de ma thèse, et qui m'a soutenu dans le choix d'orientation de mon sujet, ainsi que Patrick Maestro, actuel directeur du laboratoire.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury, Pavlik Lettinga et Grégoire Porte, rapporteurs, Peter Olmsted et Laurent Servant, examinateurs, ainsi que Mikel Morvan, invité, pour avoir examiné mon travail avec beaucoup d'attention.

Je remercie ensuite très sincèrement Annie et Jean-Baptiste pour la qualité et la complémentarité de leur encadrement. Ils m'ont fait découvrir et apprécier les micelles géantes ! Merci à JB d'avoir passé autant de temps à me faire adopter Matlab ou Latex, mais surtout merci de m'avoir appris à être rigoureuse et à avoir un esprit critique. Merci à Annie pour toutes ses explications, toutes les discussions, ainsi que pour sa patience et sa sincérité.

Je souhaite également remercier Christophe Pradere, qui m'a ouvert les portes de la thermique. Il a largement contribué au travail présenté dans le dernier chapitre de cette thèse. Je le remercie aussi pour sa constante bonne humeur. Je voudrais également remercier Julien Dambrine, avec qui nous avons commencé à travailler sur la modélisation des systèmes de micelles géantes.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer au LOF, les permanents, les stagiaires, les thésards, les post-docs... Merci pour tous les conseils, et les discussions. Entre autres merci aux anciens ou présents thésards, post-docs et formations en alternance du LOF, Aurore et Inès, les copines de la piscine, Julien, Christophe, Oriane, Philippe, Vincent, Aurélie. Merci aussi aux membres de la team EOR, pour leurs conseils et leur bonne humeur, Max, Philippe, Patrick, et particulièrement Guillaume pour les échanges sur les micelles géantes (sans oublier son successeur au MMN, Philippe Nghé). Merci à Thomas, maître de cérémonie des pauses café, qu'il anime avec beaucoup de ferveur ; merci à Simon, qui a toujours chouchoté les filles de son premier open space, merci à Pierre pour ses conseils. Merci à Julie, avec qui j'ai commencé et terminé cette thèse, nous nous sommes posées et avons répondu à de nombreuses questions ensemble. Merci à Flavie, pour ses encouragements et ses précieux conseils. Merci à Martine, qui veille sur tous ses petits du laboratoire comme une tendre maman. Merci à Céline, ma fée bizarre préférée. Merci à Cindy, la plus belle des futures mamans, Miss millifluidique sans qui l'ordre ne règnerait pas dans ce labo. Merci à Mali, la plus belle des belles, pour son soutien, son humour, et finalement son amitié. Et pour terminer avec le LOF, merci à Fanny, pour son soutien, sa présence et son amitié. J'ai passé avec elle un temps fou

pendant ces trois années, et j'espère bien que cela va continuer.

Je n'oublie pas le CRPP : Antoine, avec qui j'ai partagé au caes des déjeuners qui changent les idées et donnent le sourire, et merci à Emilie, une amie que je suis ravie d'avoir pu garder près de moi pendant ces trois années encore.

Merci aussi à mes amis : Maider, la plus belle des petites basques, à Julien, exilé en Martinique, à Axel exilé en Nouvelle-Zélande, et à Florian exilé à Auneau...

Merci à mes amis d'encore plus longue date : Steve, toujours disponible ; Reb et Fred, mes deux mosellanes chéries, merci à Reb pour la constance de son amitié, et merci à Fred d'être revenue vers moi.

Enfin je tiens à remercier avec beaucoup d'affection toute ma famille : mon Poud, ma Moude et ma petite soeur Milène, soutiens constants depuis 26 ans. Je voudrais témoigner toute mon affection pour mes grands parents, papiche, mamiche, papi et mami, auxquels j'ai souvent pensé et qui m'ont donné du courage pour avancer. J'ai une pensée très émue pour mami qui nous a quittés à la fin de la première année de cette thèse, l'amour qu'elle m'a témoigné durant toute sa vie me manque terriblement. Et enfin merci à papi pour son soutien constant, et aussi pour tous ses colis plein de sucreries réconfortantes.

Enfin merci à Mathieu, avec qui j'ai partagé cette expérience et avec qui j'espère en partager encore bien d'autres. Merci également à sa famille pour son soutien.

Ces trois années et le travail effectué n'auraient pas été ce qu'ils sont sans toutes ces personnes.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I Fluides complexes et rhéologie</b>	<b>11</b>
<b>1 Entrée en matière</b>	<b>13</b>
1.1 Fluides complexes . . . . .	13
1.1.1 Élasticité, viscosité et viscoélasticité . . . . .	13
1.1.2 Régime linéaire . . . . .	15
1.1.3 Régime non linéaire . . . . .	16
1.1.4 Quelques exemples de fluides complexes . . . . .	18
1.1.5 Applications . . . . .	19
1.2 Rhéométrie « classique » . . . . .	21
1.2.1 Techniques de mesure . . . . .	21
1.2.2 Limitations . . . . .	22
1.2.2.1 Instabilité inertielle . . . . .	22
1.2.2.2 Instabilité élastique . . . . .	23
1.2.2.3 Écoulements hétérogènes . . . . .	24
1.2.2.4 Fluctuations temporelles . . . . .	25
1.3 Micelles géantes . . . . .	25
1.3.1 Comportement à l'équilibre . . . . .	25
1.3.2 Comportement sous écoulement . . . . .	27
1.3.2.1 Expériences . . . . .	27
1.3.2.2 Théories . . . . .	28
1.4 Problématique - organisation du manuscrit . . . . .	29
<b>2 La vélocimétrie en microfluidique : un outil de rhéologie locale</b>	<b>33</b>
2.1 Principe de la rhéologie locale en microcanal . . . . .	33
2.1.1 Cas général . . . . .	34
2.1.2 Choix d'une géométrie simplifiée . . . . .	34
2.1.3 Avantages . . . . .	36
2.2 Fabrication des puces microfluidiques . . . . .	37
2.2.1 Puces en verre type « canyon » à surface rugueuse . . . . .	37

2.2.2	Puces en verre type « canyon » à surface de PDMS . . . . .	38
2.2.3	Puces en verre type « fente » à surface lisse . . . . .	39
2.3	Mesure des profils de vitesse par PIV . . . . .	40
2.3.1	Dispositif expérimental et caractéristiques techniques . . . . .	40
2.3.2	Traitement des images par corrélation d'intensité . . . . .	41
2.3.3	Préparation des images et optimisation de la corrélation . . . . .	42
2.3.4	Choix des traceurs . . . . .	44
2.3.5	Reconstruction des profils de vitesse . . . . .	45
2.3.6	Limitations de l'approximation . . . . .	46
2.4	Illustration pour un fluide newtonien . . . . .	47
2.4.1	Canal fente en verre lisse . . . . .	47
2.4.2	Canal canyon rugueux mouillé au glycérol . . . . .	48
2.4.3	Canal canyon rugueux mouillé à l'eau . . . . .	49
2.5	Résumé . . . . .	51

## II Écoulements de micelles géantes en microcanal droit 53

<b>3</b>	<b>Phénomènes non locaux dans un écoulement stationnaire de micelles géantes : CPCI-Sal 6%</b>	<b>55</b>
3.1	Introduction . . . . .	55
3.2	Rhéologie classique . . . . .	58
3.2.1	Rhéologie linéaire . . . . .	58
3.2.2	Rhéologie non linéaire . . . . .	59
3.3	Observation des écoulements . . . . .	59
3.3.1	Profils de vitesse . . . . .	59
3.3.2	Profils d'intensité en lumière blanche . . . . .	61
3.4	Étude du glissement . . . . .	63
3.5	Déduction de la rhéologie locale . . . . .	63
3.6	Ajustement des profils de vitesse . . . . .	65
3.7	Analyse comparative des profils de vitesse et d'intensité . . . . .	70
3.8	Modèles aux paramètres uniques - Effets non locaux . . . . .	70
3.8.1	Le modèle de Johnson-Segalman . . . . .	71
3.8.2	Modèle phénoménologique . . . . .	73
3.8.2.1	Présentation du modèle . . . . .	73
3.8.2.2	Calculs en géométrie de cisaillement pur . . . . .	74
3.8.2.3	Géométrie à profil de Poiseuille . . . . .	75
3.8.2.4	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . . .	79
3.9	Conclusions . . . . .	83
3.10	Résumé . . . . .	84

<b>4 Effets non locaux : influence du système et de la concentration</b>	<b>85</b>
4.1 Introduction . . . . .	85
4.2 Étude en concentration de CPCI-Sal . . . . .	85
4.2.1 Rhéologie classique linéaire et non linéaire . . . . .	86
4.2.2 Rhéologie locale, observations en lumière blanche, effets non locaux	87
4.2.2.1 CPCI-Sal 2 % . . . . .	87
4.2.2.2 CPCI-Sal 4, 8 et 10 % . . . . .	89
4.2.2.3 CPCI-Sal 12 % . . . . .	93
4.2.3 Conclusions . . . . .	94
4.3 Écoulement du CTAB-NaNO <sub>3</sub> . . . . .	96
4.3.1 Rhéologie classique linéaire et non linéaire . . . . .	96
4.3.2 Rhéologie locale, observations en lumière blanche, effets non locaux	98
4.3.2.1 Régime basses concentrations en sel . . . . .	98
4.3.2.2 Cas intermédiaire . . . . .	102
4.3.2.3 Régime hautes concentrations en sel . . . . .	104
4.3.3 Conclusions . . . . .	106
4.4 Résumé . . . . .	107
<b>5 Étude de l'influence de la nature des surfaces et du confinement sur un écoulement stationnaire de micelles géantes</b>	<b>109</b>
5.1 Introduction . . . . .	109
5.2 Nature des surfaces . . . . .	110
5.3 Déduction de la rhéologie locale . . . . .	111
5.3.1 Microcanal à surface de verre rugueux R2 . . . . .	112
5.3.2 Microcanal à surface de verre lisse . . . . .	113
5.3.3 Microcanal à surface de PDMS lisse . . . . .	115
5.4 Effets non locaux : une description unique pour toutes les surfaces . . . . .	116
5.4.1 Comparaison à gamme de contrainte égale . . . . .	116
5.4.2 Ajustement des profils par une équation unique . . . . .	118
5.4.3 Rhéologies de surface et vitesses de glissement - Discussion . . . . .	120
5.5 Mise en évidence expérimentale de l'influence du confinement . . . . .	121
5.6 Résumé . . . . .	125
<b>6 Phénomènes temporels dans les écoulements de micelles géantes en microcanaux : établissement du profil de vitesse et dynamique</b>	<b>127</b>
6.1 Introduction . . . . .	127
6.2 Mise en place du profil de vitesse . . . . .	128
6.2.1 Phases de mise en place d'un profil de vitesse . . . . .	128
6.2.2 Temps caractéristiques ? . . . . .	134
6.2.3 Discussion . . . . .	135
6.2.4 Résumé . . . . .	136
6.3 Dynamique des bandes cisillées . . . . .	136
6.3.1 Observations en lumière blanche . . . . .	136

6.3.2	Discussion - Perspectives . . . . .	138
6.3.3	Résumé . . . . .	139
<b>III</b>	<b>Vers une étude des écoulements en milieux poreux</b>	<b>141</b>
<b>7</b>	<b>Étude d'écoulements en milieux poreux modèles</b>	<b>143</b>
7.1	Démarche . . . . .	143
7.2	Étude millifluidique d'une jonction T dissymétrique . . . . .	144
7.2.1	Principe et dispositif expérimental . . . . .	144
7.2.2	Cas du fluide newtonien . . . . .	145
7.2.3	Cas des micelles géantes . . . . .	146
7.3	Cartographie des écoulements microfluidiques par une méthode thermique . . . . .	149
7.3.1	Principe . . . . .	150
7.3.2	Fabrication des puces microfluidiques . . . . .	152
7.3.2.1	Milieux poreux modèles . . . . .	152
7.3.2.2	Puces PDMS classiques . . . . .	153
7.3.2.3	Puces colle photoréticulable . . . . .	154
7.3.3	Dispositif expérimental - mesure par thermographie infrarouge . . . . .	156
7.3.4	Fluide newtonien . . . . .	157
7.3.4.1	T dissymétrique . . . . .	157
7.3.4.2	Réseau symétrique à deux niveaux . . . . .	162
7.3.5	Micelles géantes . . . . .	163
7.4	Perspectives . . . . .	164
7.5	Résumé . . . . .	165
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Champ de contrainte pour une géométrie « canyon » ; Validité de l'approximation</b>	<b>171</b>
<b>B</b>	<b>Articles publiés pendant la thèse</b>	<b>175</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>

# Introduction

Les fluides complexes sont des matériaux aux propriétés spécifiques qui leur valent d'être largement utilisés dans l'industrie. On les retrouve dans des secteurs aussi variés que l'industrie alimentaire ou cosmétique, le bâtiment... L'étude des fluides complexes présente par ailleurs un grand intérêt du point de vue académique de par l'extrême richesse des phénomènes que font intervenir leur écoulement. La science qui étudie ces écoulements est la rhéologie; elle consiste en l'étude de la déformation d'un matériau sous l'action d'une contrainte. Dans le cas des fluides complexes, le matériau sollicité a des propriétés intermédiaires entre un liquide simple et un solide parfait.

Contrairement au fluide simple, ou fluide newtonien, la structure d'un fluide complexe peut être affectée par un écoulement. En effet, un fluide complexe possède une structure interne de taille caractéristique intermédiaire entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. Ainsi lorsque le fluide est mis en écoulement, sa structure interne peut être modifiée, c'est ce que l'on appelle le couplage structure-écoulement. Une partie de la rhéologie est consacrée à l'étude de ces systèmes hors équilibre, c'est-à-dire sous l'action d'une déformation importante, et/ou à une échelle de temps inférieure aux temps caractéristiques du système.

Des exemples de fluides complexes utilisés quotidiennement sont le dentifrice, le ketchup, qui ne s'écoulent qu'au-delà d'une contrainte seuil, ou les shampoings, les gels-douche, qui résistent de moins en moins à l'écoulement (c'est-à-dire qu'ils sont de moins en moins visqueux) plus on les sollicite fort (plus on les cisaille). De par leurs propriétés rhéologiques particulières, les fluides complexes sont également utilisés pour diverses applications industrielles, telles que la fracturation des puits de pétrole, ou la récupération assistée du pétrole.

L'ensemble de ces applications souligne l'intérêt que peut présenter l'étude des écoulements de fluides complexes. Outre ces nombreuses applications, la compréhension des écoulements de fluides complexes dans diverses géométries présente un grand intérêt pour des questions plus académiques : quels sont les mécanismes en jeu dans le couplage structure/écoulement, ou quelle est l'influence des divers paramètres de l'écoulement (vitesse, géométrie, confinement, état de surface...) sur la rhéologie des fluides complexes.

En écoulement, les paramètres rhéologiques de contrôle sont la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La contrainte est liée à la force subie par le fluide, et le taux de cisaillement à sa déformation. La viscosité est définie par le rapport  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ . Dans le cas des fluides newtoniens, la viscosité est constante, la relation entre la contrainte et le cisaille-

ment est linéaire. Pour les fluides complexes, cette relation n'est plus linéaire, la viscosité varie. La détermination des paramètres rhéologiques est effectuée au moyen de mesures de rhéométrie. Les expériences de caractérisation des écoulements sont effectuées dans des rhéomètres, qui permettent de contrôler l'écoulement imposé au fluide (par la contrainte ou le cisaillement).

Récemment, de nouvelles techniques de caractérisation des écoulements ont été développées. La microfluidique est une discipline relativement récente émergeant des techniques microélectroniques, qui ont permis la mise au point de dispositifs de petite taille (quelques dizaines de microns). Elle apparaît comme un outil performant pour les études d'écoulement de fluides complexes. La miniaturisation des écoulements a pour conséquence la diminution du nombre de Reynolds, qui est un nombre sans dimension qui correspond au rapport des effets inertiels et des effets de viscosité :

$$Re = \frac{\rho L v}{\eta} , \quad (1)$$

où  $\rho$  est la densité,  $v$  la vitesse,  $\eta$  la viscosité du fluide, et  $L$  la dimension caractéristique de l'écoulement. Ainsi, de façon classique en microfluidique le nombre de Reynolds est faible ( $Re < 1$ ), les effets visqueux prédominent, l'écoulement est laminaire. Outre la petite taille des dispositifs, les techniques de microfabrication permettent la mise au point rapide et facile de toutes sortes de géométries. La microfluidique assure donc un bon contrôle à la fois de l'hydrodynamique et des géométries de l'écoulement. Par ailleurs, le grand rapport surface/volume offert par la microfluidique permet une étude sensible aux conditions de parois, c'est-à-dire à la nature des surfaces du microcanal, qui peut s'avérer déterminante dans les écoulements de fluides complexes.

Dans cette thèse, nous choisissons de tirer partie des avantages offerts par la microfluidique afin de réaliser une étude alternative et complémentaire aux mesures de rhéologie classique. Nous choisissons d'étudier des écoulements de fluides complexes en microcanaux droits.

Une première étude a été menée dans ces conditions par Degré *et al.*. Elle a permis la mise au point d'une technique de mesure de rhéologie locale en microcanal [27]. La validité de cette technique expérimentale a été démontrée, des expériences sur des solutions de polymères ont été réalisées, ainsi qu'une étude préliminaire sur les écoulements de micelles géantes.

Dans cette thèse, nous reprenons le dispositif expérimental de rhéologie locale pour l'appliquer à des écoulements de micelles géantes à fort gradient de contrainte en milieux confinés afin de tester l'influence des différents paramètres de l'écoulement. L'ensemble des travaux de cette thèse a été réalisé sur des systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué. Il s'agit en effet d'une catégorie de fluides modèles à un seul temps de relaxation, qui a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, mais pour laquelle beaucoup de questions subsistent. Les micelles géantes sont de longs agrégats cylindriques de tensioactifs auto-assemblés qui possèdent une dynamique de cassure-recombinaison [19]. Ils présentent une courbe d'écoulement  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  caractérisée par un plateau de contrainte  $\sigma^*$ ,

séparant deux branches de viscosités différentes. L'écoulement de tels systèmes est caractérisé par le phénomène de « shear-banding » : au voisinage de  $\sigma^*$ , l'écoulement se ségrège en deux bandes supportant des taux de cisaillement différents, correspondant au taux de cisaillement d'entrée et de sortie du plateau. Un point important dans cette transition est l'existence d'une valeur unique du plateau de contrainte pour un système en géométrie de cisaillement pur [73]. Pour tenter de rendre compte de ce phénomène, Spenley *et al.* proposèrent une approche théorique basée sur le modèle de reptation des chaînes, initialement développé pour la rhéologie linéaire [76]. La courbe d'écoulement ainsi calculée est multi-valuée avec deux branches stables séparées par une zone instable où la contrainte diminue lorsque le cisaillement augmente. La limitation majeure de ce modèle est qu'il n'assure pas la sélection de la valeur du plateau de contrainte  $\sigma^*$ . Une amélioration dans la description théorique de ces systèmes en écoulement a été apportée en tenant compte de la diffusion de la contrainte à l'interface séparant les deux bandes différemment cisillées. Il a été montré que l'introduction d'un terme de diffusion dans l'équation constitutive du fluide assure une sélection robuste du plateau de contrainte en géométrie de cisaillement pur [29, 51]. Mais à notre connaissance, la mise en évidence expérimentale de ces effets non locaux manque toujours. Nous pensons que le confinement et le gradient de contrainte offerts par une géométrie microfluidique peuvent permettre d'accentuer les manifestations des effets non locaux, et ainsi les rendre mesurables. Les micelles géantes ont surtout été étudiées dans des géométries de cisaillement pur (seules quelques expériences ont été réalisées dans des tubes de diamètre minimum plusieurs millimètres), où les phénomènes de diffusion de la contrainte sont difficilement observables. Nous proposons donc dans cette thèse une étude expérimentale des écoulements de micelles géantes en microcanaux.

Notre approche est la suivante : nous souhaitons réaliser une étude de rhéologie classique (globale) couplée à l'approche microfluidique locale. Dans un premier temps, nous mettons en évidence la présence d'effets non locaux pour un système de micelles géantes donné dans un microcanal de dimension et nature de surface donné. Les données de rhéologie locale sont en effet très différentes des mesures au rhéomètre. Une analyse de cet écoulement est proposée au moyen d'un modèle développé par Dhont [29], qui tient compte de la diffusion des propriétés rhéologiques au sein de l'écoulement. Une comparaison quantitative de nos données expérimentales et des prédictions de ce modèle permet de calculer un coefficient de diffusion du cisaillement propre à ce système de micelles géantes. En variant la nature des surfaces du microcanal, nous montrons alors l'influence déterminante des conditions aux limites sur l'écoulement, à travers la vitesse de glissement et la rhéologie de surface, et par conséquent la rhéologie de volume. Un autre paramètre influençant considérablement l'écoulement en microcanal est le confinement. Nous appelons géométrie confinée une géométrie de petite dimension caractéristique : plus le confinement est grand, plus la dimension caractéristique de l'écoulement est petite. L'ensemble de ces propriétés d'écoulement, la dépendance au gradient de contrainte, à la nature de la surface et au confinement, sont déterminées à l'état stationnaire et pour des écoulements parfaitement établis. Une partie du travail de thèse a été consacrée aux phénomènes temporels intervenant dans les écoulements de micelles géantes en microcanaux : mise en écoulement du profil de vitesse et dynamique à haute vitesse.

L'ensemble de cette étude démontre la complexité d'un écoulement de micelles géantes même dans une géométrie très simple. La compréhension de ces écoulements dans des géométries plus complexes, tels que les milieux poreux, présente également un intérêt. Une partie de la thèse a donc été consacrée à l'observation d'écoulements en milieux poreux modèles, et au développement d'une technique prometteuse pour l'étude de la répartition d'un fluide dans un réseau de canaux.

Le manuscrit est organisé comme suit. Une première partie est destinée à poser les bases théoriques et expérimentales pour la compréhension de la thèse : le premier chapitre est une introduction générale à la rhéologie et aux fluides complexes, en particulier aux micelles géantes. Le second chapitre présente la technique de rhéologie locale.

La seconde partie est la plus conséquente du manuscrit. En effet elle porte sur les écoulements de micelles géantes en microcanaux droits, qui ont fait l'objet de la plus grande partie du travail de thèse. Dans le Chapitre 3, les phénomènes non locaux sont mis en évidence pour un système de micelle géante : le CPCI-Sal 6 %. L'analyse des profils de vitesse et la déduction de la rhéologie locale sont détaillées. Le modèle proposé par Dhont pour la sélection du plateau de contrainte est alors présenté, et comparé à nos données expérimentales. Il permet la quantification des effets non locaux par la détermination d'un coefficient de diffusion du cisaillement dans les micelles géantes. Le Chapitre 4 traite de l'influence du système de micelles géantes et de la concentration sur les effets non locaux, alors que le Chapitre 5 porte sur l'influence du confinement et des natures de surface sur les effets non locaux. Le Chapitre 6 présente des phénomènes temporels observés dans les écoulements de micelles géantes en canaux droits.

La troisième partie de ce manuscrit, le Chapitre 7, consiste en une étude préliminaire des écoulements en milieux poreux. Une technique expérimentale développée au cours de la thèse en collaboration avec le laboratoire TREFLE, et basée sur l'analyse de données thermiques, est présentée et validée pour un fluide newtonien. Enfin des premiers résultats sur les écoulements de micelles géantes sont présentés.

Première partie

Fluides complexes et rhéologie



# Chapitre 1

## Entrée en matière

Ce chapitre introduit les notions de fluide complexe et de rhéologie. Quelques exemples de fluides complexes et de comportements de ces fluides sont présentés, ainsi que les techniques classiques de mesure du comportement sous écoulement. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du système qui a fait l'objet de toutes les études présentées dans cette thèse : les micelles géantes.

### 1.1 Fluides complexes

Les fluides complexes possèdent des propriétés intermédiaires entre le solide parfait et le liquide simple. Ce comportement particulier est dû à l'existence d'une échelle de taille caractéristique mésoscopique au sein du fluide complexe, elle-même à l'origine d'un couplage entre la structure et l'écoulement. En effet les fluides complexes sont constitués d'« objets » composant leur structure. Sous l'action d'une contrainte, ces objets peuvent se déformer (par exemple une goutte dans une émulsion, ou une chaîne de polymère dans un fondu ou en solution). Un schéma simple permettant la description d'un fluide complexe en combinant les propriétés visqueuses d'un fluide et les propriétés élastiques d'un solide est proposé. Pour cela, la description est basée sur l'étude de la déformation  $\gamma$  d'un matériau sous la contrainte  $\sigma$ . La contrainte correspond à une force appliquée par unité de surface. La figure 1.1 présente l'illustration d'une expérience classique en rhéologie : le matériau est confiné entre deux plaques parallèles distantes de  $e$ , et on lui applique une contrainte  $\sigma$ . Dans cette configuration, la contrainte est appliquée à l'une des plaques de surface  $S$  par l'intermédiaire d'une force  $F$  :

$$\sigma = \frac{F}{S} . \quad (1.1)$$

#### 1.1.1 Élasticité, viscosité et viscoélasticité

Un solide parfait est un matériau pour lequel la déformation est directement proportionnelle à la contrainte, il est décrit par une loi de comportement appelée loi de Hooke :

$$\sigma = G_0 \gamma \quad (1.2)$$

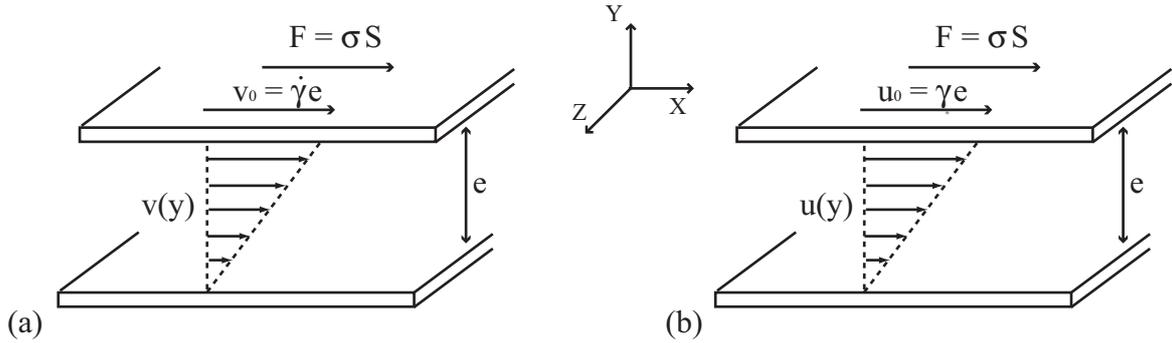


FIG. 1.1 – Expérience classique de rhéologie : un matériau est compris entre deux plaques parallèles de surface  $S$ , distantes de  $e$ . La plaque du haut subit une contrainte  $\sigma = F/S$ ,  $F$  étant une force appliquée dans la direction  $X$ . (a) Pour un liquide simple,  $v(y)$  est le champ de vitesse,  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement, et  $v_0$  est la vitesse de la plaque ; (b) pour un solide parfait,  $u(y)$  est le champ de déformation,  $\gamma$  est la déformation, et  $u_0$  correspond au déplacement de la plaque.

$G_0$  est l'élasticité,  $\gamma$  est la déformation, elle est constante dans toute la géométrie et donné par  $\gamma = u_0/e$  (Fig. 1.1 (b)). L'équation (1.2) montre que si la contrainte est supprimée, la déformation est nulle, le matériau retrouve sa forme initiale. Un solide parfait conserve en effet la mémoire de son état initial. Cette notion de mémoire est liée à l'élasticité du système.

Un fluide newtonien, ou fluide simple, est un matériau pour lequel le taux de déformation est directement proportionnel à la force appliquée, il est décrit par une loi de comportement appelée loi de Newton :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

$\eta$  est la viscosité,  $\dot{\gamma}$  est le taux de déformation, ou taux de cisaillement, subi par le fluide, il est donné par  $\dot{\gamma} = v_0/e$  (Fig. 1.1 (a)) et est constant entre les deux plaques. Contrairement au solide élastique, la notion de mémoire n'intervient pas pour un liquide visqueux. En effet, même après suppression de la contrainte, si le fluide a subi une contrainte  $\sigma$  pendant un temps  $t$ , il a subi une déformation permanente et irréversible donnée par  $\gamma = \sigma t/\eta$ .

Ces deux lois ne comportent pas de temps caractéristique, ce qui signifie que dans les deux cas le matériau répond instantanément à une sollicitation. Les fluides complexes ont des propriétés viscoélastiques, c'est-à-dire intermédiaires entre le liquide simple et le solide parfait. Ces propriétés sont dues à un couplage entre la structure et l'écoulement. À l'arrêt de la contrainte, les objets composant le fluide complexe retrouvent leur forme initiale en un temps caractéristique appelé temps de relaxation viscoélastique  $\tau$ .

Deux régimes de sollicitation peuvent être distingués, en fonction de la déformation  $\gamma$ , ou du taux de déformation  $\dot{\gamma}$ , et du temps caractéristique  $\tau$ . Le régime est dit linéaire si les objets composants la structure du fluide se déforment proportionnellement à la contrainte appliquée. C'est le cas pour des écoulements à mouvement oscillatoire d'amplitude inférieure à une valeur critique de déformation  $\gamma_c$ . Pour des écoulements de cisaillement continu,

la composante déterminante n'est plus la déformation  $\gamma$ , mais le taux de déformation  $\dot{\gamma}$ , qui peut être assimilé à une fréquence de sollicitation du matériau. En effet, pour ce type d'écoulement le régime est linéaire si  $\dot{\gamma} < \gamma_c/\tau$ . Dans ce cas le temps mis par les objets pour retrouver leur configuration initiale est plus court que le temps de sollicitation du matériau. Lorsque  $\dot{\gamma} > \gamma_c/\tau$ , les objets n'ont plus le temps de retrouver leur configuration initiale entre deux sollicitations, le régime est dit non linéaire. Le régime est également non linéaire quel que soit l'écoulement (oscillatoire ou cisaillement continu) pour des contraintes élevées. En effet, les objets étant déjà très déformés, ils ne peuvent plus se déformer proportionnellement à la contrainte, et des termes non linéaires interviennent dans la loi de comportement du matériau.

De façon classique, les mouvements oscillatoires de faible déformation constituent l'expérience de base de la rhéologie linéaire, alors que les expériences de rhéologie non linéaire sont réalisées pour n'importe quelle gamme de déformation, mais en mouvement de cisaillement continu.

### 1.1.2 Régime linéaire

Une façon simple de décrire la viscoélasticité d'un matériau en régime linéaire a été proposée par Maxwell [63, 70], en combinant les descriptions de Hooke et de Newton présentées précédemment. Contrairement aux modèles de Hooke et de Newton, ce modèle fait intervenir un temps caractéristique. Il permet la description du comportement d'un fluide viscoélastique à un seul temps de relaxation en régime linéaire. Par une analogie mécanique, le fluide viscoélastique peut être représenté par une association en série d'un ressort (le solide élastique) et d'un amortisseur (le liquide visqueux). La figure 1.2 est un schéma de la représentation mécanique du fluide de Maxwell. En série, les déformations, et

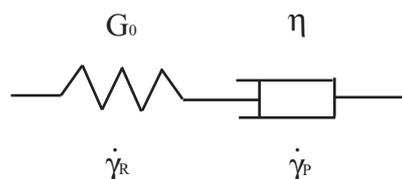


FIG. 1.2 – Représentation schématique du modèle de Maxwell : association en série d'un ressort (le solide, de module élastique  $G$ ), et d'un piston (le fluide, de viscosité  $\eta$ ).  $\dot{\gamma}_R$  et  $\dot{\gamma}_P$  sont les taux de déformation subis respectivement par le ressort et le piston sous l'action d'une contrainte  $\sigma$ .

donc les taux de déformation, s'ajoutent. Ainsi d'après les équations (1.2) et (1.3), le taux de déformation total du système est :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R + \dot{\gamma}_P = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.4)$$

Cette équation est l'équation de Maxwell. Elle est équivalente à :

$$\sigma + \tau \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

où  $\tau = \eta/G_0$  est le temps de relaxation de Maxwell. Un module complexe de cisaillement, solution de cette équation, peut alors être défini tel que :

$$\sigma(t) = G^* \gamma(t) = (G' + iG'') \gamma(t) , \quad (1.6)$$

où  $G'$  est le module élastique, ou de conservation, et  $G''$  le module visqueux, ou de perte. Ainsi pour un fluide de Maxwell soumis à un mouvement de déformation oscillatoire de fréquence  $\omega$  et d'amplitude suffisamment faible pour rester en régime linéaire, les modules élastiques et visqueux sont donnés par :

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} . \quad (1.7)$$

La figure 1.3 (gauche) montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la fréquence. Deux régimes de comportement peuvent être distingués, délimités par le temps de relaxa-

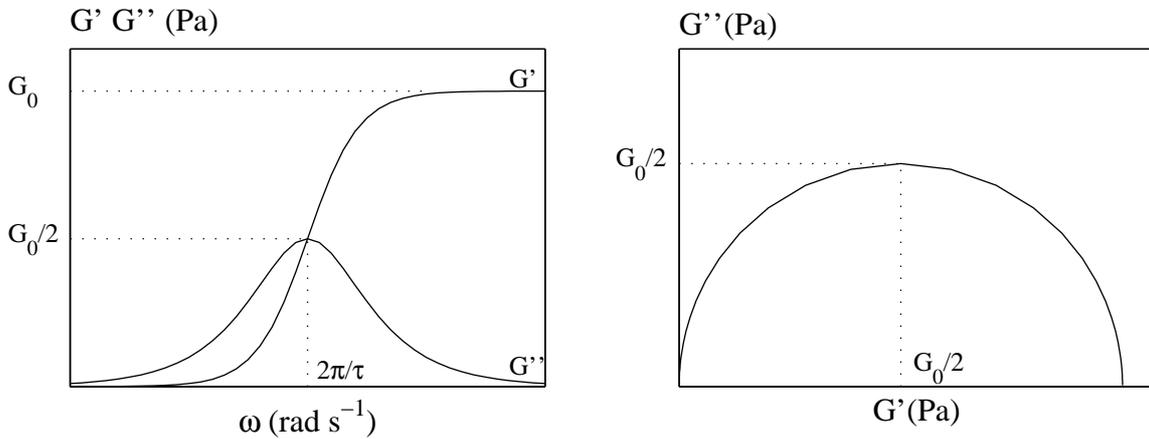


FIG. 1.3 – Modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  d'après le modèle de Maxwell. À gauche représentation en coordonnées linéaires en fonction de la fréquence, à droite diagramme Cole-Cole.

tion de Maxwell. À basse fréquence ( $\omega < 2\pi/\tau$ ), c'est-à-dire aux temps longs, la réponse du fluide est dominée par la composante visqueuse, le matériau se comporte comme un liquide visqueux. À haute fréquence ( $\omega > 2\pi/\tau$ ), c'est-à-dire aux temps courts, la réponse du fluide est dominée par la composante élastique, le matériau a un comportement proche du solide élastique. La représentation du diagramme de Cole (Fig. 1.3, droite) en demi cercle est caractéristique d'un comportement maxwellien.

### 1.1.3 Régime non linéaire

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le régime d'écoulement est dit non linéaire dans le cas de sollicitations pour lesquelles les « objets » constituant le fluide complexe n'ont pas le temps de retrouver leur configuration de repos. C'est le cas pour une sollicitation

oscillatoire lorsque  $\dot{\gamma} > \gamma_c/\tau$ , et quel que soit l'écoulement (oscillatoire ou cisaillement continu) pour des contraintes élevées.

L'expérience classique de rhéologie non linéaire consiste à déterminer la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement subis par un échantillon de fluide. Dans le cas d'un fluide newtonien, quelle que soit la gamme de contrainte, cette relation est linéaire, donnée par l'équation (1.3), où  $\eta$  est la viscosité du fluide. Pour les fluides complexes, ou non newtoniens, nous avons vu que le régime non linéaire est caractérisé par des objets constitutifs du fluide très déformés, qui ne peuvent plus se déformer proportionnellement à la contrainte. Les fluides complexes sont donc caractérisés par une relation non linéaire entre la contrainte et le cisaillement.

Notons qu'en régime non linéaire, il convient de distinguer le régime transitoire du régime stationnaire. Les comportements discutés ici sont ceux du régime stationnaire, qui peut être atteint plus ou moins rapidement selon les systèmes et la sollicitation. Le temps mis par un système pour atteindre le régime stationnaire est différent du temps caractéristique  $\tau$  de ce système, et dépend de la sollicitation (c'est-à-dire du cisaillement ou de la contrainte appliquée).

La figure 1.4 présente des exemples de courbes d'écoulement pour différents fluides complexes. Les comportements peuvent être très variés. La viscosité effective du fluide est

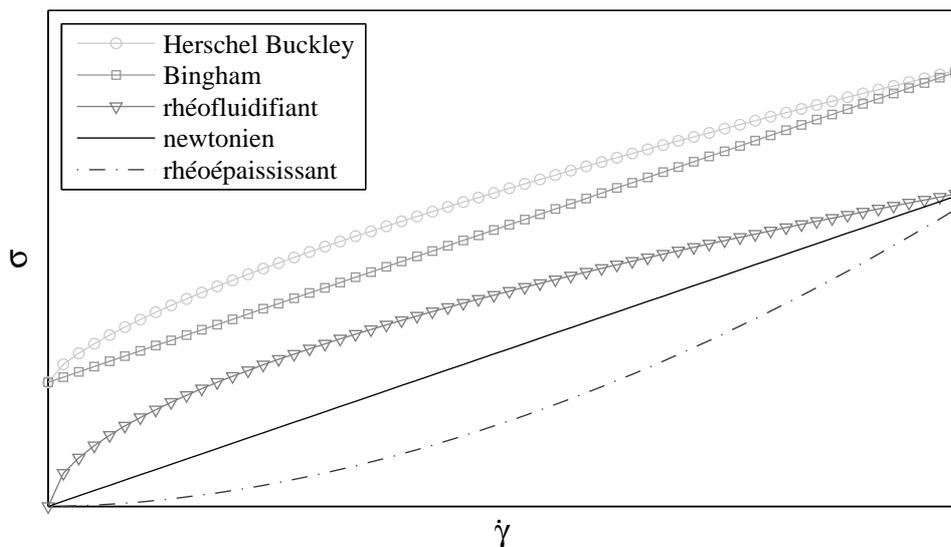


FIG. 1.4 – Exemples de courbes d'écoulement de fluides complexes.

connue en chaque point d'une courbe d'écoulement par le rapport  $\sigma/\dot{\gamma}$ .

Un fluide est dit rhéofluidifiant quand sa viscosité diminue lorsque le cisaillement (ou la contrainte) augmente. C'est le cas par exemple de certaines solutions de polymères, ou de micelles géantes. Pour ces systèmes, la rhéofluidification correspond à un désenchevêtrement des chaînes. Notons que contrairement aux solutions de polymères pour lesquelles la

rhéofluidification est continue, les solutions de micelles géantes présentent une rhéofluidification abrupte, que nous étudierons en détail plus tard, et tout au long de ce manuscrit.

Un fluide est rhéoépaississant lorsque sa viscosité augmente avec le cisaillement (ou la contrainte). C'est le cas de certaines solutions de polymères, suspensions de sphères ou systèmes de micelles géantes. Le rhéoépaississement est généralement provoqué par l'association des « objets » constitutifs du fluide complexe sous cisaillement.

Les fluides à seuil sont une autre catégorie de fluides complexes. Ils sont représentés sur la figure 1.4 par les fluides de Bingham et Herschell Buckley. Ils sont caractérisés par une contrainte seuil en-deçà de laquelle ils ne s'écoulent pas.

Ces comportements sont des exemples de comportements typiques que l'on peut rencontrer parmi les fluides complexes. Il en existe d'autres, qui peuvent être plus complexes, ou qui peuvent être une combinaison de ceux présentés ici. Dans les paragraphes suivants sont présentés quelques exemples de fluides complexes, puis quelques exemples d'utilisation.

#### 1.1.4 Quelques exemples de fluides complexes

Les phases de tensioactifs sont des fluides complexes très étudiés. Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est-à-dire constituée de parties de polarités différentes :

- une tête polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements polaires ioniques ou non, généralement courte et volumineuse,
- une queue apolaire constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées, dont le caractère hydrophobe augmente avec le nombre de carbones et décroît avec le nombre d'insaturations.

En solution, à l'équilibre thermodynamique ces molécules se placent préférentiellement à l'interface liquide-air, la partie ayant le plus d'affinités pour le liquide étant immergée. Dans l'eau par exemple, la tête hydrophile reste immergée. Lorsque la surface eau-air est saturée en tensioactifs, ceux-ci s'auto-assemblent afin de minimiser l'exposition des queues hydrophobes à l'eau. Les agrégats prennent par exemple la forme de micelles sphériques ou cylindriques, ou de bicouches (Fig. 1.5)... Dans un solvant de polarité inverse, des structures semblables inversées peuvent se former. La forme des agrégats dépend du volume de la tête hydrophile, de la longueur de la queue hydrophobe, de la concentration en tensioactifs, ou dans le cas de tensioactifs ioniques de la présence de contre-ions en solution. Les micelles géantes sont un exemple d'agrégats que peuvent former les phases de tensioactifs. Lorsque l'énergie de courbure des micelles sphériques devient trop importante, les agrégats s'allongent et prennent une forme cylindrique. Les phases ainsi structurées peuvent avoir des propriétés rhéofluidifiantes : au repos, les cylindres sont enchevêtrés et la solution a une viscosité élevée. Lorsque ces systèmes sont portés hors équilibre, par exemple sous l'action d'un cisaillement, les cylindres se désenchevêtrent et s'alignent les uns par rapport aux autres, générant ainsi une phase moins visqueuse. C'est une forme de couplage structure-écoulement.

D'autres exemples de fluides complexes largement étudiés sont les matériaux vitreux mous. Ils sont constitués d'une phase dispersée dans une autre, tels que les émulsions et les suspensions concentrées, ou les mousses par exemple. Ces matériaux sont caractérisés

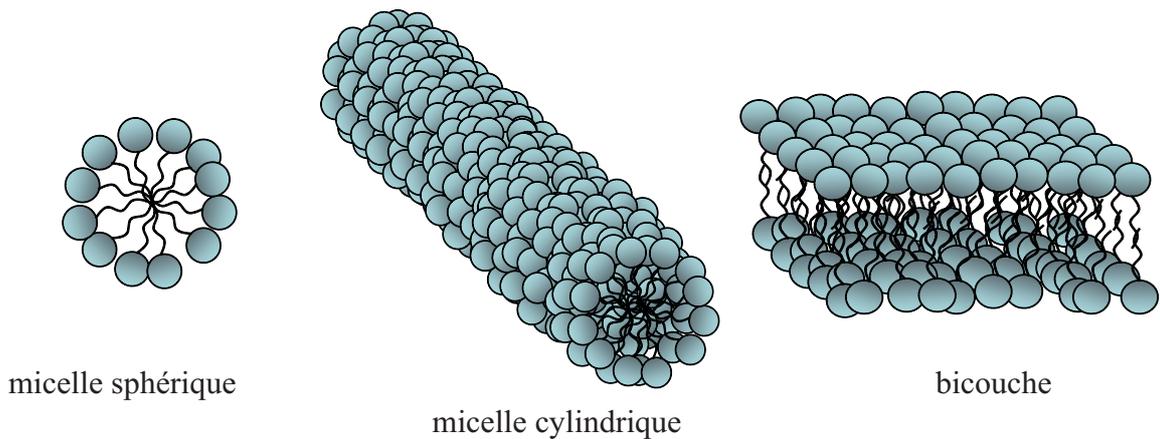


FIG. 1.5 – Illustration en coupe de quelques assemblages de tensioactifs.

au repos par une évolution lente de leurs propriétés physiques : ils ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique, et ils vieillissent. Les émulsions par exemple tendent toujours vers un état stable démixé. Cependant, ces solutions, dont la fabrication nécessite un apport d'énergie afin de créer la surface entre les deux phases non miscibles, peuvent être stabilisées par l'ajout de tensioactif, ce qui augmente leur durée de vie. Les études rhéologiques sont alors menées sur des émulsions cinétiquement stables. Le couplage structure-écoulement est encore une fois parfaitement illustré par le comportement de ce système. Au repos, les gouttes d'une émulsion concentrée sont au contact. Pour que l'émulsion s'écoule, il faut une contrainte suffisamment élevée pour qu'une goutte puisse « sauter » par-dessus sa voisine. Ceci se traduit par la présence d'une contrainte seuil dans la courbe d'écoulement d'un tel système.

### 1.1.5 Applications

Les fluides complexes sont très présents dans la vie quotidienne. Nous donnons ici quelques exemples de fluides complexes utilisés dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pétrolière.

Dans l'industrie alimentaire, la non-linéarité des propriétés rhéologiques se retrouve dans de nombreux mets. La mayonnaise est un exemple parmi les plus populaires. Il s'agit d'une émulsion constituée de gouttes d'huile dans une phase continue aqueuse, du jus de citron par exemple, additionnée d'un jaune d'oeuf qui fournit le tensioactif nécessaire à la stabilisation des gouttes. La mayonnaise est un fluide rhéofluidifiant à seuil (Herschel Buckley), elle a un comportement plutôt solide au repos, mais s'écoule au-delà d'une contrainte seuil fixée par la taille des gouttes d'huile et la tension interfaciale à la surface de celles-ci. La crème glacée, le ketchup, la moutarde, le lait, les mousses, les yaourts, et bien d'autres encore, sont des fluides complexes que nous apprécions en partie pour leur propriétés rhéologiques, puisque ce sont elles qui confèrent à un aliment son aspect et sa texture.

De nombreux produits cosmétiques utilisent les propriétés non linéaires des fluides complexes pour satisfaire les attentes des consommateurs, notamment en terme de texture. Le dentifrice par exemple, doit facilement sortir de son tube pour être étalé sur une brosse à dents, mais ne doit pas couler une fois déposé sur celle-ci. Il en est de même pour les shampoings et gels-douche, qui doivent facilement sortir de leur conditionnement, sans être trop fluide dans la main. Pour des crèmes cosmétiques également, la texture lors de l'application en couche mince, qui est pilotée par la rhéologie de la crème, doit être agréable. Ces crèmes sont par exemple des mousses ou des émulsions, avec ou sans additifs polymères pour les texturer. Par ailleurs, concernant la production industrielle des produits cosmétiques tout comme celle des aliments, la rhéologie est déterminante puisque les processus de fabrication et de conditionnement font intervenir des écoulements.

L'industrie pétrolière fait également appel au comportement non linéaire des fluides complexes pour résoudre certains problèmes. Lors du forage des puits de pétrole, des brèches sont créées et la roche qui contient le pétrole est fragilisée. Pour ne pas que les puits s'effondrent sur eux-mêmes, il est nécessaire d'injecter des fluides de fracturation au sein même de ces puits. Les fluides de fracturation sont des solutions de tensioactifs ou de polymères. En réalité, un mélange de fluide de fracturation et de sable est injecté dans les fractures. Ce mélange doit maintenir le réseau de cavités constituant le puits de pétrole en colmatant les fractures, mais il doit également pouvoir être facilement injecté, sans boucher le puits afin de permettre l'extraction du pétrole. En terme de propriétés rhéologiques, le fluide de forage doit être rhéofluidifiant pour une injection facile, et viscoélastique afin de soutenir la structure du puits. Il est par ailleurs important que le fluide de fracturation ait un rapide retour de viscosité après cisaillement. En récupération assistée du pétrole également, les fluides complexes peuvent se révéler utiles. Afin d'extraire le maximum de pétrole d'un puits, il existe différentes techniques, parmi lesquelles une méthode chimique. On appelle récupération primaire la récupération du pétrole qui jailli spontanément (sous la différence de pression entre le puits lors de son forage et l'atmosphère). Cette récupération ne représente qu'une faible partie la contenance totale d'un puits de pétrole. Une partie supplémentaire piégée peut être récupérée par injection d'eau dans des puits secondaires, destinée à pousser du pétrole piégé vers le puits de production. En récupération assistée du pétrole par voie chimique, des additifs polymères ou tensioactifs sont ajoutés à cette phase aqueuse. Ils ont pour but de la viscosifier et d'abaisser la tension interfaciale avec le pétrole pour optimiser les taux de récupération.

Les matières polymères sont également largement utilisées dans l'industrie pour des applications telles que le textile, les emballages, ou simplement la fabrication d'objets en plastique. Une importante partie du processus industriel concerne la mise en forme de ces matériaux. La rhéologie du système polymère est cruciale dans cette étape. De nombreux autres domaines font intervenir les fluides complexes, tels que l'électronique avec les cristaux liquides, ou le bâtiment avec le ciment.

La diversité des applications dans lesquelles les fluides complexes sont utilisés montre l'importance de la compréhension des phénomènes en jeu lors de leur écoulement.

## 1.2 Rhéométrie « classique »

### 1.2.1 Techniques de mesure

Les propriétés rhéologiques d'un fluide sont classiquement mesurées par un rhéomètre rotatif, constitué d'un axe et d'une géométrie qui subit le mouvement de l'axe. Cette géométrie est elle-même composée d'une partie mobile fixée à l'axe de rotation du rhéomètre, le rotor, et d'une partie fixe, le stator. L'échantillon de fluide est placé entre le rotor et le stator, dans ce que l'on appelle l'entrefer de la géométrie. Les variables rhéologiques de contrôle du mouvement sont soit la vitesse de rotation de l'axe du rhéomètre  $\Omega$ , soit le couple  $\Gamma$  qui lui est appliqué. Nous verrons plus tard comment la contrainte et le cisaillement sont déduits de ces grandeurs. Dans les deux cas, la mise en mouvement de l'axe de rotation du rhéomètre cisaille l'échantillon placé dans l'entrefer. La géométrie la plus simple pour la mesure des propriétés rhéologiques est celle générant un écoulement de cisaillement pur, comme représenté figure 1.1, où la contrainte est constante dans l'ensemble de la géométrie. Dans la pratique, les géométries sont des approximations de cette géométrie simple, et les plus fréquemment utilisées sont la géométrie cône-plan, et la cellule de Couette (Fig. 1.6).

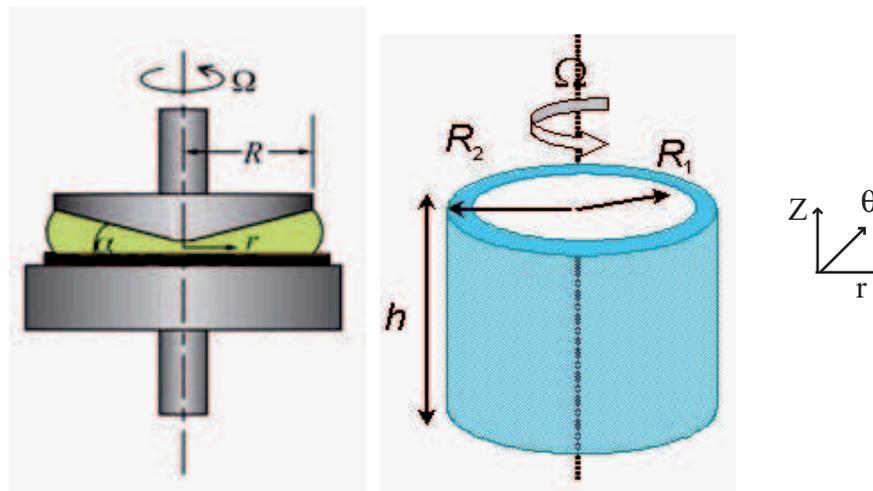


FIG. 1.6 – Schémas d'une géométrie cône-plan (à gauche), et d'une cellule de Couette (à droite).

#### Cellule cône-plan

La cellule cône-plan est constituée d'une surface plane, le stator, et d'une géométrie conique d'angle  $\alpha$  et de rayon  $R$ , le rotor. Si l'angle  $\alpha$  est suffisamment petit ( $< 5^\circ$ ), le cisaillement et la contrainte sont constants dans tout l'entrefer, et peuvent être calculés par les expressions suivantes :

$$\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{r \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad , \quad \sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad . \quad (1.8)$$

## Cellule de Couette

La cellule de Couette est constituée de deux cylindres concentriques de hauteur  $h$  et de rayon  $R_1$  et  $R_2$ . L'un des cylindre est fixe, l'autre mobile. Compte tenue de la symétrie de la géométrie, le champ de vitesse est de la forme  $\vec{v} = v(r)\vec{\theta}$ , et la seule composante non nulle du tenseur des contraintes est  $\sigma_{r\theta}$ , donnée par :

$$\sigma_{r\theta}(r) = \frac{\Gamma}{2\pi H r^2} . \quad (1.9)$$

Contrairement à la géométrie cône-plan, la contrainte n'est pas constante dans tout l'entrefer, et varie en  $1/r^2$ . Dans cette configuration en coordonnées cylindriques, le cisaillement, qui dépend également de la position dans l'entrefer, est donné par :

$$\dot{\gamma}(r) = -r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v}{r} \right) . \quad (1.10)$$

La connaissance du champ de vitesse au sein de l'entrefer est donc nécessaire au calcul du cisaillement local, la seule connaissance de la vitesse de rotation de l'axe ne suffit pas. Le cisaillement local est donc défini par la loi rhéologique du fluide, qui est cependant inconnue au moment de la mesure. Il faudrait donc présupposer une loi rhéologique afin de calculer les taux de cisaillement et la contrainte à partir de la vitesse de rotation de l'axe ainsi que du couple. Cette analyse est proposée par certains rhéomètres en mode avancé. En pratique, les rhéomètres travaillant avec ce type de cellule indiquent des valeurs moyennes de ces grandeurs rhéologiques pour un fluide newtonien  $\sigma_{r\theta}(r) = \eta \dot{\gamma}(r)$  :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi H R_1^2 R_2^2} \Gamma , \quad \langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \Omega . \quad (1.11)$$

Dans le cas d'un entrefer étroit ( $(R_2 - R_1)/R_1 \ll 1$ ), les mesures rendent correctement compte de tous les comportements rhéologiques.

## 1.2.2 Limitations

Pour les mesures de rhéométrie présentées précédemment, les hypothèses sur l'écoulement sont les suivantes : isotherme, stationnaire, sans inertie, et homogène (c'est-à-dire avec des profils de vitesse linéaires et pas de glissement). La rhéométrie classique, fournissant une information globale moyennée sur l'ensemble de l'entrefer de la cellule, devient limitante dans le cas des fluides complexes, où toutes ces hypothèses ne sont pas forcément vérifiées.

### 1.2.2.1 Instabilité inertielle

Cette instabilité n'est pas caractéristique des fluides complexes, elle intervient également dans les écoulements de fluides newtoniens. Dans l'écoulement d'un fluide de viscosité  $\eta$  et de densité  $\rho$ , le transport de quantité de mouvement s'effectue par diffusion et par

convection. Le nombre de Reynolds, nombre sans dimension qui correspond au rapport des effets inertiels et des effets de viscosité, permet d'identifier le mécanisme dominant dans le transport de la quantité de mouvement. Il est donné par :

$$Re = \frac{\rho L v}{\eta}, \quad (1.12)$$

où  $v$  est la vitesse du fluide, et  $L$  la dimension caractéristique de l'écoulement. À faible nombre de Reynolds, l'écoulement est stabilisé par les effets visqueux qui prédominent. Pour des nombres de Reynolds élevés ( $Re > 1$ ), les effets inertiels ne sont plus négligeables, le transport de quantité de mouvement se fait essentiellement par convection : des instabilités peuvent se développer. C'est notamment le cas en cellule de Couette lorsque la vitesse de rotation de l'axe devient supérieure à une vitesse critique : un écoulement secondaire apparaît sous la forme de rouleaux de taille caractéristique  $R_2 - R_1 = e$ . Cette instabilité, appelée instabilité de Taylor-Couette, provient du gradient radial de force centrifuge dans l'entrefer de la cellule de Couette. Ici encore un nombre sans dimension, le nombre de Taylor, permet de comparer les effets de la force centrifuge par rapport aux effets visqueux, qui tendent toujours à stabiliser l'écoulement :

$$Ta = \frac{\Omega^2 e^3 \bar{R}}{\nu^2} = \frac{\dot{\gamma}^2 e^5 \bar{R} \rho^2}{R_1^2 \eta^2}, \quad (1.13)$$

où  $\bar{R} = (R_1 + R_2)/2$  est le rayon moyen et  $\nu$  la viscosité cinématique. Une valeur critique  $Ta = 1712$  [33], sépare un régime aux faibles nombres de Taylor où l'instabilité ne se développe pas, d'un régime aux nombres de Taylor élevés où elle se développe.

### 1.2.2.2 Instabilité élastique

Cette instabilité est caractéristique des fluides complexes. Lors du régime transitoire en réponse à une sollicitation, un fluide viscoélastique emmagasine de l'énergie élastique. Cette énergie est à l'origine de contraintes élastiques, qui se traduisent par la présence de forces normales dans les écoulements de certains fluides complexes. Ces forces normales se manifestent expérimentalement par l'effet Weissenberg : un fluide à forces normales en écoulement entre deux plaques parallèles tend à écarter ces deux plaques. Les forces normales augmentent avec le cisaillement, et en sont généralement des fonctions non linéaires. Le développement d'instabilités élastiques dans un fluide à forces normales est lié à la courbure des lignes de courant dans les cellules d'écoulement rotatives. Elles apparaissent pour des nombres de Taylor très inférieurs au seuil d'instabilités inertielles [46, 75]. Le nombre de Weissenberg ( $W_i = \tau \dot{\gamma}$ ), nombre sans dimension qui correspond au rapport entre le temps de relaxation du système et le temps de sollicitation, permet de prédire si il y aura ou non une instabilité dans un écoulement. Par exemple en cellule de Couette pour un fluide viscoélastique, l'instabilité apparaît dès lors que  $e/R_1 W_i^2 > 35$  [64].

Concrètement, lors de la mesure de la courbe d'écoulement d'un fluide à contrainte normale en rhéométrie classique, si en augmentant le cisaillement les forces normales deviennent trop importantes, l'échantillon est éjecté de la cellule. C'est ce qui rend la mesure

de la courbe d'écoulement aux gammes de contrainte ou cisaillement élevées pour des fluides à forces normales impossible.

### 1.2.2.3 Écoulements hétérogènes

La figure 1.7 présente différents cas possibles d'écoulements hétérogènes dans les fluides complexes : le profil de vitesse n'est pas linéaire.

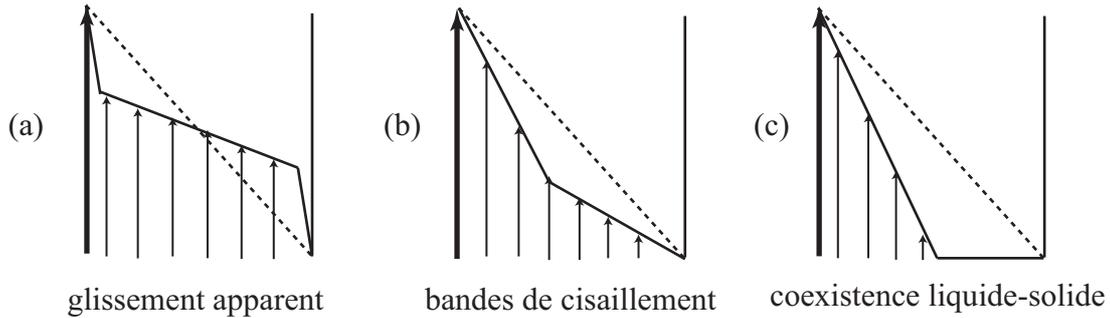


FIG. 1.7 – Profils de vitesse d'écoulements hétérogènes en géométrie de cisaillement pur. En ligne pointillée le profil correspondant à un écoulement homogène.

La figure 1.7 (a) illustre le phénomène de glissement apparent. Il est généralement interprété comme la présence de fines couches de fluide peu visqueuses fortement cisillées près des parois (par exemple de la phase continue dans une émulsion où il y a déplétion des gouttes près des parois [4, 72]), appelées films de lubrification [3]. Dans ce cas, la condition de non glissement est toujours respectée, et le cisaillement mesuré (ou imposé) par le rhéomètre est toujours le cisaillement vrai moyen subi par le fluide. Mais le cisaillement réellement subi par l'échantillon en volume est inférieur au cisaillement mesuré (ou appliqué) par le rhéomètre, ce qui peut conduire à une erreur sur l'estimation des propriétés rhéologiques du fluide.

Comme nous l'avons vu précédemment (section 1.1.4, page 20), les écoulements de fluides complexes sont caractérisés par un couplage structure-écoulement. Pour un même fluide, différentes organisations microstructurales peuvent exister suivant le taux de cisaillement subi par l'échantillon. Si la courbe d'écoulement révèle une transition abrupte entre les différentes microstructures, l'écoulement peut se ségréger en plusieurs zones de viscosités différentes. L'écoulement en bandes de cisaillement (Fig. 1.7 (b)) est caractéristique de certains systèmes de tensioactifs, et notamment des micelles géantes dont il est question dans cette thèse. Ces systèmes présentent une transition fortement rhéofluidifiante caractérisée par l'existence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement, qui est à l'origine d'un écoulement non homogène [14, 15, 36, 52, 73]. Mais ce type d'écoulement a également été observé dans d'autres systèmes : phases lamellaires [30], polymères associatifs [42], systèmes à transition fortement rhéoépaississante [13].

La figure 1.7 (c) présente un écoulement hétérogène caractéristique d'un gel (par exemple des systèmes diphasiques adhésifs [7, 68]). Il apparaît qu'une partie de l'échantillon a un

comportement fluide, tandis que l'autre a un comportement solide. Ces profils sont caractéristiques d'une transition discontinue d'un état dit pâteux à viscosité infinie, à un état fluide de viscosité finie.

#### 1.2.2.4 Fluctuations temporelles

Des phénomènes non stationnaires aux dynamiques « lentes » (relativement au temps caractéristique du système) peuvent intervenir dans les écoulements de certains fluides complexes : alors que la variable rhéologique imposée est maintenue constante, la réponse du fluide fluctue dans le temps. Un tel phénomène a été observé expérimentalement notamment dans certains systèmes de micelles géantes [6, 41]. Une explication possible quant à l'origine des dynamiques lentes est l'existence de réarrangements périodiques de la structure du fluide, comme cela a été mis en évidence pour une phase lamellaire [79], ou un système de micelles géantes rhéoépaississantes [78].

## 1.3 Micelles géantes

### 1.3.1 Comportement à l'équilibre

Nous avons précédemment vu que les tensioactifs, qui sont des molécules amphiphiles, peuvent former des agrégats en solution (section 1.1.4, page 20). La figure 1.5 en présente quelques exemples, parmi lesquelles les micelles cylindriques. Ces systèmes sont généralement appelés micelles géantes, en raison de la taille que peuvent atteindre les cylindres (jusqu'à quelques microns de longueur, pour un rayon de l'ordre de la taille d'une molécule de tensioactif, soit quelques nanomètres). On les appelle également polymères vivants ; en effet leur taille ainsi que leur structure rappellent celles d'un polymère, à la différence qu'il ne s'agit pas d'une chaîne de liaisons covalentes. Il existe en fait une dynamique de cassure-recombinaison des chaînes, ce qui leur vaut le qualificatif de « vivants ». La longueur des micelles n'est donc pas fixée par une réaction chimique, mais par un équilibre thermodynamique. Cet équilibre est défini par la compétition entre l'entropie de mélange, qui tend à favoriser les petits agrégats, et l'énergie que coûte la création d'une interface courbée aux extrémités de la micelle (énergie de bout). Il est possible de calculer la distribution du nombre d'agrégation (c'est-à-dire le nombre de tensioactifs par micelle), ou de longueur de micelles en fonction de l'énergie de bout, la température, et la concentration en molécule de tensioactif [8, 63]. Il en résulte notamment que la distribution de taille des cylindres est large. Paradoxalement, les systèmes de micelles géantes sont généralement très bien décrits en régime linéaire par le modèle de Maxwell. Or ce modèle est caractéristique des fluides à un seul temps de relaxation (section 1.1.2, page 17), ce qui, dans le cas de polymères, correspondrait à un système très monodisperse. Mais les micelles géantes sont un système dynamique : les chaînes subissent constamment des cassures et recombinaisons, et le temps moyen capté par le modèle de Maxwell correspond à la longueur moyenne des chaînes.

À faible concentration en tensioactifs, ou en régime dilué, les micelles géantes sont isolées. La viscosité varie alors linéairement avec la fraction volumique de micelles [63]. Au-

delà d'une concentration critique, les micelles sont enchevêtrées, c'est le régime semi-dilué. Ces enchevêtrements modifient considérablement les propriétés rhéologiques du système, et la viscosité est une loi de puissance de la fraction volumique en micelles géantes. Une nouvelle grandeur caractéristique du système intervient alors : le paramètre de maille  $\xi$ , ou distance entre enchevêtrements. En régime semi-dilué, le paramètre de maille diminue lorsque la concentration en tensioactifs augmente. Lorsque la concentration en tensioactifs est augmentée au-delà du régime semi-dilué, c'est le régime concentré, où le paramètre de maille  $\xi$  est de l'ordre de la longueur de persistance, ou plus petit [9].

Dans cette thèse nous nous intéressons au régime semi-dilué de systèmes rhéofluidifiants.

### Le modèle de Cates

Le modèle de Cates [19, 20, 21] fournit une description théorique des systèmes de micelles géantes en régime semi-dilué, construite sur la combinaison de deux temps caractéristiques du système : le temps de reptation  $\tau_{rep}$  et le temps de cassure-recombinaison, ou temps de vie  $\tau_{vie}$ . Il permet de prédire la viscoélasticité linéaire et la viscosité du système.

Par analogie avec les polymères, la relaxation de la contrainte s'opère par un phénomène de reptation de la chaîne primitive [24, 31]. En régime semi-dilué, une chaîne est confinée dans un tube fictif formé par ses voisines. La chaîne primitive correspond à l'axe de ce tube entre deux enchevêtrements. Le concept de reptation implique qu'en réponse à une sollicitation, les chaînes étirées ont la possibilité de se déplacer le long du tube initial par des mouvements de va-et-vient, et ainsi de relaxer les contraintes engendrées par la déformation. Ce mouvement est caractérisé par un temps  $\tau_{rep}$ , qui correspond au temps mis par la chaîne primitive pour quitter son tube initial par mouvement de reptation.

Contrairement aux polymères, les micelles géantes possèdent une dynamique de cassure-recombinaison qui participe également à la relaxation de la contrainte engendrée par une déformation. Cette dynamique est caractérisée par un temps  $\tau_{vie}$ , qui est inversement proportionnel à la longueur des chaînes.

Dans le cas où  $\tau_{vie} < \tau_{rep}$ , le phénomène de cassure-recombinaison doit être pris en compte. Lors du mouvement de reptation, les micelles peuvent se scinder. Les nouvelles micelles ainsi générées « oublient » instantanément leur configuration initiale. Ce processus accélère la relaxation par rapport à un mouvement de reptation simple. Le temps caractéristique est alors défini par :

$$\tau_0 \approx \sqrt{\tau_{vie} \tau_{rep}} . \quad (1.14)$$

L'existence d'un seul temps caractéristique résulte donc d'un « brassage » des micelles au cours du temps. Cette théorie permet également de calculer la valeur du module élastique  $G_0$ , qui dépend entre autre du paramètre de maille ( $G_0 \approx k_B T / \xi^3$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  la température), ainsi que de la viscosité à cisaillement nul ( $\eta_0 \approx \tau_0 G_0$ ). Le modèle de Cates fournit donc une description microscopique des systèmes de micelles géantes en régime linéaire.

## 1.3.2 Comportement sous écoulement

### 1.3.2.1 Expériences

Le comportement sous écoulement des micelles géantes dépend de la concentration en tensioactifs. À très faible concentration, ces systèmes ont un comportement rhéoépaississant. En régime semi-dilué, ils sont rhéofluidifiants, et en régime concentré, ils présentent une transition de phase isotrope-nématique induite par le cisaillement. Les expériences sur les systèmes de micelles géantes sont abondantes dans la littérature, sur de nombreux systèmes. Rappelons que dans cette thèse nous ne nous intéressons qu'à des systèmes en régime semi-dilué.

Le comportement fortement rhéofluidifiant des micelles géantes en régime semi-dilué est caractérisé par l'existence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement. Ce plateau de contrainte a été mis en évidence expérimentalement dans de nombreux systèmes, et à notre connaissance pour la première fois en 1991 pour CPCl-Sal [69] (mélange de chlorure de cetylpyridinium et de salicylate de sodium). La figure 1.8 représente schématiquement une courbe d'écoulement typique pour un système de micelles géantes rhéofluidifiant en régime semi-dilué. Elle est caractérisée par la présence d'un plateau de

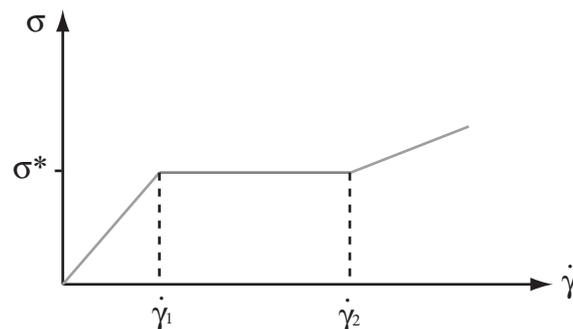


FIG. 1.8 – Représentation schématique de la courbe d'écoulement typique des micelles géantes rhéofluidifiantes en régime semi-dilué.

contrainte, qui se manifeste sous écoulement par un phénomène de « shear-banding » ou écoulement en bandes de cisaillement. Ce plateau de contrainte sépare une branche à bas taux de cisaillement visqueuse, d'une branche à hauts taux de cisaillement plus fluide.

Des mesures de vélocimétrie locale ont montré que ce comportement rhéologique est à l'origine de profils de vitesse hétérogènes [17, 52, 54, 73]. Ces expériences confirment expérimentalement le scénario de « shear-banding » classique : pour  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$  (Fig. 1.8), l'écoulement est rhéofluidifiant, mais homogène. À l'entrée du plateau de contrainte  $\sigma^*$ , il se ségrège en deux bandes supportant les taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$  (taux de cisaillement à l'entrée et à la sortie du plateau de contrainte  $\sigma^*$ , la figure 1.9 (b) propose une illustration de cette situation en cellule de Couette). Au-delà de  $\dot{\gamma}_2$ , l'écoulement est à nouveau homogène. La référence [73] montre que la proportion de bande cisailée augmente avec le cisaillement

appliqué selon la loi du levier, et qu'en cellule de Couette, la ségrégation de l'écoulement en bandes de cisaillement apparaît à une contrainte fixe.

Dans le régime semi-dilué, des expériences de biréfringence révèlent la coexistence de deux zones d'intensité de biréfringence différente [10, 25, 26, 49]. L'une de ces deux zones, la plus intense, qui correspond à la zone fortement cisailée, c'est-à-dire à la branche haute de la courbe d'écoulement, suggère la présence d'une phase présentant une organisation. Mais à notre connaissance, la structure des phases induites par le cisaillement n'est pas connue, aucune expérience n'a permis de la déterminer. Par ailleurs, aucune expérience n'a pu mettre en évidence des variations de concentrations dans ces écoulements. Il n'est donc pas possible de conclure quand à l'organisation des bandes de cisaillement en terme de structure ou de concentration. Cependant, les expériences de biréfringence mettent clairement en évidence la coexistence de deux phases différentes, différemment organisées.

Les expériences réalisées sur ces systèmes ont également révélé des comportements plus complexes que le simple scénario de « shear-banding » proposé aux paragraphes précédents. En effet, les micelles géantes peuvent présenter des dynamiques spatio-temporelles compliquées [54]. Notamment, des expériences de biréfringence de Lerouge *et al.* [48] en cellule de Couette ont mis en évidence des fluctuations périodiques de l'interface entre les bandes différemment cisillées dans l'entrefer d'une cellule de Couette.

### 1.3.2.2 Théories

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour tenter de rendre compte du « shear-banding ». Une description adaptée au régime semi-dilué est proposée par Spenley *et al.* [76]. Ce modèle est basé sur le modèle de Cates présenté précédemment (section 1.3.1, page 28), il s'appuie sur la dynamique des chaînes de micelles géantes. La courbe d'écoulement prévue par ce modèle est présentée figure 1.9 (a). Elle présente une zone instable

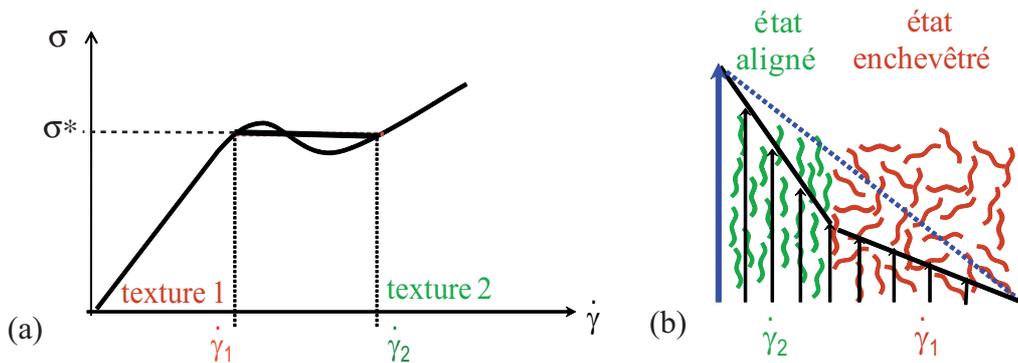


FIG. 1.9 – (a) Courbe d'écoulement prédite par le modèle de Spenley [76]; (b) Illustration du scénario de shear-banding dans l'entrefer d'une cellule de Couette : en trait plein le profil de vitesse correspondant, en tirets le profil de vitesse attendu pour un écoulement homogène, et orientation possible des micelles géantes.

entre  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ , où l'écoulement se ségrège en bandes de cisaillement. Une illustration de

cette situation en cellule de Couette est présentée figure 1.9 (b) : l'écoulement se sépare en deux parties subissant des taux de cisaillement différents  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ . Ce modèle constitutif microscopique ne tient cependant pas compte de certains phénomènes physiques importants, tels que le couplage entre l'écoulement et la concentration ou l'orientation collective [22]. Par ailleurs, la courbe d'écoulement donnée par ce modèle présente une zone multivaluée en contrainte entre  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ , et le modèle ne fournit aucun critère de sélection d'une valeur précise de la contrainte plateau  $\sigma^*$ .

Une autre approche, plus macroscopique, consiste à considérer que la contrainte totale subie par le fluide est une somme de deux contributions : la contrainte  $\sigma_p$  subie par les chaînes de polymères « vivants », décrite à partir de considérations microstructurales, et une contribution newtonienne du solvant. La description la plus largement employée a été initialement proposée par Johnson et Segalman [43], puis reprise et développée par Olmsted *et al.* [51, 60]. Olmsted *et al.* proposent l'introduction dans l'équation constitutive de termes non locaux nécessaires à une description correcte d'un écoulement en bandes de cisaillement. En effet, le modèle de Spenley *et al.* ne permettait pas de sélectionner la valeur précise de la contrainte à laquelle l'écoulement se ségrège. L'introduction de termes non locaux, qui permet de décrire la structure de l'interface entre les deux bandes différemment cisillées, a permis de sélectionner une valeur unique de la contrainte plateau [60]. Ces termes non locaux sont introduits de façon phénoménologique par analogie avec d'autres systèmes. Ils sont justifiés dans le cadre d'une description microscopique fine pour des systèmes de cristaux liquides ou des fondus de polymères. Cette description macroscopique est adaptable à tout type de géométrie et de conditions aux limites [1]. Elle permet également de capturer la dynamique temporelle des systèmes à « shear-banding » [34, 35]. Par ailleurs, des effets de couplage entre l'écoulement et des quantités microstructurales (la concentration par exemple) peuvent être inclus dans cette description.

Notons que l'introduction de termes non locaux a également été proposée dans une approche purement phénoménologique [29], où ils permettent également la sélection d'un plateau de contrainte unique. Ici les termes non locaux traduisent la continuité des propriétés rhéologiques du fluide à l'interface entre les bandes différemment cisillées. Ce modèle, que nous reprendrons plus tard afin de le comparer à nos données expérimentales, sera expliqué en détail au Chapitre 3.

## 1.4 Problématique - organisation du manuscrit

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques manifestations du caractère complexe de la rhéologie des micelles géantes. La présence d'hétérogénéités dans les profils de vitesse et les phénomènes dynamiques rendent les mesures de rhéologie classique particulièrement inappropriées pour ces systèmes. La mise en oeuvre de dispositifs expérimentaux permettant de sonder localement l'écoulement ainsi que des travaux théoriques ont permis de partiellement comprendre ces systèmes. Mais il subsiste de nombreuses questions. Par ailleurs, mis à part quelques expériences dans des conduites cylindriques larges (2 mm de diamètre minimum) [16, 53, 56], la plupart des études sont menées en géométrie de cisaillement pur

(en cellule de Couette ou cône-plan). Récemment, Degré *et al.* se sont intéressés aux écoulements à profils de Poiseuille en géométrie confinée [27]. Ils ont proposé une approche en rhéologie locale dans une géométrie confinée, qui permet d'accéder au couple  $(\sigma, \dot{\gamma})$  en tout point d'un écoulement [28]. Cette technique a spécialement été développée pour des écoulements microfluidiques. En effet, la microfluidique présente un certain nombre d'avantages pour l'étude des écoulements de fluides complexes. La conséquence première de la miniaturisation des écoulements est la diminution du nombre de Reynolds (Éq. 1.12, page 25). Ainsi, de façon classique en microfluidique le nombre de Reynolds est faible ( $Re < 1$ ), les effets visqueux prédominent, l'écoulement est laminaire. Par ailleurs, les techniques de microfabrication permettent la mise au point rapide et facile de toutes sortes de géométries. La microfluidique assure donc un bon contrôle, à la fois de l'hydrodynamique de l'écoulement, et des géométries de l'écoulement. En outre, le grand rapport surface/volume offert par la microfluidique permet une étude sensible aux conditions de parois, c'est-à-dire à la nature des surfaces du microcanal. Une puce microfluidique est par ailleurs facile à instrumenter : il est donc possible d'effectuer des analyses variées sur l'écoulement.

Nous avons précédemment évoqué que seule l'introduction de termes non locaux dans les équations constitutives permettait d'assurer une sélection robuste du plateau de contrainte auquel l'écoulement se ségrège en bandes de cisaillement. Il manque cependant une preuve expérimentale de l'existence de ces effets non locaux. Nous allons donc exploiter la possibilité offerte par la microfluidique d'effectuer des écoulements de Poiseuille à fort gradient de contrainte. Nous pensons en effet qu'avec un fort gradient de contrainte, la manifestation des effets non locaux sera plus visible, et donc quantifiable.

Le contenu du manuscrit a déjà été détaillé dans l'introduction. Rappelons que le chapitre suivant est consacré à la description de la technique de rhéologie locale utilisée pour cette thèse. Le principe général est présenté : le champ de contrainte est calculé en chaque point du microcanal, et la mesure du profil de vitesse en ces points fournit une estimation du cisaillement local. Le profil de vitesse est mesuré par une technique de PIV (Particle Image Velocimetry), également présentée dans ce chapitre. Cette technique est alors illustrée par un écoulement de fluide newtonien.

La seconde partie de ce manuscrit, qui est la plus conséquente car elle a fait l'objet de la plus grande partie du travail de thèse, porte sur l'étude des écoulements de micelles géantes en microcanal droit. Dans le Chapitre 3, les phénomènes non locaux sont mis en évidence pour un système de micelles géantes : le CPCI-Sal à 6 %. L'analyse des profils de vitesse et la déduction de la rhéologie locale sont présentées dans les détails. Un modèle phénoménologique que nous avons évoqué dans ce chapitre [29] est alors expliqué, appliqué à notre configuration expérimentale et discuté. Il permet la quantification des effets non locaux par la détermination d'un coefficient de diffusion du cisaillement dans les micelles géantes. Le Chapitre 4 montre l'influence du système de micelles géantes et de la concentration sur les effets non locaux. Le Chapitre 5 porte sur l'influence du confinement et des natures de surface sur les effets non locaux. Le Chapitre 6 présente des phénomènes temporels observés dans les écoulements de micelles géantes en canaux droits : établissement du profil de vitesse et dynamique à haute vitesse.

La troisième partie de ce manuscrit, qui est en fait le Chapitre 7, présente une étude

préliminaire des écoulements en milieux poreux. Une technique expérimentale basée sur l'analyse de données thermiques alternative à la PIV a été développée et validée pour un fluide newtonien. Enfin des premiers résultats sur les écoulements de micelles géantes sont présentés.



## Chapitre 2

# La vélocimétrie en microfluidique : un outil de rhéologie locale

Une technique de mesure de rhéologie locale est présentée dans ce chapitre. Cette technique est basée à la fois sur la mesure de profils de vitesse dans un microcanal, qui permet d'accéder au cisaillement local, ainsi que sur le calcul du champ de contrainte dans ce même microcanal. Dans une première partie nous présentons le principe général de la rhéologie locale, puis le cadre de notre étude est précisé : nous travaillons dans une géométrie adaptée à une simplification du champ de contrainte. Dans une seconde partie sont répertoriées les techniques de microfabrication utilisées pour fabriquer des canaux de géométrie adaptée à la mesure de rhéologie locale. Il s'agit de canaux droits de fort rapport d'aspect. L'étude de l'influence de la surface sur l'écoulement faisant partie de nos objectifs, nous avons utilisé différentes techniques de fabrication adaptées à différents matériaux. Dans une troisième partie nous présentons la technique de mesure de profils de vitesse que nous avons utilisée, la PIV : *Particle Image Velocimetry* (vélocimétrie par imagerie de particules) adaptée à la microfluidique. La PIV est une technique qui consiste à mesurer des profils de vitesse en suivant le déplacement de traceurs dispersés dans la solution à étudier. Dans cette partie nous détaillons le dispositif expérimental ainsi que la méthode de traitement des images. Enfin nous montrons comment mettre en oeuvre cette technique concrètement avec un fluide modèle : un fluide newtonien.

### 2.1 Principe de la rhéologie locale en microcanal

Comme cela a été évoqué au Chapitre 1, les mesures classiques de rhéologie peuvent être limitantes dans le cas par exemple des écoulements inhomogènes ou instables. Nous avons donc utilisé une méthode de mesure de rhéologie locale adaptée à la microfluidique, basée sur la mesure des profils de vitesse et le calcul du champ de contrainte en microcanal [28, 55, 59].

### 2.1.1 Cas général

Considérons un canal microfluidique droit tel que présenté en figure 2.1, où le rapport d'aspect est donné par le rapport  $h/w$ . L'écoulement est généré par une perte de charge  $\Delta P$  entre l'entrée et la sortie de ce canal. Le tenseur des contraintes dans une telle géométrie

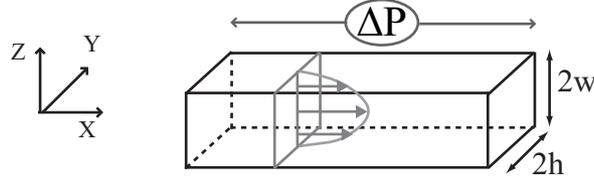


FIG. 2.1 – Représentation schématique d'un microcanal droit de rapport d'aspect  $h/w$  de l'ordre de 1, avec un écoulement généré par une différence de pression  $\Delta P$  entre l'entrée et la sortie.

est accessible par la résolution de l'équation de Stokes en régime stationnaire :

$$\operatorname{div} \bar{\sigma} = \overrightarrow{\operatorname{grad}}(P) . \quad (2.1)$$

Il est considéré comme bidimensionnel, variant le long des axes  $Y$  et  $Z$ . Par ailleurs, le cisaillement étant défini comme la dérivée de la vitesse, la mesure locale de profils de vitesse permet de calculer les cisaillements locaux. En régime stationnaire on considère que la vitesse ne varie que le long des axes  $Y$  et  $Z$ . Il faut donc mesurer un profil de vitesse en 2D pour recueillir l'ensemble des informations nécessaires.

Ainsi par la combinaison du calcul du champ de contrainte et de la mesure de profil de vitesse  $V_X(Y, Z)$ , les différentes combinaisons  $(\sigma, \dot{\gamma})$  correspondant à chacune des positions dans le microcanal permettent de reconstruire une courbe d'écoulement  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ .

### 2.1.2 Choix d'une géométrie simplifiée

Dans un souci de simplification du problème, nous avons choisi de nous placer dans un écoulement à champ de contrainte et de vitesse non pas 2D, mais 1D. En effet, en augmentant considérablement  $h$ , c'est-à-dire pour un grand rapport d'aspect  $h/w$ , l'écoulement dans une telle géométrie, dite « fente », peut être assimilé à un écoulement entre plaques parallèles infinies. La figure 2.2 propose une représentation schématique de cette géométrie. Le champ de vitesse est alors invariant selon les axes  $X$  et  $Y$ . Par ailleurs, comme l'écoulement est unidirectionnel selon la direction  $X$ , la vitesse est simplement donnée par  $V = V(Z)\vec{X}$ . De même le champ de contrainte est invariant selon les axes  $X$  et  $Y$ . Pour cette géométrie, dans l'approximation de la lubrification, et pour tout type de fluide, l'équation de Stokes conduit à :

$$\sigma(Z) = \frac{\partial P}{\partial X}(Z - Z_0) = \frac{\Delta P}{L}(Z - Z_0) = \frac{\Delta P}{L}w(z - z_0) , \quad (2.2)$$

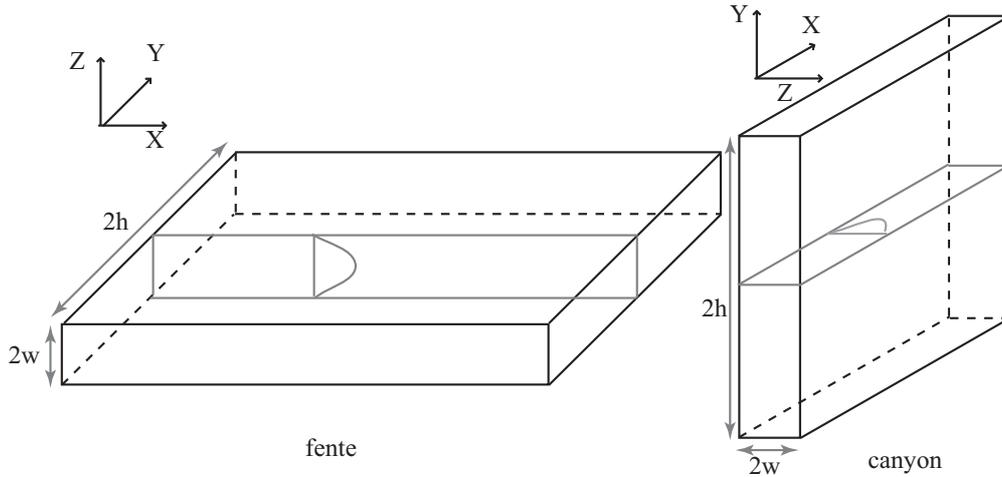


FIG. 2.2 – Représentation des deux types de canaux « fente » à gauche, et « canyon » à droite. Les profils de vitesse qui permettent de déduire la rhéologie sont dans le plan  $(X, Z)$ , entre ces deux géométries seule diffère la façon de mesurer ce profil.

$L$  étant la longueur du canal,  $w$  la demi largeur du canal dans la direction  $Z$ , et  $\partial P/\partial X$  le gradient de pression local, égal à  $\Delta P/L$  [27, 28].  $Z_0$  traduit une dissymétrie dans le champ de contrainte. Cette dissymétrie peut apparaître notamment dans le cas où le glissement aux parois ne serait pas symétrique. Nous nous plaçons toujours dans des conditions expérimentales telles que  $Z_0 = z_0 = 0$ . Le calcul détaillé de cette expression de la contrainte est présenté en Annexe A. Il est important de noter que cette expression de contrainte locale est obtenue sans faire aucune hypothèse sur la nature du fluide, et s'applique donc également aux fluides complexes. Ainsi à une position  $Z$  du canal correspond une valeur de la contrainte. La connaissance du champ de vitesse  $V(Z)$  au voisinage de ce point permet de calculer le taux de cisaillement localement subi par le fluide, car il s'agit simplement de la pente du profil de vitesse en ce point. Dans la pratique nous utilisons une estimation à l'ordre 2 de la dérivée de la vitesse pour calculer le taux de cisaillement, en mesurant  $V$  aux positions  $Z$ ,  $Z + \delta Z$ , et  $Z - \delta Z$  :

$$\dot{\gamma}(Z) = \frac{\partial V(Z)}{\partial Z} \approx \frac{V(Z + \delta Z) - V(Z - \delta Z)}{2\delta Z} \quad (2.3)$$

Ainsi à chaque position  $Z$  du canal correspond un couple  $(\sigma, \dot{\gamma})$ , et l'estimation de ces couples sur l'ensemble des valeurs de  $Z$  permet d'accéder à la courbe d'écoulement. À partir d'un seul profil de vitesse, il est donc possible de reconstruire toute la courbe d'écoulement d'un fluide.

En Annexe A la validité de l'approximation « écoulement entre plaques parallèles infinies » est discutée ; pour rester dans le cadre de l'approximation, les mesures doivent être effectuées dans un canal de rapport d'aspect  $h/w$  de 3 au minimum, et au milieu du canal dans la direction  $Y$ . Mais l'approximation reste vraie autour de cette position.

Les profils de vitesse étant mesurés par microscopie, il apparaît clairement sur la figure 2.2 que pour mesurer un seul profil de vitesse dans la direction  $Z$  en géométrie fente, il est nécessaire d'effectuer différents points de mesures correspondants à différentes positions  $Z$ . Pour simplifier cette mesure, il suffit de retourner cette géométrie fente, afin d'obtenir une géométrie « canyon » (figure 2.2, la gravité est alors selon l'axe  $Z$ ). Dans cette configuration, en une seule visualisation toutes les positions  $Z$  sont accessibles. Cette astuce permet de diminuer le temps d'expérience pour la mesure d'un profil de vitesse.

### 2.1.3 Avantages

Cette technique de mesure de courbe d'écoulement permet d'avoir accès à une information locale, et ainsi de sonder les hétérogénéités du système (glissement, bandes de cisaillement, instabilités). De plus elle se différencie des mesures classiques par le fait que dans un microcanal, le fluide est soumis à un fort gradient de contrainte. L'étude de la rhéologie en microcanal permet par ailleurs de sonder l'influence du confinement sur l'écoulement en variant la largeur du canyon, ainsi que l'effet de la nature de la surface, qui est important du fait du grand rapport surface/volume.

Cette méthode permet également d'avoir accès à des taux de cisaillements bien plus élevés que ceux que l'on pourrait mesurer en rhéologie classique. En effet, pour des fluides à forces normales, comme les systèmes de micelles géantes par exemple, les hauts taux de cisaillements ne peuvent être atteints par des mesures de rhéologie classique, car à partir d'un cisaillement critique l'échantillon est éjecté de la géométrie. Ceci ne se produit pas en microfluidique puisque le microcanal est une géométrie confinée. Il est donc possible d'effectuer des mesures de rhéologie locale en microcanal même en présence de forces normales (en revanche dans ce cas l'écoulement peut être instable).

Grâce aux mesures de rhéologie en microfluidique, on peut également mesurer l'établissement de l'écoulement dans le microcanal. Les profils de vitesse mesurés suffisamment loin de l'entrée du canal sont stationnaires et invariants selon la direction  $X$ . Mais si des mesures sont effectuées tout au long du canal depuis l'entrée, suivant les systèmes, il est possible d'observer l'établissement du profil de vitesse, ainsi que de la rhéologie correspondante (Chapitre 6, section 6.2).

Enfin, par rapport à celles utilisées en rhéologie classique, les géométries sondées de cette façon miment plus fidèlement les géométries correspondant à une utilisation de la vie quotidienne, ou de l'industrie, comme par exemple un écoulement en milieu poreux.

Nous avons vu comment il est possible de déduire une courbe d'écoulement à partir d'un profil de vitesse dans une géométrie contrôlée. Il convient maintenant de décrire les techniques utilisées pour la fabrication de ces systèmes, ainsi que l'outil de PIV développé pour la mesure de profil de vitesse en microcanaux.

## 2.2 Fabrication des puces microfluidiques

La microfabrication permet d'accéder à des géométries plus ou moins variées selon les techniques. Les mesures de rhéologie locale requièrent une géométrie simple : le canal droit à fort rapport d'aspect. L'un de nos objectifs est l'étude de l'influence de la surface sur l'écoulement. C'est la raison pour laquelle différentes techniques de microfabrication ont été utilisées et développées. Comme le calcul du champ de contrainte et la mesure de profils de vitesse sont obtenus simplement en géométrie canyon (section 2.1.2, page 36), quand cela est possible cette géométrie est privilégiée. C'est le cas pour les canaux droits en verre rugueux et en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane). Mais comme nous le verrons, pour une surface de verre lisse cette géométrie n'est pas facilement accessible. Il faudra donc travailler en « fente ».

### 2.2.1 Puces en verre type « canyon » à surface rugueuse

Les puces de type « canyon » sont des puces où les canaux sont droits et à fort rapport d'aspect, c'est-à-dire où la dimension selon  $Y$  est très grande devant la dimension selon  $Z$  ( $h/w \gg 1$ ), comme le montre la figure 2.2. De tels rapports d'aspects ne sont pas accessibles par les techniques classiques de microfabrication. Il est par ailleurs nécessaire de travailler avec des puces rigides, non déformables, ce qui n'est pas le cas par exemple des puces entièrement en PDMS. Car si le canal se déforme, le champ de contrainte n'est plus maîtrisé et par conséquent la rhéologie ne peut plus être déduite.

La technique utilisée est donc une technique de collage de lames de verre [40]. Cette

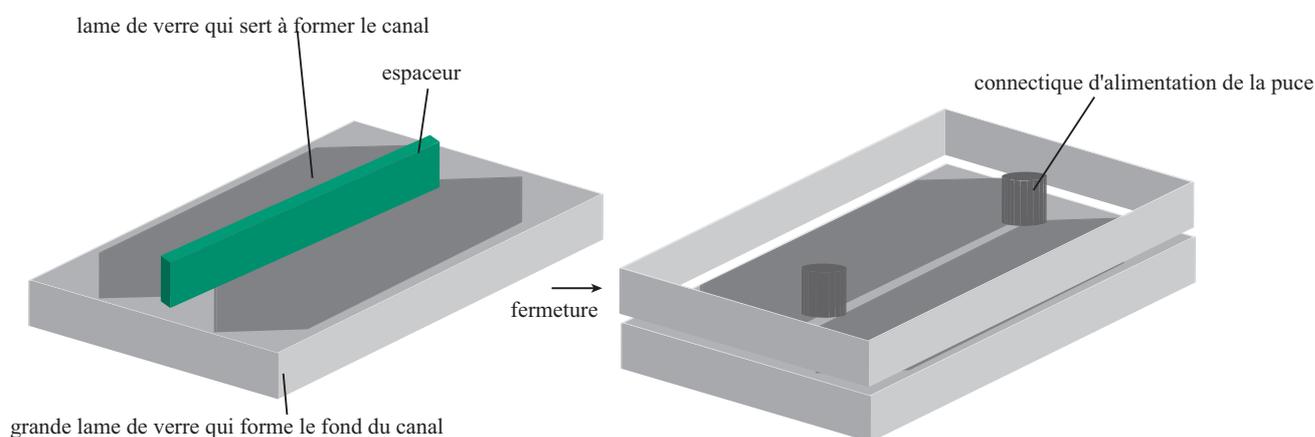


FIG. 2.3 – Représentation schématique de la fabrication d'un canal canyon. La première étape consiste à coller deux lames espacées sur une grande lame. Ensuite le canal est refermé par une lame de verre préalablement percée et équipée en connectique.

technique est très pratique, mais elle se limite à des puces à géométries très simples :

les canaux droits. Comme le montre la figure 2.3, le canal est formé par deux lames de verre (largeur : 2 cm, épaisseur : 1 mm, longueur : 7 cm ou 14 cm) espacées de 100 à 250  $\mu\text{m}$ . L'espacement de ces deux lames se fait au moyen d'un espaceur d'épaisseur égale à la largeur de canal souhaitée. L'espace est maintenu en fixant ces deux lames à une troisième. Les lames espacées sont placées entre deux plaques de verre recouvertes de colle photoréticulable (NOA 61, Epotechny, réticulable à un rayonnement UV). L'une de ces deux plaques de verre est préalablement trouée à la sableuse pour former l'entrée et la sortie du canal. Les connectiques sur la puce sont assurées par des connectiques standards (Nanoports Upchurch Scientific). Ce dispositif est alors exposé à une lumière UV avec un cache de la largeur du canal. À l'extérieur du canal, la résine est exposée, et réticule. Dans le canal, la résine protégée par le cache ne réticule pas. Le canal est alors vidangé avec de l'éthanol et de l'acétone afin d'éliminer la colle non réticulée. Cette technologie permet de fabriquer à la fois des fentes et des canyons (Fig. 2.2) avec des surfaces rugueuses, puisqu'il s'agit soit des bords de lames de microscopes qui sont sablées (Fig. 2.4 (a)), soit de surfaces de verre avec des traces de colle UV réticulée.

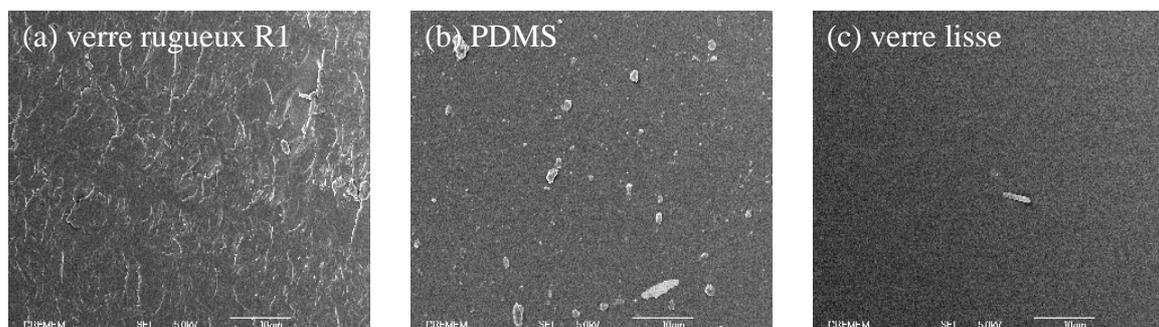


FIG. 2.4 – Images MEB de l'état de surface des murs formant les canaux (a) en canyon rugueux fabriqué avec des lames de verre de rugosité R1, (b) idem avec des lames recouvertes de PDMS, (c) en capillaire lisse. L'image représente une portion d'échantillon de largeur 60  $\mu\text{m}$ . Grossissement :  $\times 2000$

### 2.2.2 Puces en verre type « canyon » à surface de PDMS

Afin de tester l'influence de différentes natures de surface sur l'écoulement des micelles géantes, nous avons fabriqué des canaux à surface de PDMS (PolyDiMéthylSiloxane). Le PDMS est un matériau très largement employé en microfluidique, utilisé pour le moulage de microcanaux. Il est liquide sous sa forme initiale, et durcit par ajout d'un réticulant. Il peut ainsi épouser les formes de n'importe quel moule. Bien que présentant de nombreux avantages, le PDMS réticulé a un inconvénient majeur : il est mou, les canaux de PDMS peuvent donc se déformer sous l'action d'un écoulement. Pour des écoulements à faible débit, ou pour de faibles viscosités, la déformation du PDMS est négligeable. La viscosité des systèmes de micelles géantes est telle que les canaux de PDMS se déforment au

moindre écoulement. Nous avons donc dû trouver une méthode qui permette de fabriquer des canaux rigides à surfaces de PDMS. Plusieurs tentatives pour fabriquer des puces à géométrie canyon constituées à 100 % de PDMS ont abouties. Mais même en augmentant considérablement la taux de réticulant dans le PDMS, la puce produite n'est pas assez rigide, et dans la gamme de contrainte testée le canal se déforme considérablement dans la direction  $Z$  (plus de 10 % de déformation).

Nous présentons ici la technique que nous avons retenue comme la plus fiable et efficace. Il s'agit de la même technique de fabrication que pour les puces en verre type « canyon » à surface rugueuse (section 2.2.1, page 39, Fig. 2.3), la différence étant que la tranche des lames de verre servant à former le canal est recouverte d'une fine couche de PDMS avant le collage des lames. La figure 2.4 (b) présente une image au MEB (Microscope Electronique à Balayage) de l'état de surface des puces ainsi obtenues. La rugosité des lames de verre support est totalement gommée par la couche de PDMS, qui apparaît lisse. Des hétérogénéités sont tout de même observables, qui ne peuvent être attribuées à la rugosité de la lame de verre support. Il s'agit en réalité de résidus de tensioactifs et de traceurs restés adsorbés à la surface du PDMS. En effet, pour les surfaces de verre, les images ont été effectuées à partir de lames de verre ou de capillaires propres, inutilisés. Le dépôt de PDMS sur la tranche des lames de verre étant une étape délicate dont le résultat dépend de l'opérateur, l'observation a été effectuée sur une puce dans laquelle les expériences présentées au Chapitre 5 ont été réalisées. La puce a été brisée afin de permettre la visualisation de l'état de surface de l'intérieur des canaux au MEB, ce qui explique la présence de résidus à la surface.

### 2.2.3 Puces en verre type « fente » à surface lisse

Nous avons également cherché à fabriquer des puces canyon de verre à surface lisse. Nous n'y sommes malheureusement pas parvenus par la même technique que précédemment, les lames de verres étant toutes sablées sur les bords. Nous nous sommes alors dirigés vers l'utilisation de capillaires de verre à fort rapport d'aspect, sur lesquels nous sommes contraints de mesurer les profils en méthode « fente » (section 2.3.5, page 47). La visualisation en méthode « canyon » n'est en effet pas possible du fait de la géométrie de ces capillaires : la surface de verre est très plane sur le grand côté, mais arrondie sur le petit côté, par lequel des réfractions rendent une visualisation correcte impossible. Une entrée et une sortie sont connectées sur ce capillaire avec une lame de verre comme support (connections Upchurch Scientific), et cette lame de verre est trouée au voisinage des zones d'observation pour permettre de travailler au contact du capillaire avec des objectifs à immersion. Une image de la surface interne des capillaires utilisés est présentée figure 2.4 (c). Les mesures en géométrie fente sont réalisées avec des objectifs à grande ouverture numérique afin de diminuer la profondeur de champ. En effet dans ce cas la résolution axiale est plus critique qu'en géométrie canyon : les couches voisines (dessus et dessous) de la couche sondée ont des vitesses très différentes, ce qui n'est pas le cas en canyon.

## 2.3 Mesure des profils de vitesse par PIV

Les profils de vitesse ont été mesurés au moyen d'une technique de PIV : *Particle Image Velocimetry* (vélocimétrie par imagerie de particules) adaptée à la microfluidique [44, 74]. La PIV est une technique qui consiste à mesurer des profils de vitesse en suivant le déplacement de traceurs dispersés dans le fluide à étudier. Le principe de l'expérience est simple : au moyen d'un dispositif adapté aux vitesses que l'on souhaite mesurer, l'intervalle de temps  $\delta t$  entre deux images consécutives est contrôlé, le déplacement d'un traceur pendant cet intervalle de temps  $\delta t$  est mesuré, on a ainsi accès à un vecteur vitesse pour une position donnée. Le déplacement des traceurs entre deux images successives est déterminé par la corrélation d'intensité de ces deux images.

### 2.3.1 Dispositif expérimental et caractéristiques techniques

La figure 2.5 présente le principe de fonctionnement du dispositif de PIV développé au laboratoire. L'observation se fait via un microscope fluorescent inversé (Olympus modèle

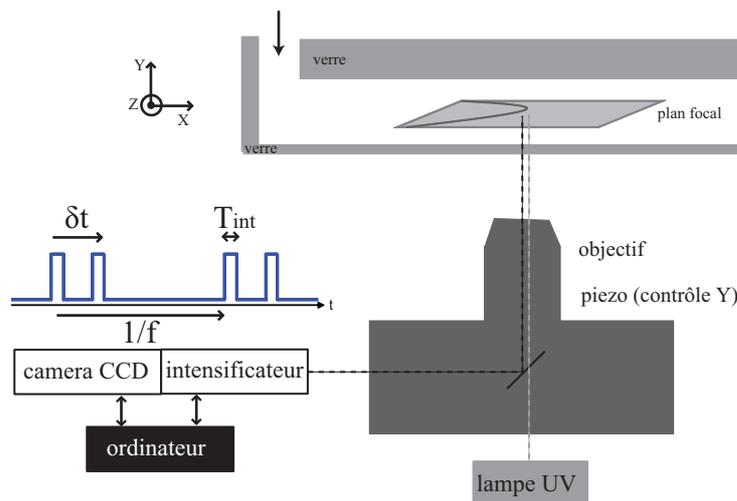


FIG. 2.5 – Schéma de principe du montage de PIV ; les temps minimums accessibles pour l'acquisition d'images via ce système sont :  $\delta t = 30 \mu\text{s}$  pour le temps entre deux images dans une paire ;  $T_{int} = 100 \text{ ns}$  pour le temps d'intensification,  $1/f \approx 100 \text{ ms}$  pour le temps entre deux paires.

IX71). En fonction du canal et du profil de vitesse souhaité (2D ou 3D), les objectifs utilisés ont un grossissement de 20 à 60X. Le rayonnement ultraviolet éclaire un plan focal du canal. La profondeur de champ est définie par l'optique ; plus elle est grande, plus la barre d'erreur sur la vitesse mesurée pourra être importante. L'acquisition d'images est réalisée au moyen d'un système développé par la société R&D Vision, constitué d'une caméra couplée à un intensificateur (Hamamatsu), lui même piloté par un boîtier de synchronisation. L'acquisition des images se fait par paire, et le boîtier de synchronisation permet de contrôler le temps  $\delta t$  entre deux images d'une paire, le temps d'intensification  $T_{int}$ , ainsi que la

fréquence d'acquisition de paires  $f$ . L'intensité émise par les traceurs fluorescents est donc intensifiée via l'intensificateur, dont le gain est ajustable. Cet élément du dispositif permet d'amplifier le signal, et ainsi d'effectuer des mesures à temps d'intensification très bas tout en ayant une image nette, ce qui s'avère très utile notamment pour les grandes vitesses. Ces images sont ensuite captées par une caméra CCD (*Charged Coupled Device*) de  $1344 \times 1024$  pixels codée en 12 bits. L'avantage principal de ce dispositif est qu'il permet la mesure de grandes vitesses. En effet le système « intensificateur-acquisition par paire » permet de faire l'acquisition de paires d'images à des intervalles de temps allant jusqu'à  $\delta t = 30 \mu s$  en limite basse (pas de limite haute). Ceci permet par exemple avec un objectif 40X de mesurer des vitesses allant jusqu'à  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Pour avoir une bonne statistique sur les profils de vitesse, l'acquisition de plusieurs couples d'images pour la mesure d'un seul profil est préférable : les déplacements sont en général moyennés sur 200 couples d'images acquis à une fréquence de 3 Hz maximum. Les profils ainsi mesurés ne sont donc pas instantanés, mais stationnaires.

### 2.3.2 Traitement des images par corrélation d'intensité

Il existe des logiciels de traitement d'images pour la PIV très performants. Nous avons cependant choisi de développer un programme de calcul des profils de vitesse, afin d'en maîtriser au maximum les subtilités pour identifier plus directement les éventuels problèmes et éliminer, si il y a lieu, les artefacts de programmation. La corrélation d'intensité entre deux images traduit la ressemblance des motifs dont elles sont constituées, le résultat de la corrélation de ces images étant une matrice aux variables correspondant à la quantité dont l'image s'est déplacée. Le pic de corrélation se trouve donc au point où se superposeraient les images si on les faisait coulisser l'une sur l'autre (Fig. 2.6).

Considérons deux images d'une paire  $A$  et  $B$ , de taille  $m \times n$ , et séparées de  $\delta t$ . Pour obtenir le déplacement  $(k, l)$  d'un motif de  $A$  à  $B$ , il faut trouver le maximum de la corrélation entre ces deux images, la corrélation étant définie par :

$$C_{kl} = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} A_{ij} B_{i+k \ j+l}, \quad (2.4)$$

où  $k = 0 : 1 : m - 1$  et  $l = 0 : 1 : n - 1$ . Lorsque l'on ne soustrait pas sa valeur moyenne à chaque image, il apparaît un pic de corrélation qui correspondrait à un déplacement nul. Afin d'éviter ce pic de corrélation fictif, à chaque image est soustraite sa valeur moyenne avant de calculer la corrélation :

$$C_{kl} = \sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} (A_{ij} - \bar{A})(B_{i+k \ j+l} - \bar{B}). \quad (2.5)$$

Le calcul de cette matrice peut être une opération très longue, surtout pour de grandes images, comme c'est le cas ici. L'opération de « glissement » d'une image sur l'autre pour trouver la position où elles se superposent est semblable à un produit de convolution des

images, qui correspond à la multiplication des transformées de Fourier directe et inverse. L'utilisation du formalisme des transformées de Fourier permet de considérablement diminuer les temps de calcul. L'algorithme utilisé est un algorithme de transformée de Fourier rapide. Ainsi l'opération effectivement réalisée pour le calcul des profils de vitesse est la suivante :

$$C_{kl} = \text{TF}^{-1}(\text{TF}(A - \bar{A})\text{TF}^*(B - \bar{B}))_{kl} \quad (2.6)$$

où TF et  $\text{TF}^{-1}$  sont les transformées de Fourier respectivement directe et inverse, et \* le complexe conjugué. Cet algorithme est parfaitement efficace lorsque les dimensions de l'image corrélée sont en puissance de 2. Dans le programme, la corrélation est effectuée par boîtes, dont la taille respecte toujours cette condition.

### 2.3.3 Préparation des images et optimisation de la corrélation

Afin d'obtenir les profils de vitesse les plus fidèles à l'écoulement possible, une série d'opérations de préparation des images ainsi que d'optimisation des corrélations obtenues sont réalisées. Pour bien illustrer ces opérations, une paire d'images fictives à laquelle sont appliquées les différentes opérations est présentée figure 2.6. Tout d'abord, afin d'éliminer

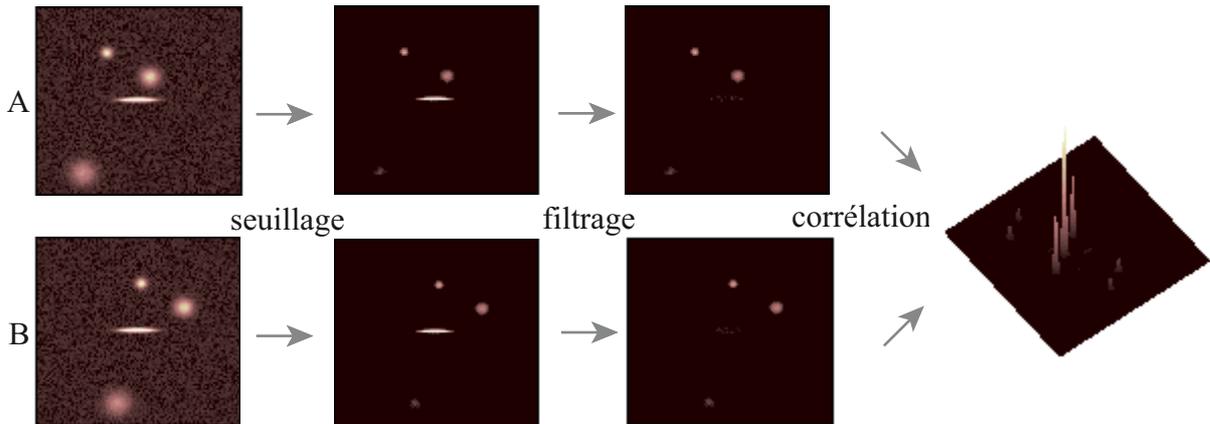


FIG. 2.6 – Représentation schématique des opérations réalisées sur une paire d'images (A,B) avant corrélation, et corrélation. Le seuillage permet d'éliminer le bruit de fond de fond ainsi que les particules défocalisées, d'intensité inférieure au seuil fixé. Le filtre de renouveau permet d'éliminer les points fixes de l'image.

le bruit de fond et les particules défocalisées, les images sont seuillées. En effet les particules qui sont dans le plan focal sont bien plus intenses que celles qui sont défocalisées, mais celles ci peuvent tout de même perturber la corrélation. Seuiller à une valeur donnée  $I_{seuil}$  signifie mettre à une valeur d'intensité nulle tous les pixels d'intensité inférieure ou égale à  $I_{seuil}$  (Fig. 2.6). La gamme de niveaux de gris accessible allant de 0 à 4095, le seuillage peut être fin et donc efficace.

Ensuite, afin d'éviter de corrélérer des points fixes (pixels inactifs ou traceurs adsorbés sur une surface), un filtre de renouveau est mis en place. Pour éliminer les points fixes sur deux images d'une paire, il suffit de soustraire ces deux images  $S = P_2 - P_1$ . Sur cette nouvelle image  $S$  les points fixes n'apparaissent plus. Pour retrouver les informations des images  $P_1$  et  $P_2$  sans ces points fixes, il suffit alors de prendre le maximum entre 0 et  $S$  pour  $P_2 = \max(0, S)$ , et de prendre le maximum entre 0 et  $-S$  pour  $P_1 = \max(0, -S)$  (Fig. 2.6).

Après ces transformations directes de l'image, les corrélations sont calculées, plusieurs valeurs du déplacement pour chacune des boîtes de corrélation sont obtenues, c'est-à-dire pour différentes positions. Mais il peut subsister une série de déplacements aberrants pris en compte dans cette moyenne. Afin de minimiser l'incertitude sur le vecteur vitesse, nous pouvons éliminer certains points. Si plusieurs traceurs sont présents dans une fenêtre de corrélation, ils peuvent être corrélés les uns avec les autres, mais donneront lieu à des coefficients de corrélation plus faibles qu'un réel déplacement d'une seule et même particule. Toutes les corrélations en-deçà d'une valeur donnée ne sont pas considérées, et une partie des « mauvaises » corrélations est éliminée.

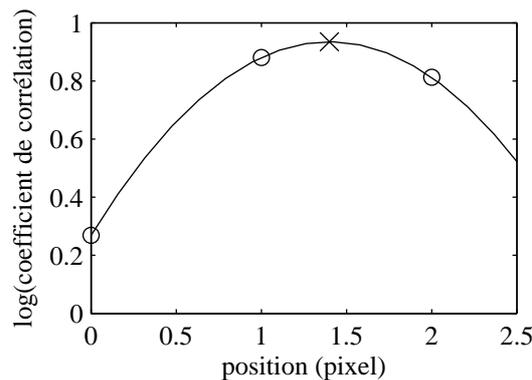


FIG. 2.7 – Représentation schématique de la subpixelisation. Les symboles (o) correspondent aux pixels entiers sur lesquels la corrélation a été calculée, le trait continu est l'ajustement parabolique de ces points, et le symbole (x) est le centre de cette parabole, c'est le maximum de corrélation à une résolution subpixel.

Pour terminer, afin d'obtenir la position réelle du maximum de corrélation avec une précision en-deçà du pixel, nous effectuons une opération de subpixelisation. Il s'agit de trouver le maximum de corrélation en ajustant par une gaussienne les valeurs du coefficient de corrélation sur trois points situés autour du maximum de corrélation à la résolution du pixel. L'ajustement par une gaussienne étant une procédure lourde en terme de temps de calcul, surtout au vu du nombre d'images avec lequel nous travaillons, nous substituons cette opération par l'ajustement parabolique du logarithme du coefficient de corrélation. Comme un ajustement parabolique sur trois points connaît une solution analytique, le temps de calcul nécessaire est moindre. À partir de l'ajustement parabolique de ces points,

la position subpixelisée du maximum de corrélation est déduite comme le montre la figure 2.7. Pour chaque position, une valeur moyenne dans le temps est ensuite calculée, ainsi que la barre d'erreur correspondante. La barre d'erreur est calculée par la déviation standard de tous les déplacements à une position donnée.

### 2.3.4 Choix des traceurs

Le choix des traceurs peut s'avérer critique en fonction du système étudié, de la dimension caractéristique de l'écoulement ou encore des vitesses balayées. Nous donnons dans cette partie quelques critères de choix concernant la sélection des traceurs. Il convient en premier lieu de travailler à une concentration en traceurs raisonnable afin de perturber l'écoulement le moins possible. Une faible concentration en traceurs permet également de limiter le bruit de fond dû aux particules situées dans un plan focal adjacent [61]. Un autre facteur critique dans le choix des traceurs est la taille de ces derniers. En effet tout comme pour la concentration, les traceurs doivent être suffisamment petits pour ne pas perturber la rhéologie du fluide étudié. Il est également judicieux d'utiliser des traceurs petits par rapport à la dimension caractéristique de l'écoulement afin d'avoir une bonne résolution du profil de vitesse dans cet écoulement ; ici la taille des traceurs définit la localité de la mesure (typiquement, nous travaillons sur des canaux de l'ordre de la centaine de microns, avec des traceurs de  $1 \mu\text{m}$ ). Par ailleurs les traceurs doivent être suffisamment grands pour une bonne détection de leur position (par exemple à intensification égale des billes fluorescentes plus grosses ont une intensité de fluorescence plus importante), et ceci est d'autant plus important à grande vitesse, quand les temps d'ouverture du dispositif d'acquisition des images sont plus courts. Il convient ensuite de s'assurer que le temps de sédimentation des traceurs est grand devant le temps de l'expérience. Pour une particule de rayon  $r$ , la vitesse de sédimentation vaut :

$$v = \frac{9}{2} \frac{\rho_p - \rho_f}{\eta} g r^2 \quad (2.7)$$

où  $\rho_p$  et  $\rho_f$  sont les masses volumiques de la particule et du fluide respectivement,  $\eta$  la viscosité du fluide, et  $g$  la gravité. Pour un latex (polystyrène) de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre dans de l'eau, la vitesse de sédimentation vaut environ  $30 \text{ nm s}^{-1}$ . Cette vitesse est très faible en comparaison de la gamme de vitesse à laquelle nous travaillons (de  $100 \mu\text{m s}^{-1}$  à  $1 \text{ m s}^{-1}$ ). Pour les solutions de micelles géantes, la viscosité est largement supérieure à celle de l'eau, et la sédimentation des traceurs est donc d'autant plus négligeable. Un dernier point à vérifier est l'influence du mouvement Brownien sur la mesure. Ce mouvement, qui résulte de la compétition entre l'agitation thermique et les forces visqueuses, est caractérisé par le coefficient de diffusion des traceurs dans le fluide étudié, donné par :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.8)$$

$k$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Le déplacement moyen de la particule en un temps  $\delta t$  est donc donné par  $\Delta x = \sqrt{2D\delta t}$ . Pour une particule de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre dans de l'eau à  $22^\circ\text{C}$  et un intervalle de temps de  $0.2 \text{ s}$ , il est d'environ  $0.4 \mu\text{m}$ , ce

qui est négligeable devant le déplacement dû à l'écoulement. Comme nos systèmes de micelles géantes sont plus visqueux, le coefficient de diffusion est plus faible, et le mouvement Brownien d'autant plus négligeable.

De façon générale au cours de cette thèse, les fluides étudiés sontensemencés de billes de latex fluorescentes (marquées à la fluorescéine) de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre fonctionnalisées en surface par des fonctions carboxylate (Invitrogen) à une fraction volumique allant de 4 à  $20 \cdot 10^{-5}\%$ . Le choix de cette taille de particule permet une bonne résolution sur les canaux microfluidiques utilisés (environ de 100 à  $250\ \mu\text{m}$  de dimension caractéristique), et laisse une marge confortable pour la détection. La présence de certains traceurs peut tout de même avoir une influence non négligeable sur la rhéologie de certains systèmes de micelles géantes, même à faible concentration (CTAB- $\text{NaNO}_3$ , Chapitre 4, section 4.3.1, page 98).

### 2.3.5 Reconstruction des profils de vitesse

Nous utilisons deux méthodes de construction des profils de vitesse, qui dépendent de la géométrie dans laquelle sont mesurés les profils. En géométrie de type canyon, le profil qui permet une déduction simple de la rhéologie locale est dans le plan  $(X, Z)$  (Fig. 2.2). Le grossissement de l'objectif du microscope est choisi de façon à visualiser le canal dans toute sa largeur en une seule image, il est de 40X pour un canal de largeur  $w \approx 200\ \mu\text{m}$ . Afin d'éviter les corrélations inter-marqueurs, l'image est découpée en tranches de largeur environ égale à une à deux fois la largeur d'un marqueur, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale du profil de vitesse de l'ordre du micron. Dans ces tranches sont effectuées les corrélations dans la direction  $X$  (en général sur 200 couples d'images), et à chaque tranche correspond un vecteur vitesse moyen. Les vecteurs vitesse sont alors reportés en fonction de la position  $Z$ , pour reconstruire le profil de vitesse.

En géométrie de type fente, qui est en réalité un canyon inversé, pour obtenir le profil de vitesse duquel la rhéologie locale peut être simplement déduite, c'est-à-dire le profil dans le plan  $(X, Z)$  (Fig. 2.2), il faut mesurer le vecteur vitesse plan par plan selon  $Z$ . La position en  $Z$  est contrôlée par un module piezoélectrique sur lequel est monté l'objectif. Comme pour le canyon, la corrélation se fait par tranches, les déplacements sont alors moyennés sur l'ensemble des tranches du plan  $(X, Y)$  puis sur environ 200 couples d'images. Les vecteurs vitesse sont alors reportés en fonction de la position  $Z$ . Notons ici que le processus est semblable lorsque l'on souhaite mesurer un profil de vitesse dans les deux directions  $Y$  et  $Z$  : pour chaque tranche de chaque plan, un vecteur vitesse moyen est mesuré, puis reporté à sa position pour former le profil de vitesse.

#### Position des murs

Lorsque l'on mesure un profil de vitesse dans le plan  $(X, Z)$  en géométrie canyon (Fig. 2.2), la position des murs est déterminée par observation directe en lumière blanche (Fig. 2.8), et l'incertitude est de l'ordre du micron. Pour un profil dans le plan  $(X, Z)$  en géométrie fente, la position des murs est déterminée grâce à quelques traceurs adsorbés sur ces murs : au maximum d'intensité du traceur correspond la position du mur. Nous nous

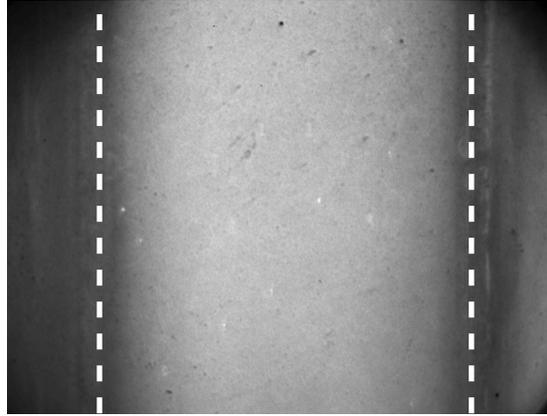


FIG. 2.8 – Image d'un canal canyon dans le plan  $(X, Z)$ , avec en tirets la position des murs.

contenterons d'une incertitude sur la position des murs de l'ordre du micron, ce qui correspond à la taille d'un traceur. Mais en ajustant le profil d'intensité d'un traceur adsorbé sur le mur, il est possible de connaître la position du mur avec une précision nanométrique [44].

### 2.3.6 Limitations de l'approximation

Dans l'approximation de la géométrie à fort rapport d'aspect, le champ de contrainte est considéré linéaire selon l'axe  $Z$ , donné par l'équation (2.2), et invariant selon les autres directions. De même le profil de vitesse varie le long de l'axe  $Z$ , et est considéré invariant dans les autres directions. Afin de vérifier l'exactitude de cette approximation, un écoulement est modélisé pour lequel l'expression exacte de la contrainte dans un canal de type canyon dans le plan  $(Y, Z)$  est calculée. Il apparaît que l'approximation est raisonnable pour un écoulement dans un canal ayant un rapport d'aspect minimum de 3, pour des profils de vitesse mesurés à mi-hauteur du canyon (ou à mi-largeur de la fente), mais qu'elle reste vraie autour de cette position. Des détails sur l'estimation de la validité de l'approximation en canal de fort rapport d'aspect sont donnés en Annexe A.

Par ailleurs les effets d'entrée et de sortie du canal peuvent avoir une influence sur le gradient de pression. À l'entrée d'un microcanal, le fluide passe d'une connectique très large à un canal très fin : le profil de vitesse doit brutalement s'adapter à une nouvelle géométrie. Le profil stationnaire est atteint après une distance appelée longueur d'entrée. Pour un fluide newtonien, cette longueur  $l_e$  dépend du nombre de Reynolds  $R_e$  ainsi que de la dimension caractéristique du canal  $l$  :  $l_e \approx R_e l$  [71]. Si l'on considère un nombre de Reynolds maximum de 1, ce qui est toujours vérifié en microfluidique, alors  $l_e \approx l$ . Dans le cas d'un canal canyon, la dimension la plus grande étant  $h \approx 1$  mm selon la direction  $Y$ , les effets d'entrée ou de sortie ont une influence au maximum sur une distance de 1 mm, soit une distance largement inférieure à la longueur du canal (5 cm minimum). Dans le cas des fluides viscoélastiques, ce qui est le cas de tous les fluides complexes étudiés au cours de cette

thèse, la longueur d'entrée est encore plus faible que pour les fluides newtoniens [12, 23], ce qui nous amène à négliger ces effets dans notre étude.

### Contrôle du gradient de pression

Une bonne connaissance du gradient de pression, et donc de la pression entre l'entrée et la sortie du canal est nécessaire à une bonne interprétation des données. La pression est imposée au moyen d'une seringue directement connectée à la puce. De cette façon, la pression que l'on impose est directement la pression aux bornes de la puce. En fonction de la gamme de pression sollicitée, nous travaillons avec différents types de régulateurs :

- de 500 mbar à 7 bar : régulateur SMC ITV2030
- de 50 mbar à 1 bar : régulateur Fluigent MFCS-4C
- de 1 à 50 : régulateur Fluigent MFCS-4C, pour les pressions de l'ordre du mbar, il ne faut pas oublier la pression due à la hauteur de liquide dans la seringue, on considère qu'une hauteur de liquide de 1 cm correspond à une perte de charge supplémentaire de 1 mbar.

## 2.4 Illustration pour un fluide newtonien

Dans cette partie nous prenons l'exemple d'un fluide newtonien pour illustrer les différentes étapes de mesure des profils de vitesse ainsi que de déduction de la rhéologie locale. Cet exemple permet également de démontrer la validité de cet outil. Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) dans un canal en fente lisse et en canyon rugueux. Cette expérience a par ailleurs permis de constater l'importance de « l'historique » d'un canal rugueux sur les profils de vitesse, et notamment sur la vitesse de glissement. En effet, lorsqu'un canal de verre rugueux est parfaitement propre et sec, et que l'on y fait d'abord couler une solution de glycérol pur avant le mélange eau / glycerol, on mesure des profils de vitesse sans glissement, ce qui est classiquement attendu pour un fluide newtonien. Au contraire lorsque l'on fait couler ce même mélange dans un canal que l'on a préalablement rincé à l'eau, il apparaît une vitesse de glissement, probablement due à un fin film d'eau resté piégé dans la rugosité des parois. Cette hypothèse est confirmée par la mesure de profils de vitesse de ce mélange dans un capillaire lisse, qui ne présente jamais de vitesse de glissement.

### 2.4.1 Canal fente en verre lisse

La figure 2.9 présente les profils de vitesse ainsi que les courbes d'écoulement déduites pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal fente en verre lisse de longueur  $L \approx 10$  cm, dont la dimension selon l'axe  $Z$  est  $2w \approx 210 \mu\text{m}$ .

Il est également intéressant de regarder comment déduire un profil de vitesse d'une équation rhéologique pré-supposée. En ajustant un profil de vitesse modélisé sur les points expérimentaux, la détermination des paramètres de la courbe d'écoulement peut parfois

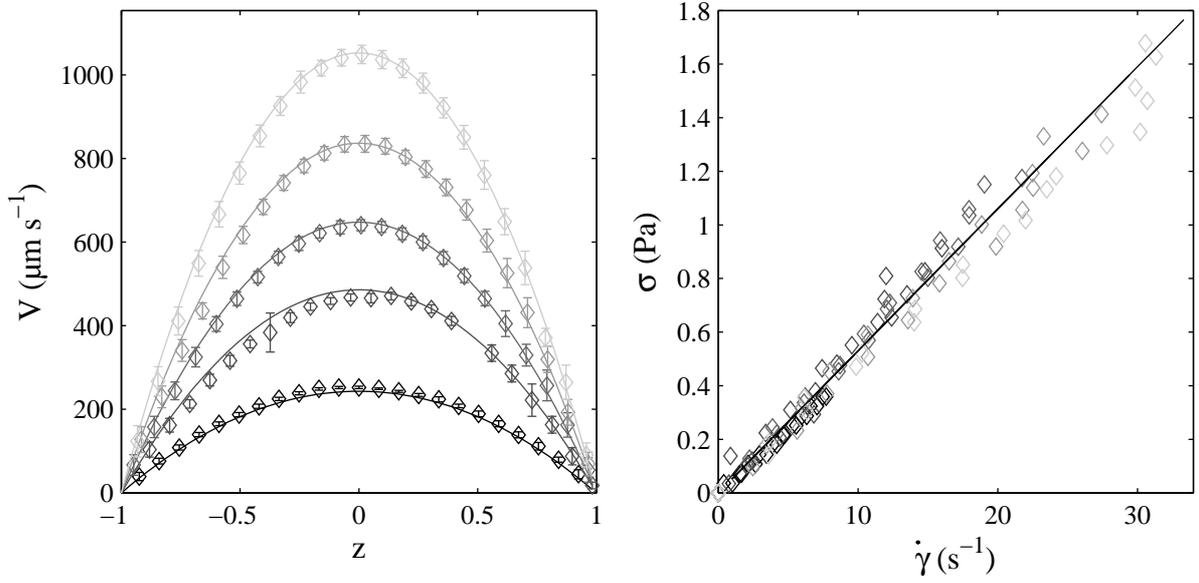


FIG. 2.9 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d’écoulement correspondantes pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal fente en verre lisse à une pression de (♦) 8.5 ; (◆) 18 ; (◈) 24 ; (◈) 31 et (◈) 39 mbar. À gauche le trait continu correspond à la mesure au rhéomètre en cellule cône-plan,  $\eta = 52$  mPa s, à droite les traits continus sont des ajustements des profils avec cette viscosité ( $L \approx 10$  cm,  $2w \approx 210$   $\mu\text{m}$ ).

s’avérer plus fine qu’en réalisant l’opération inverse. Le profil de vitesse en canyon est selon la direction  $X$  et ne dépend que de la variable  $Z$ . Ce profil est déduit d’une équation rhéologique présumée ainsi que des relations 2.2 et 2.3 (page 36), le but étant d’ajuster au mieux les paramètres de l’équation rhéologique pour rendre compte des profils expérimentaux. Ici la loi rhéologique présumée est newtonienne, de la forme  $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ , et le profil de vitesse est donné par :

$$V(z) = \frac{\Delta P}{2\eta L} (w^2 - z^2) + v_g \quad (2.9)$$

$\Delta P$  étant la perte de charge entre l’entrée et la sortie de la puce,  $L$  la longueur de la puce,  $w$  la demi largeur du canal dans la direction  $Z$ , et  $v_g$  la vitesse de glissement. Sur la figure 2.9, l’ajustement des profils par cette loi rhéologique est tracé en trait plein.

Par les deux analyses (courbe d’écoulement  $\leftrightarrow$  profil de vitesse), on retrouve bien la viscosité de ce même mélange mesurée au rhéomètre en géométrie cône-plan sablée, à savoir 52 mPa s, et le glissement est nul quelle que soit la pression.

## 2.4.2 Canal canyon rugueux mouillé au glycérol

La figure 2.10 présente les profils de vitesse ainsi que les courbes d’écoulement déduites pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal canyon en verre rugueux

de longueur  $L \approx 13$  cm, de la largeur  $2w \approx 250 \mu\text{m}$ , et préalablement rincé au glycérol.

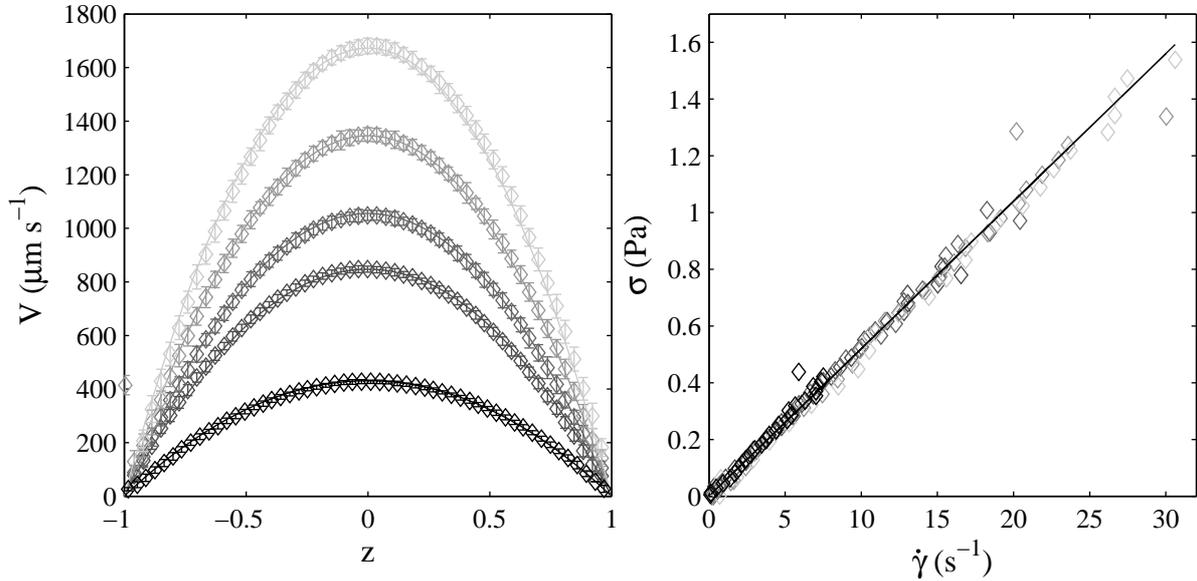


FIG. 2.10 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d’écoulement correspondantes pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal canyon en verre rugueux préalablement rincé au glycérol à une pression de (◆) 5.8; (◆) 11.4; (◆) 14.2; (◆) 18.1 et (◆) 22.5 mbar. À gauche le trait continu correspond à la mesure au rhéomètre en cellule cône-plan,  $\eta = 52$  mPa s, à droite les traits continus sont des ajustements des profils avec cette viscosité ( $L \approx 13$  cm,  $2w \approx 250 \mu\text{m}$ ).

Ici encore, quelle que soit la méthode d’analyse (courbe d’écoulement  $\leftrightarrow$  profil de vitesse), on retrouve bien la viscosité de ce même mélange mesurée au rhéomètre en géométrie cône-plan sablée, à savoir 52 mPa s, et le glissement est nul quelle que soit la pression.

### 2.4.3 Canal canyon rugueux mouillé à l’eau

La figure 2.11 présente les profils de vitesse ainsi que les courbes d’écoulement déduites pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal canyon en verre rugueux de longueur  $L \approx 13$  cm, de la largeur  $2w \approx 250 \mu\text{m}$ , et préalablement rincé à l’eau. Dans ce cas, quelle que soit la méthode d’analyse (courbe d’écoulement  $\leftrightarrow$  profil de vitesse), on retrouve la viscosité de ce même mélange mesurée au rhéomètre en géométrie cône-plan sablée, à savoir 52 mPa s. Mais ici, bien que plutôt faible, le glissement n’est pas nul. La figure 2.12 est un zoom des profils de vitesse à proximité du mur gauche du canal. La vitesse de glissement est mesurée comme l’intersection d’un ajustement linéaire des points du profil de vitesse expérimental les plus proches du mur (en général 3 à 5 points) avec le mur. Pour chacune des pressions, le glissement est symétrique et représente environ 5% de la vitesse maximale. Une hypothèse qui permettrait d’expliquer le glissement dans un écoulement newtonien pourrait être la présence d’un film d’eau dû à la rugosité des surfaces

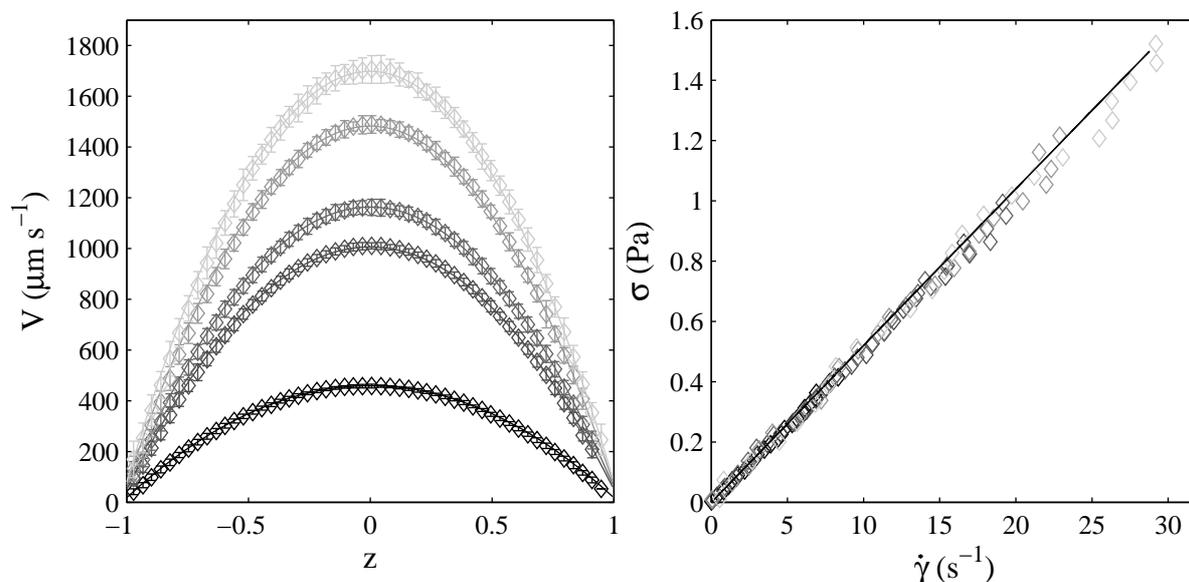


FIG. 2.11 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d'écoulement correspondantes pour un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal canyon en verre rugueux préalablement rincé à l'eau à une pression de (◆) 6; (◆) 13; (◆) 15; (◆) 19.2 et (◆) 22 mbar. À gauche le trait continu correspond à la mesure au rhéomètre en cellule cône-plan,  $\eta = 52$  mPa s, à droite les traits continus sont des ajustements des profils avec cette viscosité ( $L \approx 13$  cm,  $2w \approx 250$   $\mu\text{m}$ ).

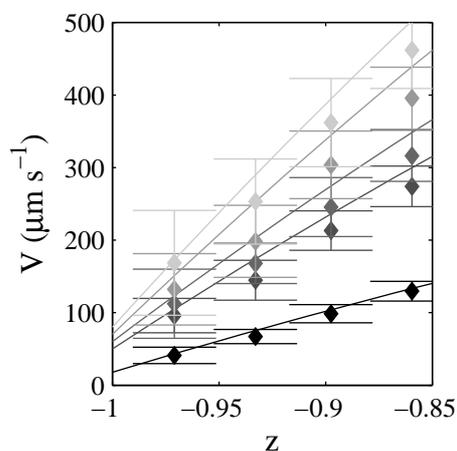


FIG. 2.12 – Zoom des profils de vitesse de la figure 2.11 près du mur gauche.

du canal. La figure 2.13 présente la vitesse de glissement  $V_{gliss}$  et l'épaisseur de film d'eau  $h_{eau}$  correspondante pour cette série d'expérience. L'épaisseur du film d'eau est calculée à

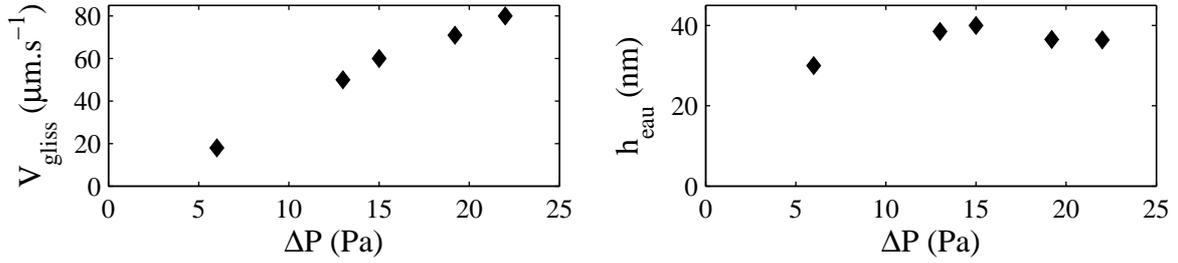


FIG. 2.13 – Vitesse de glissement et épaisseur de film d'eau correspondante pour l'écoulement d'un mélange eau (20%)/glycérol (80%) à 22°C dans un canal canyon en verre rugueux préalablement rincé à l'eau ( $L \approx 13$  cm,  $2w \approx 250$  μm).

partir de l'expression du cisaillement à la paroi :

$$\dot{\gamma}_{mur} = \frac{\sigma_{mur}}{\eta_{eau}} = \frac{V_{gliss}}{h_{eau}}, \quad (2.10)$$

$\eta_{eau}$  étant la viscosité de l'eau ( $\eta_{eau} = 10^{-3}$  Pa.s). La vitesse de glissement semble augmenter linéairement avec la pression, en conséquence de quoi l'épaisseur du film d'eau semble ne pas dépendre de la pression (Éq. (2.10)). Le fait que  $h_{eau}$  ne varie pas avec la pression laisse supposer que le film d'eau est « ancré » dans la rugosité de surface, et que son épaisseur ne dépend que de la taille et du nombre des irrégularités de surface générant cette rugosité.

## 2.5 Résumé

- La vélocimétrie locale peut être utilisée comme outil de mesure de rhéologie locale ; analyse simplifiée dans le cas du « canyon », géométrie à fort rapport d'aspect  $h/w$  (fig. 2.2),
- Mesure de profils de vitesse par PIV (*Particle Image Velocimetry*),
- Le cisaillement local est calculé par la pente du profil de vitesse, et en canal canyon la contrainte locale est donnée par :

$$\sigma(Z) = \frac{\partial P}{\partial X} Z = \frac{\Delta P}{L} w z,$$

- Techniques de microfabrication adaptées au problème des canaux à fort rapport d'aspect ; à distinguer : trois types de surface (verre rugueux, verre lisse, PDMS).



## Deuxième partie

# Écoulements de micelles géantes en microcanal droit



# Chapitre 3

## Phénomènes non locaux dans un écoulement stationnaire de micelles géantes : CPCl-Sal 6 %

### 3.1 Introduction

Ce chapitre présente une étude du comportement des micelles géantes en écoulement dans une géométrie simple : un microcanal droit canyon (Fig. 3.1). Malgré la simplicité de cette géométrie, des phénomènes singuliers et non modélisables par une équation rhéologique classique  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  sont observés : l'écoulement à différentes pertes de charge  $\Delta P$  ne peut être décrit par une seule et même courbe d'écoulement qu'en introduisant un terme non local dans une description rhéologique phénoménologique du système. La singularité des phénomènes observés pour un écoulement de micelles géantes en canal droit laisse présager de la complexité d'un écoulement en milieu poreux.

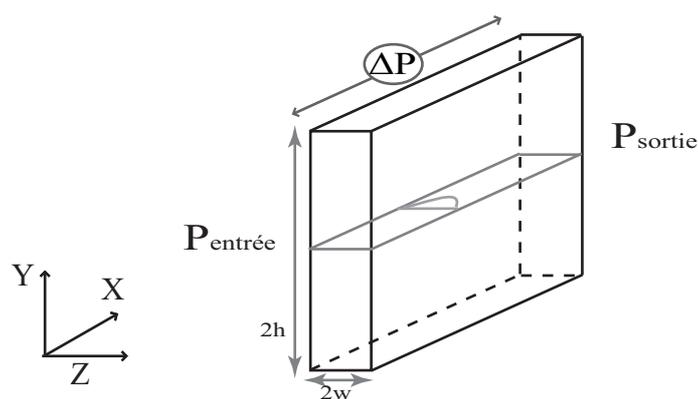


FIG. 3.1 – Représentation schématique de la géométrie canyon.  $\Delta P$  est la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal :  $\Delta P = P_{\text{sortie}} - P_{\text{entrée}}$

Comme nous l'avons évoqué au Chapitre 1, les systèmes de micelles géantes étudiés présentent un plateau de contrainte dans leur courbe d'écoulement (section 1.3.2, page 29). Ce plateau de contrainte sépare une branche visqueuse à bas taux de cisaillement d'une branche fluide à hauts taux de cisaillement, et conduit à des écoulements hétérogènes en bandes de cisaillement (shear-banding). Nous avons vu que le développement des premiers modèles théoriques a permis de rendre compte du phénomène d'écoulement en bandes de cisaillement, par une courbe d'écoulement multivaluée, avec deux branches stables séparées par une zone instable où la contrainte diminue avec le cisaillement. La difficulté fut alors de trouver un mécanisme capable d'assurer la sélection d'une valeur précise de la contrainte à laquelle apparaît la bande fortement cisillée. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1 (section 1.3.2.2, page 30), c'est en prenant en compte la diffusion de la contrainte subie par le fluide au voisinage de l'interface qu'il a été possible de sélectionner une valeur précise de la contrainte plateau  $\sigma^*$  en géométrie de cisaillement pur [29, 51]. Jusqu'à présent, ces effets non locaux n'ont pu être mis en évidence que de façon indirecte [2, 48]. Nous proposons ici une méthode de mesure plus directe des effets non locaux par l'étude de l'écoulement des micelles géantes dans une géométrie originale : un microcanal droit. Cette géométrie confinée permet d'accentuer l'influence des effets non locaux par rapport aux géométries classiques car elle permet d'appliquer au fluide un fort gradient de contrainte (section 2.1, page 35). Par ailleurs en microcanal le grand rapport surface/volume permet de tester l'influence de la nature de la surface. Nous verrons au Chapitre 5 que celle-ci est déterminante pour le comportement de micelles géantes en écoulement dans un microcanal.

La démarche pour l'étude d'un système modèle de micelles géantes, le CPCl-Sal à 6 %, est présentée. Dans ce chapitre, dans un premier temps, les mesures de rhéologie classique sur ce système sont présentées : rhéologie linéaire et non linéaire. Les profils de vitesse ainsi que des images en lumière blanche de l'écoulement en microcanal canyon pour différentes pertes de charge sont ensuite présentés et décrits. À partir d'une pression donnée, les profils d'intensité dans cette même géométrie mettent en évidence la présence de bandes sombres près des murs. Les profils de vitesse sont ensuite analysés : nous présentons une brève étude du glissement, avant d'en déduire la rhéologie locale. Comme évoqué précédemment (section 2.4.1), l'ajustement des profils de vitesse par une équation rhéologique permet une analyse plus fine de la rhéologie locale du système. C'est la raison pour laquelle cette étude est ensuite présentée. Par ces analyses nous montrons que le système ne peut être décrit par une équation constitutive classique aux paramètres uniques pour toutes les pressions. Une comparaison des profils de vitesse et d'intensité plus fine est alors présentée : les bandes sombres constituent la signature des bandes fortement cisillées. Pour terminer, nous tentons de trouver un modèle permettant de décrire le comportement du CPCl-Sal 6 % en microcanal. Un modèle classique des micelles géantes est le modèle de Johnson-Segalman. L'étude de ce modèle fait l'objet d'une partie du travail de thèse de Julien Dambrine (IMB, INRIA). Les premiers résultats de ces modélisations montrent un bon accord qualitatif avec nos expériences. Cette étude étant cependant encore en cours de développement, nous nous sommes parallèlement attachés à décrire le système par un modèle mathématiquement moins complexe : un modèle phénoménologique basé sur le modèle de diffusion qui a permis la sélection de la valeur du plateau de contrainte de la

courbe d'écoulement typique des micelles géantes. Ce modèle de diffusion du cisaillement permet, à partir d'une équation rhéologique unique et d'un coefficient de diffusion donné, de rendre compte de l'écoulement du système de micelles géantes à toutes les pressions, et constitue une piste pour la compréhension des observations en lumière blanche. Cette modélisation constitue également une méthode de mesure du coefficient de diffusion du cisaillement.

Dans ce chapitre, toutes les expériences sont effectuées à 22°C dans des puces de type canyon (section 2.1.2), pour un seul confinement,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et  $h \approx 1 \text{ mm}$ , et un seul type de surface : rugueuse. Une étude en concentration de ce système est présentée au chapitre suivant, afin d'évaluer l'influence de la concentration sur les effets non locaux. De même afin de vérifier que ces effets ne sont pas propres au système CPCl-Sal, des résultats similaires obtenus pour un autre système de micelles géantes, le CTAB- $\text{NaNO}_3$ , sont également présentés au Chapitre 4. L'étude de l'effet de la surface ainsi qu'une discussion sur l'effet du confinement est présentée au Chapitre 5.

### Présentation du système CPCl-Sal 6 %

Le CPCl-Sal est un système modèle déjà largement étudié (voir [8] pour une revue). Il s'agit d'un mélange d'un tensioactif, le chlorure de cétypyridinium ( $\text{CP}^+, \text{Cl}^-$ ), et d'un sel, le salicylate de sodium ( $\text{Na}^+, \text{Sal}^-$ ), en proportion molaire  $[\text{Sal}]/[\text{CPCl}] = 0.5$ , en solution dans une eau salée à 0.5 M de chlorure de sodium. Les formules semi développées du tensioactif et du contre-ion sont présentées figure 3.2. Le contre-ion  $\text{NaSal}$  a la particularité

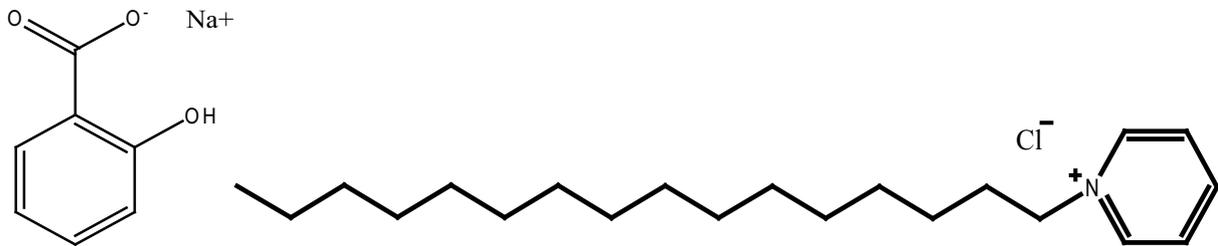


FIG. 3.2 – Représentation schématique du salicylate de sodium (à gauche) et du chlorure de cétypyridinium (à droite) qui constituent le système de micelles géantes CPCl-Sal.

de s'intégrer aux micelles, le système CPCl-Sal forme alors des micelles cylindriques à très faible concentration [62, 69]. Dans ce chapitre sont présentés des résultats obtenus pour des solutions de CPCl-Sal à 6 % en masse totale. Une étude de l'influence de la concentration sur les écoulements en microcanal est présentée au Chapitre 4. Jusqu'à 10 % environ, le système est en régime semi-dilué, c'est-à-dire que les micelles cylindriques sont enchevêtrées. Plus la concentration augmente, plus le paramètre de maille (c'est-à-dire la distance entre enchevêtrements) diminue. Au-delà de 10 % environ [8], le paramètre de maille est de l'ordre de la longueur de persistence, le système passe en régime concentré.

## 3.2 Rhéologie classique

Nous appelons rhéologie classique la mesure des propriétés rhéologiques au rhéomètre rotatif. Cette mesure peut être qualifiée de globale car l'information collectée est moyennée sur l'ensemble de la cellule de mesure. Toutes les mesures de rhéologie classique présentées dans ce manuscrit ont été réalisées en cellule cône-plan sablée sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2, TA Instruments). Ces mesures constituent un élément de comparaison pour les mesures de rhéologie locale effectuées en microcanal. Comme pour les mesures de profils de vitesse par PIV il est nécessaire d'ensemencer le fluide avec des traceurs, les mesures sont faites sur les solutions avec traceurs. Notons cependant que pour le système CPCI-Sal, la présence de traceurs en faible fraction volumique ( $< 2 \cdot 10^{-4} \%$ ) n'a pas d'influence sur la rhéologie.

### 3.2.1 Rhéologie linéaire

La figure 3.3 présente le comportement en rhéologie linéaire d'une solution de CPCI-Sal 6 % avec des latex fluorescents de diamètre  $1 \mu\text{m}$  à  $4 \cdot 10^{-5} \%$  en volume. La représentation Cole-Cole met bien en évidence le comportement Maxwellien de ce système. L'ajustement des données par un modèle Maxwellien permet d'estimer le temps caractéristique  $\tau_0$  de ce système à 4 s, ainsi que l'élasticité du système par  $G_0$ , estimé ici à 70 Pa. Ces valeurs sont en accord avec celles présentées dans la référence [10] ( $\tau_0 \approx 1 \text{ s}$ ,  $G_0 = 62 \text{ Pa}$ ), où les mesures ont été effectuées à  $25^\circ\text{C}$ .

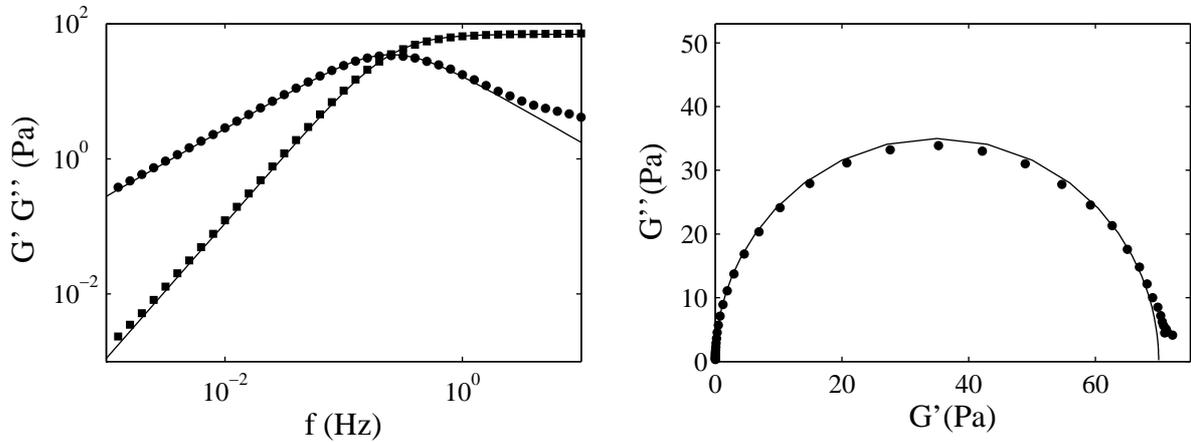


FIG. 3.3 – Rhéologie linéaire du système CPCI-Sal 6 % avec latex fluorescents  $1 \mu\text{m}$  à  $22^\circ\text{C}$  (amplitude de la contrainte appliquée : 50 mPa). À gauche : modules de conservation  $G'$  (■) et de perte  $G''$  (●) en fonction de la fréquence. À droite : représentation Cole-Cole  $G'' = f(G')$  correspondante. Les traits pleins correspondent à un comportement Maxwellien avec  $G_0 = 70 \text{ Pa}$  et  $\tau_0 = 4 \text{ s}$ .

### 3.2.2 Rhéologie non linéaire

La figure 3.4 présente le comportement en rhéologie non linéaire du système CPCl-Sal 6 % avec des latex fluorescents de diamètre  $1 \mu\text{m}$  à  $22^\circ\text{C}$ . Il s'agit d'un comportement

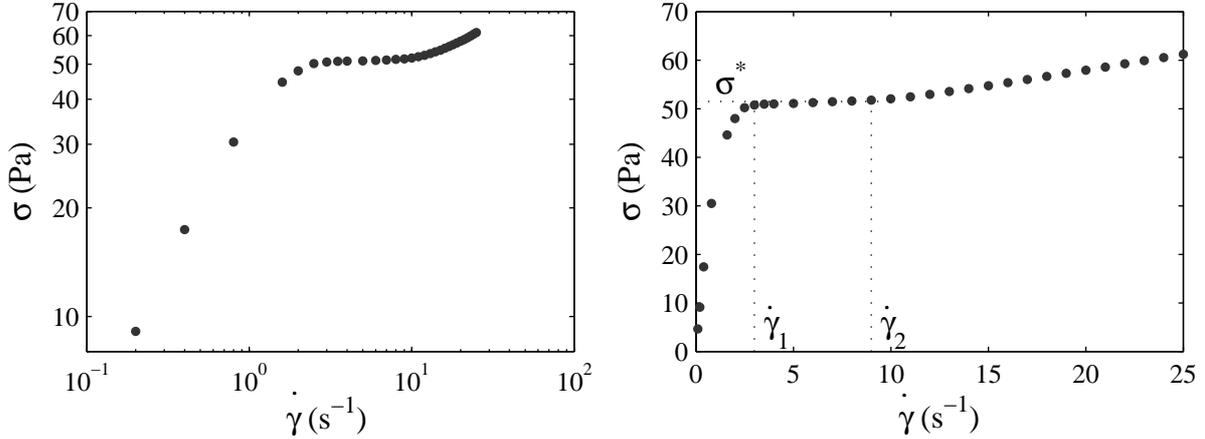


FIG. 3.4 – Rhéologie non linéaire du système CPCl-Sal 6 % avec latex fluorescents  $1 \mu\text{m}$  à  $22^\circ\text{C}$ . Représentation en échelle logarithmique à gauche, linéaire à droite. Le plateau de contrainte est à  $\sigma^* \approx 52 \text{ Pa}$ , ses extrémités correspondent aux cisaillements  $\dot{\gamma}_1 \approx 3$  et  $\dot{\gamma}_2 \approx 9 \text{ s}^{-1}$ .

classique des systèmes de micelles géantes (section 1.3.2, page 29). Cette courbe d'écoulement met en évidence deux parties, l'une visqueuse aux faibles taux de cisaillement, l'autre fluide aux forts taux de cisaillement. Ces deux branches sont séparées par un plateau de contrainte  $\sigma^* \approx 52 \text{ Pa}$ , dont les extrémités correspondent aux cisaillements  $\dot{\gamma}_1 \approx 3$  et  $\dot{\gamma}_2 \approx 9 \text{ s}^{-1}$ . Par la suite on appellera branche visqueuse la partie de la courbe d'écoulement située en-deçà de  $\dot{\gamma}_1$ , et branche fluide la partie de la courbe d'écoulement pour laquelle les taux de cisaillement sont supérieurs à  $\dot{\gamma}_2$ .

## 3.3 Observation des écoulements

Dans cette partie nous présentons les profils de vitesse et d'intensité mesurés pour la solution de CPCl-Sal 6 % à  $22^\circ\text{C}$  en géométrie canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ , de hauteur  $h \approx 1 \text{ mm}$ , et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . Ces mesures sont réalisées à mi-hauteur du canyon (en  $Y = h/2$ ), et dans une zone où le profil de vitesse est invariant par déplacement selon l'axe  $X$ .

### 3.3.1 Profils de vitesse

La figure 3.5 présente les profils de vitesse obtenus pour CPCl-Sal 6 % s'écoulant sous l'action de pertes de charge de 200 à 600 mbar.

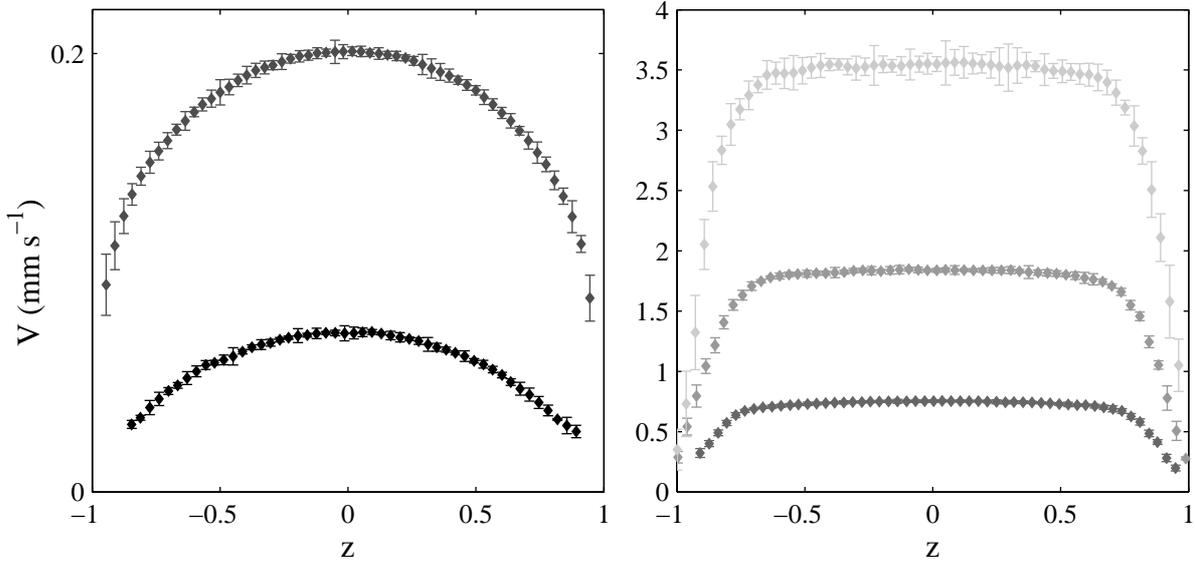


FIG. 3.5 – Profils de vitesse en position normalisée pour CPCI-Sal 6 % à une pression de (◆) 200 ; (◆) 300 ; (◆) 400 ; (◆) 500 et (◆) 600 mbar (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

Une première caractéristique à remarquer sur ces profils concerne le glissement à la paroi. Quelle que soit la perte de charge, le fluide glisse à la paroi, c'est-à-dire que l'extrapolation des profils de vitesse aux murs ne donne pas une vitesse nulle. Ceci s'explique par la présence d'un film de lubrification à la paroi. Nous détaillerons l'étude du glissement section 3.4 (page 65).

À 200 mbar, le profil de vitesse est un profil Poiseuille. À cette pression, le profil de vitesse est moins bien résolu près des murs que ne le sont les profils pour les pertes de charge plus élevées. Ceci s'explique par la procédure expérimentale de mesure des profils de vitesse. Lorsque la vitesse en un point du canal est très faible, le nombre de traceurs qui passent en ce point en un intervalle de temps donné est lui aussi faible. Pour toutes nos expériences, le nombre d'images par profils de vitesse est fixé à 400, ce qui est probablement trop faible pour visualiser un nombre suffisant de traceurs en ces points où la vitesse est extrêmement faible. Cependant dès 300 mbar les vitesses sont suffisamment élevées pour avoir une bonne résolution même près des parois. À 400, 500, et 600 mbar une bande cisailée est apparue près des deux murs du canal. Les profils de vitesse sont hétérogènes, l'écoulement est un écoulement en bandes de cisaillement, avec une bande fluide fortement cisailée à proximité des deux murs, et une bande visqueuse faiblement cisailée au centre du canal. Ces profils sont appelés « bouchon ». Lorsque la pression augmente, la largeur de la bande cisailée augmente. À 300 mbar, le profil est intermédiaire : il n'est plus strictement Poiseuille, ce qui laisse penser qu'une bande cisailée apparaît près des deux murs, mais il n'est pas vraiment bouchon, ce qui suggère que si une bande cisailée a nucléé près du mur, elle est très fine. Au-delà de 600 mbar, la barre d'erreur des profils de vitesse est

importante, les profils ne sont plus stationnaires. Une analyse de ce régime d'écoulement est présentée au Chapitre 6 (section 6.3, page 138).

Nous avons vu au Chapitre 2 que pour tout type de fluide, la contrainte varie linéairement avec la position  $Z$  dans le canyon :

$$\sigma(Z) = \frac{\partial P}{\partial X} Z = \frac{\Delta P}{L} Z = \frac{\Delta P}{L} w z. \quad (3.1)$$

La contrainte maximale dans le canal est donc la contrainte au mur :

$$\sigma_{mur} = \frac{\Delta P}{L} w. \quad (3.2)$$

L'allure des profils de vitesse peut se déduire de la courbe d'écoulement (Fig. 3.4). Lorsque  $\sigma_{mur} < \sigma^*$ , l'ensemble des contraintes balayées dans le canal est inférieur à  $\sigma^*$ , et l'écoulement, qui n'explore que la branche basse de la courbe d'écoulement, est alors homogène. C'est ce que que l'on observe à 200 mbar, où  $\sigma_{mur} = 37$  Pa (rappelons qu'ici  $\sigma^* \approx 52$  Pa). À partir de 300 mbar, où  $\sigma_{mur} = 55$  Pa, la contrainte au mur dépasse la contrainte plateau. L'écoulement se ségrège alors en deux zones : une zone faiblement cisailée au centre du canal, qui correspond à la branche visqueuse de la courbe d'écoulement, et une zone fortement cisailée près des murs, qui correspond à la branche fluide de la courbe d'écoulement. La transition entre ces deux bandes se traduit sur le profil de vitesse par un point de forte rupture de pente, qui correspond à un changement brutal de viscosité apparente. Comme le régime d'écoulement change à la contrainte plateau, on peut visualiser la contrainte plateau comme correspondant au point de rupture de pente du profil de vitesse.

Le paragraphe suivant est consacré à la présentation des profils d'intensité en lumière blanche. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, un phénomène singulier localisé près des parois du canal est observé en lumière blanche.

### 3.3.2 Profils d'intensité en lumière blanche

Le principe de cette série d'expériences est le suivant : le canal est éclairé avec une source de lumière blanche (sans polariseur), les images sont prises à mi-hauteur du canal (sans analyseur), et une image de référence sans écoulement dans les mêmes conditions leur a été soustraite. La figure 3.6 présente les profils d'intensité obtenus pour le CPCI-Sal 6 % à 22°C s'écoulant sous des pertes de charge de 200 à 600 mbar dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6$  cm. Les bords des images correspondent aux murs du canal. Ici la solution ne contient pas de marqueurs fluorescents afin de ne pas gêner l'observation. En effet, les traceurs ayant une taille de  $1 \mu\text{m}$ , ils sont visibles au grossissement auquel nous travaillons (20X). À 200 mbar, pression à laquelle  $\sigma_{mur} < \sigma^*$ , l'intensité est homogène dans toute la largeur du canal. À partir de 300 mbar,  $\sigma_{mur} > \sigma^*$  et l'écoulement se ségrège en bandes de cisaillement, des bandes sombres apparaissent le long des parois du canal, et la largeur de ces bandes augmente avec la pression. L'observation dans le temps de ces bandes sombres indique qu'elles sont stables, comme le montre la figure 3.7 qui présente l'évolution spatio-temporelle des profils

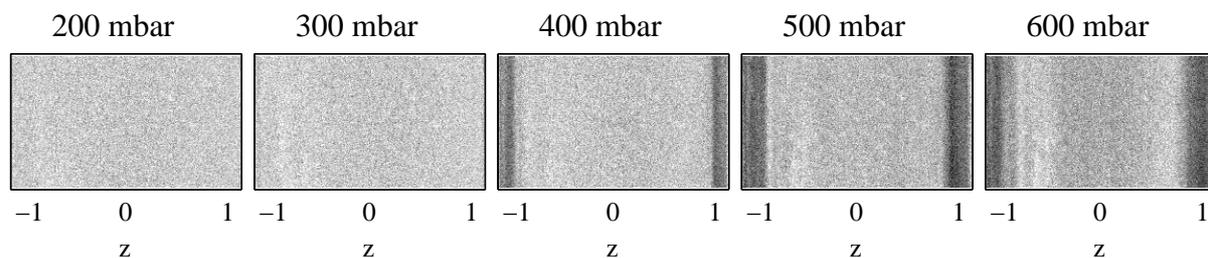


FIG. 3.6 – Profils d’intensité pour CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les parois du canal correspondent aux bords des images. Pour chacune des pressions, une image de référence d’un canal au repos est soustraite.

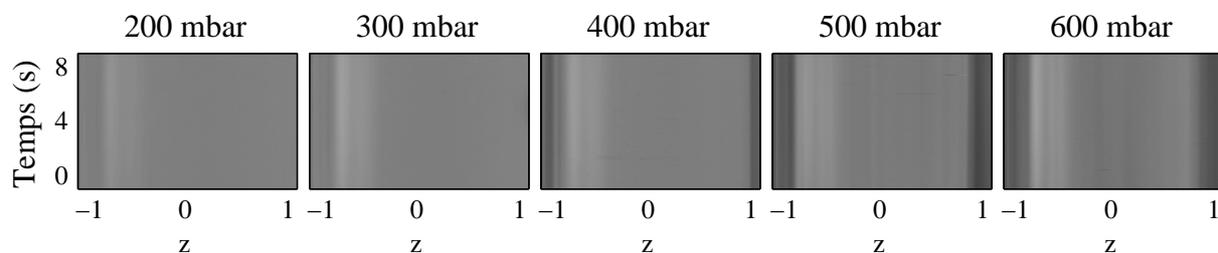


FIG. 3.7 – Représentation spatio-temporelle des profils d’intensité pour CPCI-Sal 6 % (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les parois du canal correspondent aux bords des images. Pour chacune des pressions, une image de référence d’un canal au repos est soustraite.

d’intensité. Ces diagrammes sont construits de la façon suivante : à partir de l’acquisition d’un film de l’écoulement, des tranches de  $25 \mu\text{m}$  d’épaisseur sont sélectionnées au milieu de chaque image, et l’intensité moyenne est calculée sur ces  $25 \mu\text{m}$  pour chaque position  $Z$ . Chacune de ces « lignes » d’intensité moyenne correspond à un temps  $t$  de l’écoulement, elles sont reportées sur l’axe des temps à la position  $t$ , et le diagramme spatio-temporel est reconstruit à partir d’un film de 8 s environ.

Notons que l’on observe une zone légèrement plus claire sur la partie gauche de toutes ces images (image statique ou diagramme spatio-temporel). Cette zone claire n’a pas de signification physique, elle provient d’un artefact expérimental lié à la soustraction de l’image au repos.

Nous verrons plus tard qu’au-delà d’une perte de charge donnée (pour le cas présenté dans cette partie à partir de 700 mbar, soit pour une contrainte à la paroi  $\sigma_{mur} \approx 124 \text{ Pa}$ ) les bandes sombres fluctuent dans l’espace et dans le temps (Chapitre 6, section 6.3, page 138).

### 3.4 Étude du glissement

Au Chapitre 1 (section 1.2.2.3, page 26) nous avons vu que le glissement des fluides complexes est dû à la présence d'une couche lubrifiante près des parois. Dans le cas de nos systèmes de micelles géantes, il s'agit d'une fine couche d'eau. La figure 3.8 présente l'évolution de la vitesse de glissement à la paroi  $V_g$  et de l'épaisseur du film d'eau à la paroi  $h_{eau}$  en fonction de la contrainte à la paroi  $\sigma_{mur}$  pour plusieurs séries d'expériences sur CPCI-Sal 6 % à 22°C en écoulement dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . Pour toutes ces expériences la vitesse de glissement

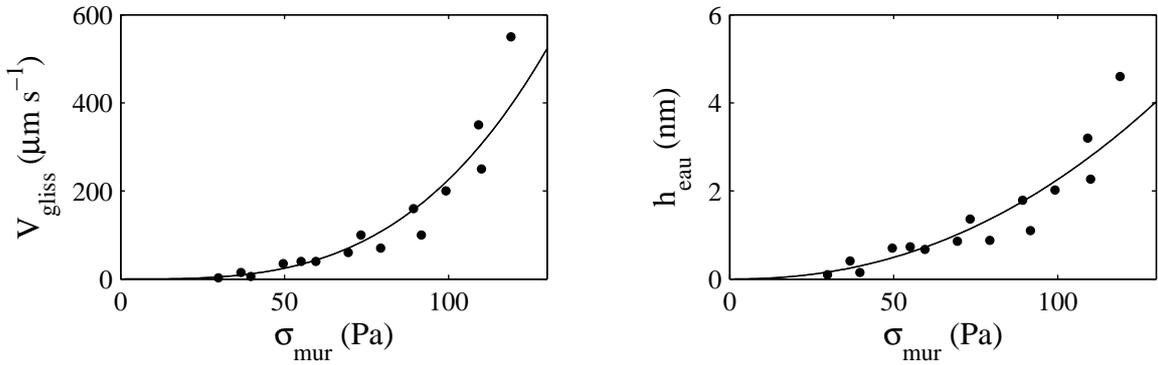


FIG. 3.8 – Vitesse de glissement (à gauche) et épaisseur de film d'eau correspondante (à droite) en fonction de la contrainte à la paroi pour plusieurs séries d'expériences pour CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Le trait plein est un ajustement des données par la loi  $V_g = 90 \sigma_{mur}^{3.2}$ .

est identique sur les deux parois du canal. L'épaisseur du film d'eau est calculée à partir de l'expression du cisaillement dans la couche de lubrification  $\dot{\gamma}_{eau}$  :

$$\dot{\gamma}_{eau} = \frac{\sigma_{mur}}{\eta_{eau}} = \frac{V_g}{h_{eau}} \quad (3.3)$$

$\eta_{eau}$  étant la viscosité de l'eau ( $\eta_{eau} = 10^{-3} \text{ Pa s}$ ). La vitesse de glissement et l'épaisseur du film d'eau correspondant augmentent avec la contrainte à la paroi. Ces données semblent suivre une loi de puissance de la forme :  $V_g = 90 \sigma_{mur}^{3.2}$ .

Le glissement dans les micelles géantes a déjà été observé expérimentalement [17, 52, 53, 56], mais rarement quantifié. À ce sujet nous n'avons donc pas d'élément de comparaison.

### 3.5 Déduction de la rhéologie locale

Nous avons vu au Chapitre 2 comment déduire une courbe d'écoulement d'un profil de vitesse dans un canal de géométrie contrôlée. La figure 3.9 présente des profils de vitesse

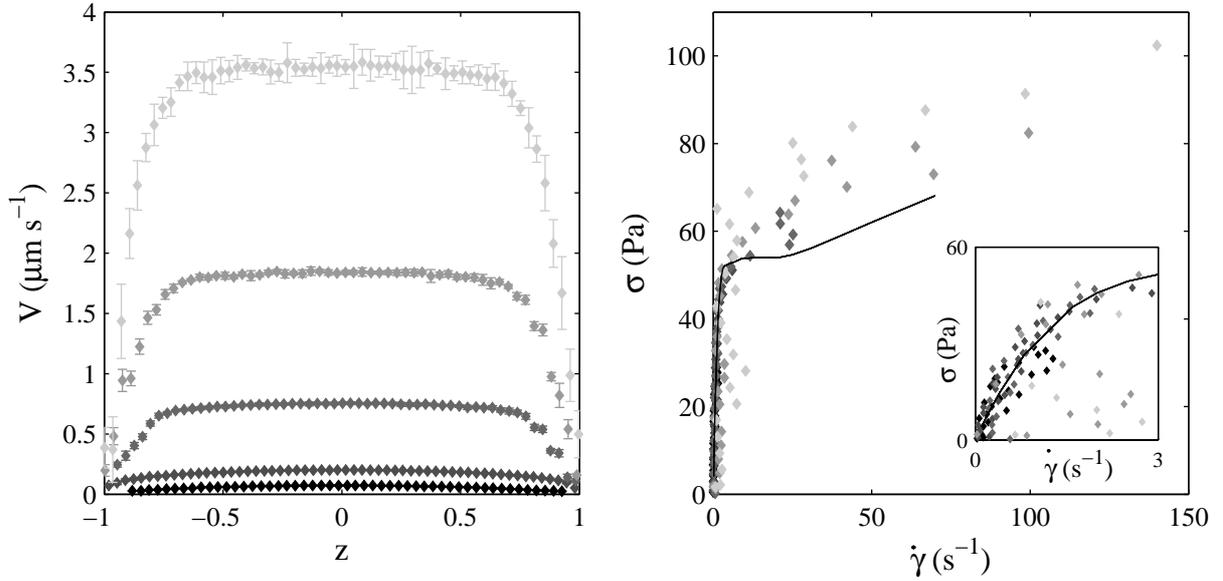


FIG. 3.9 – Profils de vitesse en position normalisée (gauche) et courbes d’écoulement déduites (à droite) pour un écoulement de CPCl-Sal 6 % à une pression de (◆) 200 ; (◆) 300 ; (◆) 400 ; (◆) 500 et (◆) 600 mbar (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Le trait plein correspond à la courbe d’écoulement mesurée au rhéomètre dans une géométrie cône-plan sablée. L’insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

et les courbes d’écoulement déduites pour CPCl-Sal 6 % à  $22^\circ\text{C}$  dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ .

Les courbes de rhéologie déduites présentées figure 3.9 rendent compte d’un comportement très rhéofluidifiant, avec deux régimes d’écoulement, l’un visqueux à faibles taux de cisaillement, et l’autre fluide à hauts taux de cisaillement, qui traduisent le phénomène d’écoulement non homogène en bandes de cisaillement.

Pour les faibles taux de cisaillement ( $\dot{\gamma} < 3 \text{ s}^{-1}$ ), les couples  $(\sigma, \dot{\gamma})$  déduits des profils de vitesse de 200 à 400 mbar et la courbe d’écoulement mesurée au rhéomètre coïncident. On remarque cependant que les points déduits des profils de vitesse à 500 et 600 mbar s’écartent de la courbe du rhéomètre. Pour ces dernières pressions, les points à faibles cisaillements sont déduits de la partie quasi plane du profil de vitesse. Le cisaillement étant estimé par la dérivée de données expérimentales, l’estimation est particulièrement sensible sur cette partie des profils de vitesse. La déduction de courbes d’écoulement à partir d’un profil de vitesse est très sensible à la résolution expérimentale de ces profils puisque le cisaillement est calculé par une dérivée de points expérimentaux.

Pour une gamme de taux de cisaillement plus élevés ( $\dot{\gamma} > 3 \text{ s}^{-1}$ ), la rhéologie déduite des profils de vitesse est très différente de celle mesurée au rhéomètre. De plus les courbes de rhéologie déduites sont différentes les unes des autres. Les différences observées dans les courbes d’écoulement sont ici trop importantes pour être attribuées à une mauvaise estima-

tion du cisaillement. Par ailleurs ce phénomène de non-unicité de la courbe d'écoulement est parfaitement reproductible dans des conditions expérimentales identiques. Il s'agit donc d'un réel phénomène physique, et non pas d'un artefact de mesure. Ce phénomène est surprenant et inattendu puisqu'il s'agit d'un même fluide s'écoulant dans un même canal, la seule différence entre les profils présentés figure 3.9 étant la gamme de contrainte subie par le fluide. Il semble ici que plus la pression augmente, plus la courbe d'écoulement se décale vers des contraintes élevées : le système de micelles géantes semble se viscosifier lorsque la gamme de contrainte subie augmente.

L'opération inverse, c'est-à-dire le calcul de profils de vitesse à partir d'une équation rhéologique présumée, permet une analyse plus fine de la rhéologie.

## 3.6 Ajustement des profils de vitesse

Dans cette partie nous proposons de déterminer l'équation rhéologique qui permet la description des profils de vitesse mesurés pour CPCI-Sal 6 % présentés précédemment. À partir d'une équation rhéologique présumée, les profils de vitesse correspondant aux gammes de contrainte appliquées expérimentalement sont calculés. Nous tentons ensuite d'ajuster les paramètres de l'équation rhéologique pour ajuster au mieux les profils expérimentaux. L'équation rhéologique à laquelle correspondent les profils de vitesse mesurés peut ainsi être déterminée plus précisément, car l'ajustement des profils de vitesse expérimentaux est plus sensible à la rhéologie présumée que l'ajustement de la courbe d'écoulement déduite de ces mêmes profils. Cette méthode d'analyse nécessite cependant une équation rhéologique présumée, c'est-à-dire une connaissance préalable du système étudié. Elle est complémentaire de la technique de déduction des courbes d'écoulement, le principe en est le même, seule la méthode de visualisation change.

La rhéologie des micelles géantes est correctement décrite par le modèle suivant : à bas taux de cisaillement une branche de type rhéofluidifiante, à haut taux de cisaillement une branche de type fluide de Bingham, ces deux branches étant séparées par un plateau de contrainte  $\sigma^*$  :

$$\begin{cases} \text{si } \sigma < \sigma^* & , & \sigma = A\dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant,} \\ \text{si } \sigma > \sigma^* & , & \sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma} & \text{fluide de Bingham.} \end{cases} \quad (3.4)$$

Il s'agit donc d'une équation rhéologique à cinq paramètres ajustables :  $\sigma^*$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $\sigma_0$ ,  $B$ . La figure 3.10 présente l'ajustement de la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre par l'équation (3.4). Notons ici que les branches fluide et visqueuse n'ont pas un comportement simplement newtonien.

Nous avons vu au Chapitre 2 qu'en géométrie canyon le profil de vitesse est selon la direction  $X$  et ne dépend que de la variable  $Z$ . Les profils modélisés sont déduits de l'équation rhéologique présumée (3.4) ainsi que de la relation (3.1) et de l'expression du cisaillement :

$$\dot{\gamma}(Z) = \frac{\partial V(Z)}{\partial Z} \quad (3.5)$$

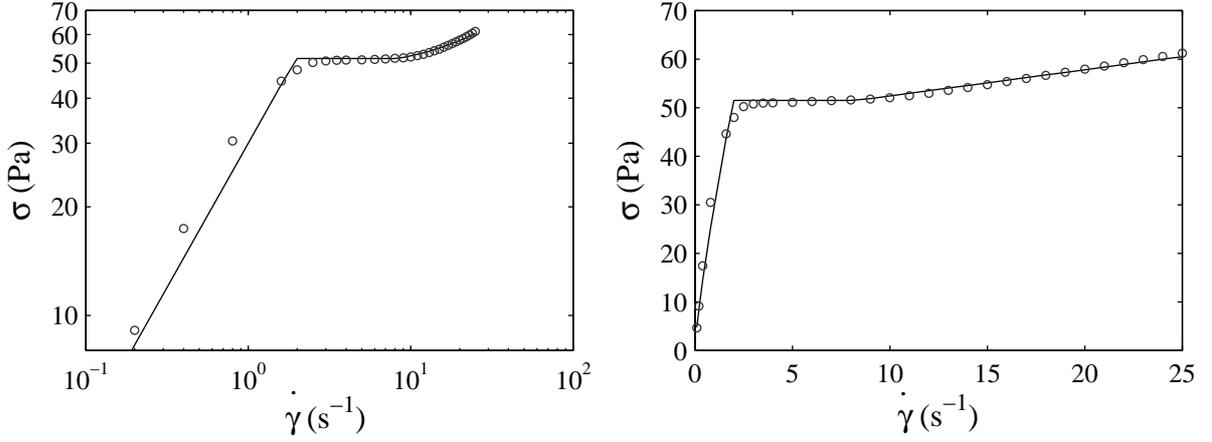


FIG. 3.10 – Ajustement de la courbe d'écoulement de CPCI-Sal 6 % par l'équation (3.4) avec les paramètres suivants :  $A = 30$  SI,  $n = 0.8$ ,  $\sigma^* = 52$  Pa,  $\sigma_0 = 47$  Pa et  $B = 0.54$  Pa s.

L'équation (3.1) permet de calculer la contrainte en chaque point du canal dans la direction  $Z$ , et ainsi de déterminer pour chacun de ces points dans quel régime de la courbe d'écoulement le fluide se trouve.

À basse pression,  $\sigma_{mur} < \sigma^*$ , l'écoulement est homogène, et l'intégralité des contraintes balayées dans le canal se trouvent dans le régime rhéofluidifiant de la courbe d'écoulement. La vitesse de glissement  $v_g$  étant mesurée expérimentalement, l'intégration de l'équation (3.5) donne :

$$V(Z) = \frac{L}{\Delta P} \frac{1}{A^{\frac{1}{n}}} \frac{n}{n+1} \left[ \left( \frac{\Delta P}{L} w \right)^{\frac{n+1}{n}} - \left( \frac{\Delta P}{L} Z \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] + v_g . \quad (3.6)$$

Pour une contrainte au mur supérieure à  $\sigma^*$ , l'écoulement se ségrège en deux parties, au centre du canal (bas taux de cisaillement,  $\sigma(Z) < \sigma^*$ ), le profil de vitesse est de la forme de l'équation (3.6), avec, par continuité du profil de vitesse, une vitesse de raccord  $v_r$  à la place de la vitesse de glissement  $v_g$ . Près des murs (zones de forts taux de cisaillement,  $\sigma(Z) > \sigma^*$ ), la vitesse est donnée par :

$$V(Z) = \frac{L}{\Delta P} \frac{1}{2B} \left[ \left( \frac{\Delta P}{L} w - \sigma_0 \right)^2 - \left( \frac{\Delta P}{L} Z - \sigma_0 \right)^2 \right] + v_g , \quad (3.7)$$

ce qui correspond au régime fluide de Bingham. Il apparait alors clairement que la valeur de la contrainte plateau  $\sigma^*$  est localisée à la position à laquelle est observée une rupture de pente dans le profil de vitesse.

La figure 3.11 présente les profils de vitesse du CPCI-Sal 6 % ainsi que leur ajustement par l'équation rhéologique mesurée au rhéomètre en cellule cône-plan sablée (Fig. 3.10). À 200 mbar, le profil Poiseuille est correctement décrit par la courbe de rhéologie globale

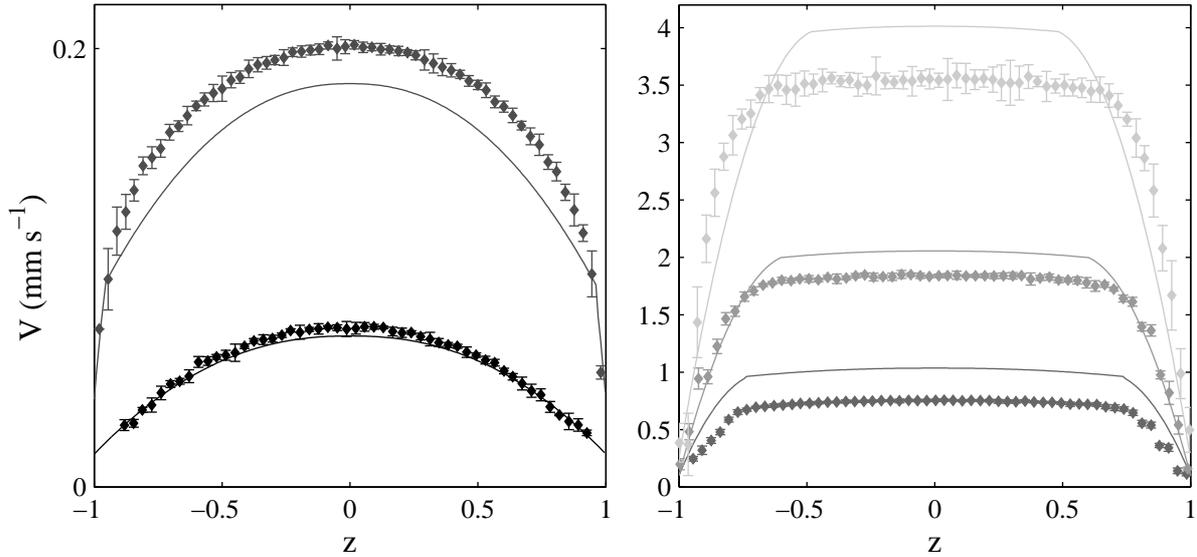


FIG. 3.11 – Profils de vitesse en position normalisée pour un écoulement de CPCI-Sal 6 % à une pression de (◆) 200 ; (◆) 300 ; (◆) 400 ; (◆) 500 et (◆) 600 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les traits pleins correspondent à une modélisation des profils de vitesse avec le jeu de paramètres suivant :  $\sigma^* = 52 \text{ Pa}$ , si  $\sigma(z) < \sigma^*$ ,  $\sigma(z) = 30 \dot{\gamma}(z)^{0.8}$ , et si  $\sigma(z) > \sigma^*$ ,  $\sigma(z) = 47 + 0.54 \dot{\gamma}(z)$ .

(celle mesurée au rhéomètre). À partir de 300 mbar, c'est-à-dire dès l'apparition des bandes cisillées, les profils de vitesse modélisés s'écartent des profils expérimentaux. La courbe de rhéologie globale ne permet pas de décrire le comportement du système en écoulement dans un microcanal à différentes pressions. Plus la pression augmente, plus l'écart entre les profils modélisés et expérimentaux se creuse. La vitesse maximale des profils expérimentaux est plus faible que ne le prédit l'équation de rhéologie globale : le système se « viscosifie » sous l'action d'un champ de contrainte. La courbe d'écoulement du rhéomètre ne permettant pas de décrire l'intégralité du système, nous cherchons pour chacun des profils de vitesse le jeu de cinq paramètres qui permet de les décrire.

L'utilisation de la méthode des moindres carrés pour un ajustement à cinq paramètres est difficile à mettre en place, et ne rendrait pas forcément compte de la forme exacte des profils de vitesse, qui est déterminante dans le choix des paramètres adéquats. C'est la raison pour laquelle les paramètres sont ajustés visuellement jusqu'à ce que le profil de vitesse calculé décrive au mieux le profil expérimental. Les cinq paramètres à ajuster  $\sigma^*$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $\sigma_0$ , et  $B$ , ont une influence sur l'ensemble du profil, cependant chacun influence principalement l'une des caractéristiques du profil de vitesse. La contrainte plateau  $\sigma^*$  est localisée à la rupture de pente du profil de vitesse, elle marque le passage du régime fluide au régime visqueux. Elle détermine donc la largeur des bandes cisillées. Ce paramètre est le plus critique pour l'ajustement. L'exposant  $n$  détermine principalement la forme de la bande visqueuse du profil, et le paramètre  $A$  son amplitude. La contrainte seuil  $\sigma_0$  est dé-

terminante pour la forme de la branche fluide du profil de vitesse (plus ou moins arrondie), alors que le paramètre  $B$  influence principalement l'amplitude de la branche fluide du profil de vitesse. Les valeurs des paramètres présentés par la suite pour l'ajustement des profils de vitesse sont les meilleures à notre appréciation. Il existe une barre d'erreur sur chacun de ces paramètres. Par exemple le paramètre  $B$  de la phase fluide peut être diminué si le modèle rhéologique est compensé par une augmentation du paramètre  $\sigma_0$ . La forme de la branche fluide s'en verra modifiée, mais dans une marge de variation de 10% par rapport à la valeur fixée, l'ajustement reste acceptable. Ceci est également valable pour le couple de paramètres  $A$  et  $n$  de la phase visqueuse. Il reste cependant un paramètre extrêmement critique, dont la valeur est précise à 2% près : la valeur du plateau de contrainte. Aucun des autres paramètres ne peut compenser l'effet de la valeur de  $\sigma^*$ .

Les profils modélisés avec les paramètres renseignés dans le tableau 3.1 sont présentés sur la figure 3.12. Il n'existe pas un jeu unique de cinq paramètres de l'équation (3.4) qui

$\Delta P$ (mbar)	A	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	B	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
rhéomètre	30	0.8	<b>52</b>	47	0.54	-
200	28.5	0.8	-	-	-	15
300	31	0.7	<b>49</b>	40	1.47	40
400	30	0.7	<b>53</b>	40	1	100
500	30	0.8	<b>58</b>	55	0.338	100
600	30	0.5	<b>72</b>	65	0.26	250

TAB. 3.1 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (3.4) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour pour CPCI-Sal 6 % à 22°C dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . **Il n'existe pas de combinaison unique de ces paramètres qui permette de décrire l'ensemble des profils de vitesse.**

permette de décrire l'ensemble des profils de vitesse : il n'y a pas d'équation rhéologique unique qui permette de décrire le système. Pour rendre compte des profils de vitesse aux différentes pressions, il faut varier tous les paramètres de l'équation rhéologique. Globalement, l'évolution de ces paramètres lorsque la pression augmente va dans le sens d'une viscosification du système. La figure 3.12 montre bien que les profils sont alors parfaitement ajustés. Le paramètre critique pour cet ajustement est la valeur de la contrainte plateau, puisqu'elle fixe la largeur de la bande fortement cisailée  $Z_c$  présentée figure 3.13 ( $z_c$  est la largeur normalisée par  $w$ , la demi largeur du canal) :

$$Z_c = w - \frac{L}{\Delta P} \sigma^* , \quad z_c = \frac{Z_c}{w}. \quad (3.8)$$

Le tableau 3.1 montre que la valeur de  $\sigma^*$  augmente considérablement avec la pression. Si la valeur du plateau de contrainte  $\sigma^*$  était constante, selon l'équation (3.8), lorsque la pression augmente, la largeur de la bande fluide  $Z_c$  devrait augmenter. La figure 3.13 montre l'évolution réelle de la largeur de la bande cisailée ainsi que l'évolution prédite

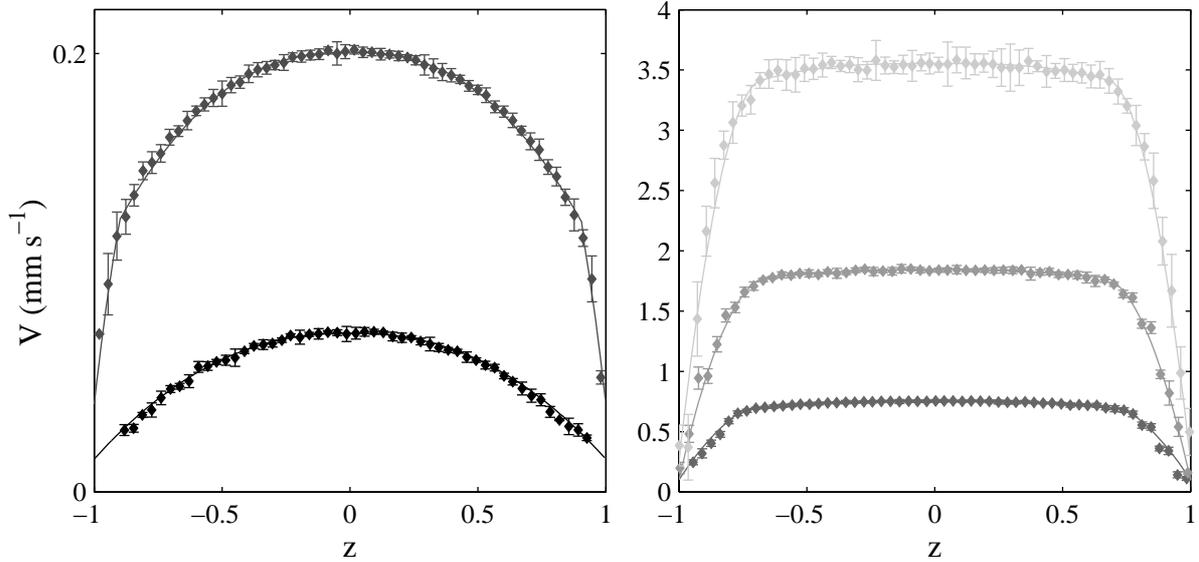


FIG. 3.12 – Profils de vitesse en position normalisée pour un écoulement de CPCI-Sal 6 % à une pression de (◆) 200; (◆) 300; (◆) 400; (◆) 500 et (◆) 600 mbar (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les traits pleins correspondent à une modélisation des profils de vitesse avec **un jeu de paramètres propre à chaque profil de vitesse**. Ces paramètres sont présentés dans le tableau 3.1.

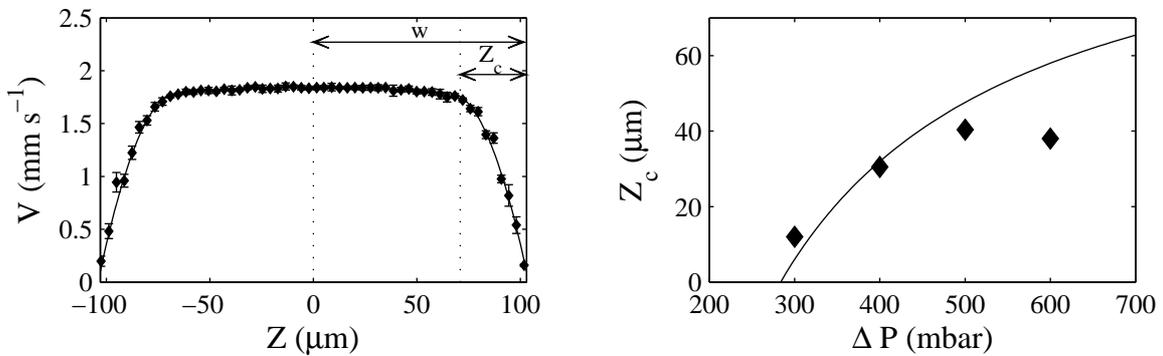


FIG. 3.13 – Gauche : illustration de la largeur de la bande fluide fortement cisailée  $Z_c$ . Droite : évolution réelle de  $Z_c$  en fonction de la pression, le trait plein correspond à l'évolution de  $Z_c$  si le plateau de contrainte était une constante ( $\sigma^* = 52 \text{ Pa}$ ).

par un plateau de contrainte constant. On constate que la largeur de la bande cisailée n'augmente pas autant que si  $\sigma^*$  était une constante.

Des études d'écoulement de micelles géantes ont déjà été réalisées en milieu confiné [16, 53, 56], en conduite cylindrique, mais n'ont pas permis de mettre en évidence le phénomène de non-unicité de la courbe d'écoulement que nous observons ici. Ces expériences ont été

réalisées dans des géométries de dimensions très larges (au minimum 2 mm de diamètre) par rapport à celles des canaux utilisés ici. Les gradients de contrainte et de cisaillement alors générés sont relativement faibles par rapport à ceux générés en microcanaux, ce qui pourrait expliquer que les observations soient différentes de celles présentées ici.

En variant les cinq paramètres de l'équation rhéologique (3.4), il est donc possible d'ajuster les profils de vitesse expérimentaux, comme le montre la figure 3.12. **Bien que cette méthode d'ajustement rende bien compte des profils de vitesse, elle n'est pas satisfaisante, puisque dans une description classique, à un fluide correspond une seule courbe d'écoulement.** Nous avons donc cherché un modèle qui permette de rendre compte du comportement à toutes les pertes de charge avec une description unique. Dans ce cadre, nous avons cherché à utiliser un modèle incluant des termes non locaux. Nous proposerons donc plus tard (section 3.8) une analyse préliminaire par le modèle de Johnson-Segalman, et une analyse plus détaillée par un modèle phénoménologique basé sur la diffusion du cisaillement dans le canal, qui permet de décrire l'intégralité du système avec un jeu unique de paramètres.

### 3.7 Analyse comparative des profils de vitesse et d'intensité

Dans cette partie nous étudions la corrélation entre les profils de vitesse et les profils d'intensité de la solution de CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). La figure 3.14 permet de comparer ces derniers pour des pertes de charge de 200 à 600 mbar. Tout comme les bandes cisailées, les bandes sombres apparaissent près des murs. Bandes sombres et bandes cisailées apparaissent à la même pression ( $\Delta P = 300 \text{ mbar}$ ), et leurs largeurs augmentent avec la pression. Dans le paragraphe précédent, la connaissance de la contrainte plateau correspondant à un profil de vitesse nous a permis de calculer la largeur des bandes cisailées  $Z_c$  pour chacune des pressions (Éq. (3.8)). La largeur de la bande sombre  $Z_s$  se mesure directement sur les profils d'intensité. La figure 3.15 présente la comparaison de ces deux largeurs de bandes. La largeur des bandes sombres et des bandes cisailées coïncident ; la bande sombre semble être une signature de la bande cisailée. Cette modification de l'intensité est liée à une fluctuation de l'indice de réfraction dans la bande cisailée. Nous tenterons de donner une explication à ce phénomène au paragraphe suivant (section 3.8.2). Au-delà de  $\Delta P = 600 \text{ mbar}$ , les bandes sombres fluctuent dans l'espace et dans le temps (Chapitre 6, section 6.3, page 138).

### 3.8 Modèles aux paramètres uniques - Effets non locaux

Dans cette partie, nous étudions des modèles capables de décrire l'ensemble des phénomènes observés à partir d'une équation avec un jeu unique de paramètres.

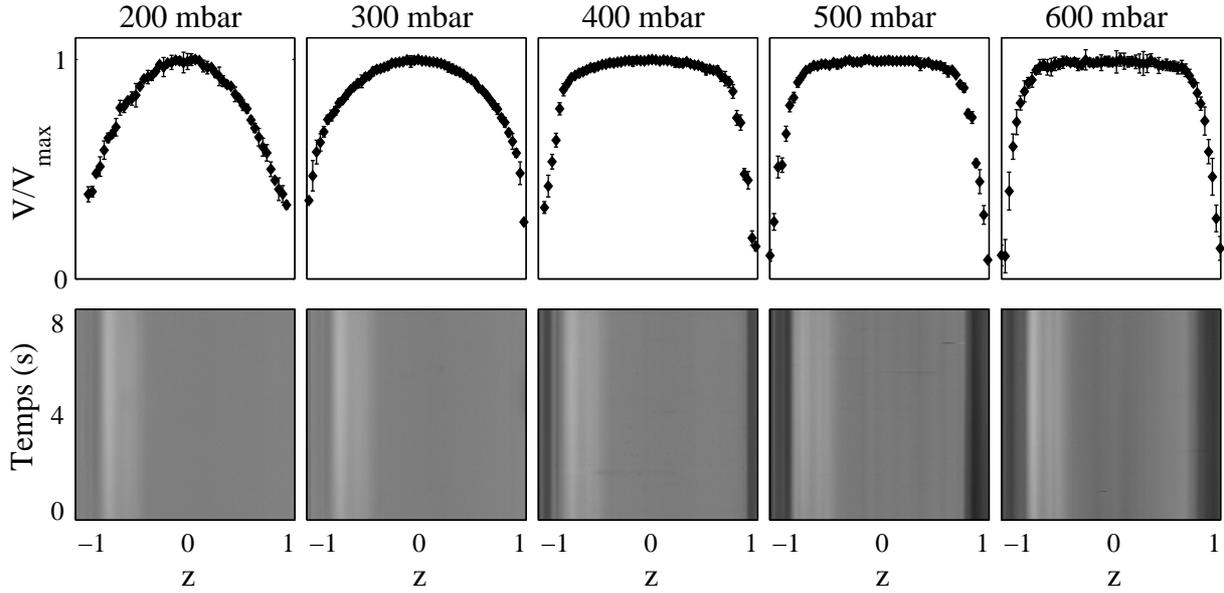


FIG. 3.14 – Profils de vitesse et diagrammes spatio-temporels d'intensité correspondants pour CPCI-Sal 6 % (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Pour les profils d'intensité l'image d'un canal au repos est soustraite.

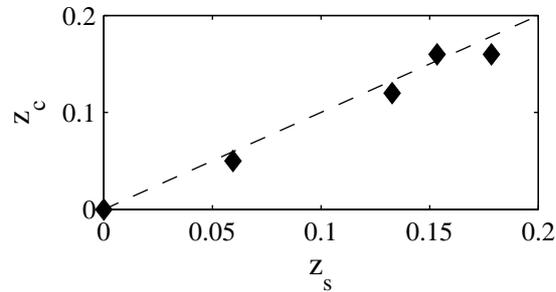


FIG. 3.15 – Largeur normalisée de la bande fortement cisailée  $z_c$  en fonction de la largeur de la bande sombre  $z_s$  pour CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). La ligne pointillée correspond à  $z_c = z_s$ .

### 3.8.1 Le modèle de Johnson-Segalman

Le modèle de Johnson-Segalman fournit une description microscopique des systèmes de micelles géantes, qui permet de rendre compte du phénomène d'écoulement en bandes de cisaillement (section 1.3.2.2, page 30). Une étude de Julien Dambrine (IMB, INRIA) est actuellement en cours sur l'utilisation du modèle de Johnson-Segalman modifié pour la simulation d'un écoulement de micelles géantes en microcanal. La figure 3.16 présente un premier résultat obtenu pour des conditions de simulation similaires à nos conditions

expérimentales (rhéologie des micelles :  $G_0 = 70$  Pa,  $\tau = 4$  s,  $a = 0.9$ ,  $\eta = 1$  Pa s; dimensions du canal :  $L = 6$  cm,  $2h = 1$  mm et  $2w = 220$   $\mu\text{m}$ ), et avec un coefficient de diffusion  $D = 2 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Les profils de vitesse sont calculés, puis la rhéologie locale

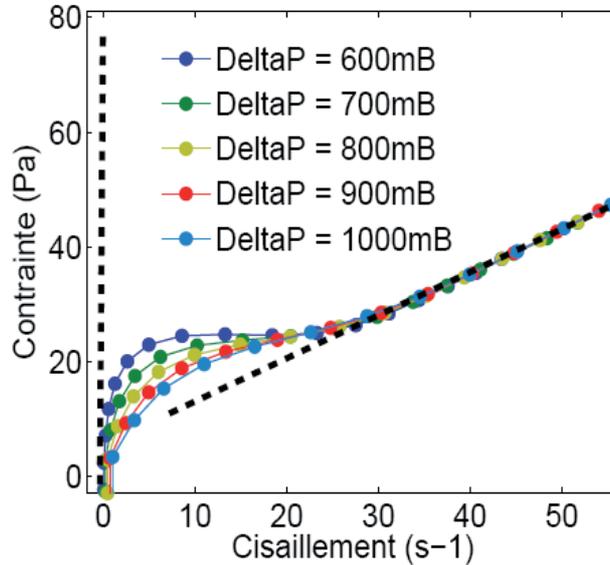


FIG. 3.16 – Figure extraite d’une présentation de Julien Dambrine au CANUM 2008 (Congrès National d’Analyse Numérique) : courbes d’écoulement issues d’une simulation à partir du modèle de Johnson-Segalman avec les paramètres suivants : pour la rhéologie des micelles géantes :  $G_0 = 70$  Pa,  $\tau = 4$  s,  $a = 0.9$ ,  $\eta = 1$  Pa s, et des conditions aux limites plus fluides que l’équation rhéologique générée par ces paramètres ; pour les dimensions du canal :  $L = 6$  cm,  $2h = 1$  mm et  $2w = 220$   $\mu\text{m}$ ), et avec un coefficient de diffusion  $D = 2 \cdot 10^{-10}$   $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

est déduite de chaque profil. La figure 3.16 présente des courbes d’écoulement pour des profils de vitesse obtenus à différentes pertes de charge. Les conditions aux limites imposées sont plus fluides que la rhéologie de volume. Ces premiers résultats sont en accord avec nos expériences. En effet, les simulations montrent qu’il n’y a pas de description unique  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ . Lorsque la pression augmente, la valeur du plateau de contrainte varie, et celui-ci est de moins en moins bien défini. Rappelons que le modèle de Johnson-Segalman modifié assure la sélection de la contrainte au plateau pour un écoulement de cisaillement pur [51, 60]. L’accord entre cette simulation et nos résultats expérimentaux n’est encore que qualitatif. Mais de ces premiers résultats devraient bientôt découler une description microscopique capable de rendre compte des effets intervenants dans un écoulement en microcanal.

Cette étude étant encore en cours de développement, nous nous sommes parallèlement attachés à décrire le système par un modèle phénoménologique plus simple, basé sur le modèle de diffusion qui a permis la sélection de la valeur du plateau de contrainte de la courbe d’écoulement typique des micelles géantes. Ce modèle est tout d’abord présenté, puis testé en géométrie de cisaillement pur et en géométrie à profil de Poiseuille. Enfin

nous montrons que les résultats de cette simulation et nos résultats expérimentaux sont en bon accord.

### 3.8.2 Modèle phénoménologique

#### 3.8.2.1 Présentation du modèle

Nous avons vu au Chapitre 1 que l'introduction de termes non locaux dans une équation rhéologique classique permet la sélection précise du plateau de contrainte  $\sigma^*$  de la courbe d'écoulement théorique des micelles géantes [29, 51, 60]. Dans cette partie nous allons inclure un terme non local dans une équation rhéologique classique, qui permettra alors de décrire l'écoulement de micelles géantes en milieu confiné avec un jeu unique de paramètres. Le modèle que nous utilisons ici est un modèle phénoménologique qui a récemment été repris par Dhont [29]. Il propose une argumentation physique pour l'introduction d'un nouveau terme dans une équation rhéologique classique. Son raisonnement part d'une équation constitutive standard :

$$\sigma(Z) = R(\dot{\gamma}(Z))\dot{\gamma}(Z) \quad (3.9)$$

Il s'agit d'une description de la contribution à la contrainte pour un écoulement dans une géométrie infinie sans influence des conditions aux limites. Le coefficient de friction entre deux couches de fluide adjacentes étant le rapport entre la force de friction (la contrainte) et la vitesse relative des deux couches (le cisaillement), la relation (3.9) implique que le coefficient de friction équivaut ici à la viscosité  $R(\dot{\gamma}(Z))$ . Cette viscosité dépend elle même du cisaillement puisque le coefficient de friction entre deux couches adjacentes dépend de l'organisation microstructurale à l'intérieur de ces couches. La figure 3.17 est extraite de la référence [29], elle propose une illustration de l'organisation structurale dans les couches de fluide adjacentes avec l'exemple de particules cylindriques de longueur  $\xi$ . Le

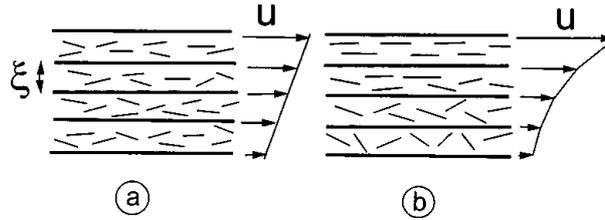


FIG. 3.17 – Figure extraite de la référence [29] : représentation des couches de fluide adjacentes dans un écoulement entre plaques parallèles d'un système constitué de particules cylindriques de longueur  $\xi$  (a) le cisaillement est constant sur une échelle de l'ordre de la longueur des particules, (b) le cisaillement varie sur cette même échelle.

schéma (a) présente l'organisation microstructurale de couches soumises à un cisaillement constant à l'échelle d'une particule cylindrique. Supposons alors que le cisaillement varie à une échelle de l'ordre de  $\xi$ , comme le montre le schéma (b) de la figure 3.17. Dans ce

cas l'ordre microstructural peut être très différent entre deux couches voisines. Bien que le cisaillement moyen entre les deux couches centrales de la figure 3.17 (b) soit le même que celui entre les deux couches centrales de la figure 3.17 (a), la force de friction entre ces deux couches en (b) est différentes de celle en (a), simplement parce que l'arrangement structural entre les deux couches centrales de la figure 3.17 (b) est différent. La conséquence d'une telle différence d'ordre microstructural entre deux couches adjacentes est clairement reliée à des dérivées spatiales du cisaillement. Un argument de symétrie amène l'auteur à choisir une dérivée seconde du cisaillement, qu'il propose donc d'inclure dans l'équation constitutive (3.9), pour aboutir à l'état stationnaire à :

$$\sigma(Z) = R(\dot{\gamma}(Z)) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} \quad (3.10)$$

Le terme  $R(\dot{\gamma}(Z))$  correspond à la rhéologie de « volume ». Il s'agit de la contribution à la contrainte pour un écoulement de cisaillement pur, donné par l'équation (3.9). C'est par exemple la rhéologie obtenue par la mesure en cellule de Couette avec un entrefer très fin et une courbure très faible. Le terme  $D \partial^2 \dot{\gamma} / \partial Z^2$  est le terme non local ( $D$  est le coefficient de diffusion du cisaillement, en Pa s m<sup>2</sup>). Il traduit la continuité des propriétés du fluide à l'interface entre les bandes fortement et faiblement cisillées. Cette équation a déjà été résolue pour un écoulement de cisaillement pur, où la contrainte est constante dans toute la géométrie ; c'est cette résolution qui a permis la sélection du plateau de contrainte de la courbe d'écoulement théorique des micelles géantes.

La description choisie pour la rhéologie de volume  $R(\dot{\gamma})$  des micelles géantes est simplifiée : elle est modélisée par une fonction multivaluée à deux branches. Pour les cisaillements inférieurs au cisaillement critique  $\dot{\gamma}_1$ , qui marque le passage de la branche visqueuse à la branche fluide, le comportement est modélisé par un comportement newtonien, et pour les cisaillements supérieurs à  $\dot{\gamma}_1$ , le comportement est modélisé par un comportement rhéofluidifiant :

$$\begin{cases} \text{si } \dot{\gamma}(Z) < \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = \eta \dot{\gamma} & \text{newtonien,} \\ \text{si } \dot{\gamma}(Z) > \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = A \dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant.} \end{cases} \quad (3.11)$$

L'équation (3.10) est une équation différentielle du second ordre faisant intervenir une variable d'espace, et de ce fait dépendant de la géométrie de l'écoulement. Par ailleurs sa résolution dépend du choix des conditions aux limites, ainsi que de la rhéologie de volume. Dans les paragraphes suivants, les conséquences du choix de ce modèle pour la description des écoulements de micelles géantes sont étudiées. Nous nous attachons à décrire l'effet de la distribution de contrainte, celle-ci étant pilotée par la géométrie, et l'influence des conditions aux limites ainsi que du confinement sur la réponse en cisaillement du fluide.

### 3.8.2.2 Calculs en géométrie de cisaillement pur

En géométrie de cisaillement pur, la contrainte est constante dans l'ensemble de la géométrie. L'équation (3.10) devient donc :

$$\sigma = R(\dot{\gamma}(Z)) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} \quad (3.12)$$

Pour un système de micelles géantes en situation d'écoulement en bandes de cisaillement, l'écoulement se ségrège en deux parties qui subissent la même contrainte  $\sigma^*$ , mais deux taux de cisaillement distincts  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$  correspondant aux extrémités du plateau de contrainte sélectionné. Mais la description de  $R(\dot{\gamma}(Z))$  est multivaluée. La référence [67] fournit un critère de sélection pour  $\sigma^*$ . Une interface stable correspond à un équilibre entre la diffusion de la contrainte à cette interface, traduite par le terme  $D\frac{\partial^2\dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2}$ , et sa relaxation à l'interface, paramétrée par le terme  $R(\dot{\gamma}(Z))$ . Numériquement, l'analyse de la stabilité des solutions de l'équation (3.12) montre que seule l'introduction d'un terme non local permet une sélection stable du plateau de contrainte. L'intégration de l'équation (3.12), c'est-à-dire l'introduction de termes non locaux dans la description des écoulements de micelles géantes, va permettre de déterminer la valeur sélectionnée de la contrainte  $\sigma^*$  à laquelle l'écoulement se ségrège en deux parties en cisaillement pur. L'intégration de cette équation dans une géométrie de cisaillement pur, c'est-à-dire entre  $\dot{\gamma}_1$  et  $\dot{\gamma}_2$ , conduit à :

$$\int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_2} (\sigma - R(\dot{\gamma}))d\dot{\gamma} = D \int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_2} \frac{\partial^2\dot{\gamma}}{\partial Z^2} d\dot{\gamma} = \frac{D}{2} \left[ \left( \frac{\partial\dot{\gamma}}{\partial Z} \right)^2 \right]_{e_1}^{e_2}. \quad (3.13)$$

Or en géométrie de cisaillement pur, le cisaillement est considéré constant dans chacune des bandes de cisaillement, ce qui mène à  $\frac{\partial\dot{\gamma}}{\partial Z} = 0$ , et  $\sigma^*$  est alors solution de :

$$\int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_2} (\sigma - R(\dot{\gamma}))d\dot{\gamma} = 0. \quad (3.14)$$

Notons ici que si une perturbation est introduite à la surface de la géométrie (par exemple une rugosité), alors  $\frac{\partial\dot{\gamma}}{\partial Z} \neq 0$ , et la valeur de  $\sigma^*$  sera différente de celle calculée ici. L'équation (3.14) est résolue en prenant l'équation (3.11) pour  $R(\dot{\gamma})$ , avec les paramètres suivants :  $\eta_1 = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ SI}$  et  $n = 0.5$ . Ce jeu de paramètres est choisi car c'est précisément celui qui permettra au paragraphe suivant la modélisation des écoulements en microcanaux. Il conduit à  $\sigma^* \approx 64 \text{ Pa}$ .

Nous venons brièvement de montrer comment la sélection du plateau de contrainte s'opère en géométrie de cisaillement pur. Cette sélection du plateau de contrainte en géométrie de cisaillement pur a d'ailleurs été observée expérimentalement par Salmon *et al.* [73]. Nous allons maintenant voir que la situation est très différente en géométrie Poiseuille.

### 3.8.2.3 Géométrie à profil de Poiseuille

La géométrie à profil de Poiseuille est une géométrie à gradient de contrainte et de cisaillement. Au Chapitre 2 nous avons montré qu'en canyon, qui est une géométrie à profil de Poiseuille, la contrainte varie linéairement avec la position  $Z$  dans la largeur du canal. L'équation (3.10) est donc ici équivalente à :

$$\frac{\Delta P}{L}Z = R(\dot{\gamma}(Z)) - D\frac{\partial^2\dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} \quad (3.15)$$

Contrairement au cas de la géométrie de cisaillement pur, cette équation ne permet pas de prédiction simple sur la valeur du plateau de contrainte, c'est-à-dire sur la position de l'interface entre les bandes cisailées. Le formalisme mathématique précédent (section 3.8.2.2) ne peut être utilisé ici, car il conduit à une équation pour laquelle nous ne connaissons pas de solution analytique.

Dans le cas de la géométrie à profil de Poiseuille, nous avons donc recours à une résolution numérique de l'équation (3.15), au moyen d'un logiciel de calcul (fonction *bvp4c*, *boundary value problem*, de *Matlab*). Cette résolution numérique est compliquée car elle fait intervenir une dérivée seconde (temps de calcul « longs », divergence pour certaines valeurs des paramètres), c'est une des raisons pour lesquelles nous avons choisi une description « simplifiée » de la rhéologie de volume des micelles géantes (Éq. (3.11), à quatre paramètres seulement). La résolution de l'équation (3.15) nécessite la connaissance de deux séries de conditions aux limites. La première est donnée par la symétrie de l'écoulement :  $\dot{\gamma}(0) = 0$ . Ensuite les conditions de cisaillement à la paroi sont imposées. Nous étudierons trois séries de conditions aux limites : une rhéologie de surface identique à la rhéologie de volume (Éq. (3.11)), c'est-à-dire à la rhéologie que l'on mesurerait en écoulement de cisaillement pur, une rhéologie de surface plus visqueuse, et une plus fluide.

### Influence du confinement

Dans cette partie, la rhéologie de surface est fixée, elle sera prise identique à la rhéologie de volume, et le confinement, c'est-à-dire  $w$ , varie. La rhéologie de volume est fixée par l'équation (3.11), avec les paramètres suivants :  $\dot{\gamma}_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_1 = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ SI}$  et  $n = 0.5$ . Ces valeurs correspondent à celles qui permettront l'ajustement de nos données expérimentales (section 3.8.2.4, page 81). La figure 3.18 montre la courbe d'écoulement correspondant à ces paramètres. Elle présente une zone de cisaillement multivaluée en contrainte. Pour toutes les simulations présentées dans cette partie, le coefficient de diffusion est fixé à  $D = 2.1 \cdot 10^{-10}$ , valeur qui permettra par la suite l'ajustement de nos données expérimentales.

Afin d'aisément varier la dimension du canal lors des simulations, l'équation (3.15) est en réalité programmée adimensionnée en variable d'espace :

$$\frac{\Delta P}{L} w z = R(\dot{\gamma}(z)) - \frac{D}{w^2} \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(z)}{\partial z^2} \quad (3.16)$$

Il apparaît alors clairement qu'augmenter la taille du canal revient à diminuer l'influence du terme non local sur l'écoulement. La solution de l'équation (3.16) donne le cisaillement, l'équation (3.1) la contrainte, les profils de vitesse sont reconstruits par intégration du cisaillement en considérant la vitesse de glissement nulle.

La figure 3.19 présente les simulations obtenues pour différents confinements et pour différentes valeurs de la contrainte au mur (c'est-à-dire pour différentes pertes de charge). Il n'y a visiblement pas de courbe d'écoulement unique pour un écoulement en microcanal. Même à confinement fixé, la courbe d'écoulement n'est pas la même pour différentes valeurs de la contrainte au mur.

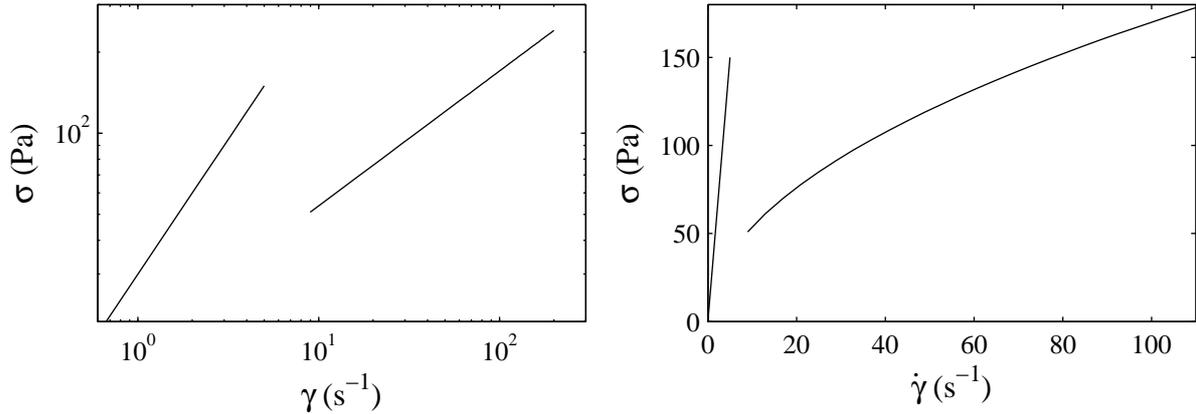


FIG. 3.18 – Courbes d’écoulement de CPCl-Sal 6 % modélisées d’après l’équation (3.11) avec les paramètres :  $\dot{\gamma}_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_1 = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ SI}$  et  $n = 0.5$ , en échelle logarithmique à gauche, zoom sur les faibles cisaillements en échelle linéaire à droite.

À confinement élevé, c’est-à-dire pour un canal très fin, le phénomène de diffusion du cisaillement est si important que les propriétés rhéologiques du fluide sont complètement lissées dans la largeur du canal. La courbe d’écoulement ne présente plus de plateau de contrainte, les profils de vitesse ont une forme simplement Poiseuille.

Lorsque le confinement diminue, c’est-à-dire lorsque la largeur du canal augmente, le comportement rhéologique tend à se rapprocher de la rhéologie de volume. L’importance relative de la diffusion diminue lorsque la largeur de canal augmente ; les effets de la diffusion sont moins « ressentis » pour un confinement moins important. Ces simulations indiquent également que lorsque le confinement diminue, les micelles « basculent » dans la branche fluide à une contrainte de plus en plus élevée. En effet pour les faibles confinements, une partie de la courbe rhéologique locale semble unique. La plus grande partie des points sont placés sur la branche visqueuse, même à des contraintes élevées, que la mesure au rhéomètre situe dans la branche fluide. Cependant, du fait des conditions aux limites différentes pour chacune des pressions, la valeur du plateau de contrainte varie. Ces prédictions théoriques semblent cohérentes avec plusieurs séries d’expériences réalisées en large conduite cylindrique (diamètre de 2 mm minimum) [16, 17, 53]. Dans la mesure des informations disponibles, il semble que des expériences à contrainte élevée aient été réalisées sans que le système ne ségrège en bandes de cisaillement [53]. L’estimation des taux de cisaillement à la rupture de pente des profils de vitesse ne permet pas d’affirmer qu’une bande fortement cisailée a nucléé près des murs, il pourrait ne s’agir que d’une couche de glissement. Par ailleurs la figure 3.20 extraite de la référence [16] montre bien que les taux de cisaillement au niveau du plateau de contrainte, c’est-à-dire à l’interface entre les bandes de cisaillement, sont très différents selon la géométrie (dans la bande cisailée, on estime  $\dot{\gamma} \approx 300 \text{ s}^{-1}$  en conduite cylindrique, alors que le profil de vitesse en cellule de Couette donne  $\dot{\gamma} \approx 20 \text{ s}^{-1}$ ).

Les simulations présentées figure 3.19 ont été réalisées pour une série de conditions

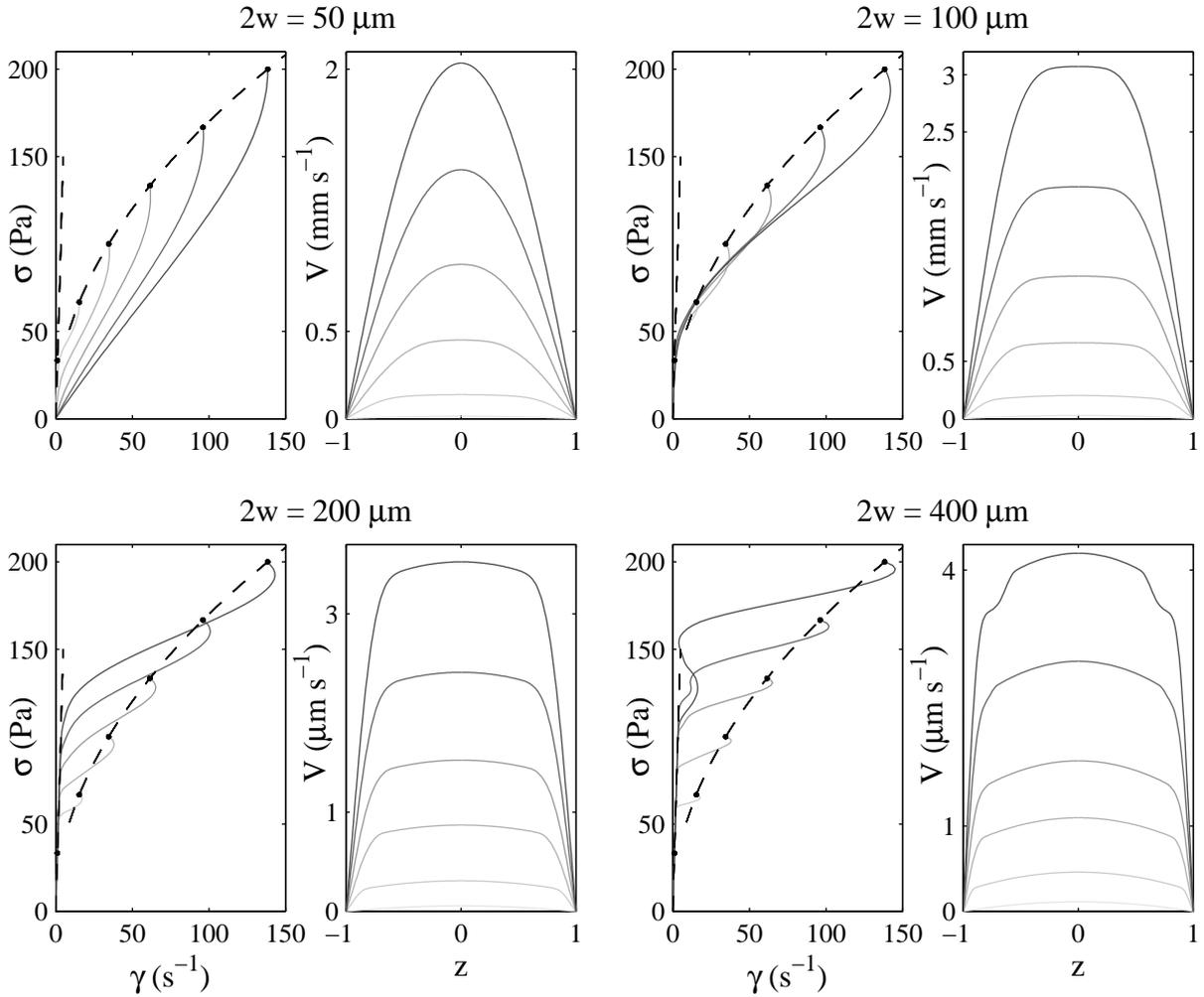


FIG. 3.19 – Influence du confinement : courbes d'écoulement et profils de vitesse correspondants pour un écoulement en microcanal de largeur  $2w$ , d'après l'équation (3.16) avec la rhéologie de volume de l'équation (3.11) avec les paramètres :  $\dot{\gamma}_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_1 = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ SI}$  et  $n = 0.5$ , et des conditions aux limites identiques à cette rhéologie de volume, pour une contrainte au mur de : (-) 33, (-) 67, (-) 100, (-) 133, (-) 167, et (-) 200 Pa . La ligne pointillée correspond à la rhéologie de volume, et les points noirs correspondent aux conditions aux limites imposées pour chaque simulation. Pour les simulations à  $2w = 400 \mu\text{m}$ , les courbes d'écoulement et profils de vitesse présentent des irrégularités. Ces singularités n'ont pas d'origine physique, elles proviennent de la simulation numérique du problème, dont la résolution par la fonction *bvp4c* de *Matlab* est de plus en plus délicate lorsque le coefficient  $D/w$  devient petit.

aux limites identiques à la rhéologie de volume. Pour les deux autres séries de conditions aux limites (plus fluides et plus visqueuses que la rhéologie de volume), le comportement vis-à-vis du confinement est le même : à confinement élevé, les propriétés rhéologiques sont

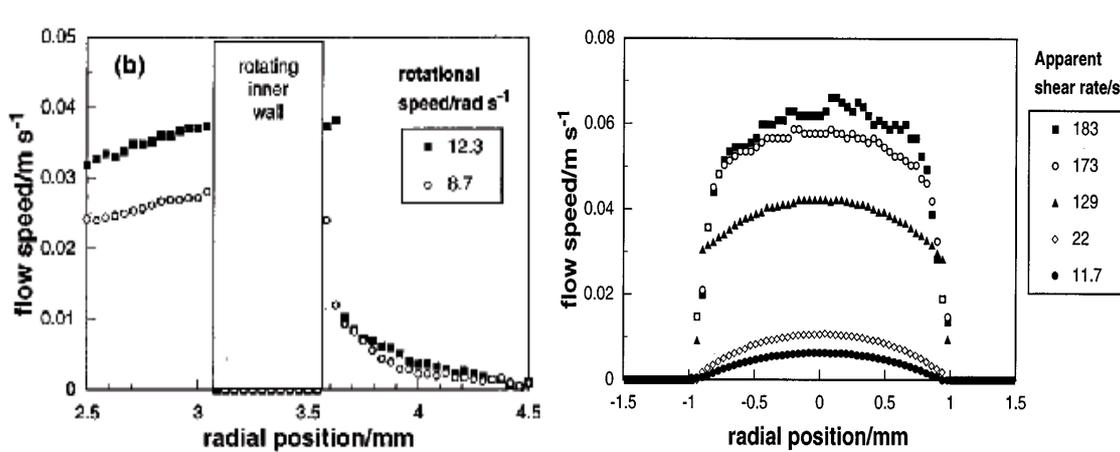


FIG. 3.20 – Figures extraites de la référence [16]. Profils de vitesse en géométrie de Couette (à gauche) et en conduite cylindrique (à droite) pour une solution de micelles géantes CPCI-Sal.

extrêmement lissées, le fluide se conduit comme un fluide sans bandes de cisaillement. Plus le confinement diminue, plus le comportement rhéologique se rapproche de la rhéologie de volume, et plus le fluide bascule dans la branche fluide pour une contrainte élevée.

À confinement fixe, étudions maintenant l'influence des conditions aux limites.

### Influence des conditions aux limites

La figure 3.21 présente les simulations calculées à confinement fixe  $2w = 200 \mu\text{m}$  dans les mêmes conditions de rhéologie de volume et de coefficient de diffusion que précédemment, mais pour des conditions aux limites différentes : plus fluides, et plus visqueuses que la rhéologie de volume. Ces calculs mettent clairement en évidence l'influence déterminante des conditions aux limites sur l'écoulement en microcanal. Les courbes d'écoulement sont toujours raccordées aux conditions aux limites, lorsqu'elles sont plus fluides, ou plus visqueuses, l'écoulement est globalement plus fluide, ou respectivement plus visqueux.

Ces quelques simulations ont permis d'appréhender un peu mieux l'équation choisie pour la modélisation des écoulements en microcanaux. Dans le paragraphe suivant, nos résultats expérimentaux sont comparés à ce modèle.

#### 3.8.2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La résolution de l'équation (3.16) nécessite la connaissance de deux séries de conditions aux limites. La première est donnée par la symétrie de l'écoulement,  $\dot{\gamma}(0) = 0$ , la seconde par les conditions de cisaillement à la paroi estimées à partir des profils de vitesse expérimentaux. La résolution de l'équation (3.16) conduit à la valeur du cisaillement dans le canal. Le profil de vitesse est obtenu par intégration du cisaillement : la connaissance de la vitesse à la paroi est nécessaire. Les valeurs considérées sont les vitesses de glissement

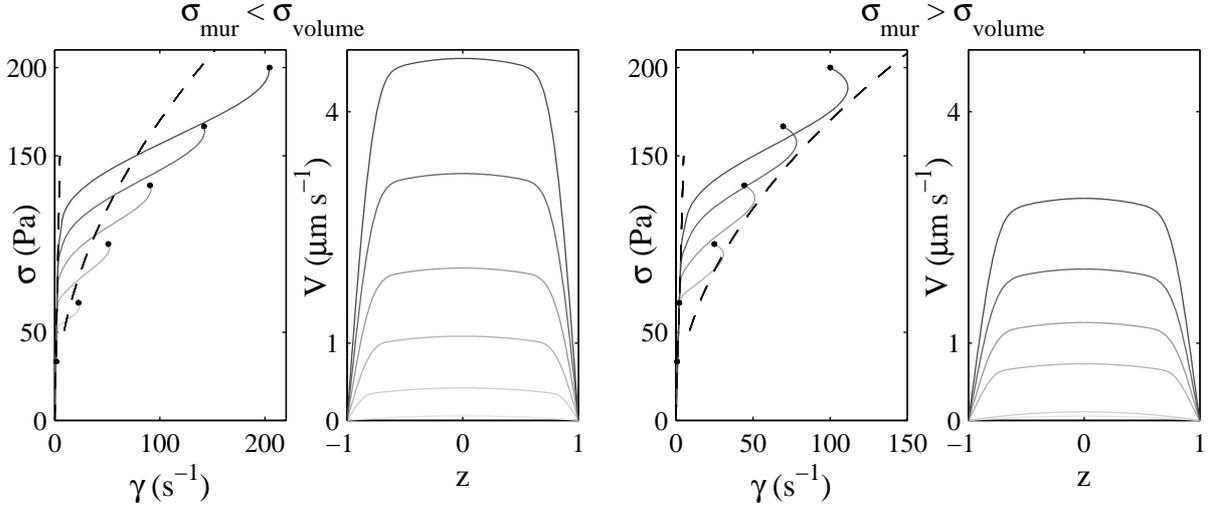


FIG. 3.21 – Influence des conditions aux limites : courbes d'écoulement et profils de vitesse correspondants pour un écoulement en microcanal de largeur  $2w = 200 \mu\text{m}$ , d'après l'équation (3.16) avec la rhéologie de volume de l'équation (3.11) avec les paramètres :  $\dot{\gamma}_1 = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_1 = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ SI}$  et  $n = 0.5$ , et des conditions aux limites différentes de cette rhéologie de volume, pour une contrainte au mur de : (-) 33, (-) 67, (-) 100, (-) 133, (-) 167, et (-) 200 Pa. La ligne pointillée correspond à la rhéologie de volume, et les points noirs correspondent aux conditions aux limites imposées pour chaque simulation.

mesurées expérimentalement. Le terme  $R(\dot{\gamma})$  est modélisé par l'équation (3.11), dont les paramètres sont ajustés afin de reproduire au mieux les données expérimentales. La mise en place d'une méthode des moindres carrés pour déterminer les paramètres adéquats serait très lourde et pas forcément efficace, l'ajustement des profils de vitesse se fait donc visuellement. Les valeurs des paramètres pour la rhéologie de volume ( $\dot{\gamma}_1$ ,  $\eta$ ,  $A$ ,  $n$ ), le coefficient de diffusion  $D$  ainsi que les conditions aux limites sur le cisaillement ( $\dot{\gamma}_{mur}(\Delta P)$ ) et la vitesse de glissement ( $V_{gliss}(\Delta P)$ ) pour CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ) sont présentés dans le tableau 3.2. Nous appelons rhéologie de surface le couple  $(\sigma_{mur}, \dot{\gamma}_{mur})$ .  $\sigma_{mur}$  est calculé par l'équation (3.2), et  $\dot{\gamma}_{mur}$  déduit des paramètres pour l'ajustement des profils de vitesse par l'équation (3.4). La rhéologie de volume et le coefficient  $D$  sont ajustés simultanément. La figure 3.22 montre que la rhéologie de volume qui permet finalement d'ajuster tous les profils de vitesse est relativement différente de la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre. Les ajustements effectués ici ne permettent cependant pas de trouver un autre jeu de paramètres adéquats pour décrire l'ensemble des profils de vitesse. La rhéologie de volume et celle mesurée au rhéomètre ne sont certes pas précisément les mêmes, mais nous verrons au chapitre suivant que ce même jeu de paramètres permet de rendre compte de l'écoulement de ce système de micelles géantes dans d'autres configurations expérimentales (changement de surface et de confinement).

Paramètres du modèle		
$\dot{\gamma}_1$	5 s <sup>-1</sup>	
$\eta$	30 Pa s	
$A$	17 SI	
$n$	0.5	
$D$	$2.1 \times 10^{-10}$ Pa s m <sup>2</sup>	
Conditions aux limites		
$\Delta P$ (mbar)	$\dot{\gamma}_{mur}$ (s <sup>-1</sup> )	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
200	1	15
300	11	40
400	33	100
500	99	100
600	186	250

TAB. 3.2 – Valeurs des paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par le modèle de diffusion (Éq. 3.10) pour CPCI-Sal 6 % (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

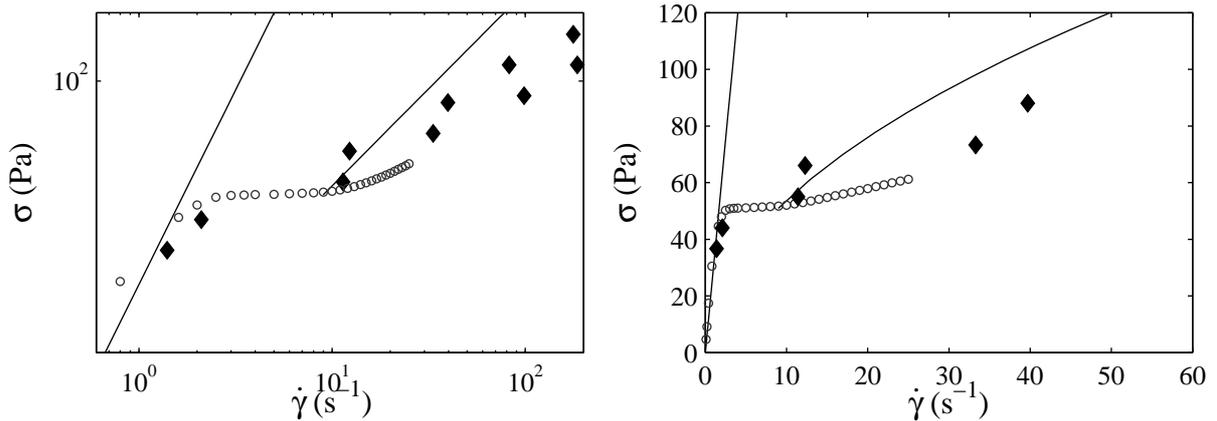


FIG. 3.22 – Comparaison entre : (o) la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre, (-) la rhéologie de volume et (◆) les conditions aux limites pour plusieurs séries d'expériences pour CPCI-Sal 6 % en échelle logarithmique à gauche, zoom sur les faibles cisaillements en échelle linéaire à droite (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

La modélisation des profils de vitesse par cette équation et les paramètres du tableau 3.2 est présentée en traits pleins figure 3.23. Les profils expérimentaux et ceux issus du modèle de diffusion sont en bon accord. L'équation (3.10) permet donc de modéliser l'intégralité des phénomènes observés pour un écoulement de micelles géantes en milieu confiné avec un jeu de paramètres unique. **La présence de termes non locaux dans une équation aux paramètres uniques est nécessaire à la description fidèle des écoulements en géométrie confinée.**

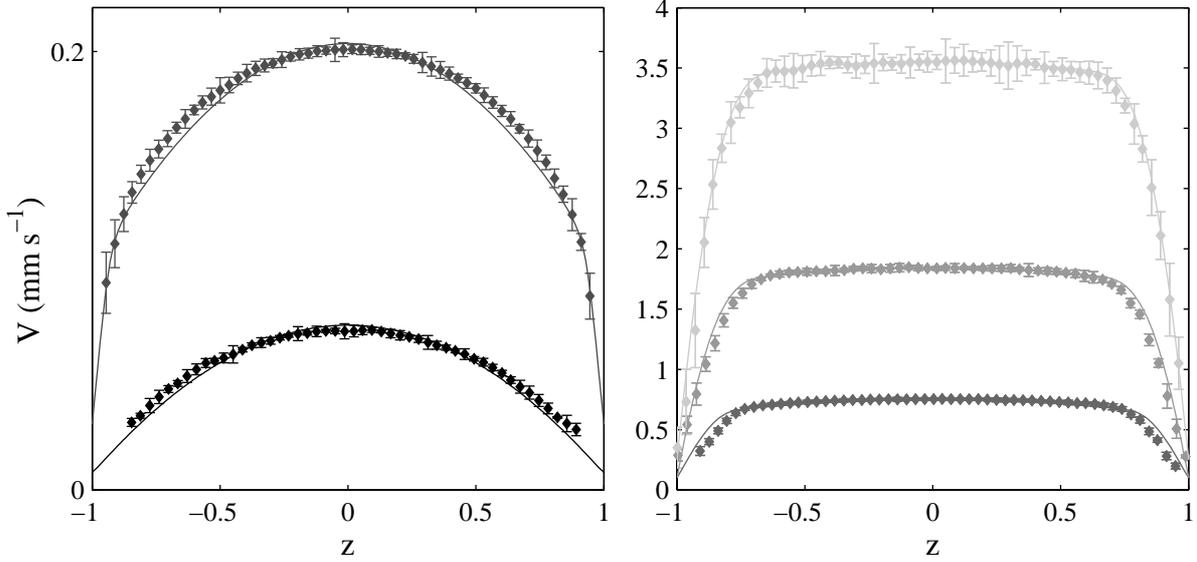


FIG. 3.23 – Profils de vitesse en position normalisée pour un écoulement de CPCI-Sal 6 % à une pression de (◆) 200 ; (◆) 300 ; (◆) 400 ; (◆) 500 et (◆) 600 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les traits pleins correspondent à une modélisation des profils de vitesse d’après l’équation (3.10) **avec un jeu unique de paramètres** (tableau 3.2).

Il convient de noter que la modélisation des profils de vitesse par un modèle comportant des termes non locaux permet de rendre compte des écoulements en microcanal car elle permet de tenir compte des singularités de l’écoulement dans cette géométrie. L’écoulement en microcanal est confiné, il en résulte de forts gradients de contrainte, et par conséquent de forts gradients de cisaillement (les vitesses de glissement sont largement inférieures à l’amplitude des profils de vitesse). Ces variations sont bien prises en compte dans l’expression de la contrainte  $\sigma(Z)$  et le terme de diffusion  $D\partial^2\dot{\gamma}/\partial Z^2$ . Par ailleurs la rhéologie de surface est différente de la rhéologie de volume, et elle a une influence capitale qui est bien prise en compte par le modèle dans les conditions aux limites. La figure 3.22 permet de visualiser la différence entre la rhéologie de volume considérée dans le terme  $R(\dot{\gamma})$  de l’équation (3.16), et la rhéologie aux parois du canal, qui intervient dans les conditions aux limites pour la résolution de cette même équation. L’influence de la rhéologie de surface est analysée plus en détail au Chapitre 5.

À partir de cette nouvelle équation rhéologique, une longueur de corrélation impliquée dans les processus non locaux peut être déduite :

$$l = \sqrt{\frac{D}{\eta(\dot{\gamma})}} \quad (3.17)$$

Cette longueur de corrélation est calculée pour une gamme de viscosité allant du plateau à la bande fortement cisailée : de  $\eta_{max}$  (calcul de  $l_{min}$ ) à  $\eta_{min}$  (calcul de  $l_{max}$ ). À l’entrée

du plateau de contrainte, la viscosité est celle de la bande faiblement cisailée, on choisit donc  $\eta_{max} = 30$  Pa s en se basant sur la courbe de rhéologie de volume du modèle de diffusion (Éq. (3.11), tableau 3.2). Puisqu'il s'agit d'un système rhéofluidifiant, la viscosité minimale est atteinte pour un cisaillement et une contrainte maximum. En microcanal les maxima de cisaillement sont atteints à la paroi. Pour chaque pression  $\Delta P$  nous prenons donc  $\eta_{min} = \sigma_{mur}/\dot{\gamma}_{mur}$ . Le tableau 3.3 présente les gammes de longueur de corrélation calculées pour chacune des pertes de charge. Le calcul donne des longueurs de l'ordre

$\Delta P$ (mbar)	$\eta_{max}$ (Pa s)	$\sigma_{mur}$ (Pa)	$\dot{\gamma}_{mur}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta_{min}$ (Pa s)	$l_{min}$ (μm)	$l_{max}$ (μm)
300	30	37	11	4.8	3	7
400	30	55	33	2.2	3	10
500	30	73	99	0.9	3	15
600	30	92	186	0.6	3	19

TAB. 3.3 – Calcul des longueurs de corrélation d'après l'équation (3.17) pour CPCI-Sal 6 % à 22°C (canal canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220$  μm,  $L \approx 6$  cm) avec  $D = 2.1 \cdot 10^{-10}$  Pa s m<sup>2</sup>.

de quelques microns. Cette gamme de longueur ne peut pas être reliée aux longueurs caractéristiques des micelles géantes. En effet, la longueur des micelles pour ce système à une concentration de 6 % est inférieure à 1 μm [8], le paramètre de maille  $\xi$  est de l'ordre de 40 nm ( $\xi \approx (k_B T/G_0)^{1/3}$  [19]), et la longueur de persistance est inférieure à 30 nm (30 nm correspond au paramètre de maille à l'entrée du régime concentré, soit pour une concentration en CPCI-Sal de 10 %). Ces longueurs sont bien inférieures aux longueurs de corrélations calculées par le biais de l'équation de diffusion. Les variations d'indice de réfraction observées dans les bandes sombres pourraient être reliées à des variations locales de la concentration en tensioactif ou de la structure des micelles à l'échelle de la longueur de corrélation. En effet des fluctuations à une échelle de l'ordre de quelques microns sont observables dans le domaine du visible. Le modèle de diffusion du cisaillement permet d'émettre une hypothèse quand à l'origine des bandes sombres observées sur les profils d'intensité.

Une récente étude de Ballesta *et al.* [2], basée sur l'estimation de la vitesse de déplacement de l'interface par rhéologie de superposition et une analyse du coefficient de diffusion du cisaillement développée par Radulescu *et al.* [66], conduit à une valeur de longueur de corrélation de l'ordre de quelques microns pour le même système, ce qui est en accord avec nos résultats. La méthode de modélisation des profils de vitesse proposée ici est néanmoins une méthode plus directe de la mesure du coefficient de diffusion du cisaillement.

## 3.9 Conclusions

Dans cette partie nous avons montré qu'une équation rhéologique classique avec un jeu unique de paramètres ne permet pas de décrire l'écoulement d'un système de micelles

géantes en microcanal. La description classique est donc limitée pour les systèmes de micelles géantes en milieu confiné. L'introduction de termes non locaux est nécessaire à une description fidèle du système. Ce phénomène est observable en microcanal car cette géométrie confinée (dimension caractéristique  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ) génère un écoulement à fort gradient de contrainte. La coexistence de zones de fluide supportant des contraintes et des taux de cisaillement différents dans un voisinage très proche fait que ces zones sont en interaction les unes avec les autres, au travers d'un phénomène de diffusion du cisaillement. Des études d'écoulement de micelles géantes dans des géométries confinées plus larges (tube de 2 mm de diamètre minimum) [16, 53, 56] ne permettent pas la mise en évidence de ces phénomènes non locaux.

Notons que le modèle présenté ici fournit une hypothèse quant à l'intensité des bandes de cisaillement, qui apparaissent sombres en lumière blanche, et que la méthode de modélisation des profils de vitesse par l'équation (3.10) est par ailleurs une technique efficace adaptée à la mesure du coefficient de diffusion  $D$ .

### 3.10 Résumé

Pour un écoulement de micelles géantes à bandes de cisaillement dans un microcanal :

- description classique  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  ne rend pas compte de l'écoulement,
- au sein du fluide dans le microcanal, **interactions entre couches de fluide différemment cisillées**, d'où nécessité de termes non locaux dans l'équation rhéologique :

$$\sigma(Z) = \eta(\dot{\gamma}(Z))\dot{\gamma}(Z) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2},$$

- numériquement : influence du confinement et des conditions aux limites (i.e. de la nature des surfaces),
- méthode de mesure du coefficient de diffusion  $D$ ,
- extraction de longueurs de corrélation, longueurs calculées de l'ordre du micron

$$l = \sqrt{\frac{D}{\eta(\dot{\gamma})}},$$

- bandes cisillées des profils de vitesse = bandes « sombres » en lumière blanche ; variations d'intensité probablement liées à des variations locales de la structure ou de la concentration à une échelle de l'ordre de  $l$ ,
- la simulation par le modèle incluant des termes non locaux rend également compte des phénomènes en géométrie large (tube de 2 mm de diamètre minimum), où les phénomènes non locaux ne sont pas observés [16, 53, 56].

# Chapitre 4

## Effets non locaux : influence du système et de la concentration

### 4.1 Introduction

Ce chapitre est complémentaire au Chapitre 3. Les résultats de rhéologie locale, observations en lumière blanche et modélisation par un modèle de diffusion du cisaillement pour différents systèmes de micelles géantes à différentes concentrations sont présentés. Les résultats proposés ici permettent une extension de l'analyse présentée pour le système de micelles géantes CPCI-Sal 6 % à d'autres systèmes de micelles géantes.

Dans une première partie nous montrons que les observations et conclusions du chapitre précédent sont généralisables à d'autres concentrations du régime semi-dilué pour ce même système de CPCI-Sal. Dans une seconde partie, nous montrons que les phénomènes non locaux sont observés pour un autre système de micelles géantes, le CTAB- $\text{NaNO}_3$ . Cette extension de l'observation des phénomènes non locaux à un autre système de micelles géantes laisse penser qu'il s'agit d'une caractéristique générale de ces fluides complexes.

Dans ce chapitre, toutes les expériences sont effectuées à  $22^\circ\text{C}$  dans des puces de type canyon (section 2.1.2), pour un seul confinement,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et  $h \approx 1 \text{ mm}$ , et un seul type de surface : rugueuse.

### 4.2 Étude en concentration de CPCI-Sal

Dans cette partie l'influence de la concentration sur les phénomènes non locaux mis en évidence au chapitre précédent est étudiée. Nous présentons la rhéologie locale, l'étude des profils d'intensité et la modélisation par un modèle incluant la présence de phénomènes non locaux pour des concentrations en CPCI-Sal à 2, 4, 8, 10, et 12 % en régime stationnaire à  $22^\circ\text{C}$  dans un canal canyon de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  à parois rugueuses. Le phénomène de bandes de cisaillement n'apparaît qu'à partir d'une concentration en CPCI-Sal de 4 % ; en-deçà le système est rhéofluidifiant uniquement, sa courbe d'écoulement ne comporte pas de plateau de contrainte, et son comportement peut simplement être décrit par une

équation rhéologique classique sans termes non locaux. Au-delà de 10 %, le système passe en régime concentré [8], son comportement est différent de celui des concentrations du régime semi-dilué.

### 4.2.1 Rhéologie classique linéaire et non linéaire

La figure 4.1 présente un récapitulatif des propriétés issues de la mesure de la rhéologie linéaire (module élastique  $G_0$ , temps caractéristique  $\tau_0$  et viscosité à cisaillement nul  $\eta_0 \approx G_0\tau_0$ ) et non linéaire (contrainte plateau  $\sigma^*$ ) pour des solutions de CPCI-Sal de 2 à 12 % avec latex fluorescents, mesurées en cellule cône-plan sablée sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2, TA Instruments).

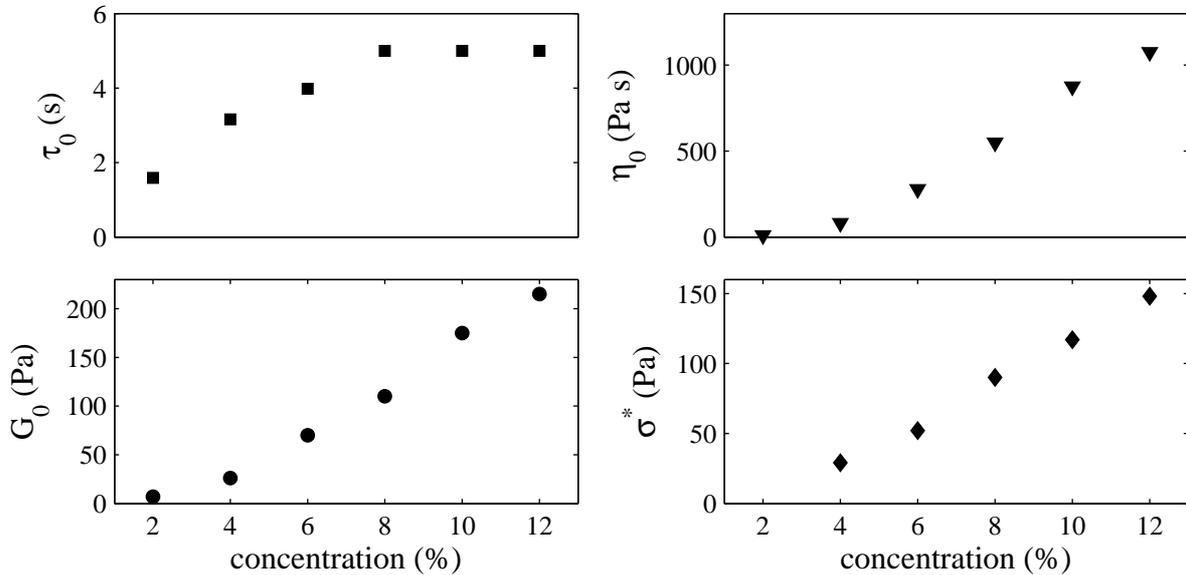


FIG. 4.1 – Récapitulatif des propriétés de rhéologie linéaire et non linéaire mesurées au rhéomètre à 22°C pour différentes concentrations en CPCI-Sal : (•) module élastique  $G_0$ , (■) temps caractéristique  $\tau_0$ , (▼) viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  (◆), plateau de contrainte  $\sigma^*$ .

La figure 4.1 montre que la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  augmente avec la concentration. Pour la gamme de concentration présentée ici, une augmentation de la concentration conduit à une augmentation de la longueur des chaînes, et à une diminution du paramètre de maille, générant ainsi des phases globalement plus visqueuse, donc ayant une viscosité de repos plus importante.

Le module élastique  $G_0$  augmente avec la concentration. En effet, celui-ci est à relier au nombre d'enchevêtrements par unité de volume. Lorsque la concentration augmente, le paramètre de maille diminue et donc le nombre d'enchevêtrements par unité de volume augmente. Le plateau de contrainte  $\sigma^*$ , qui est directement relié au module élastique par  $\sigma^* \approx 2/3 G_0$  [76] augmente également avec la concentration. À 2 %, CPCI-Sal ne présente

pas de plateau de contrainte, sa courbe d'écoulement est simplement rhéofluidifiante. Cette concentration se situe dans le régime semi-dilué, mais le nombre d'enchevêtrement est si faible, que le module élastique est très bas, et que par conséquent le plateau de contrainte  $\sigma^*$  est quasiment inexistant, ou il n'est en tout cas pas détectable par notre mesure.

En régime semi-dilué, la longueur des micelles géantes augmente lorsque la concentration augmente, et par conséquent le temps de reptation  $\tau_r$  augmente également. Le temps caractéristique  $\tau_0$  est relié au temps de reptation par  $\tau_0 \approx \sqrt{\tau_r \tau_b}$ ,  $\tau_b$  étant le temps caractéristique de « cassure-recombinaison » des micelles géantes (section 1.3.1, page 28), ce qui explique l'augmentation de  $\tau_0$  avec la concentration. La figure 4.1 montre cependant qu'à partir d'une concentration de 8 %,  $\tau_0$  sature à la valeur de 5 s. Cette saturation dans l'évolution du temps caractéristique intervient à une concentration proche de la transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré, et pourrait peut-être en être un indicateur.

L'étude de l'écoulement de ces systèmes en microcanaux permet de distinguer trois régimes de concentration où la phénoménologie est différente :

- $[\text{CPCI-Sal}] \leq 2 \%$
- $2 \% < [\text{CPCI-Sal}] \leq 10 \%$
- $[\text{CPCI-Sal}] > 10 \%$

Les limites de ces gammes de concentration semblent cohérentes avec les données de rhéologie classique. En effet, à 2 % et en-deçà, le système est en régime semi-dilué, mais ne présente pas de plateau de contrainte entre 4 et 10 % environ, le système est en régime semi-dilué et la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte, et au-delà de 10 %, le système passe en régime concentré.

## 4.2.2 Rhéologie locale, observations en lumière blanche, effets non locaux

Dans cette partie nous présentons les mesures de profils de vitesse en géométrie canyon à parois rugueuses en régime stationnaire et établi pour les différentes concentrations en CPCI-Sal. Toutes les mesures sont effectuées à mi-hauteur du canal ( $Y = h/2$ ). Trois « familles » de phénoménologie sont mises en évidence, une première famille concerne la solution à 2 %, la seconde les concentrations de 4 à 10 %, et la troisième concerne la solution à 12 %.

### 4.2.2.1 CPCI-Sal 2 %

La figure 4.2 (a) présente des profils de vitesse et les courbes d'écoulement pour CPCI-Sal 2 % à 22°C dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . Il semble que toutes les courbes d'écoulement déduites décrivent le même comportement que celui mesuré au rhéomètre en cellule cône-plan sablée, et que la description donnée par la rhéométrie classique suffise à rendre compte du comportement de CPCI-Sal 2 %.

La figure 4.2 (a) présente également en traits pleins les ajustements des profils de vitesse par une loi rhéologique classique de type rhéofluidifiante :  $\sigma = A \dot{\gamma}^n$ . Les profils de vitesse

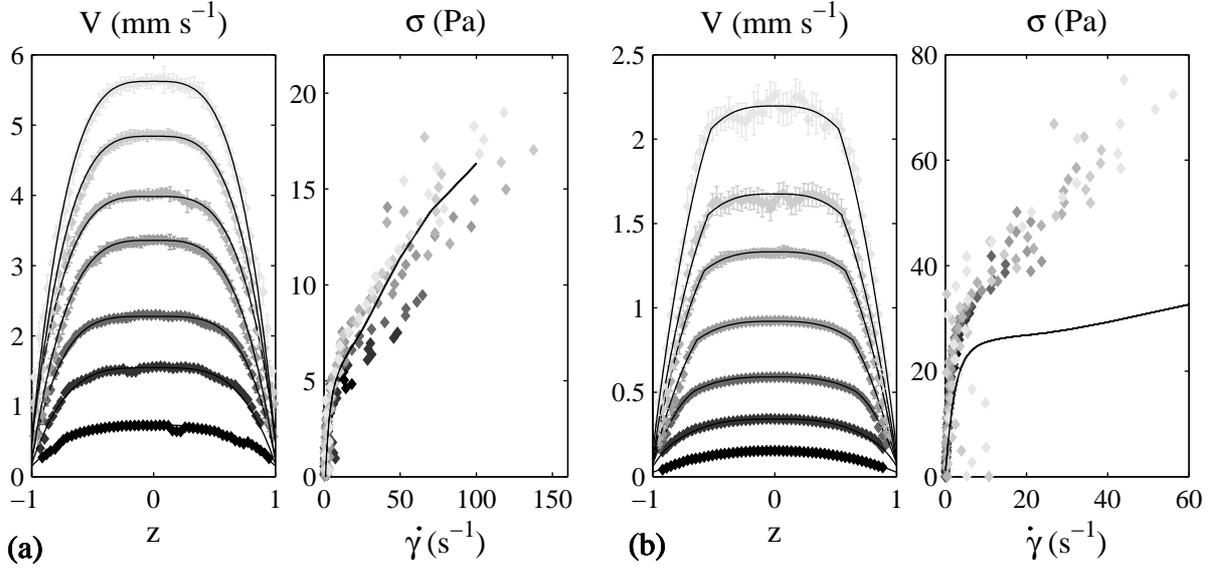


FIG. 4.2 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d’écoulement déduites pour CPCI-Sal à (a) 2 % à une pression de (◆) 30; (◆) 40; (◆) 50; (◆) 70; (◆) 80; (◆) 90 et (◆) 100 mbar, (b) 4 % à une pression de (◆) 150; (◆) 200; (◆) 250; (◆) 300; (◆) 350; (◆) 400; et (◆) 450 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Sur les courbes d’écoulement le trait plein correspond à la courbe d’écoulement mesurée au rhéomètre en géométrie cône-plan sablée. Sur les profils de vitesse les traits pleins correspondent à une modélisation par l’équation (4.1) avec les paramètres présentés dans le tableau 4.1.

sont calculés à partir de l’équation (3.6) (section 3.6, page 67). Les vitesses de glissement  $V_g$  et les valeurs des paramètres  $A$  et  $n$  pour chacun des profils ainsi que ceux correspondant à la courbe d’écoulement du rhéomètre, sont présentées dans le tableau 4.1. On note ici un léger écart par rapport aux paramètres de la courbe d’écoulement du rhéomètre, surtout sur la gamme des faibles cisaillements. En réalité comme on peut le voir sur la courbe d’écoulement globale (celle mesurée au rhéomètre), le CPCI-Sal 2 % est rhéofluidifiant, mais l’exposant  $n$  n’est pas tout à fait constant, il varie légèrement avec le cisaillement, surtout pour les faibles taux de cisaillement, ce qui explique les différences obtenues dans les paramètres de l’équation rhéologique permettant l’ajustement des profils de vitesse. Le comportement rhéologique de CPCI-Sal 2 % en écoulement dans un microcanal peut donc être prédit par la mesure de sa courbe d’écoulement au rhéomètre, et peut être décrit par une équation standard de rhéologie  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ .

Les profils d’intensité de CPCI-Sal 2 % en lumière blanche sont par ailleurs parfaitement homogènes pour toutes les pertes de charge. Contrairement à ce que nous avons observé section 3.7 (page 72) pour la solution à 6 %, aucune bande sombre n’apparaît à 2%. Le fait que le CPCI-Sal 2 %, qui est simplement rhéofluidifiant et ne présente pas de plateau de contrainte, donc pas d’écoulement en bandes de cisaillement, ne présente pas non plus

$\Delta P$	CPCI-Sal 2 %								CPCI-Sal 4 %							
	rhéo	30	40	50	70	80	90	100	rhéo	150	200	250	300	350	400	450
$A$	2.5	1.55	2	2.55	2.31	2.57	2.53	2.55	16	12.6	14	14	16	16	16	16
$n$	$\approx 0.4$	0.49	0.37	0.32	0.4	0.38	0.4	0.4	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$\sigma^*$	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>29</b>	-	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>37</b>	<b>40</b>	<b>43</b>
$\sigma_0$	-	-	-	-	-	-	-	-	24	-	25	25	20	20	20	20
$B$	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	1.1	1.1	1.34	1.23	1.25	1.16
$V_g$	-	150	178	200	218	453	500	567	-	26	62	78	82	93	116	166

TAB. 4.1 – Paramètres de l'équation rhéologique (4.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour CPCI-Sal 2 et 4 % (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).  $\Delta P$  est en mbar,  $\sigma^*$  et  $\sigma_0$  en Pa,  $V_{glis}$  en  $\mu\text{m s}^{-1}$ , et  $A$ ,  $n$ ,  $B$  en USI. Les ajustements par ces paramètres sont présentés en traits pleins figure 4.2. La colonne « rhéo » donne les paramètres pour un ajustement de la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre. À 4 %, **il n'y a pas d'équation rhéologique unique.**

de bandes sombres, semble donc plutôt cohérent.

#### 4.2.2.2 CPCI-Sal 4, 8 et 10 %

Les figures 4.2 (b), 4.3 (a) et (b) présentent les profils de vitesse et les courbes d'écoulement déduites pour CPCI-Sal 4, 8 et 10 %. Pour ces concentrations, la phénoménologie est la même qu'à 6 %.

Les courbes d'écoulement globales à 4 et 8 % comportent deux branches, l'une visqueuse aux faibles taux de cisaillement, l'autre fluide aux forts taux de cisaillement, ces deux branches sont séparées par un plateau de contrainte. À 10 %, le rhéomètre ne permet pas d'effectuer des mesures fiables pour des cisaillements élevés, car les forces normales deviennent trop importantes dès le plateau de contrainte, où l'échantillon est éjecté de la cellule de mesure. Par ailleurs les mesures de rhéologie linéaire semblent indiquer que cette concentration se situe en limite basse du régime concentré des micelles géantes. Cependant la phénoménologie à cette concentration étant la même qu'entre 4 et 8 %, les résultats de rhéologie locale à 10 % sont présentés dans cette partie.

Comme pour la solution à 6 %, les courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse sont très différentes de celles mesurées au rhéomètre, et semblent dépendre des pertes de charge. Comme précédemment, les profils de vitesses sont ajustés par une loi rhéologique du type :

$$\begin{cases} \text{si } \sigma < \sigma^* & , & \sigma = A\dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant,} \\ \text{si } \sigma > \sigma^* & , & \sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma} & \text{fluide de Bingham.} \end{cases} \quad (4.1)$$

Les profils de vitesse sont calculés à partir des équations (3.6) et (3.7) (section 3.6, page 67). Les ajustements des profils de vitesse par ce type de loi rhéologique sont présentés en traits pleins sur les figures 4.2 (b), 4.3 (a) et (b), et les paramètres utilisés pour ces ajustements sont présentés dans les tableaux 4.1 - 4.2.

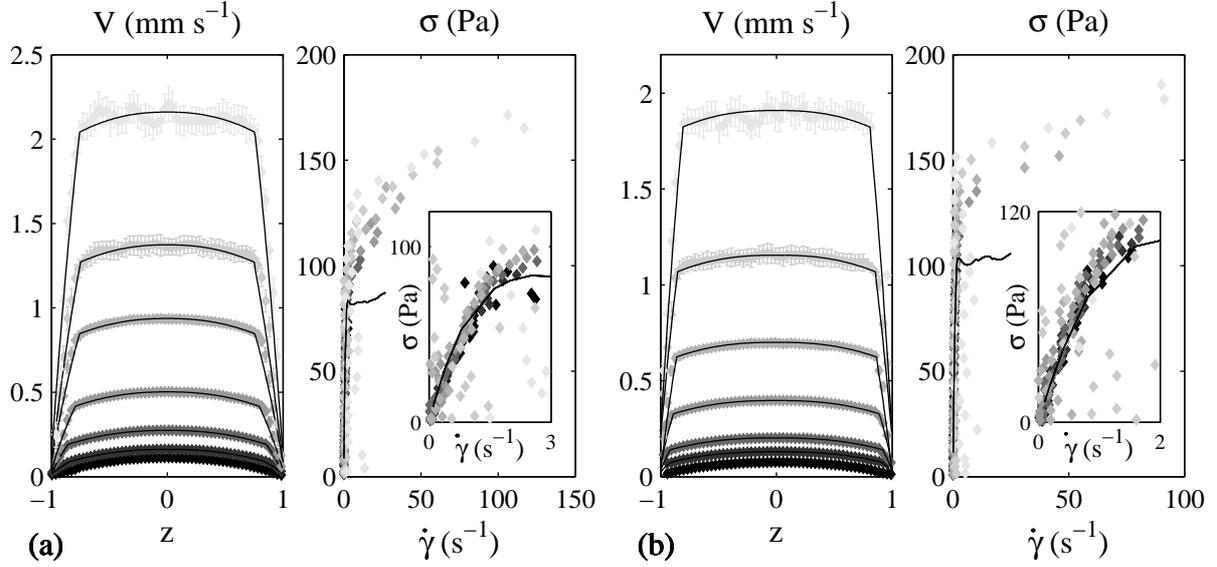


FIG. 4.3 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d’écoulement déduites pour CPCl-Sal à (a) 8 % à une pression de (◆) 500; (◆) 550; (◆) 600; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 900 et (◆) 1000 mbar, (b) 10 % à une pression de (◆) 600; (◆) 650; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 900; (◆) 1000; et (◆) 1100 mbar (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Sur les courbes d’écoulement le trait plein correspond à la courbe d’écoulement mesurée au rhéomètre, l’insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement. Sur les profils de vitesse les traits pleins correspondent à une modélisation par l’équation (4.1) avec un jeu de paramètres propre à chaque profil (tableau 4.2).

Ici encore les profils de vitesse ne peuvent être décrits par une équation rhéologique classique avec un jeu de paramètres unique (section 3.6, page 67). Le paramètre  $\sigma^*$ , qui est critique dans la modélisation des profils de vitesse puisqu’il fixe la largeur de la bande fortement cisailée  $Z_c$  (Éq. (3.8), page 70), augmente considérablement : le système semble se viscosifier sous l’action d’un fort gradient de contrainte. **Bien que cette méthode d’ajustement rende bien compte des profils de vitesse, elle n’est pas satisfaisante, puisque dans une description classique, un fluide présente une unique courbe d’écoulement.**

L’analyse des profils d’intensité montre l’apparition de bandes sombres, dont la largeur correspond à la largeur des bandes cisillées des profils de vitesse. La figure 4.4 présente l’évolution de largeur de la bande fortement cisillée  $z_c$ , calculée par l’équation (3.8) (page 70), en fonction de la largeur de la bande sombre  $z_s$ . Ici comme pour le CPCl-Sal à 6 %, il existe une bonne corrélation entre ces deux bandes. La bande sombre correspond donc à la bande cisillée du profil de vitesse. Plus la concentration est élevée, plus la proportion relative des bandes cisillées dans le canal est faible. Ceci s’explique par l’augmentation générale de la valeur du plateau de contrainte lorsque la concentration augmente.

Au chapitre précédent pour l’étude de CPCl-Sal 6 %, la description suivante, incluant

$\Delta P$	CPCI-Sal 8 %								CPCI-Sal 10 %							
	rhéo	500	550	600	700	800	900	1000	rhéo	600	650	700	800	900	1000	1100
$A$	55	55	55	55	55	55	55	55	86	78	86	86	86	86	86	86
$n$	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
$\sigma^*$	<b>90</b>	-	<b>85</b>	<b>95</b>	<b>103</b>	<b>112</b>	<b>125</b>	<b>140</b>	<b>117</b>	-	<b>105</b>	<b>116</b>	<b>128</b>	<b>140</b>	<b>154</b>	<b>160</b>
$\sigma_0$	50	-	60	60	60	60	60	60	?	-	100	100	100	100	100	100
$B$	2	-	8.3	4	3.4	2.45	2	1.44	?	-	2.08	1.67	1.6	1.25	1.22	1.02
$V_g$	-	5	17	20	40	79	80	127	-	11	20	30	60	78	200	227

TAB. 4.2 – Paramètres de l'équation rhéologique (4.1) pour CPCI-Sal 8 et 10 % à différentes pertes de charge (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ),  $\sigma^*$  et  $\sigma_0$  en Pa,  $V_g$  en  $\mu\text{m s}^{-1}$ , et  $A$ ,  $n$ ,  $B$  en USI. La colonne « ref » donne les paramètres pour un ajustement de la courbe d'écoulement globale. La colonne « rhéo » donne les paramètres pour un ajustement de la courbe d'écoulement du rhéomètre. **Il n'y a pas d'équation rhéologique unique.**

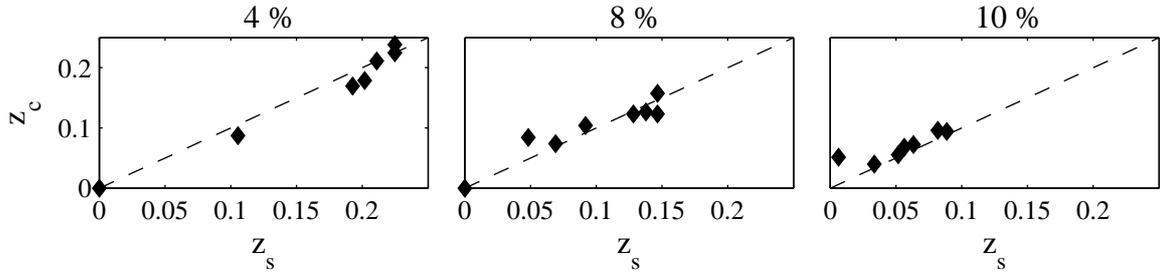


FIG. 4.4 – Largeur normalisée par  $w$  de la bande fortement cisillée  $z_c$  en fonction de la largeur de la bande sombre  $z_s$  pour CPCI-Sal à 4, 8 et 10 % (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). La ligne en tirets correspond à  $z_c = z_s$ .

des termes non locaux, a permis de rendre compte du comportement observé expérimentalement :

$$\sigma(Z) = \frac{\Delta P}{L} Z = R(\dot{\gamma}(Z)) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} , \quad (4.2)$$

avec pour  $R(\dot{\gamma}(Z))$  l'expression suivante :

$$\begin{cases} \text{si } \dot{\gamma}(Z) < \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = \eta \dot{\gamma} & \text{newtonien,} \\ \text{si } \dot{\gamma}(Z) > \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = A \dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant.} \end{cases} \quad (4.3)$$

Cette équation permet de « quantifier » les phénomènes non locaux (par la mesure du coefficient de diffusion  $D$ ) par l'ajustement des profils de vitesse avec, pour chaque concentration, un jeu de paramètres identique pour toutes les pressions et des conditions aux limites sur le cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_{mur}$  et la vitesse de glissement  $V_g$  déterminées expérimentalement. La figure 4.5 montre l'ajustement des profils de vitesse à 4, 8, et 10 %

par l'équation (4.2), avec, pour chaque concentration, les paramètres présentés dans le tableau 4.3.

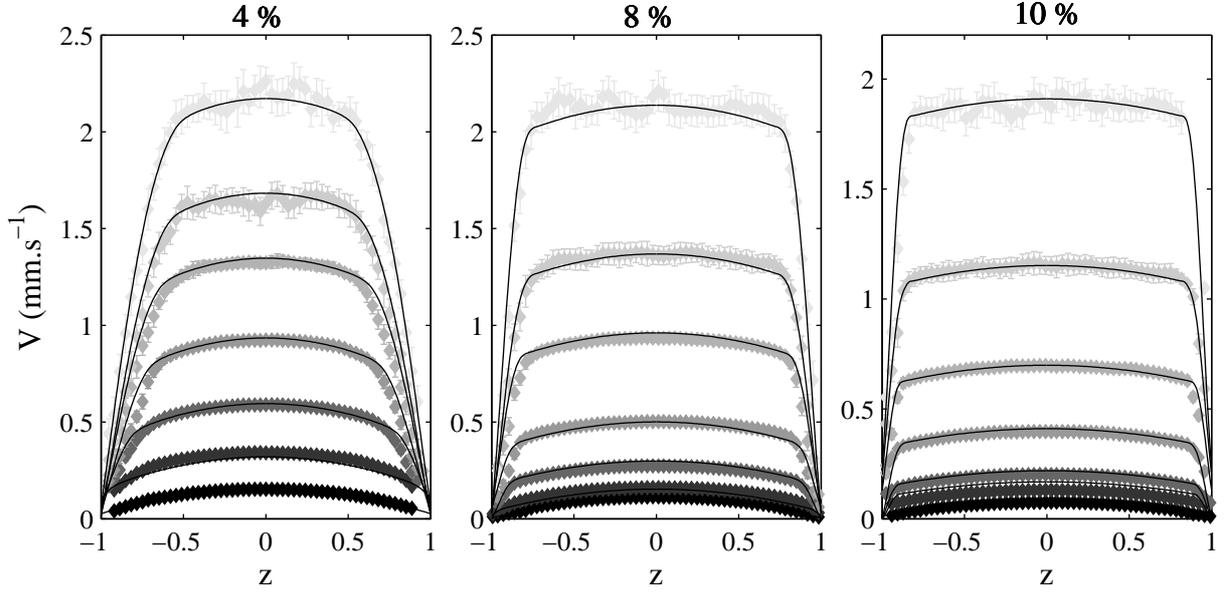


FIG. 4.5 – Modélisation des profils de vitesse d'après l'équation (4.2) avec, pour chaque concentration, **un jeu unique de paramètres** (tableau 4.3) pour CPCl-Sal (**4 %**) à une pression de (◆) 150; (◆) 200; (◆) 250; (◆) 300; (◆) 350; (◆) 400; et (◆) 450 mbar, (**8 %**) à une pression de (◆) 500; (◆) 550; (◆) 600; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 900 et (◆) 1000, (**10 %**) à une pression de (◆) 600; (◆) 650; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 900; (◆) 1000; et (◆) 1100 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, une longueur de corrélation peut être déduite de cette description :

$$l = \sqrt{\frac{D}{\eta(\dot{\gamma})}} \quad (4.4)$$

Le tableau 4.4 donne les gammes de longueurs de corrélation calculées à partir de l'équation (4.4), dans les conditions énoncées section 3.8.2.4 (page 81). Pour chacune des concentrations en CPCl-Sal, les gammes de longueurs de corrélation sont encore de l'ordre de quelques microns, ce qui pourrait expliquer la visualisation des bandes fortement cisillées avec une intensité différente de celle de la bande faiblement cisillée.

Pour chaque concentration, les profils de vitesse sont représentés jusqu'à la perte de charge maximale à laquelle ils sont correctement mesurables. Au-delà de cette perte de charge, les bandes sombres observées en lumière blanche fluctuent dans l'espace et dans le temps, et les profils de vitesse ne sont plus stationnaires. Une étude de la dynamique des bandes sombres est présentée au Chapitre 6.

CPCl-Sal 4 %			CPCl-Sal 8 %			CPCl-Sal 10 %		
Paramètres du modèle								
$\dot{\gamma}_1$	7		$\dot{\gamma}_1$	3.3		$\dot{\gamma}_1$	2	
$\eta$	12		$\eta$	49		$\eta$	92	
$A$	6		$A$	58		$A$	55.1	
$n$	0.6		$n$	0.355		$n$	0.342	
$D$	$2.3 \cdot 10^{-10}$		$D$	$1.6 \cdot 10^{-10}$		$D$	$0.8 \cdot 10^{-10}$	
Conditions aux limites								
$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$	$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$	$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$
150	2.62	26	500	1.59	5	600	1.59	11
200	10.3	62	550	5.03	17	650	8.17	20
250	18.6	78	600	12.75	20	700	15.57	30
300	25.8	82	700	20.44	40	800	27.5	60
350	35.4	93	800	35.92	79	900	49.6	78
400	42.1	116	900	53.25	80	1000	65.57	200
450	53.2	166	1000	86.81	127	1100	96.08	227

TAB. 4.3 – Valeurs des paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par le modèle de diffusion (Éq. (4.2)) pour CPCl-Sal 4, 8 et 10 % (parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

CPCl-Sal 4 %			CPCl-Sal 8 %			CPCl-Sal 10 %		
$\Delta P$	$l_{min}$	$l_{max}$	$\Delta P$	$l_{min}$	$l_{max}$	$\Delta P$	$l_{min}$	$l_{max}$
150	4	5	500	2	2	600	1	1
200	4	8	550	2	3	650	1	2
250	4	9	600	2	4	700	1	3
300	4	10	700	2	5	800	1	4
350	4	11	800	2	6	900	1	5
400	4	12	900	2	7	1000	1	5
450	4	12	1000	2	9	1100	1	6

TAB. 4.4 – Longueurs de corrélation (en  $\mu\text{m}$ ) calculées d'après l'équation (4.4) et les paramètres du tableau 4.3 (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

#### 4.2.2.3 CPCl-Sal 12 %

La figure 4.6 présente les profils de vitesse et les courbes d'écoulement déduites pour CPCl-Sal 12 % dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . Rappelons qu'à cette concentration, le système est dans le régime concentré. La courbe d'écoulement globale ne montre qu'une branche basse et un plateau. Nous ne parvenons pas à mesurer la branche fluide de ce système au rhéomètre. Les profils de vitesse sont très plats. La partie visqueuse de ces derniers occupe presque toute la largeur

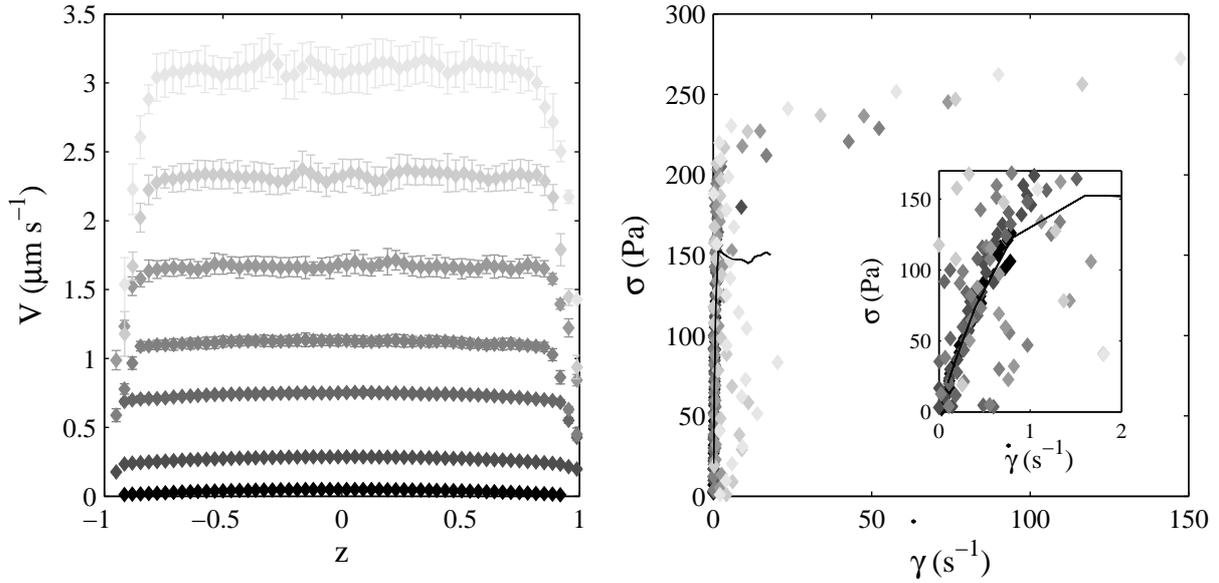


FIG. 4.6 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d'écoulement déduites pour CPCI-Sal 12 % à une pression de (◆) 800; (◆) 1100; (◆) 1300; (◆) 1400; (◆) 1500; (◆) 1600 et (◆) 1700 mbar (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). À gauche le trait noir correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre, l'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

du canal quelle que soit la pression. Excepté pour de très faibles taux de cisaillement, les courbes d'écoulement déduites de ces profils de vitesse révèlent un comportement éloigné de celui prévu par la courbe d'écoulement globale. La résolution des profils est mauvaise près des parois du canal, il n'est pas possible de mesurer une vitesse de glissement de façon fiable. L'ajustement des profils de vitesse par une équation rhéologique n'a donc pas vraiment d'intérêt pour la solution à 12 %. L'observation en lumière blanche de CPCI-Sal à cette concentration révèle un phénomène différent de ceux observés aux concentrations inférieures. Dès les premières pressions, on observe de légers « mouvements » près des murs. L'écoulement semble se faire en un seul « bloc », ce qui est d'ailleurs confirmé par les profils de vitesse. Les mouvements observés près des parois du canal même à faibles pressions semblent correspondre à des « fractures » du bloc de gel pour permettre l'écoulement.

### 4.2.3 Conclusions

Dans cette partie nous avons généralisé la présence de phénomènes non locaux à différentes concentrations en CPCI-Sal. Trois « régimes » de phénoménologie ont pu être mis en évidence :

- [CPCI-Sal]  $\leq 2 \%$  : la courbe d'écoulement ne présente pas de plateau de contrainte, l'écoulement est homogène, les profils de vitesse peuvent être décrits avec une équation

tion rhéologique classique aux paramètres uniques, et les profils d'intensité sont homogènes.

- $2\% < [\text{CPCI-Sal}] \leq 10\%$  : la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte, l'écoulement présente des bandes de cisaillement, et ne peut être décrit par une équation rhéologique classique aux paramètres uniques. Il faut introduire des termes non locaux, et avec un jeu de paramètres unique et des conditions aux limites déterminées expérimentalement on peut rendre compte de la non-unicité de la courbe d'écoulement en milieu confiné. Comme le montre la figure 4.7, plus la concentration augmente, plus l'influence des effets non locaux se fait sentir : le « saut » de contrainte plateau  $\sigma^*$  est d'autant plus important que la concentration augmente. La valeur du coefficient de diffusion du cisaillement  $D$  diminue avec la concentration, ce qui pourrait être lié à la diminution du paramètre de maille lorsque la concentration augmente. On peut supposer que la portée des effets non locaux sera moindre dans un réseau au maillage plus resserré.
- $[\text{CPCI-Sal}] > 10\%$  : le système est en régime concentré. La courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte, la branche à hauts taux de cisaillement n'est pas mesurable au rhéomètre. Les courbes d'écoulement déduites de ces profils de vitesse révèlent un comportement éloigné de celui prévu par la mesure au rhéomètre. L'ajustement des profils de vitesse ne peut être réalisé car la vitesse de glissement ne peut être mesurée de façon fiable. L'écoulement semble se faire en un seul « bloc » de gel.

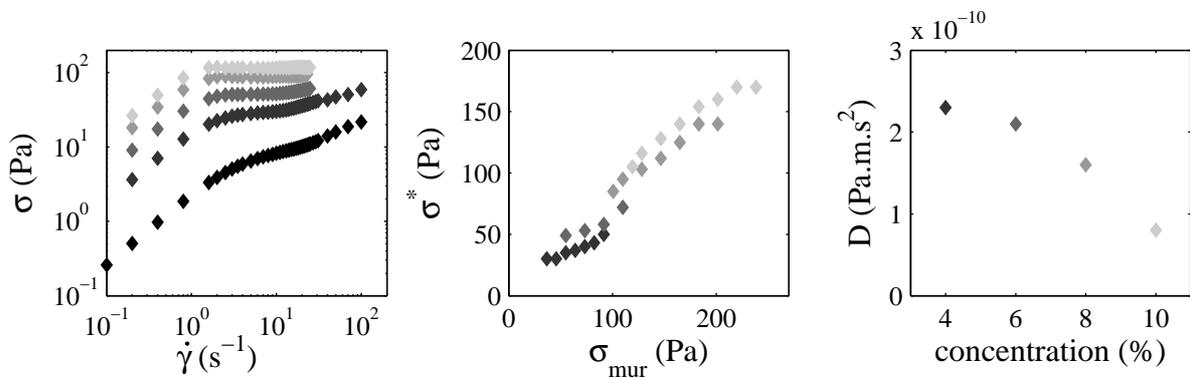


FIG. 4.7 – Résumé des propriétés de CPCI-Sal en régime semi-dilué à (◆) 2 ; (◆) 4 ; (◆) 6 ; (◆) 8 ; (◆) 10 % : courbes d'écoulement au rhéomètre en cellule cône-plan sablée ; « saut » du plateau de contrainte dans l'ajustement des profils de vitesse par l'équation (4.1) ; évolution en fonction de la concentration du coefficient de diffusion du cisaillement de l'équation (4.2), (canyon  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ , parois rugueuses).

Nous avons montré que pour le système CPCI-Sal en régime semi-dilué, la présence d'effets non locaux semble liée à l'existence d'un plateau de contrainte dans la courbe d'écoulement. Nous allons maintenant montrer que la présence d'effets non locaux pour un

écoulement en milieu confiné n'est pas propre au système CPCI-Sal en présentant l'étude d'un autre système de micelles géantes : CTAB- $\text{NaNO}_3$ .

### 4.3 Écoulement du CTAB- $\text{NaNO}_3$

Un autre système de micelles géantes largement étudié est le CTAB- $\text{NaNO}_3$  : un tensioactif, le bromure de cetyltriméthylammonium (figure 4.8) dans une eau salée au nitrate de sodium [18]. Dans ce système, le sel joue le rôle d'écran, favorisant ainsi la croissance des micelles cylindriques. Ici le système est toujours en régime semi-dilué, la concentration en tensioactif est fixée à  $[\text{CTAB}] = 0.3 \text{ M}$ , et nous étudions l'influence de la concentration en sel ( $[\text{NaNO}_3] = 0.4 - 3.2 \text{ M}$ ).

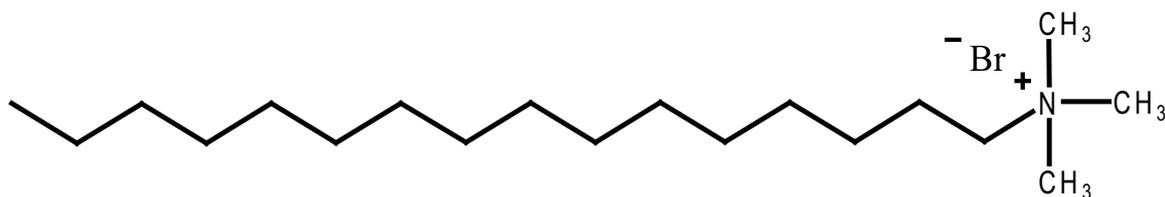


FIG. 4.8 – Représentation schématique du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

Afin d'être au-dessus de la limite de solubilité du tensioactif pour toute cette gamme de concentration en sel, les expériences sont réalisées à  $30^\circ\text{C}$ . Les puces microfluidiques sont thermostatées au moyen de « scotchs chauffants » (MINCO) directement collés sur la puce. Ces scotchs sont des résistances, le réglage du courant les traversant permet le contrôle de la chaleur dégagée. Ils sont collés de part et d'autre du canal microfluidique car ils ne sont pas transparents. La température est contrôlée par des thermocouples placés sur la puce en différents endroits, de façon à s'assurer que la température est homogène le long du canal. Les scotchs et les thermocouples sont collés sous la puce microfluidique, il y a donc une épaisseur de verre de 1 mm entre ces éléments et le fluide en écoulement dans le microcanal. Nous estimons qu'avec un tel dispositif la température est précise à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

L'étude de la rhéologie classique, ainsi que des profils de vitesse et d'intensité permet de distinguer deux régimes de concentration en sel dans lesquels le système de micelles géantes ne se comporte pas de la même façon. Dans un régime de basses concentrations en sel, la présence de phénomènes non locaux peut être décrite par le même modèle que celui utilisé précédemment pour le CPCI-Sal, mais ce n'est pas le cas pour les concentrations élevées en sel.

#### 4.3.1 Rhéologie classique linéaire et non linéaire

La figure 4.9 présente un récapitulatif des propriétés issues de la mesure de la rhéologie linéaire (module élastique  $G_0$ , temps caractéristique  $\tau_0$  et viscosité à cisaillement nul

$\eta_0 \approx G_0\tau_0$ ) et non linéaire (contrainte plateau  $\sigma^*$ ) pour des solutions de CTAB- $\text{NaNO}_3$  à  $30^\circ\text{C}$  pour des concentrations en sel de 0.4 à 3.2 M avec latex fluorescents (en concentration volumique  $4 \cdot 10^{-5} \%$ ), mesurées en cellule cône-plan sablée sur un rhéomètre à contrainte imposée (ARG2, TA Instruments). Ces données permettent de distinguer deux domaines.

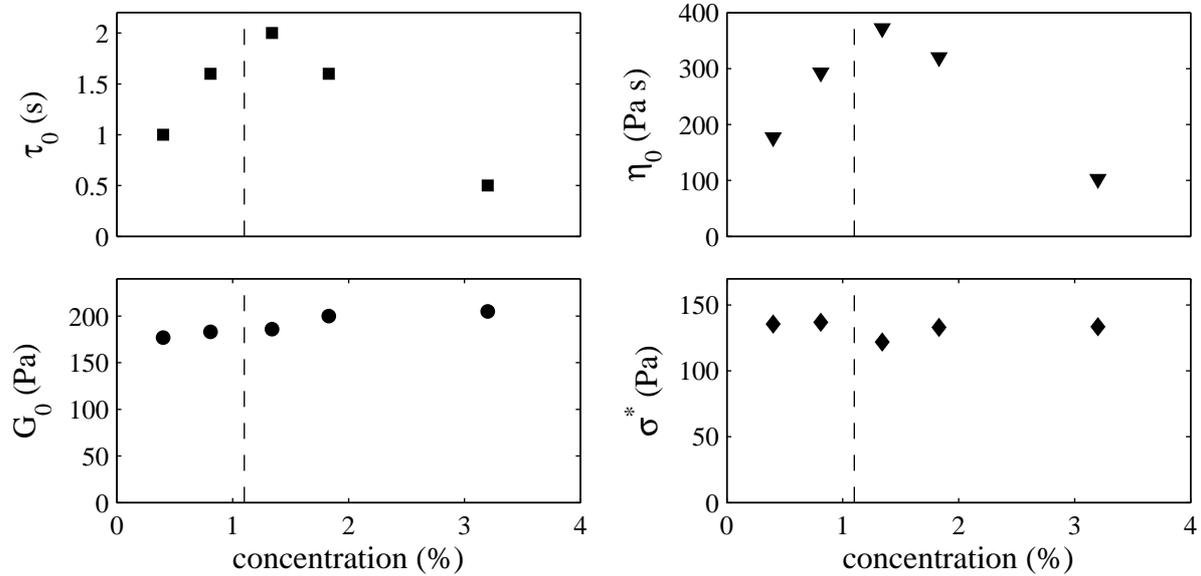


FIG. 4.9 – Récapitulatif des propriétés de rhéologie linéaire et non linéaire de CTAB- $\text{NaNO}_3$  mesurées au rhéomètre à  $30^\circ\text{C}$  pour différentes concentration en  $\text{NaNO}_3$  : ( $\bullet$ ) module élastique  $G_0$ , ( $\blacksquare$ ) temps caractéristique  $\tau_0$ , ( $\blacktriangledown$ ) viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$ , ( $\blacklozenge$ ) plateau de contrainte  $\sigma^*$ . La ligne tiret marque la transition entre les deux régimes de concentrations d'après la référence [18].

La valeur limite entre ces deux domaines est donnée à 1.1 M par Cappelaere *et al.* dans la référence [18], elle est présentée en trait pointillé sur la figure 4.9, et semble cohérente avec nos mesures.

Dans le régime des basses concentrations, l'ajout de sel permet d'allonger les micelles par écrantage des interactions. Ceci a pour conséquence d'augmenter le temps caractéristique  $\tau_0$  ainsi que la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  (section 4.2.1). La taille des micelles augmentant, le module élastique  $G_0$  augmente également légèrement. Le plateau de contrainte  $\sigma^*$  étant relié au module élastique par  $\sigma^* \approx 2/3G_0$ , il devrait également légèrement augmenter. Mais l'incertitude sur la détermination visuelle de la valeur de  $\sigma^*$  pour les solutions de CTAB- $\text{NaNO}_3$  est telle que celui-ci paraît à peu près constant.

Dans le régime des concentrations élevées, les comportements sont très différents.  $\eta_0$  et  $\tau_0$  diminuent lorsque la concentration augmente. Ce changement est attribué à un changement structural du système : les micelles s'interconnectent [45, 47].

Contrairement au CPCl-Sal, il existe pour le CTAB- $\text{NaNO}_3$  des différences significatives entre la rhéologie du système avec ou sans traceurs fluorescents. Par exemple la valeur du plateau de contrainte  $\sigma^*$ , ou de la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  peut doubler par ajout de

latex fluorescents en faible concentration ( $4 \cdot 10^{-5}$  % en volume). Ceci pourrait s'expliquer par la présence à la surface des billes de latex de fonctions carboxylates, qui interagissent probablement avec le système.

### 4.3.2 Rhéologie locale, observations en lumière blanche, effets non locaux

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus à l'état stationnaire à  $30^\circ\text{C}$  en géométrie canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ , de longueur  $L = 6 \text{ cm}$ . Toutes les mesures sont effectuées à mi hauteur du canal ( $Y = h/2$ ).

#### 4.3.2.1 Régime basses concentrations en sel

Nous appelons basses concentrations en sel les concentrations en nitrate de sodium inférieures à  $1.1 \text{ M}$  [18]. La figure 4.10 présente les profils de vitesse et courbes d'écoulement déduites pour  $[\text{NaNO}_3] = 0.4$  et  $0.81 \text{ M}$ . Pour ces systèmes comme pour le CPCl-Sal en

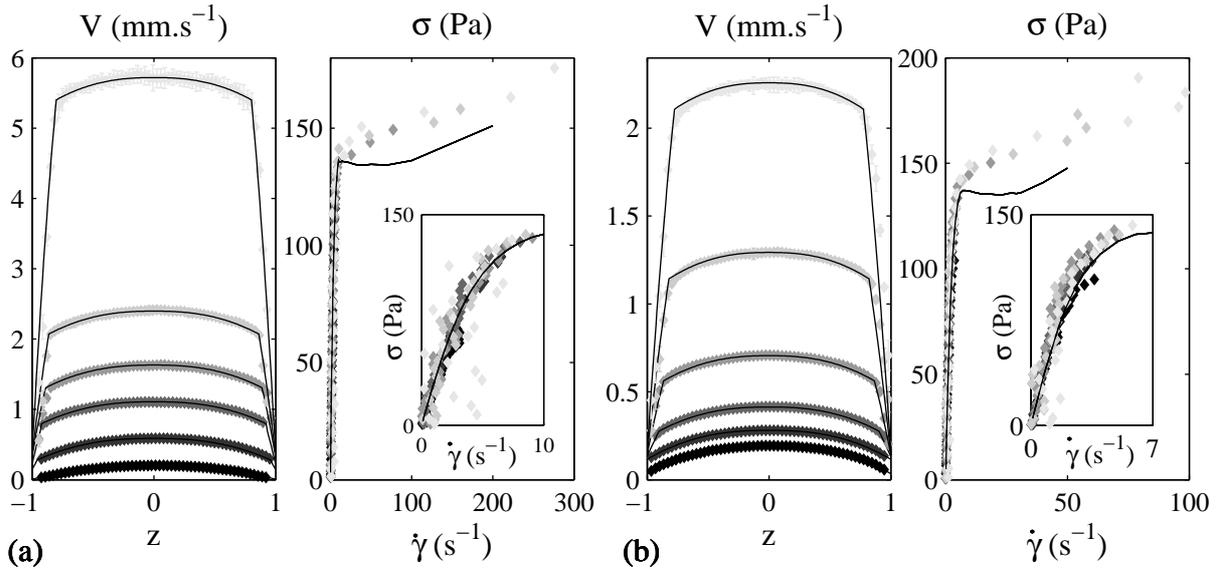


FIG. 4.10 – Profils de vitesse en position normalisée et courbes d'écoulement déduites pour CTAB- $\text{NaNO}_3$  avec une concentration en sel de (a)  $0.4 \text{ M}$  à une pression de (♦)  $400$ ; (♦)  $700$ ; (♦)  $800$ ; (♦)  $850$ ; (♦)  $900$ , et (♦)  $1000 \text{ mbar}$ , (b)  $0.81 \text{ M}$  à une pression de (♦)  $600$ ; (♦)  $700$ ; (♦)  $800$ ; (♦)  $900$ ; (♦)  $1000$ , et (♦)  $1100 \text{ mbar}$  (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Sur les courbes d'écoulement le trait plein correspond à la mesure au rhéomètre, l'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement. Sur les profils de vitesse les traits pleins correspondent à un ajustement avec un jeu de paramètres propre à chaque profil (tableau 4.5).

régime semi-dilué, les courbes d'écoulement déduites diffèrent de la courbe d'écoulement

globale, et semblent également différentes les unes des autres. Les traits pleins sur ces profils de vitesse correspondent aux ajustements par une loi rhéologique à cinq paramètres (Éq. (4.1), page 91) dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.5. Ici encore l'écou-

$\Delta P$	CTAB-NaNO <sub>3</sub> 0.3 M / 0.4 M							CTAB-NaNO <sub>3</sub> 0.3 M / 0.81 M						
	rhéo	400	700	800	850	900	1000	rhéo	600	700	800	900	1000	1100
$A$	35	24.4	34	36	35	35	35	52	46.6	54	58	59	58	58
$n$	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.68	0.7	0.7	0.7	0.7
$\sigma^*$	<b>135</b>	-	<b>130</b>	<b>142</b>	<b>146</b>	<b>150</b>	<b>155</b>	<b>136</b>	-	-	<b>135</b>	<b>145</b>	<b>153</b>	<b>159</b>
$\sigma_0$	120	-	100	100	100	100	100	110	-	-	80	80	80	80
$B$	0.1	-	1.1	0.8	0.71	0.56	0.33	0.8	-	-	4.6	2.7	1.78	1.3
$V_g$	-	6	137	212	312	322	337	-	34	116	130	140	141	156

TAB. 4.5 – Paramètres de l'équation rhéologique (4.1) permettant la modélisation des profils de vitesse pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> (en canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).  $\Delta P$  est en mbar,  $\sigma^*$  et  $\sigma_0$  en Pa,  $V_{glis}$  en  $\mu\text{m s}^{-1}$ , et  $A$ ,  $n$ ,  $B$  en USI. La colonne « rhéo » donne les paramètres pour un ajustement de la courbe d'écoulement globale. Les ajustements par ces paramètres sont présentés en traits pleins figure 4.2. **Il n'y pas d'équation rhéologique unique.**

lement des systèmes de micelles géantes en microcanal ne peut être décrit par une équation rhéologique avec un jeu de paramètres unique, et le paramètre critique qu'est la contrainte plateau  $\sigma^*$  augmente avec la perte de charge : comme pour le CPCI-Sal, le système semble se viscosifier sous l'action d'un fort gradient de contrainte. **Bien que cette méthode d'ajustement rende bien compte des profils de vitesse, elle n'est pas satisfaisante puisque dans une description classique, un fluide ne présente qu'une seule courbe d'écoulement.**

La description rhéologique empruntée à Dhont (section 3.8.2, page 75), qui inclue les effets non locaux au travers d'un terme de diffusion du cisaillement, et qui a permis de décrire l'écoulement de CPCI-Sal en microcanal, permet ici aussi de rendre compte de l'écoulement de CTAB-NaNO<sub>3</sub> en microcanal en régime basses concentrations. La figure 4.11 présente l'ajustement des profils de vitesse par ce modèle avec, pour chacune des concentrations en sel, les paramètres présentés dans le tableau 4.6. Notons que l'analyse de la cinétique de mise en place des bandes de cisaillement en réponse à un changement de contrainte appliquée au système a conduit Radulescu *et al.* [66] à une estimation du coefficient de diffusion pour le système CTAB-NaNO<sub>3</sub> à 0.4 M de quatre ordres de grandeur inférieur à notre estimation. Cette différence est probablement liée à la difficulté à séparer les différentes phases cinétiques (déstabilisation des bandes, reconstruction de l'interface, mouvement de l'interface reconstruite) dans l'analyse de la réponse à un palier de contrainte. De récentes discussions privées avec S. Lerouge et O. Radulescu ont cependant confirmé les résultats obtenus ici.

À partir de ces données, des gammes de longueurs de corrélation  $l$  peuvent être calculées, selon l'équation (4.4) (page 94). Les gammes de longueurs de corrélation correspondant à chacune des concentrations en sel et à chacune des pertes de charge sont présentées dans

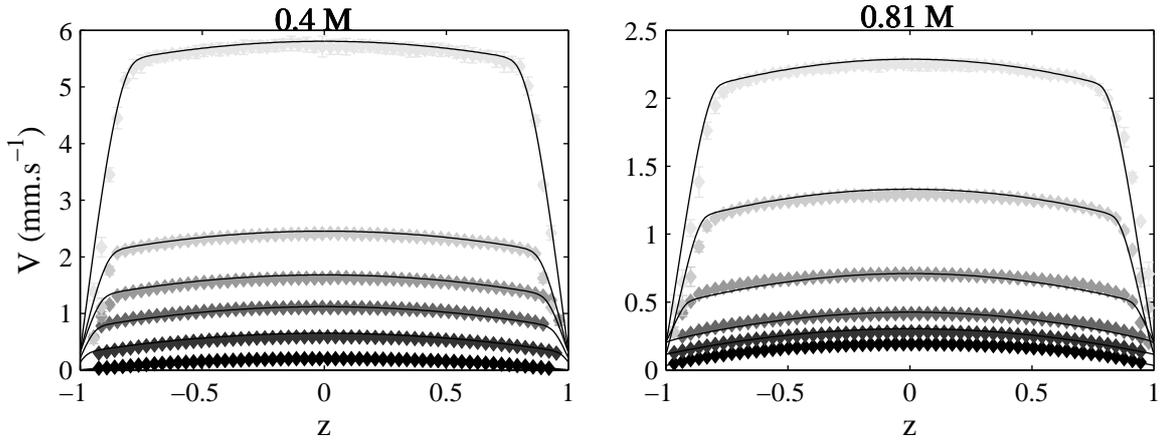


FIG. 4.11 – Modélisation des profils de vitesse d’après l’équation (4.2) avec, pour chaque concentration, **un jeu unique de paramètres** (tableau 4.6) pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> avec une concentration en sel de, à gauche : 0.4 M à une pression de (◆) 400; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 850; (◆) 900, et (◆) 1000 mbar, à droite : 0.81 M à une pression de (◆) 600; (◆) 700; (◆) 800; (◆) 900; (◆) 1000, et (◆) 1100 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

CTAB-NaNO <sub>3</sub> 0.3/0.4 M			CTAB-NaNO <sub>3</sub> 0.3/0.81 M		
Paramètres du modèle					
$\dot{\gamma}_1$	30		$\dot{\gamma}_1$	11	
$\eta$	23		$\eta$	39	
$A$	7.2		$A$	3.3	
$n$	0.55		$n$	0.82	
$D$	$1.4 \cdot 10^{-10}$		$D$	$1 \cdot 10^{-10}$	
Conditions aux limites					
$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$	$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$
400	3.6	6	600	3.5	34
700	51.1	137	700	3.7	116
800	84.4	212	800	7.6	130
850	109.6	312	900	29.1	140
900	145.3	322	1000	59.5	141
1000	277.8	337	1100	95.7	156

TAB. 4.6 – Valeurs des paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par le modèle de diffusion (Éq. 4.2) (parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

le tableau 4.7. On constate une fois de plus que ce calcul donne des longueurs de l’ordre de quelques microns. L’analyse des profils d’intensité révèle la présence de bandes sombres près des murs lorsque  $\sigma_{mur} > \sigma^*$ . Nous verrons au paragraphe suivant que la « texture » à

CTAB- $\text{NaNO}_3$ 0.3/0.4 M			CTAB- $\text{NaNO}_3$ 0.3/0.81 M		
$\Delta P$ (mbar)	$l_{min}$	$l_{max}$	$\Delta P$ (mbar)	$l_{min}$	$l_{max}$
400	2	3	600	2	2
700	2	7	700	2	2
800	2	9	800	2	2
850	2	11	900	2	4
900	2	11	1000	2	6
1000	2	14	1100	2	7

TAB. 4.7 – Longueurs de corrélation en microns calculées d’après l’équation (4.4) et les paramètres du tableau 4.6 (parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

l’intérieur de ces bandes est en réalité différente de celle que nous avons observée pour le CPCI-Sal. Ces bandes ne sont pas strictement plus sombres, elles présentent de fines zones plus intenses. L’interprétation est néanmoins identique. La figure 4.12 montre que la largeur de ces bandes sombres  $z_s$  peut être corrélée à la largeur des bandes fortement cisailée  $z_c$ , calculée à partir de l’équation (3.8) et des paramètres du tableau 4.5. Ainsi, des

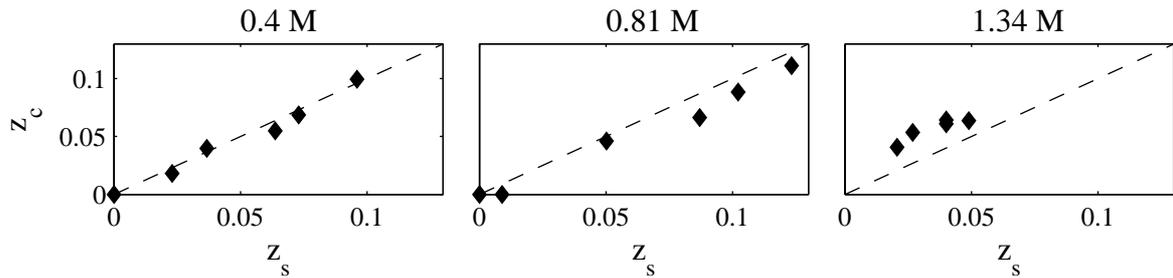


FIG. 4.12 – Largeur normalisée par  $w$  de la bande fortement cisailée  $z_c$  en fonction de la largeur de la bande sombre  $z_s$  pour CTAB 0.3 M et  $\text{NaNO}_3$  à 0.4, 0.81 et 1.34 M (parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). La ligne en tirets correspond à  $z_c = z_s$ .

variations locales de la structure ou de la concentration des micelles géantes à l’échelle de  $l$  dans la bande fortement cisailée pourraient expliquer le fait que cette bande soit visible en lumière blanche.

Une étude de l’écoulement de CTAB- $\text{NaNO}_3$  0.3/0.4 M dans un microcanal canyon de dimension caractéristique  $2w \approx 70 \mu\text{m}$  a récemment été réalisée [27], mais n’avait alors pas mis en évidence la non-unicité de la courbe d’écoulement observée ici. L’auteur n’avait alors utilisé que la méthode de déduction de la courbe d’écoulement à partir des profils de vitesse, qui comme nous l’avons vu précédemment ne permet pas une analyse aussi précise que la méthode inverse. En reprenant ces résultats expérimentaux et en ajustant les profils de vitesse avec une équation rhéologique à cinq paramètres identique à celle utilisée ici (Éq.(4.1)), nous avons constaté une variation de la valeur du plateau de contrainte  $\sigma^*$ , qui

est trop importante pour être attribuée à une mauvaise estimation des paramètres d'ajustement, mais qui n'est pas décelable visuellement sur les courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse. Ces expériences ont été réalisées dans des canaux extrêmement confinés, ainsi un petit déplacement dans la largeur du canal mène à une variation conséquente de la contrainte, ce qui conduit inévitablement à une barre d'erreur plus importante sur les paramètres rhéologiques, et donc à une interprétation différente, sans effets non locaux. C'est seulement à la lumière des résultats obtenus dans une géométrie suffisamment confinée pour induire des effets non locaux, mais suffisamment large pour clairement les mettre en évidence, que nous avons pu conclure sur la présence d'effets non locaux dans cette série d'expériences.

#### 4.3.2.2 Cas intermédiaire

D'après les données de la littérature [18], qui coïncident avec les mesures de rhéologie classique présentées section 4.3.1 (page 98), la solution de CTAB- $\text{NaNO}_3$  à 1.34 M en sel se trouve dans le second régime de concentration. Malgré certaines différences par rapport au régime basse concentration, à 1.34 M en sel, la phénoménologie reste similaire à celle du régime basse concentration. C'est pourquoi le cas de la concentration en sel à 1.34 M est qualifié de cas « intermédiaire » entre les deux régimes de concentration. La figure 4.13 (a) présente les profils de vitesse et (b) les courbes d'écoulement déduites. Les traits pleins sont les ajustements par une équation rhéologique classique avec les paramètres du tableau 4.8.

Le comportement observé ici est similaire à celui des basses concentrations : il n'y a

$\Delta P$ (mbar)	A	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	B	$V_g$
rhéomètre	48	0.7	<b>122</b>	110	0.4	-
700	65.2	0.7	-	-	-	40
1000	83	0.7	<b>173</b>	70	3.25	146
1100	83	0.7	<b>185</b>	70	2.02	257
1200	83	0.7	<b>197</b>	70	1.05	400
1300	83	0.7	<b>215</b>	70	0.65	589
1400	83	0.7	<b>230</b>	70	0.51	756

TAB. 4.8 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (4.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour CTAB- $\text{NaNO}_3$  0.3/1.34 M à 30°C dans un canal canyon à parois rugueuses de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ . **Il n'y pas d'équation rhéologique unique.**

pas de jeu de paramètres unique qui permette de décrire le système avec une équation rhéologique classique. Nous cherchons alors à rendre compte de ces profils de vitesse à partir de l'équation (4.2), qui inclue l'influence des effets non locaux. La figure 4.13 (c) présente le meilleur ajustement obtenu avec cette équation et les paramètres du tableau 4.9. L'accord des données expérimentales et du modèle est qualitatif. Bien que la forme globale des profils de vitesse soit bien rendue, il subsiste des différences dans l'amplitude des

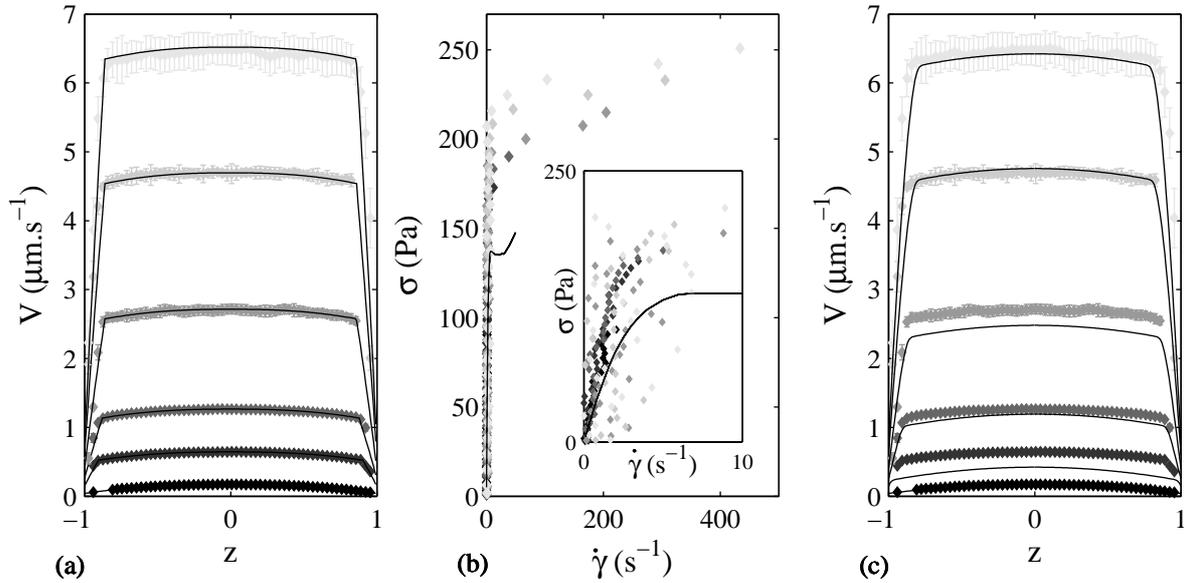


FIG. 4.13 – (a) Ajustement des profils de vitesse par une loi rhéologique classique **avec des paramètres propres à chaque profil** (tableau 4.8), (b) courbes d'écoulement déduites, et (c) ajustement des profils de vitesse par l'équation (4.2) **avec un jeu unique de paramètres** (tableau 4.8) pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> 0.3/1.34 M à une pression de (◆) 700; (◆) 1000; (◆) 1100; (◆) 1200; (◆) 1300, et (◆) 1400 mbar, (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Sur les courbes d'écoulement le trait plein correspond à la mesure au rhéomètre en géométrie cône-plan sablée. L'insert est un zoom sur les faibles taux de cisaillement.

profils. Cet ajustement approximatif permet cependant le calcul de longueurs de corrélation toujours de l'ordre quelques microns.

L'analyse des profils d'intensité en lumière blanche révèle une différence fondamentale avec les cas présentés précédemment. La « texture » de ces profils n'est plus la même. Les diagrammes spatio-temporels des profils d'intensité pour les solutions de CTAB-NaNO<sub>3</sub> à différentes concentrations en sel sont présentés figure 4.14. Les diagrammes sont représentés à la perte de charge la plus élevée pour laquelle nous mesurons un profil de vitesse dans ce chapitre. Dans tous les cas,  $\sigma_{mur} > \sigma^*$ . Aux concentrations en sel de 0.4 et 0.81 M, la texture des profils d'intensité permet clairement de déterminer la largeur des bandes sombres. Notons que ce que nous appelons ici bande sombre est en réalité une bande globalement plus sombre que le reste du canal, mais dans laquelle on observe des zones très localisées brillantes. Ceci constitue une différence entre les systèmes CPCI-Sal et CTAB-NaNO<sub>3</sub>. À 1.34 M, la bande « sombre » devient floue, la mesure de sa largeur étant basée sur une analyse visuelle, elle peut ne pas être fiable. La figure 4.12, qui présente l'évolution de la largeur de la bande cisailée  $z_c$  en fonction de la largeur de la bande sombre  $z_s$ , montre que le comportement en lumière blanche s'écarte de celui observé aux concentrations en sel inférieures. Ceci peut être attribué soit à une mauvaise estimation de la largeur des bandes

Paramètres du modèle				
$\dot{\gamma}_1$	18 s <sup>-1</sup>			
$\eta$	55 Pa s			
$A$	1.2 SI			
$n$	0.92			
$D$	0.8 10 <sup>-10</sup> Pa s m <sup>2</sup>			
Conditions aux limites - Longueurs de corrélation				
$\Delta P$ (mbar)	$\dot{\gamma}_{mur}$ (s <sup>-1</sup> )	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	$l_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	$l_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )
700	2.7	40	1	1
1000	36.4	146	1	4
1100	67.9	257	1	5
1200	148.6	400	1	7
1300	269	589	1	9
1400	379.7	756	1	11

TAB. 4.9 – Paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par l'équation (4.2) pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> 0.3/1.34 M (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

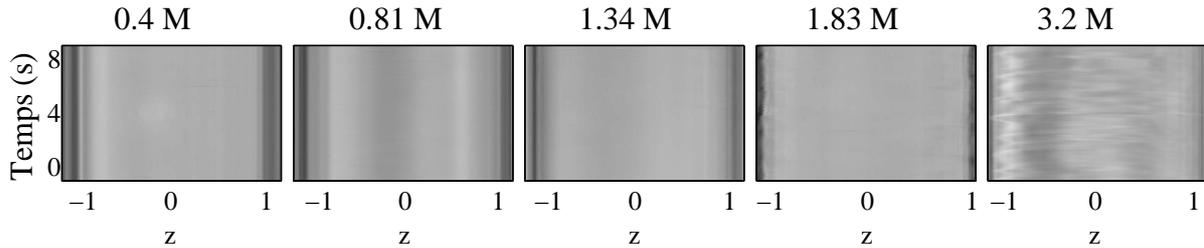


FIG. 4.14 – Diagrammes spatio-temporels pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> à différentes concentrations en sel à une pression de (0.4 M) : 1000, (0.81 M) : 1100, (1.34 M) : 1400, (1.83 M) : 950 et (3.2 M) : 1100 mbar.

sombres, soit à une phénoménologie différente, elle même due à un changement de régime de concentrations.

### 4.3.2.3 Régime hautes concentrations en sel

La figure 4.15 présente les profils de vitesse et les courbes d'écoulement déduites pour CTAB-NaNO<sub>3</sub> pour des concentrations en sel de 1.83 et 3.2 M en canal canyon à parois rugueuses (largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ , longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). À ces concentrations en sel, le rhéomètre ne permet plus de mesurer la branche fluide des hauts taux de cisaillement. Pour la solution à 1.83 M, les profils de vitesse sont « bouchons » pour les pertes de charge élevées, alors qu'aux pertes de charge plus faibles, les profils semblent simplement

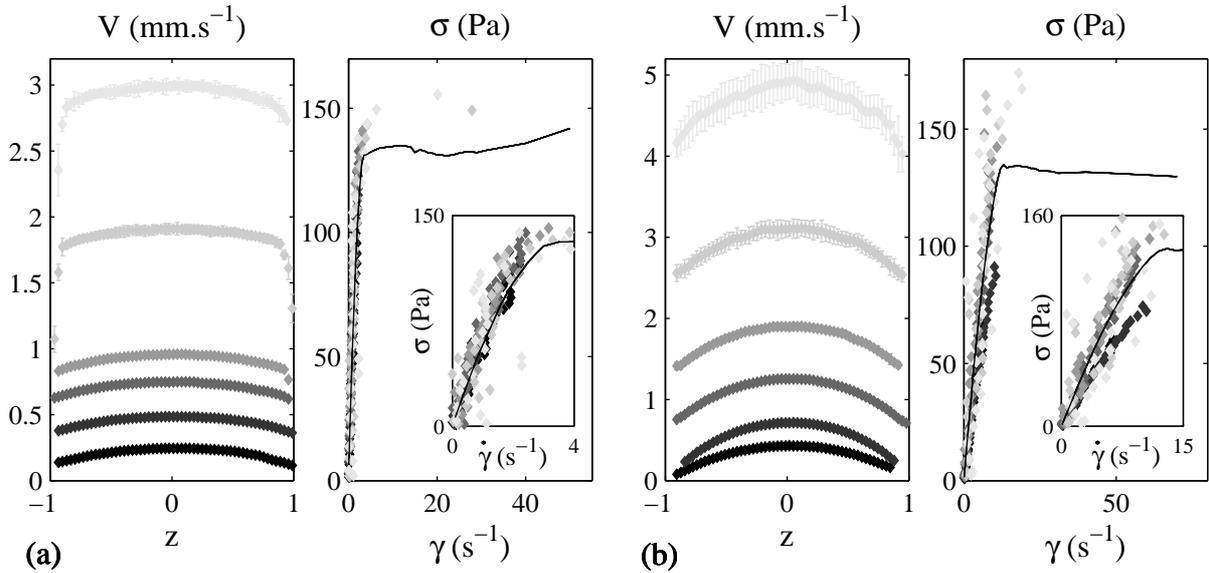


FIG. 4.15 – Profils de vitesse et courbes d'écoulement déduites pour CTAB- $\text{NaNO}_3$  à une concentration en sel de (a) 1.83 M à une pression de (◆) 650; (◆) 750; (◆) 800; (◆) 850; (◆) 900, et (◆) 950 mbar, (b) 3.2 M à une pression de (◆) 400; (◆) 600; (◆) 800; (◆) 900; (◆) 1000, et (◆) 1100 mbar (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Sur les courbes d'écoulement le trait plein correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre, l'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

Poiseuille, mais la majeure partie de l'amplitude la vitesse se situe dans le glissement. Il en est de même pour tous les profils présentés à la concentration en sel de 3.2 M. Les courbes d'écoulement déduites semblent correspondre aux courbes d'écoulement globales pour les petits taux de cisaillement, puis semblent s'en écarter légèrement. Mais les profils de vitesse étant mal résolus près des parois, il est difficile de conclure sur les points de la courbe d'écoulement à hauts taux de cisaillement. De même la mauvaise résolution des profils de vitesse près des parois rend la mesure de la vitesse de glissement incertaine, et par conséquent la détermination des paramètres pour l'ajustement des profils de vitesse ne peut être fiable.

Des exemples de diagrammes spatio-temporels observés sur ces système sont présentés figure 4.14. À ces concentrations, on n'observe plus de bandes « sombres » près des murs. Néanmoins à 1.83 M apparaît un mouvement près des parois, de très faible amplitude, qui pourrait correspondre à une fracture dans le bloc de gel que constituent les micelles géantes à cette concentration en sel. Près des parois, ce bloc se fracturerait pour permettre l'écoulement. À 3.2 M l'amplitude du mouvement est plus grande, et semble se répercuter dans toute la largeur du canal.

### 4.3.3 Conclusions

Dans cette partie la présence de phénomènes non locaux dans le système de micelles géantes CTAB- $\text{NaNO}_3$  a été mise en évidence. En fonction de la concentration en sel, deux régimes de phénoménologies différentes ont pu être observés :

- $[\text{NaNO}_3] < 1.1 \text{ M}$  : la courbe d'écoulement globale présente deux branches séparées par un plateau de contrainte, la rhéologie locale ne peut être décrite par une équation classique avec un jeu de paramètres unique, mais la prise en compte d'effets non locaux permet de palier ce problème. Les bandes cisailées apparaissent en lumière blanche avec une intensité différente de celle de la bande visqueuse. Ici la bande fluide n'est pas strictement plus sombre que la bande visqueuse, elle présente également de fines zones très brillantes. Dans ce régime de concentration, le coefficient de diffusion mesuré diminue lorsque la concentration augmente, ce qui pourrait être en accord avec la diminution du paramètre de maille lorsque la concentration augmente (diminution de la portée des effets non locaux).
- $[\text{NaNO}_3] > 1.1 \text{ M}$  : la courbe d'écoulement globale ne permet pas la mesure d'une seconde branche aux forts taux de cisaillement. La rhéologie locale semble correspondre à la rhéologie globale pour les petits taux de cisaillement. Pour les grands taux de cisaillement, l'interprétation est incertaine vu la mauvaise définition des profils de vitesse près des murs. La vitesse de glissement ne pouvant être déterminée de façon précise, l'ajustement de données par un quelconque modèle n'est pas possible.

Ici les effets non locaux ont été mis en évidence pour des systèmes en régime semi-dilué présentant un plateau de contrainte dans leur courbe d'écoulement, mais dans un régime de concentration en sel où les micelles ne sont pas interconnectées. La présence d'effets non locaux dans un écoulement de micelles géantes en microcanal ne semble pas dépendre du système.

## 4.4 Résumé

Régime semi-dilué, systèmes à plateau de contrainte (micelles non interconnectées pour CTAB-NaNO<sub>3</sub>) :

- résultats similaires pour CPCl-Sal et CTAB-NaNO<sub>3</sub> en écoulement dans une géométrie confinée de dimension caractéristique  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  (seules différences : influence traceurs et texture bandes cisillées en lumière blanche),
- description classique  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  ne rend pas compte de l'écoulement en microcanal,
- au sein de l'écoulement en microcanal, **interactions entre couches de fluide différemment cisillées**, d'où nécessité de termes non locaux dans l'équation rhéologique :

$$\sigma(Z) = \eta(\dot{\gamma}(Z))\dot{\gamma}(Z) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2},$$

- méthode de mesure du coefficient de diffusion  $D$  :  $D$  est propre à chaque concentration de chaque système,
- extraction de longueurs de corrélation, longueurs calculées de l'ordre du micron

$$l = \sqrt{\frac{D}{\eta(\dot{\gamma})}},$$

- bandes cisillées des profils de vitesse = bandes « sombres » en lumière blanche.
- En régime concentré ou pour micelles interconnectées :
- profils de vitesse mal définis près des parois, interprétation rhéologique délicate,
  - lumière blanche : fracture du bloc de gel pour permettre l'écoulement.



# Chapitre 5

## Étude de l'influence de la nature des surfaces et du confinement sur un écoulement stationnaire de micelles géantes

### 5.1 Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de l'influence de la nature des surfaces d'un microcanal sur la rhéologie de volume dans un écoulement stationnaire de micelles géantes. Les résultats présentés précédemment concernaient un canal canyon de verre à surface rugueuse, désormais appelé R1. La même étude a été réalisée sur une surface de verre de rugosité différente, appelée R2, une surface de verre lisse, et une surface de PDMS lisse. Nous verrons qu'en conservant la même géométrie canyon, le changement de la nature des surfaces induit un changement de la rhéologie de surface, et une adaptation de la rhéologie de volume à ces nouvelles conditions aux limites. Nous montrons que la description phénoménologique incluant des effets non locaux présentée au Chapitre 3 (section 3.8.2, page 75) permet de rendre compte des écoulements pour un même système sur toutes les natures de surface, avec le même jeu de paramètres pour la rhéologie de volume et le coefficient de diffusion, mais des conditions aux limites propres à chaque nature de surface.

Les calculs d'après ce modèle ont par ailleurs montré une influence du confinement sur les écoulements en microcanaux (section 3.8.2.3, page 78). Les résultats d'une série d'expériences réalisées pour une même nature de surface à différents confinements sont en accord avec ces prédictions théoriques.

L'ensemble des expériences destinées à mesurer l'influence de la nature des surfaces sont réalisées à confinement fixe :  $2w \approx 200 \mu\text{m}$ . Dans un premier temps, la nature des différentes surfaces est décrite. Les expériences de PIV et la déduction de la rhéologie locale pour chacune de ces natures de surface sont présentées. Nous montrons alors qu'avec un jeu de conditions aux limites propres à chaque nature de surface, la même rhéologie de volume et

le même coefficient de diffusion permettent de rendre compte de tous ces écoulements. Une série d'expérience confirmant les prédictions du modèle théorique concernant l'influence du confinement est ensuite présentée. L'ensemble de cette étude a été réalisée pour une solution de CPCI-Sal 6 % à 22°C.

## 5.2 Nature des surfaces

À géométrie identique, la nature des surfaces a été variée (rugosité et nature chimique). Les résultats présentés dans les chapitres précédents concernent un canal canyon à surface de verre rugueux de rugosité R1. Une étude identique a été réalisée dans un canal à surface de verre rugueux de rugosité R2, à surface de verre lisse, et à surface de PDMS lisse. La figure 5.1 présente des images MEB (Microscopie Électronique à Balayage) effectuées au CREMEM (Centre de Ressources En Microscopie Électronique et Microanalyse, Bordeaux) à un grossissement  $\times 1000$  de ces quatre types de surface. La microfabrication des canaux aux différentes natures de surface est présentée au Chapitre 2. Les canaux à surfaces de verre rugueux sont fabriqués à partir de lames de verre, la tranche de ces lames constitue une paroi du canal. Les lames R2 (Fig. 5.1 (b)) semblent plus rugueuses que les lames R1 (Fig. 5.1 (a)), et de rugosité plus irrégulière. En profondeur, la rugosité de ces surfaces est de l'ordre  $1 \mu\text{m}$  ou inférieure. Les dégradés de gris indiquent des profondeurs différentes en pentes douces, les traits blancs signalent une différence de profondeur abrupte. Les canaux à surface de verre lisse (Fig. 5.1 (d)) sont fabriqués à partir de capillaires de verre, la surface apparaît parfaitement lisse et homogène. En deux endroits sur cette image se trouvent des hétérogénéités ; ce sont en réalité des poussières déposées sur l'échantillon qui ont permis la mise au point de l'optique sur la surface. Les canaux à surface de PDMS sont fabriqués à partir de lames de verre de rugosité R1 recouverte d'une couche de PDMS. La figure 5.1 (c) montre que la rugosité de la lame de verre initiale a globalement été gommée, il persiste de façon très isolée des reliefs dus à la rugosité R1, comme on peut le voir en haut à droite de cette image. Cette surface présente cependant des hétérogénéités qui ne peuvent être attribuées à la rugosité de la lame de verre support. Il s'agit en réalité de poussières restées adsorbées à la surface du PDMS. En effet, pour les trois premières surfaces (verre rugueux R1 et R2, verre lisse), les images ont été effectuées à partir de lame de verre ou de capillaires propres, inutilisés. Le processus de fabrication des canaux PDMS fait intervenir une étape délicate, le dépôt de PDMS sur la tranche des lames de verre, qui dépend de l'expérimentateur. Afin de n'avoir aucun doute concernant l'état de surface de ces puces, l'observation a été effectuée sur la puce ayant servi à réaliser les expériences présentées ici. La puce a été brisée afin de permettre la visualisation de l'état de surface de l'intérieur des canaux au MEB, ce qui explique la présence de résidus de la solution testée : des traceurs (objets sphériques de taille  $1 \mu\text{m}$ ), et des traces de tensioactifs.

Nous disposons donc de surfaces de nature chimique identique et de rugosité très différentes : verre lisse, R1 et R2, et de surfaces de rugosité à peu près identique, et de nature chimique différente : verre lisse et PDMS lisse. Nous allons voir que ces différences de nature de surfaces sont à l'origine de comportements rhéologiques très différents pour un

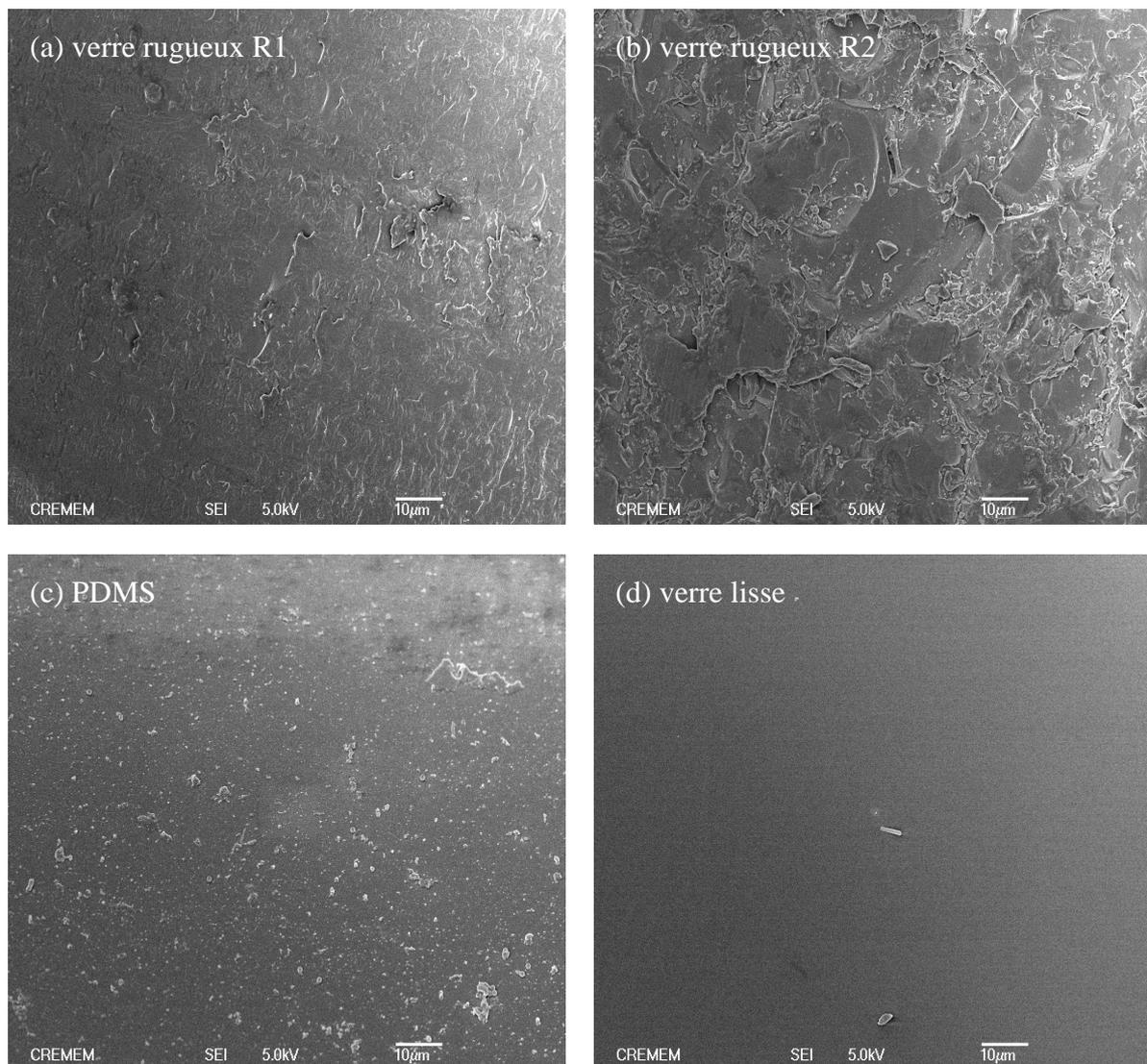


FIG. 5.1 – Images MEB de l'état de surface des canaux canyon, grossissement :  $\times 1000$ .

écoulement en microcanal.

### 5.3 Dédution de la rhéologie locale

L'étude de l'influence de la nature des surfaces porte uniquement sur le système CPCI-Sal 6 %, à 22°C, dans des géométries de canaux à fort rapport d'aspect, à confinement fixe ( $2w \approx 200 \mu\text{m}$ , et  $2h \approx 1 \text{ mm}$ ), en régime stationnaire et dans une zone de la puce où le profil de vitesse est « établi », c'est-à-dire invariant par translation selon l'axe  $X$  (Fig. 3.1).

La rhéologie classique de ce système, ainsi que les résultats de rhéologie locale dans un

canal de verre à surface de rugosité R1 ont été présentés au Chapitre 3. Dans cette partie, les résultats de rhéologie locale pour les trois autres natures de surfaces sont présentés. Pour chacune des natures de surface, les profils aux vitesses les plus élevés, c'est-à-dire pour les plus grandes pertes de charge, sont en général les profils les plus rapides pour lesquels l'écoulement reste stable. Au-delà de ces pertes de charge, l'écoulement est instable (Chapitre 6). Cette partie est essentiellement descriptive. Une étude comparative ainsi qu'un ajustement de l'ensemble de ces données par le modèle de diffusion du cisaillement présenté au Chapitre 3 avec un jeu unique de paramètres est proposé au paragraphe suivant.

### 5.3.1 Microcanal à surface de verre rugueux R2

Pour ce type de surface, les expériences ont été réalisées dans des puces de longueur  $L \approx 13$  cm, et de largeur  $2w \approx 190 \mu\text{m}$ . La figure 5.2 présente les profils de vitesse mesurés et les courbes d'écoulement correspondantes. Pour cette série d'expériences, les courbes

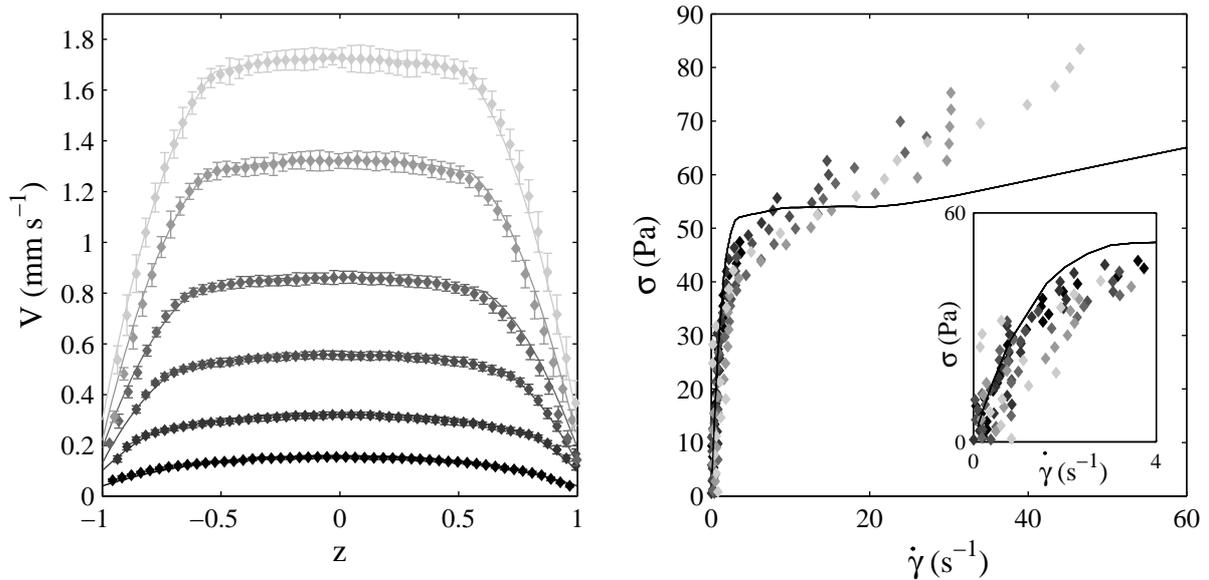


FIG. 5.2 – À gauche, en position normalisée : profils de vitesse et ajustement par l'équation rhéologique (5.1) en trait plein. À droite : courbes d'écoulement déduites pour un écoulement de CPCI-Sal 6 % à une pression de (◆) 700 ; (◆) 800 ; (◆) 900 ; (◆) 1000 ; (◆) 1100 et (◆) 1200 mbar (en canyon de verre à parois rugueuses R2,  $2w \approx 190 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 13$  cm). Le trait plein correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre dans une géométrie cône-plan sablée. L'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

d'écoulement déduites sont différentes de la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre, le plateau de contrainte est moins marqué, et à une valeur plus faible que celle prévue par le rhéomètre. Par ailleurs les courbes d'écoulement déduites à différentes pertes de charge

sont différentes : la branche fluide semble être plus fluide pour les pertes de charge les plus élevées.

Les profils de vitesse de la figure 5.2 sont ajustés par l'équation rhéologique classique suivante :

$$\begin{cases} \text{si } \sigma < \sigma^* & , & \sigma = A\dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant,} \\ \text{si } \sigma > \sigma^* & , & \sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma} & \text{fluide de Bingham.} \end{cases} \quad (5.1)$$

Cette équation à cinq paramètres ajustables, ainsi que l'expression exacte permettant le calcul des profils de vitesse, ont été présentées au Chapitre 3 (section 3.6, page 67). Les paramètres correspondants à chacun de ces profils de vitesse sont présentés dans le tableau 5.1. L'ajustement des profils de vitesse par ces paramètres confirme la **non-unicité**

$\Delta P$ (mbar)	A	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	<b>B</b>	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
rhéomètre	30	0.8	52	47	<b>0.54</b>	-
700	24.4	0.65	-	-	-	40
800	25	0.6	47	30	<b>3</b>	100
900	25	0.6	46	35	<b>1.65</b>	130
1000	25	0.6	45	35	<b>1.42</b>	189
1100	25	0.6	45	35	<b>1.1</b>	220
1200	25	0.6	46	35	<b>1.04</b>	300

TAB. 5.1 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (5.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour CPCl-Sal 6 % à 22°C dans un canal canyon à parois rugueuses R2 ( $2w \approx 190 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 13 \text{ cm}$ ).

**de la courbe d'écoulement** : la branche fluide semble effectivement se fluidifier lorsque la perte de charge augmente.

Des observations en lumière blanche ont également montré l'apparition de bandes sombres qui semblent correspondre aux bandes cisailées des profils de vitesse. Ces bandes sombres fluctuent à partir d'une perte de charge  $\Delta P \approx 1500 \text{ mbar}$ , soit une contrainte au mur  $\sigma_{mur} \approx 110 \text{ Pa}$ .

### 5.3.2 Microcanal à surface de verre lisse

Pour ce type de surface, les expériences ont été réalisées dans des capillaires de verre de longueur  $L \approx 10 \text{ cm}$ , et de dimension  $2w \approx 200 \mu\text{m}$ . La figure 5.3 présente les profils de vitesse obtenus et courbes d'écoulement correspondantes. Les profils de vitesse sont mesurés en configuration fente (c'est-à-dire en canyon inversé, voir Chapitre 2, section 2.3.5, page 47), ce qui explique que leur résolution soit différente de celles des autres profils présentés dans ce chapitre. Les courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse semblent légèrement éloignées de la courbe mesurée au rhéomètre, mais elles paraissent décrire le même comportement quelle que soit la perte de charge.

Les profils de vitesse de la figure 5.3 sont tous ajustés par la description rhéologique donnée par l'équation (5.1) avec **un jeu unique de paramètres** :  $A = 39 \text{ SI}$ ,  $n = 0.9$ ,

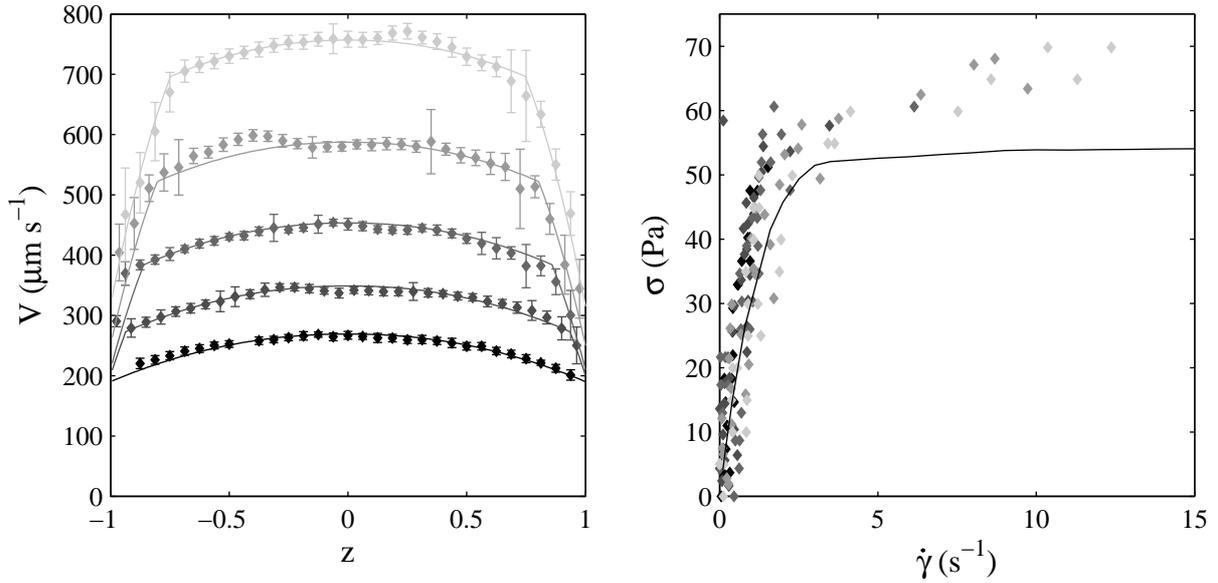


FIG. 5.3 – À gauche, en position normalisée : profils de vitesse et ajustement par l'équation rhéologique (5.1) en trait plein. À droite : courbes d'écoulement déduites pour un écoulement de CPCl-Sal 6 % à une pression de (◆) 550 ; (◆) 600 ; (◆) 650 ; (◆) 700 et (◆) 750 mbar (en canyon de verre à parois lisses,  $2w \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 10 \text{ cm}$ ). Le trait plein correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre dans une géométrie cône-plan sablée.

$\sigma^* = 60 \text{ Pa}$ ,  $\sigma_0 = 40 \text{ Pa}$ ,  $B = 2.1 \text{ Pa s}$ . Les vitesses de glissement sont données dans le tableau 5.2.

$\Delta P$ (mbar)	550	600	650	700	750
$Vg$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )	190	200	210	250	315

TAB. 5.2 – Vitesse de glissement pour CPCl-Sal 6 % à  $22^\circ\text{C}$  dans un canal canyon à parois de verre lisses ( $2w \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 10 \text{ cm}$ ).

La configuration fente ne permet pas de vérifier la présence de bandes sombres au niveau des bandes de cisaillement de l'écoulement. Des fluctuations de l'écoulement sont cependant observables à partir de  $\Delta P \approx 800 \text{ mbar}$ , soit pour une contrainte au mur  $\sigma_{mur} \approx 80 \text{ Pa}$ . À partir de cette perte de charge, les profils de vitesse ne sont plus stationnaires, ils présentent des fluctuations importantes sur des échelles de temps très longues (de l'ordre de 25 % de fluctuations en une heure). Ces fluctuations interviennent en surface lisse pour une contrainte au mur bien inférieure à celle à laquelle elles apparaissent en surface rugueuse (à  $\sigma_{mur} \approx 124 \text{ Pa}$  pour R1 et  $\sigma_{mur} \approx 110 \text{ Pa}$  pour R2).

### 5.3.3 Microcanal à surface de PDMS lisse

Pour ce type de surface, les expériences ont été réalisées dans des puces de longueur  $L \approx 6$  cm, et de dimension  $2w \approx 230 \mu\text{m}$ . La figure 5.4 présente les profils de vitesse mesurés et courbes d'écoulement correspondantes. Les courbes d'écoulement déduites montrent un

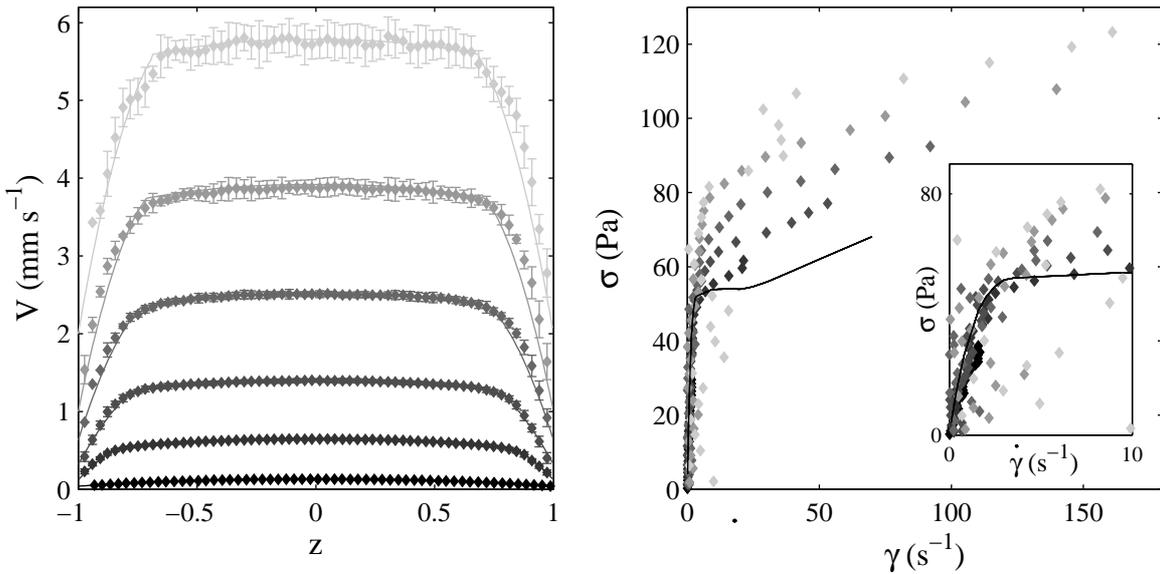


FIG. 5.4 – À gauche, en position normalisée : profils de vitesse et ajustement par l'équation rhéologique (5.1) en trait plein. À droite : courbes d'écoulement déduites pour un écoulement de CPCl-Sal 6 % à une pression de (◆) 200; (◆) 400; (◆) 500; (◆) 600; (◆) 700 et (◆) 800 mbar (en canyon de PDMS à parois lisses,  $2w \approx 230 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6$  cm). Le trait plein correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre dans une géométrie cône-plan sablée. L'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

bon accord avec la courbe du rhéomètre pour la partie visqueuse. Les branches fluides sont différentes les unes des autres pour les mesures à différentes pertes de charge. Plus la pression est élevée, plus cette branche fluide devient visqueuse.

Les profils de vitesse sont ajustés par l'équation (5.1) avec les paramètres référencés dans le tableau 5.3. L'évolution de ces paramètres en fonction de la pression confirme bien une branche visqueuse constante, mais **une branche fluide qui varie** dans le sens d'une viscosification globale du système lorsque la pression augmente.

Des observations en lumière blanche ont également montré l'apparition de bandes sombres qui semblent correspondre aux bandes cisillées des profils de vitesse. Ces bandes sombres fluctuent à partir d'une perte de charge  $\Delta P \approx 750$  mbar, soit une contrainte au mur  $\sigma_{\text{mur}} \approx 143$  Pa.

$\Delta P$ (mbar)	A	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	B	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
rhéomètre	30	0.8	<b>52</b>	47	0.54	-
200	19	0.8	-	-	-	40
400	23	0.8	<b>55</b>	45	0.71	120
500	23	0.8	<b>64</b>	45	0.76	320
600	23	0.8	<b>72</b>	60	0.45	630
700	23	0.8	<b>82</b>	70	0.34	1000
800	23	0.8	<b>90</b>	75	0.36	2000

TAB. 5.3 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (5.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour CPCl-Sal 6 % à 22°C dans un canal canyon à parois de PDMS lisses ( $2w \approx 230 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

## 5.4 Effets non locaux : une description unique pour toutes les surfaces

### 5.4.1 Comparaison à gamme de contrainte égale

Nous proposons dans cette partie une analyse comparative des écoulements en micro-canaux à différentes natures de surfaces. Les descriptions précédentes ont déjà permis de remarquer certaines différences. Notamment, la valeur de la contrainte au mur à laquelle l'écoulement commence à fluctuer est très différente selon la nature de la surface. Elle est de 124 Pa pour le verre de rugosité R1, de 110 Pa pour le verre de rugosité R2, de 80 Pa pour le verre lisse et de 143 Pa pour le PDMS lisse. Comme tous les autres phénomènes présentés ici, celui-ci est parfaitement reproductible, et intervient toujours à la même contrainte. Afin d'analyser des écoulements strictement comparables, les profils de vitesse et la rhéologie déduite sont comparés à gamme de contrainte égale. Cette gamme est définie par la gamme de contrainte accessible sur la surface qui se déstabilise pour la contrainte au mur la plus faible, il s'agit donc du verre lisse. Pour toutes les autres surfaces, une série de plusieurs profils de vitesse est réalisée dans cette même gamme.

Les profils de vitesse et courbes d'écoulement correspondantes pour une contrainte au mur  $\sigma_{mur} \leq 80 \text{ Pa}$  sont présentés figure 5.5. À nature chimique égale, comparons les écoulements pour différentes rugosités de surface : verre rugueux R1, rugueux R2 et verre lisse. Une première remarque concerne la participation du glissement à l'amplitude globale du profil de vitesse. La surface la moins glissante est la surface de rugosité R1. Proportionnellement à l'amplitude globale des profils de vitesse, la surface de verre lisse est celle qui présente le glissement le plus important. De façon intuitive, on s'attend en effet à ce qu'une surface lisse glisse plus qu'une surface rugueuse. Cependant les valeurs effectives des vitesses de glissement sont comparables pour les deux surfaces de verre lisse et rugueuse R2. Nous avons vu au début du chapitre que la rugosité R2 est plus irrégulière que R1. Une alternance de zones très rugueuses et très lisses est peut-être à l'origine de ce glissement

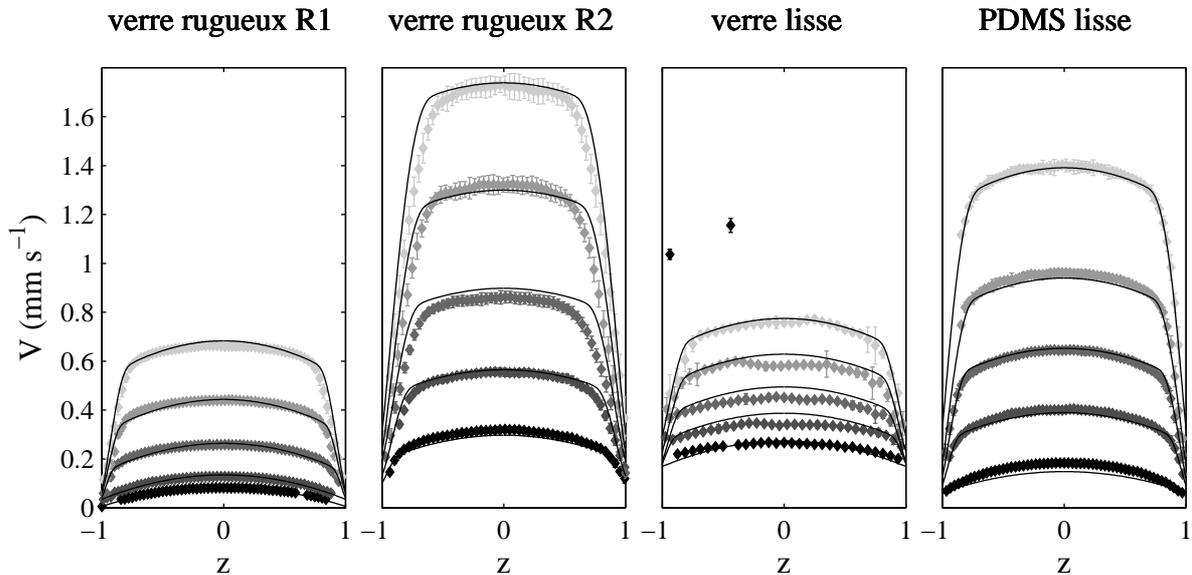


FIG. 5.5 – CPCI-Sal 6 % pour différentes natures de surface à une même gamme de contrainte (de 0 à 80 Pa) : profils de vitesse et en traits pleins ajustements par l'équation rhéologique (5.2) avec **un jeu unique de paramètres pour la rhéologie de volume et le coefficient de diffusion** (tableau 5.4 et Chapitre 3, tableau 3.2).

important. Les amplitudes globales des profils de vitesse sont très différentes d'une rugosité de surface à une autre, ce qui se traduit par des courbes d'écoulement très différentes. L'écoulement sur une surface de rugosité R2 est le plus fluide, les courbes d'écoulement déduites sont effectivement globalement plus fluides que celle mesurée au rhéomètre (section 5.3.1). Pour la rugosité R1, le comportement est également très différent de celui mesuré au rhéomètre, mais il est ici globalement plus visqueux. Quant au comportement sur surface lisse, il semble se rapprocher le plus de la courbe d'écoulement du rhéomètre. Nous avons par ailleurs remarqué des différences au sein d'un écoulement sur une même surface, entre les différentes pertes de charge. En effet, mis à part pour l'écoulement sur surface de verre lisse, les comportements rhéologiques diffèrent d'une perte de charge à une autre. Pour l'écoulement sur la surface R1, la courbe d'écoulement déduite est de plus en plus visqueuse lorsque la perte de charge augmente. Pour l'écoulement sur la surface R2, la courbe d'écoulement déduite est de plus en plus fluide lorsque la perte de charge augmente. Dans tous les cas, il semblerait que plus la perte de charge augmente, et avec elle les gradients de contrainte et cisaillement, plus la courbe d'écoulement déduite du profil de vitesse s'éloigne de celle mesurée au rhéomètre.

À rugosité similaire, comparons les écoulements pour différentes chimies de surface : verre lisse et PDMS lisse. Il semble que le glissement soit plus important sur la surface de verre que sur celle de PDMS. L'amplitude des profils de vitesse est plus importante sur le PDMS, en effet les courbes d'écoulement déduites semblent globalement moins visqueuses

(section 5.3.3). Alors que le comportement de CPCI-Sal 6 % ne varie pas avec la pression pour une surface de verre lisse, il varie sur la surface de PDMS lisse : la branche fluide devient de plus en plus visqueuse lorsque la pression augmente. La chimie de la surface a donc également une influence non négligeable sur le comportement rhéologique en microcanal.

Une analyse comparative complémentaire est présentée section 5.4.3 (page 122). Les comportements d'un système de micelles géantes peuvent donc être très variés selon la nature de la surface du microcanal. Au paragraphe suivant, nous montrons cependant que quelle que soit la nature de la surface, l'écoulement peut être décrit par le modèle de diffusion présenté au Chapitre 3 avec un jeu unique de paramètres pour la rhéologie de volume et le coefficient de diffusion, mais des conditions aux limites différentes.

## 5.4.2 Ajustement des profils par une équation unique

D'après les résultats précédents, il apparaît clairement que la rhéologie de surface est déterminante sur le comportement global des micelles géantes en microcanal. Malgré ces différences notables, le modèle phénoménologique basé sur la diffusion du cisaillement au sein du microcanal présenté au Chapitre 3 (section 3.8.2, page 75) permet d'ajuster de façon satisfaisante tous les profils de vitesse pour toutes les pertes de charge et toutes les natures de surface avec une rhéologie de volume et un coefficient de diffusion unique. Seules les valeurs des conditions aux limites changent. Rappelons ici l'équation différentielle à résoudre :

$$\sigma(Z) = \frac{\Delta P}{L} Z = R(\dot{\gamma}(Z)) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} \quad , \quad (5.2)$$

ainsi que l'expression considérée pour la rhéologie de volume  $R(\dot{\gamma}(Z))$  :

$$\begin{cases} \text{si } \dot{\gamma}(Z) < \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = \eta \dot{\gamma} & \text{newtonien,} \\ \text{si } \dot{\gamma}(Z) > \dot{\gamma}_1 & , & R(\dot{\gamma}(Z)) = A \dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant.} \end{cases} \quad (5.3)$$

Le cas du verre de rugosité R1 a été traité au Chapitre 3, où sont présentés les ajustements par ce modèle ainsi que les paramètres correspondants. Les paramètres d'ajustement ainsi que les conditions aux limites et vitesses de glissement pour chacun des profils pour les trois surfaces : verre de rugosité R2, verre lisse et PDMS lisse, sont présentés dans le tableau 5.4. Les ajustements par ces paramètres sont présentés figure 5.6. La figure 5.5 présente également les ajustements par cette équation avec les mêmes paramètres pour la rhéologie de volume et le même coefficient de diffusion pour une gamme de contrainte restreinte à  $\sigma \leq 80$  Pa. Les paramètres de rhéologie de volume sont quasiment identiques pour toutes les surfaces, l'exposant  $n$  varie légèrement, ceci s'explique certainement par le fait que les expériences, qui n'ont pas été faites simultanément, ont été réalisées sur différents échantillons de CPCI-Sal 6 %. Le coefficient de diffusion est également le même pour toutes les surfaces. **La description phénoménologique incluant des effets non locaux permet de rendre compte des écoulements sur différentes natures de surface avec une rhéologie de volume et un coefficient de diffusion uniques.** Les conditions aux limites sont cependant très différentes. Ces conditions aux limites sont

verre R2			verre lisse			PDMS lisse		
Paramètres du modèle								
$\dot{\gamma}_1$	5		$\dot{\gamma}_1$	5		$\dot{\gamma}_1$	5	
$\eta$	30		$\eta$	30		$\eta$	30	
$A$	17		$A$	17		$A$	17	
$n$	0.46		$n$	0.5		$n$	0.47	
$D$	$2.1 \cdot 10^{-10}$		$D$	$2.1 \cdot 10^{-10}$		$D$	$2.1 \cdot 10^{-10}$	
Conditions aux limites								
$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$	$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$	$\Delta P$	$\dot{\gamma}_{mur}$	$V_g$
700	3.1	40	550	1.6	190	200	1.9	40
800	9.5	100	600	11.5	200	400	25.2	120
900	18.7	130	650	13.9	210	500	44.2	320
1000	26.8	189	700	16.5	250	600	76.2	630
1100	41.3	220	750	19	315	700	117.7	1000
1200	50.7	300	-	-	-	800	140.8	2000

TAB. 5.4 – Paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par le modèle de diffusion (Éq. (5.2)) pour CPCI-Sal 6 % pour plusieurs natures de surfaces (USI, excepté  $V_g$  en  $\mu\text{m s}^{-1}$ ).

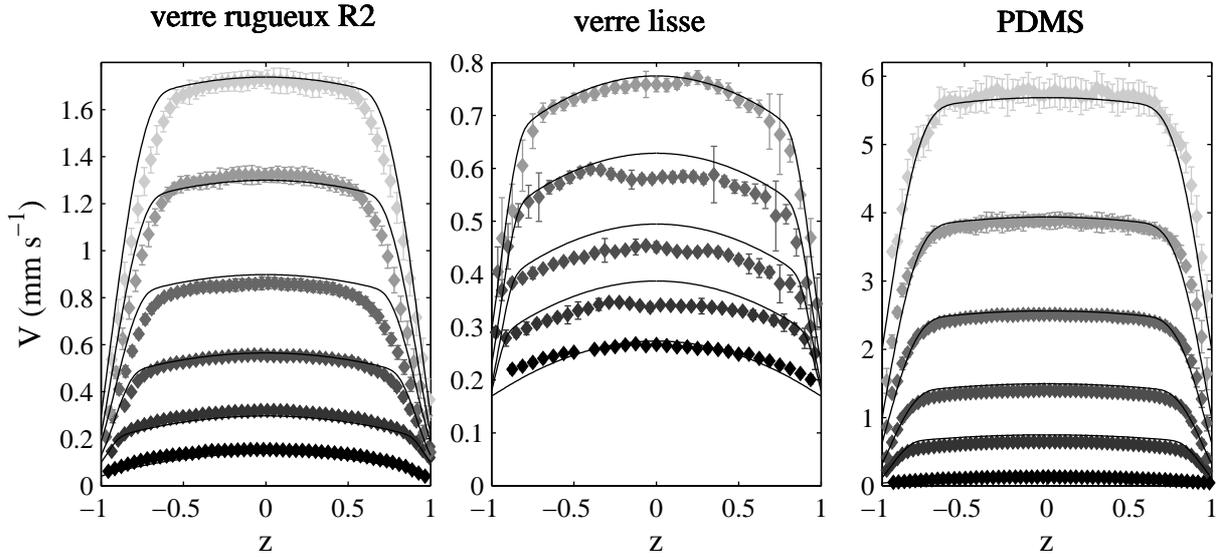


FIG. 5.6 – Profils de vitesse et ajustements par l'équation rhéologique (5.2) en trait plein, pour CPCI-Sal 6 % pour différentes natures de surface à une pression de : **verre rugueux R2** ( $\blacklozenge$ ) 700 ; ( $\blacklozenge$ ) 800 ; ( $\blacklozenge$ ) 900 ; ( $\blacklozenge$ ) 1000 ; ( $\blacklozenge$ ) 1100 et ( $\blacklozenge$ ) 1200 mbar ( $2w \approx 190 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 13 \text{ cm}$ ), **verre lisse** ( $\blacklozenge$ ) 550 ; ( $\blacklozenge$ ) 600 ; ( $\blacklozenge$ ) 650 ; ( $\blacklozenge$ ) 700 et ( $\blacklozenge$ ) 750 mbar ( $2w \approx 200 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 10 \text{ cm}$ ), **PDMS lisse** ( $\blacklozenge$ ) 200 ; ( $\blacklozenge$ ) 400 ; ( $\blacklozenge$ ) 500 ; ( $\blacklozenge$ ) 600 ; ( $\blacklozenge$ ) 700 et ( $\blacklozenge$ ) 800 mbar ( $2w \approx 230 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

déterminantes pour le comportement rhéologique du fluide dans le reste du microcanal. Une étude détaillée des propriétés aux parois est présentée au paragraphe suivant.

### 5.4.3 Rhéologies de surface et vitesses de glissement - Discussion

Nous venons de voir que les écoulements sur différentes surfaces, qui présentent des profils de vitesse et des courbes d'écoulements très différents, peuvent tous être décrits par un modèle à la rhéologie de volume et au coefficient de diffusion identiques. Ceci signifie que les conditions aux limites ont une influence considérable sur la rhéologie de l'écoulement. La figure 5.7 présente les propriétés du fluide à la paroi (vitesse et taux de cisaillement), en fonction de la contrainte à la paroi pour différentes séries d'expériences sur les quatre types de surfaces étudiées précédemment. En ce qui concerne la vitesse de

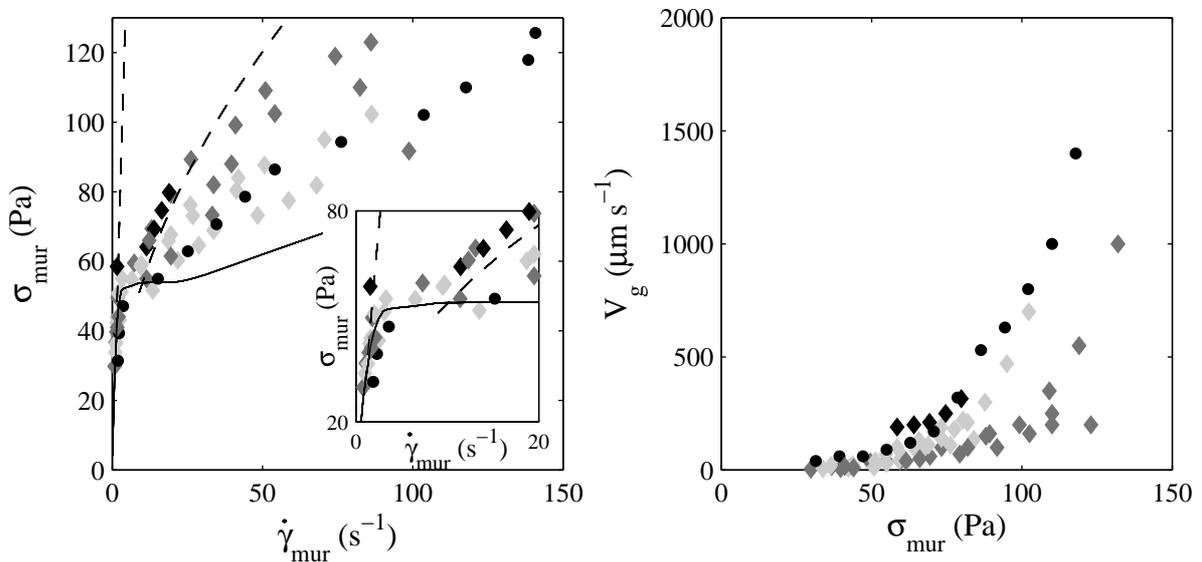


FIG. 5.7 – Rhéologie de surface (à gauche) et vitesse de glissement (à droite) pour différentes séries d'expériences en surfaces : (◆) verre lisse, (◆) verre rugueux R1, (◆) verre rugueux R2, (●) PDMS lisse. À gauche, le trait plein correspond à la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre dans une géométrie cône-plan sablée, et le trait pointillé à la rhéologie de volume de l'équation (5.3); l'insert est un zoom sur les petits taux de cisaillement.

glissement, toutes natures chimiques confondues, les surfaces les plus glissantes sont les surfaces lisses (symboles noirs), s'en suivent les surfaces de rugosités R2 (symboles gris clair), puis R1 (symboles gris foncé). La chimie de surface étant la même pour les rugosités R1 et R2, la différence observée provient de la rugosité. D'après la figure 5.1, les surfaces R2 semblent plus rugueuses que les surfaces R1 (plus d'aspérités, plus marquées), il serait donc intuitivement attendu que le glissement soit plus important sur les surfaces R1. Mais la rugosité R2 est nettement moins régulière que R1, c'est probablement ce qui génère des vitesses de glissement plus importantes.

Considérons maintenant l'évolution de la rhéologie de surface. La figure 5.7 (gauche) montre que quelle que soit la surface, tous les points se situent sous la courbe d'écoulement représentant la rhéologie de volume du modèle de diffusion : la rhéologie de surface est toujours plus fluide que la rhéologie de volume. Pour les canaux de verre, plus la surface est lisse, plus la rhéologie de surface est semblable à la rhéologie de volume, et inversement, plus la rugosité augmente, plus le comportement rhéologique à la paroi est fluide. Il semblerait que les surfaces plus rugueuses tendent à fluidifier le système de micelles géantes à la paroi, entraînant une modification de la rhéologie dans le reste du canal. Cette modification va dans le sens d'un comportement plus fluide que la rhéologie de volume considérée dans le modèle, mais qui peut être plus fluide (cas R2) ou plus visqueuse (cas R1) que la courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre. Pour la surface de PDMS lisse, le glissement est aussi important que pour la surface de verre lisse, mais la rhéologie de surface est bien plus fluide, elle est comparable à la rhéologie de surface du verre de rugosité R2, ce qui met en évidence une influence déterminante de la chimie de surface sur le comportement rhéologique.

Il est très difficile de dégager une tendance quand au comportement des micelles géantes vis-à-vis de surfaces de différentes natures. Dans ce chapitre, nous avons pu montrer l'influence déterminante des propriétés de surface du microcanal (glissement et rhéologie). L'écoulement en microcanal est très sensible aux natures des surfaces du fait du grand rapport surface/volume des dispositifs microfluidiques. Nous ne sommes cependant actuellement pas en mesure d'expliquer quelles modifications du système de micelles géantes déclenchées par une modification de la surface sont à l'origine des fortes modifications de comportement rhéologique en microcanal.

## 5.5 Mise en évidence expérimentale de l'influence du confinement

Outre l'influence de la nature des surfaces, nous avons également mis en évidence expérimentalement l'influence du confinement. La nécessité de travailler en géométrie canyon couplée au fait que le temps de mise en écoulement des profils de vitesse dépende du confinement (Chapitre 6), font que le nombre d'expériences que nous avons pu réaliser dans des conditions comparables est limité à deux confinements pour une nature de surface. Les résultats obtenus sont cependant en accord avec les modélisations à différents confinements effectuées au Chapitre 3.

Les expériences ont été réalisées dans des puces de longueurs  $L \approx 13$  cm, de rugosité R2 et de largeur  $2w \approx 190 \mu\text{m}$  et  $2w \approx 100 \mu\text{m}$ . Les résultats pour le confinement  $2w \approx 190 \mu\text{m}$  ont déjà été présentés dans ce chapitre, section 5.3.1. La figure 5.8 présente les profils de vitesse et courbes d'écoulement déduites pour la même expérience dans un canal de largeur  $2w \approx 100 \mu\text{m}$ , ainsi que les mêmes données à  $2w \approx 190 \mu\text{m}$  pour comparaison. Les courbes d'écoulement déduites des profils de vitesse à plusieurs pertes de charge sont très différentes de celle mesurée au rhéomètre, elles sont globalement plus fluides, et sont également différentes les unes des autres. Les paramètres pour l'ajustement des profils de vitesse par

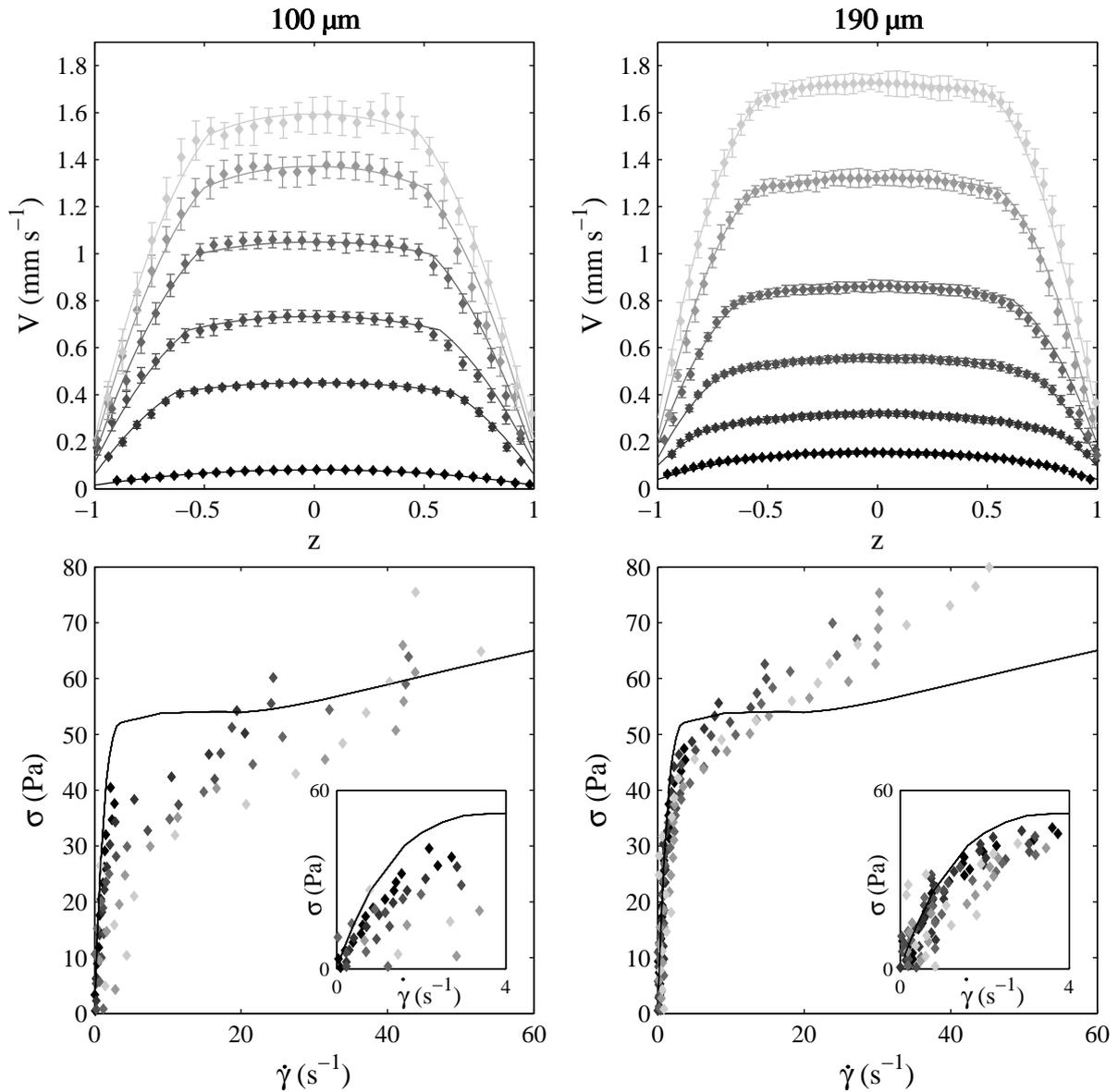


FIG. 5.8 – Profils de vitesse et ajustements par l'équation (5.1) en position normalisée, ainsi que rhéologie locale et courbe d'écoulement mesurée au rhéomètre pour CPCI-Sal 6 % (canyon rugosité R2), pour, à gauche : un canal de largeur  $2w \approx 100 \mu\text{m}$  à une pression de ( $\blacklozenge$ ) 1 ; ( $\blacklozenge$ ) 1.4 ; ( $\blacklozenge$ ) 1.6 ; ( $\blacklozenge$ ) 1.7 ; ( $\blacklozenge$ ) 1.8 et ( $\blacklozenge$ ) 1.9 bar ; à droite : un canal de largeur  $2w \approx 190 \mu\text{m}$  à une pression de ( $\blacklozenge$ ) 700 ; ( $\blacklozenge$ ) 800 ; ( $\blacklozenge$ ) 900 ; ( $\blacklozenge$ ) 1000 ; ( $\blacklozenge$ ) 1100 et ( $\blacklozenge$ ) 1200 mbar.

l'équation (5.1) sont répertoriés dans le tableau 5.5. Ces paramètres confirment un écoulement très fluide par rapport à celui prédit par la mesure au rhéomètre. Par rapport aux expériences réalisées dans le canal deux fois plus large ( $2w \approx 190 \mu\text{m}$ ), le système est ici

$\Delta P$ (bar)	<b>A</b>	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	<b>B</b>	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
rhéomètre	<b>30</b>	0.8	52	47	<b>0.54</b>	-
1	<b>21</b>	0.8	-	-	-	15
1.4	<b>18</b>	0.8	40	20	<b>1.85</b>	60
1.6	<b>13</b>	0.8	40	20	<b>1.45</b>	110
1.7	<b>13</b>	0.8	40	20	<b>1.1</b>	140
1.8	<b>8</b>	0.8	40	20	<b>0.98</b>	180
1.9	<b>8</b>	0.8	40	20	<b>0.91</b>	210

TAB. 5.5 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (5.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour pour CPCI-Sal 6 % à 22°C dans un canal canyon à parois rugueuses R2 ( $2w \approx 100 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 13 \text{ cm}$ ).

encore plus fluide, c'est-à-dire que plus le canal est fin, plus le comportement est éloigné de celui prédit par le rhéomètre. Ces observations expérimentales sont en accord avec les prédictions théoriques du modèle de diffusion du cisaillement présenté au Chapitre 3 (section 3.8.2.3, page 78). Nous avons en effet constaté qu'une augmentation du confinement conduisait à un comportement de plus en plus éloigné de celui de la rhéologie de volume. Et en effet, comme le montre la figure 5.9, le comportement très fluide de CPCI-Sal 6 % en microcanal de largeur  $2w \approx 100 \mu\text{m}$  est correctement prédit par ce modèle, avec les mêmes paramètres pour la rhéologie de volume et le coefficient de diffusion que ceux de tous les ajustements par ce modèle pour le même système, et les conditions aux limites présentées dans le tableau 5.6.

<b>Paramètres du modèle</b>		
$\dot{\gamma}_1$	5 s <sup>-1</sup>	
$\eta$	30 Pa s	
$A$	17 SI	
$n$	0.45	
$D$	$2.1 \times 10^{-10} \text{ Pa s m}^2$	
<b>Conditions aux limites</b>		
$\Delta P$ (bar)	$\dot{\gamma}_{mur}$ (s <sup>-1</sup> )	$V_g$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
1	2.5	15
1.4	21.8	60
1.6	33.7	110
1.7	48.4	140
1.8	58.7	180
1.9	68	210

TAB. 5.6 – Paramètres pour la modélisation des profils de vitesse par le modèle de diffusion (Éq. 5.2) pour CPCI-Sal 6 % (R2,  $2w \approx 100 \mu\text{m}$   $L \approx 13 \text{ cm}$ ) (USI, excepté  $V_g$  en  $\mu \text{ s}^{-1}$ ).

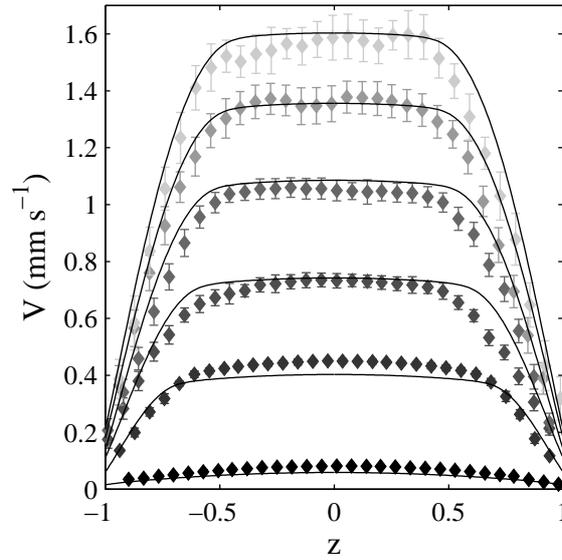


FIG. 5.9 – Profils de vitesse et ajustements par l'équation rhéologique (5.2) en trait plein, pour CPCI-Sal 6 % à une pression de : (◆) 1 ; (◆) 1.4 ; (◆) 1.6 ; (◆) 1.7 ; (◆) 1.8 et (◆) 1.9 bar (verre rugosité R2,  $2w \approx 100 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 13 \text{ cm}$ ).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu au Chapitre 3 (section 3.8.2.3, page 78), les prédictions de ce modèle en terme de confinement ne sont pas contredites par les résultats de la littérature en large conduite cylindrique (diamètre de 2 mm minimum) [16, 17, 53]. Selon la géométrie de l'écoulement, ces références montrent des conditions de cisaillement très différentes à l'interface entre les bandes de cisaillement.

Les quelques expériences présentées ici, les données de la littérature et les simulations par le modèle phénoménologique de diffusion du cisaillement semblent donc en accord. Plus l'écoulement est confiné, plus la rhéologie de surface est déterminante pour le comportement rhéologique en microcanal : le confinement tend à « lisser » les propriétés rhéologiques des micelles géantes. En diminuant le confinement, le comportement rhéologique en microcanal se rapproche de la rhéologie de volume, mais le fluide « bascule » dans la branche fluide de sa courbe d'écoulement pour une contrainte d'autant plus élevée que le confinement est faible.

## 5.6 Résumé

Influence de la nature des surfaces :

- en microcanal : grand rapport surface/volume, de ce fait la nature des surfaces influence considérablement la rhéologie de l'écoulement en microcanal,
- tous les comportements peuvent être décrits par le modèle suivant, incluant des termes non locaux (Chapitre 3) :

$$\sigma(Z) = \eta(\dot{\gamma}(Z))\dot{\gamma}(Z) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2},$$

avec une même rhéologie de volume, un même coefficient de diffusion, mais des conditions aux limites propres à chaque nature de surface,

- les propriétés de surface déterminantes pour l'écoulement sont le **glissement** et la **rhéologie de surface**,
- ces propriétés de surfaces sont influencées à la fois par la **chimie** et par la **rugosité de la surface**,
- pour toutes les natures de surface, la rhéologie de surface est toujours du même ordre de viscosité ou plus fluide que la rhéologie de volume,
- actuellement pas d'argument en terme d'organisation des micelles géantes pour expliquer tout ces phénomènes très différents.

Influence du confinement :

- difficulté à réaliser des expériences comparables du fait de l'influence du confinement sur le temps de mise en écoulement des micelles géantes (fabrication de puces plus longues, mais changement de nature de surface, et difficulté à découpler les effets du confinement de ceux de la nature de la surface),
- expérience à deux confinements différents ( $2w \approx 100$  et  $190 \mu\text{m}$ ) : plus le microcanal est confiné, plus la rhéologie dans ce microcanal s'éloigne de la rhéologie de volume,
- observations expérimentales cohérentes avec les simulations par le modèle de diffusion du cisaillement (Chapitre 3),
- Dans la littérature, expériences en conduite cylindrique large [16, 17, 53] (2 mm de diamètre minimum) également en accord avec ces simulations par le modèle de diffusion du cisaillement.

**Enfinement : le modèle proposé par Dhont [29] est un modèle phénoménologique, mais qui rend bien compte des effets de surface et de confinement sur un écoulement à gradient de contrainte et de cisaillement.**



## Chapitre 6

# Phénomènes temporels dans les écoulements de micelles géantes en microcanaux : établissement du profil de vitesse et dynamique

### 6.1 Introduction

Ce chapitre, qui est essentiellement descriptif, traite des phénomènes temporels observés dans les systèmes de micelles géantes en écoulement dans un microcanal droit. Dans une première partie, la cinétique de mise en place de l'écoulement est abordée. La mise en écoulement des profils de vitesse est caractérisée par une évolution du profil de vitesse le long du canal. Comme dans les chapitres précédents, les écoulements étudiés ici sont stationnaires, c'est-à-dire qu'ils ne varient pas dans le temps. Toutefois, bien que stationnaires ils permettent d'étudier des phénomènes cinétiques. Dans un microcanal, chaque position correspond à un instant donné de l'écoulement (correspondance espace/temps, si l'écoulement se fait à une vitesse  $V$ , à la distance  $X$  de l'entrée du canal correspond le temps  $t = X/V$ ). Les profils présentés dans les chapitres précédents ont été mesurés dans une zone du canal où le profil est invariant par translation selon la direction  $X$  (Fig. 6.1), ce sont les profils que nous appelons « établis ». Dans cette partie, nous nous intéressons à la zone du canal où le profil de vitesse varie spatialement, c'est-à-dire à la zone d'« établissement » du profil de vitesse. Dans une seconde partie sont présentés les phénomènes dynamiques observés pour des écoulements sous des pertes de charge élevées. Jusqu'à ce chapitre n'ont été traités que des cas d'écoulement stables dans le temps. À partir d'une pression donnée, les profils de vitesse ne sont plus correctement mesurables, les barres d'erreur deviennent plus grandes, et les bandes sombres observées en lumière blanche fluctuent.

Les phénomènes présentés ici sont reproductibles, et observables pour différents systèmes. Ce chapitre présente une illustration de ces phénomènes avec le cas du système modèle CPCI-Sal 6% dans des canaux de type canyon à surfaces rugueuses R1.

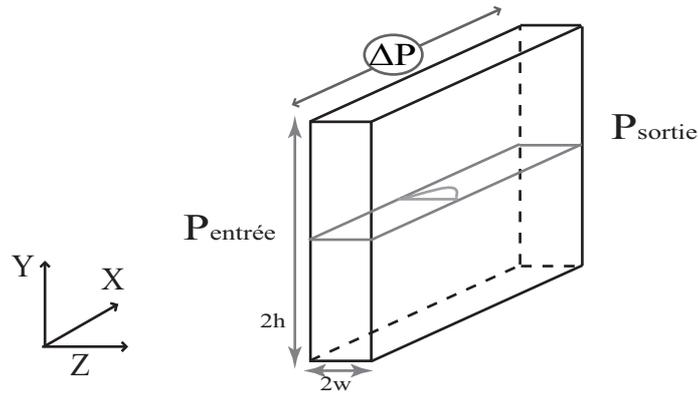


FIG. 6.1 – Représentation schématique de la géométrie canyon.  $\Delta P$  est la perte de charge entre l'entrée et la sortie du canal :  $\Delta P = P_{\text{sortie}} - P_{\text{entrée}}$

## 6.2 Mise en place du profil de vitesse

Dans cette partie, nous étudions la mise en place de l'écoulement dans un microcanal droit. Rappelons que dans un canal microfluidique, il existe une zone qui correspond à l'établissement de l'écoulement. Ainsi en mesurant des profils de vitesse à plusieurs distances de l'entrée de la puce, il est possible d'observer une cinétique de mise en place de l'écoulement. Nous montrons qu'il existe des variations effectives du profil de vitesse le long du canal pour les pertes de charge les plus élevées. Une analyse et une interprétation possibles de la mise en écoulement des micelles géantes sont alors proposées. Un temps de mise en écoulement peut en être déduit, que nous tentons de relier aux temps caractéristiques du système. Enfin, une discussion est proposée concernant les paramètres influençant la mise en écoulement.

### 6.2.1 Phases de mise en place d'un profil de vitesse

Afin de comparer les profils de vitesse pour une perte de charge donnée, toutes les mesures de profils de vitesse aux différentes positions doivent être réalisées sans arrêter l'écoulement. Si l'écoulement est arrêté, puis relancé à la même pression, le glissement, qui est un paramètre que nous ne maîtrisons pas, peut être différent, auquel cas les profils ne seraient pas comparables.

La figure 6.2 présente l'évolution des profils de vitesse en fonction de la pression et pour différentes positions dans le canal pour CPCI-Sal 6 % dans un canal canyon de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$  et de longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$  à parois rugueuses (rugosité R1). Des mesures ne pouvant être effectuées plus près de l'entrée du canal du fait du dispositif expérimental, les premiers profils de vitesse sont mesurés à 1 cm de l'entrée. Il apparaît par ailleurs que le glissement peut légèrement varier le long du canal pour une même perte de charge. Ces variations sont probablement dues d'une part à un artefact de mesure lié à l'erreur commise lors de la détermination expérimentale du glissement, et d'autre part à un phénomène

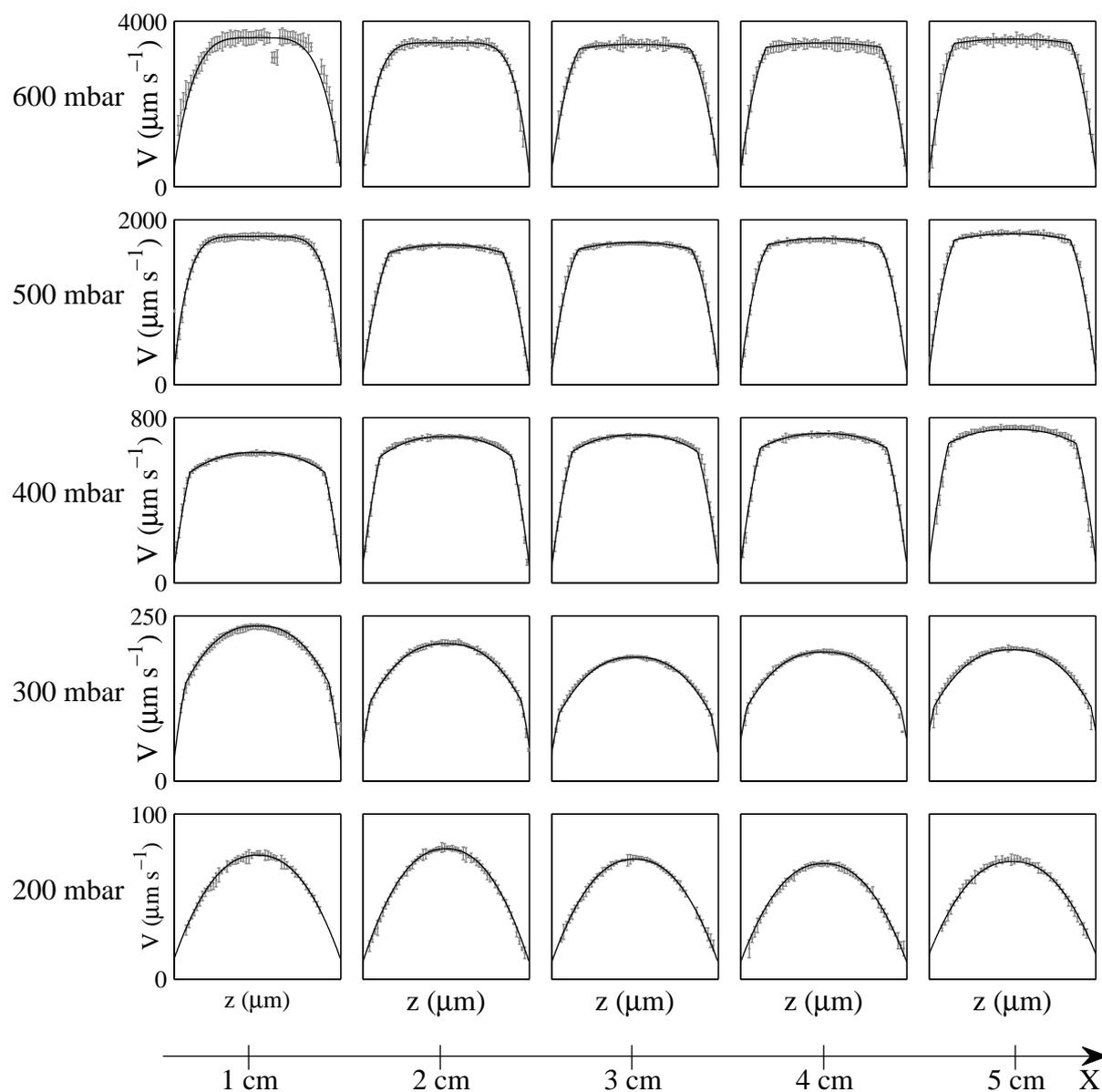


FIG. 6.2 – Profils de vitesse et ajustements par une équation rhéologique classique à cinq paramètres (Éq. (6.1)) pour CPCI-Sal 6 % à différentes pertes de charge et en différentes positions du microcanal ( $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ , parois rugueuses).

physique : des hétérogénéités de la rugosité de surface du canal.

La mise en écoulement des profils de vitesse est caractérisée par une évolution du profil de vitesse le long du canal. L'écoulement est considéré comme « établi » si les profils de vitesse en deux points de la puce distants de 1 cm sont identiques.

Pour des pertes de charge inférieures ou égale à 400 mbar, la figure 6.2 indique que les

profils de vitesse expérimentaux ne varient pas le long du canal. L'observation des profils de vitesse à 500 mbar semble indiquer qu'une transition se situe entre 1 et 2 cm de l'entrée. Avant cette transition, l'écoulement ne semble pas présenter de bande de cisaillement (la pente du profil de vitesse, c'est-à-dire le cisaillement, est continu). Au-delà, l'écoulement est clairement en bandes de cisaillement. À 600 mbar, les trois profils les plus éloignés de l'entrée du canal, c'est-à-dire à 3, 4 et 5 cm, semblent identiques. À 1 cm de l'entrée du canal, le profil n'est pas symétrique, les barres d'erreur sont plus grandes que pour les autres profils de vitesse : le profil de vitesse n'est pas stationnaire. À 2 cm, le profil présente un cisaillement continu. La différence entre ces profils à différentes positions est cependant si fine que l'analyse visuelle reste très subjective.

Notons cependant que les profils de vitesse ne peuvent pas être considérablement différents puisque le débit doit être conservé le long du canal. Le débit  $Q$  le long du canal est estimé par l'intégration des profils de vitesse sur une section  $2w \times 2h$  (dans le plan  $(Y, Z)$ ) en faisant l'approximation que le profil de vitesse est invariant par translation dans la direction  $Y$ . La figure 6.3, qui présente l'évolution globale du débit en fonction de la pression, montre clairement le caractère non newtonien du fluide étudié. À une erreur de 5 % près, le débit est effectivement conservé.

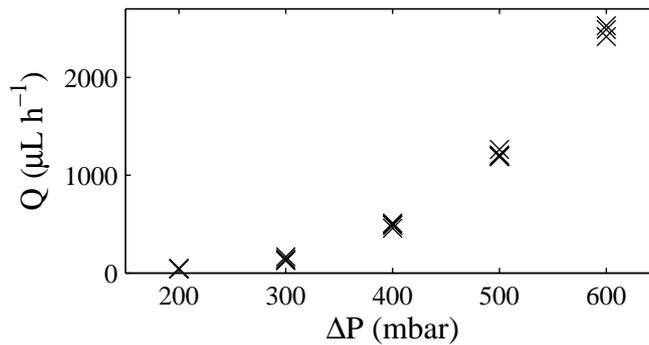


FIG. 6.3 – Débit en fonction de la pression pour plusieurs positions dans le canal (1, 2, 3, 4 et 5 cm) pour CPCI-Sal 6 % ( $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ , parois rugueuses).

Afin d'effectuer une analyse plus fine de l'évolution des profils de vitesse le long de l'axe  $X$ , les profils expérimentaux sont ajustés par le modèle de rhéologie classique suivant, présenté au Chapitre 3 (le calcul des profils de vitesse à partir de cette équation rhéologique est présenté section 3.6) :

$$\begin{cases} \text{si } \sigma < \sigma^* & , & \sigma = A\dot{\gamma}^n & , & \text{rhéofluidifiant,} \\ \text{si } \sigma > \sigma^* & , & \sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma} & , & \text{fluide de Bingham.} \end{cases} \quad (6.1)$$

où les cinq paramètres ajustables sont :  $\sigma^*$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $\sigma_0$ ,  $B$ . L'analyse de l'évolution de ces paramètres en fonction de la position à une pression donnée fournit des renseignements plus précis sur l'évolution du profil de vitesse. L'ensemble de ces paramètres pour les différentes

$\Delta P$ (mbar)	$X$ (cm)	A	n	$\sigma^*$	$\sigma_0$	B	$V_{gliss}$ ( $\mu\text{m s}^{-1}$ )
200	1	31.7	0.8	-	-	-	12
200	2	30.6	0.8	-	-	-	10
200	3	31	0.8	-	-	-	10
200	4	31.2	0.8	-	-	-	10
200	5	30	0.8	-	-	-	15
300	1	31.5	0.7	<b>52</b>	40	2.3	30
300	2	31.5	0.7	<b>52</b>	40	2.3	52
300	3	31.5	0.7	<b>52</b>	40	2.3	40
300	4	31.5	0.7	<b>51</b>	40	2.2	60
300	5	30.8	0.7	<b>51</b>	40	2.2	75
400	1	33	0.7	<b>63</b>	40	1.42	70
400	2	31	0.7	<b>61</b>	40	1.3	80
400	3	31	0.7	<b>56</b>	40	1.2	70
400	4	33	0.7	<b>55</b>	40	1.07	80
400	5	33	0.7	<b>55</b>	40	1.1	100
500	1	40.5	0.2	-	-	-	160
500	2	30	0.8	<b>66</b>	50	0.77	100
500	3	30	0.8	<b>63</b>	52	0.56	150
500	4	30	0.8	<b>60</b>	52	0.5	120
500	5	30	0.8	<b>63</b>	50	0.45	155
600	1	28.5	0.3	-	-	-	400
600	2	42.5	0.2	-	-	-	300
600	3	30	0.8	<b>77</b>	60	0.41	400
600	4	30	0.8	<b>75</b>	61	0.33	350
600	5	30	0.8	<b>75</b>	61	0.3	350

TAB. 6.1 – Valeurs en USI des paramètres de l'équation rhéologique (6.1) qui permettent de modéliser les profils de vitesse pour CPCl-Sal 6 % à 22°C à différentes positions  $X$  du canal pour différentes pertes de charge (canyon à parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ).

perdes de charge et les différentes positions est présenté dans le tableau 6.1. Les profils en trait plein de la figure 6.1 correspondent à un ajustement des profils de vitesse par ces paramètres.

L'étude de l'évolution de ces paramètres à 200 mbar confirme les observations visuelles : à cette pression le fluide est simplement rhéofluidifiant, et son comportement ne varie pas le long du canal. À 300 mbar, l'écoulement présente des bandes de cisaillement, et les paramètres de l'ajustement des profils de vitesse ne varient pas le long du canal.

À 400 mbar la situation est différente : les ajustements indiquent que les deux premiers profils dans le canal, à 1 et 2 cm, sont différents des suivants. La valeur d'« équilibre » du

plateau de contrainte (celle mesurée pour un écoulement « établi ») à cette pression est  $\sigma_{eq}^* \approx 55$  Pa, puisqu'elle est globalement identique sur les trois profils les plus éloignés de l'entrée du canal. Cependant sur les deux premiers centimètres de la puce, la valeur du plateau de contrainte dépasse largement (jusqu'à 8 Pa pour le premier centimètre) la valeur d'équilibre, puis tend vers cette valeur. L'ajustement des profils expérimentaux par le modèle utilisé ici est précis à 1 Pa près sur la valeur du plateau de contrainte  $\sigma^*$ . L'écart entre les contraintes plateau à différentes positions ne peut donc être attribué à une mauvaise estimation des paramètres de l'équation (6.1). L'analyse visuelle ne permettait cependant pas de distinguer ces variations, car elles sont relativement subtiles.

À 500 mbar, la mise en écoulement est observée sur une distance plus longue qu'à 400 mbar. Comme à 400 mbar, à 2 et 3 cm de l'entrée, la valeur du plateau de contrainte dépasse la valeur dite d'équilibre  $\sigma_{eq}^*$ , puis tend vers cette valeur. À 1 cm de l'entrée, la situation est encore différente : le profil de vitesse ne peut être modélisé correctement par une description à bandes de cisaillement : le profil est rhéofluidifiant uniquement, avec un exposant  $n$  petit ( $n \approx 0.2$ ). La modification du profil à 1 cm avait pu être détectée par une simple observation visuelle, car la différence avec les autres profils est plus tranchée que lorsqu'il s'agit uniquement d'une variation de la valeur du plateau de contrainte. Le profil à 1 cm pourrait être ajusté par cinq paramètres également, mais avec une valeur de  $\sigma_0$ , contrainte seuil de la branche fluide, très proche ou égale à celle de  $\sigma^*$ , ce qui est environ équivalent à un ajustement par un modèle rhéofluidifiant uniquement.

La mise en écoulement du profil de vitesse est également observée à 600 mbar, avec la même tendance qu'à 500 mbar. Le profil de vitesse est tout d'abord fortement rhéofluidifiant sur les deux premiers centimètres, puis l'écoulement se ségrège en bandes de cisaillements avec un plateau qui dépasse d'abord la valeur d'équilibre du plateau de contrainte  $\sigma_{eq}^*$  à cette pression, puis qui tend vers cette valeur. Une différence par rapport au comportement à 500 mbar est cependant observée : à 1 cm de l'entrée, le profil n'est pas tout à fait symétrique, et les barres d'erreur sont plus grandes que celles des autres profils : ce profil n'est pas stationnaire. Nous verrons dans la seconde partie de ce chapitre (section 6.3) qu'au-delà de 600 mbar, l'écoulement n'est plus stationnaire. Le phénomène observé à 600 mbar à 1 cm de l'entrée a probablement la même origine.

Des mesures effectuées en lumière blanche semblent conforter l'analyse faite ici en ce qui concerne la mise en écoulement. La figure 6.4 présente les digrammes spatiotemporels à différentes positions pour une perte de charge de 600 mbar. La qualité des images n'est pas très bonne pour les raisons suivantes. Ces expériences ont été réalisées simultanément aux expériences de PIV, c'est la raison pour laquelle des traceurs sont visibles (points brillants). Par ailleurs l'intensité n'est pas homogène sur tous les diagrammes. Pour des raisons d'encombrement du microscope lors d'une expérience de PIV avec contrôle de la perte de charge, le canal ne peut être illuminé en lumière blanche de façon classique par la source du microscope. Il faut donc l'illuminer avec une autre source (lampe de bureau), ce qui explique les variations d'intensité entre les différentes positions. Cette figure montre qu'à 1 cm de l'entrée, l'écoulement n'est pas tout à fait stable, des fluctuations sont observées près des parois. À 3, 4 et 5 cm de l'entrée des bandes sombres stables sont présentes près des murs. À 2 cm de l'entrée, il est possible de deviner près des murs la

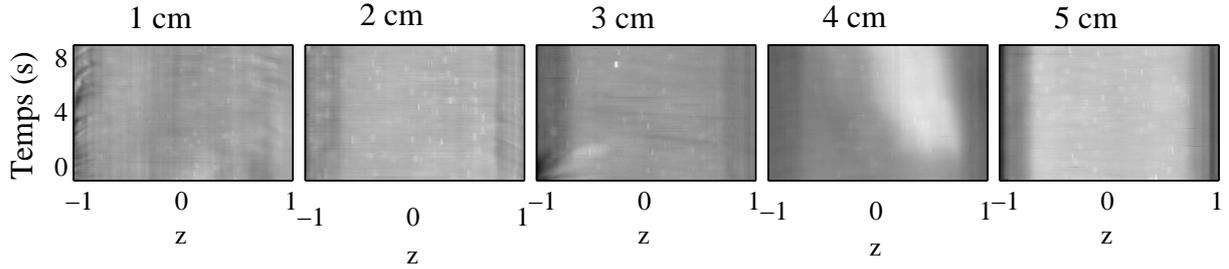


FIG. 6.4 – Diagrammes spatio-temporels pour CPCI-Sal 6 % à 600 mbar en canyon à différentes distances de l’entrée ( $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ , parois rugueuses). Pour chacune des pressions, une image de référence d’un canal au repos est soustraite

présence de bandes de texture différente, mais d’intensité comparable au centre du canal, elles sont cependant moins marquées que les bandes observées plus loin dans le canal.

D’après ces observations, le scénario de la mise en écoulement du CPCI-Sal 6 % pourrait être le suivant. L’écoulement est d’abord fortement rhéofluidifiant, sans bandes de cisaillement. Puis dans une seconde phase, l’écoulement se ségrège en bandes de cisaillement : le fluide ne peut être décrit que par une loi à plateau de contrainte  $\sigma^*$ . Au moment où l’écoulement se ségrège, la valeur du plateau de contrainte dépasse celle de la valeur d’« équilibre »  $\sigma_{eq}^*$ , puis tend vers cette même valeur pour ensuite rester constant. Entre la première et la seconde phase de cette mise en écoulement, le fluide passe d’un état continu à un état en bandes de cisaillement. Ce scénario peut éventuellement être précédé d’une phase non stationnaire, comme cela a été observé à 600 mbar.

La mise en écoulement de systèmes de micelles géantes a fait l’objet de travaux principalement en rhéomètre en cellule de Couette, où la réponse du fluide à une déformation est étudiée en terme de réponse en contrainte et en biréfringence [11, 26, 39, 50]. Une dynamique est effectivement observée, elle fait intervenir une première phase d’« overshoot » de la contrainte, qui relaxe alors vers sa valeur d’équilibre pour la plupart des systèmes. Plus récemment, Miller et Rothstein [57] ont proposé l’étude en cellule de Couette de la réponse du système CPCI-Sal en régime semi-dilué à un palier de déformation par mesure des profils de vitesse. Bien que cette géométrie, et donc l’écoulement résultant, soit très différente du microcanal, leurs observations sont en accords avec les nôtres. Ils distinguent entre autres deux étapes successives dans la mise en écoulement : une première, homogène, avec un profil de vitesse linéaire dans tout l’entrefer de la cellule de Couette, puis une seconde, où l’écoulement est hétérogène, avec deux zones de pentes différentes dans le profil de vitesse, caractéristiques d’un écoulement en bandes de cisaillement.

Dans le paragraphe suivant, les temps de mise en écoulement qui peuvent être déduits de l’analyse précédente sont comparés aux temps caractéristiques du système.

## 6.2.2 Temps caractéristiques ?

La résolution temporelle de l'analyse de la mise en écoulement présentée précédemment n'est pas très bonne car les profils de vitesse ne sont mesurés que tous les centimètres. Il est néanmoins possible d'en déduire un ordre de grandeur des temps caractéristiques mis en jeu.

Lorsque la perte de charge appliquée aux bornes de la puce augmente, la vitesse moyenne du fluide augmente, et les temps relatifs à l'écoulement accessibles le long du microcanal sont par conséquent plus courts ( $t = X/V$ ). À faible perte de charge, même à 1 cm de l'entrée du canal, le régime « établi » est déjà atteint car les vitesses sont faibles. L'écoulement à 600 mbar étant le plus rapide de ceux présentés dans cette partie, c'est à cette pression que la mise en écoulement sera le mieux observable, avec la meilleure résolution. Nous avons vu au paragraphe précédent qu'à cette pression, le régime « établi » du profil de vitesse est atteint sur la puce à partir de 4 cm, nous disposons donc d'une zone d'observation de la mise en écoulement de plus de 3 cm. C'est donc sur l'expérience à 600 mbar que nous nous baserons pour la comparaison avec les temps caractéristiques du système.

En considérant une vitesse maximale de  $V_{max} \approx 3700 \mu\text{m s}^{-1}$  pour l'écoulement à 600 mbar, le temps  $t$  de l'écoulement correspondant à une distance  $X$  de l'entrée du canal est de l'ordre de  $t \approx X/V_{max}$ . La figure 6.5 récapitule les différentes phases de la mise en écoulement ainsi que les temps correspondant à chaque position à 600 mbar, qui sont de l'ordre de quelques secondes.

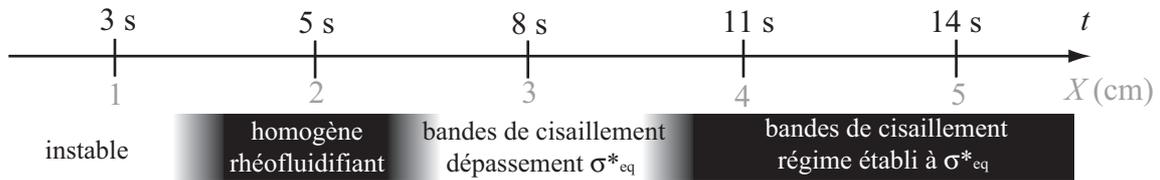


FIG. 6.5 – Scénario possible pour les phases de mise en écoulement le long du microcanal à une distance  $X$  de l'entrée pour CPCI-sal 6 % à 600 mbar ( $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ , parois rugueuses). Les temps correspondant à chaque position sont calculés par  $t \approx X/V_{max}$ , avec à cette perte de charge  $V_{max} \approx 3700 \mu\text{m s}^{-1}$ .

D'après la rhéologie linéaire de ce système présentée au Chapitre 3, le temps caractéristique de CPCI-Sal 6 % est  $\tau_0 = 4 \text{ s}$  à  $22^\circ\text{C}$ . Ce temps caractéristique a été mesuré dans des conditions de déformation linéaire et réversible. Le temps caractéristique est donné par  $\tau_0 \approx \sqrt{\tau_{vie}\tau_{rep}}$  [21]. Le temps de « cassure-recombinaison »,  $\tau_{vie}$ , est indépendant de la déformation du système, mais le temps de reptation  $\tau_{rep}$  en dépend. Dans nos expériences le fluide subit de grandes déformations qui font que le système est loin du régime linéaire. Il n'y a donc a priori pas de raison de comparer  $\tau_0$  aux temps déduits de nos expériences.

Nous considérons alors le temps de réponse du système à un palier de contrainte au rhéomètre rotatif en géométrie cône-plan (c'est-à-dire le temps mis par le rhéomètre pour atteindre sa valeur de consigne). Une estimation grossière montre que ce temps dépend de

la contrainte imposée, il augmente avec la contrainte, il est de l'ordre de  $\approx 6$  s en-deçà du plateau de contrainte  $\sigma^*$ , de  $\approx 10$  s au niveau du plateau de contrainte, puis augmente jusqu'à  $\approx 20$  s avant que les forces normales n'éjectent l'échantillon de la cellule cône-plan. Ces temps sont de l'ordre de grandeur des temps mis en jeu dans la mise en écoulement du microcanal. Cependant en régime non linéaire, le temps caractéristique du système semble dépendre de sa déformation. Si tel est le cas, le microcanal étant une géométrie à gradient de contrainte et de cisaillement, plusieurs temps caractéristiques sont probablement en jeu dans l'écoulement, ce qui rend l'interprétation plus complexe.

La combinaison entre notre analyse en microcanal à faible résolution temporelle, et la complexité de l'étude des temps caractéristiques pour un fluide en régime non linéaire font que l'analyse est très qualitative, et la seule conclusion pertinente à ce stade est que le temps de mise en écoulement déduit de l'étude en microcanal est de l'ordre du temps de réponse à un palier de contrainte du rhéomètre.

Pour effectuer une analyse plus fine de la mise en écoulement, il faudrait une résolution temporelle, et donc une résolution spatiale dans le microcanal, beaucoup plus importante. Nous avons proposé un ordre de grandeur de temps de mise en écoulement, de l'ordre de quelques secondes, à partir de l'analyse des données à 600 mbar. En considérant la mise en écoulement à une autre pression, les temps de mise en écoulement déduits de l'étude en microcanal auraient été différents (par exemple pour l'expérience à 500 mbar on trouve un temps de mise en écoulement de l'ordre de la dizaine de secondes), et ceci probablement pour plusieurs raisons : une mauvaise résolution temporelle d'où de grandes erreurs sur l'estimation du temps de mise en écoulement, et un temps caractéristique du système qui dépendrait du cisaillement en régime non linéaire.

### 6.2.3 Discussion

Les paramètres susceptibles d'influencer la mise en écoulement d'un système de micelles géantes en microcanal sont discutés ici. La mise en écoulement dépend en premier lieu du fluide : en effet, l'étude est présentée ici pour un système de CPCl-Sal 6 %. Pour le CTAB- $\text{NaNO}_3$  à 0.3/0.4 M à 30°C dans le même canal et pour des gammes de contrainte identiques, la mise en écoulement n'a pas pu être observée. Le temps de mise en écoulement semble également dépendre du taux de cisaillement. L'écoulement généré par le microcanal est un écoulement à gradient de contrainte et à gradient de cisaillement, différents taux de cisaillement coexistent donc au sein du fluide. Par ailleurs les conclusions du Chapitre 3 laissent penser que dans une telle géométrie, la contrainte et le cisaillement diffusent entre les zones de contraintes ou de cisaillements différents, ce qui complique encore l'analyse. L'étude de la mise en écoulement a également été effectuée sur un canal canyon de largeur  $2w \approx 100 \mu\text{m}$ . La succession des phases de mise en écoulement est la même que celle présentée ci-dessus dans une puce de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ , mais à gamme de contrainte égale, les temps mis en jeu dans le processus de mise en écoulement sont cependant beaucoup plus longs (environ plus de 60 s contre 10 s). Notons que le canyon de largeur  $2w \approx 100 \mu\text{m}$  a une rugosité de surface différente de celle du canyon de largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ . À la lumière de ce qui a été présenté au Chapitre 4, nous ne pouvons pas décorréler l'effet de la surface

de celui du confinement, et ne savons donc pas auquel de ces deux paramètres attribuer la variation du temps de mise en écoulement. Cependant, quel que soit l'état de surface ou le confinement, la mise en écoulement est constituée d'une première phase très rhéofluidifiante, puis d'une seconde phase où l'écoulement se ségrège en bandes de cisaillement avec un dépassement de la valeur d'équilibre de la contrainte au plateau  $\sigma_{eq}^*$ .

#### 6.2.4 Résumé

- Profil de vitesse : en fonction de  $\Delta P$ , il peut être stationnaire mais pas forcément « établi », ou non stationnaire à haut  $\Delta P$ ,
- Étude de la mise en écoulement des profils de vitesse par la correspondance espace temps en microcanal :  $X = Vt$ ,
- Une certitude concernant la mise en écoulement des profils de vitesse de micelles géantes en microcanal est qu'il s'agit d'un phénomène complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres (système, taux de cisaillement, diffusion, confinement, surface ...),
- Discussion ouverte sur l'interprétation de l'évolution des profils de vitesse le long du microcanal,
- Scénario proposé : écoulement d'abord fortement rhéofluidifiant, sans bandes de cisaillement ; puis se ségrège en bandes de cisaillement avec le plateau de contrainte  $\sigma^* > \sigma_{eq}^*$ ,  $\sigma_{eq}^*$  étant la valeur d'« équilibre » vers laquelle il tend ensuite,
- Scénario en accord avec une étude similaire dans une géométrie différente, la cellule de Couette [57].

### 6.3 Dynamique des bandes cisillées

Un autre phénomène temporel observé dans les écoulements de micelles géantes en microcanal est présenté. Au-delà d'une perte de charge donnée, dont la valeur dépend du système et de la géométrie du canal, les bandes sombres observées en lumière blanche pour certains systèmes de micelles géantes fluctuent dans l'espace et dans le temps. Ce phénomène singulier a été observé pour CPCI-Sal à toutes les concentrations présentant un plateau de contrainte dans leur courbe d'écoulement, ainsi que pour les systèmes de CTAB- $\text{NaNO}_3$  présentant un plateau de contrainte dans leur courbe d'écoulement, et pour lesquels les micelles ne sont pas interconnectées. Il ne sera présenté ici que pour le CPCI-Sal 6 % en canal canyon rugueux à 22°C (largeur  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ , longueur  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Toutes les mesures ont été effectuées près de la sortie du canal, à environ 5 cm de l'entrée.

#### 6.3.1 Observations en lumière blanche

Au Chapitre 3, les profils d'intensité en lumière blanche pour CPCI-Sal ont été présentés pour des pertes de charge auxquelles l'écoulement est stationnaire et établi. La figure 6.6 rappelle les diagrammes spatio-temporels correspondants. Rappelons que ces

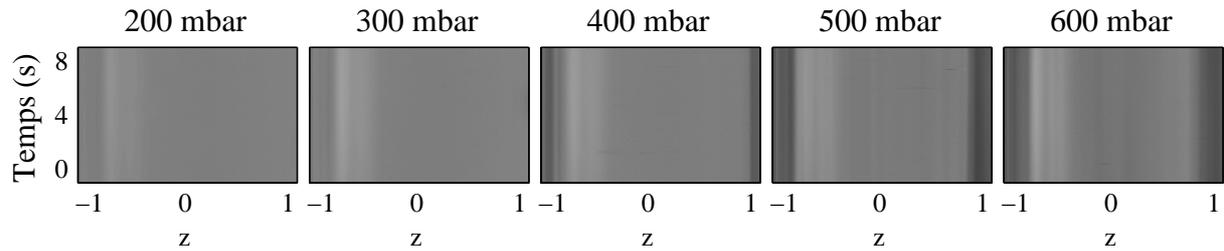


FIG. 6.6 – Représentation spatio-temporelle des profils d’intensité pour CPCI-Sal 6 % (canyon parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les parois du canal correspondent aux bords des images. Pour chacune des pressions, une image de référence d’un canal au repos est soustraite. La fréquence d’acquisition des images est de 25 Hz.

diagrammes sont construits de la façon suivante : à partir de l’acquisition d’un film de l’écoulement, des tranches de  $25 \mu\text{m}$  d’épaisseur sont sélectionnées au milieu de chaque image, et l’intensité moyenne est calculée sur ces  $25 \mu\text{m}$  pour chaque position  $Z$ . Chacune de ces « lignes » d’intensité moyenne correspond à un temps  $t$  de l’écoulement, elles sont reportées sur l’axe des temps à la position  $t$ , et le diagramme spatio-temporel est reconstruit à partir d’un film de 8 s environ. Au Chapitre 3 ces bandes sombres ont été corrélées aux bandes cisailées. Pour le CPCI-Sal 6 %, au delà de 600 mbar, les profils de vitesse ne sont plus stationnaires, ils sont mal résolus, avec des barres d’erreur importantes sur la vitesse. Cette non-stationnarité se traduit par la fluctuation des bandes sombres en lumière blanche, comme le montre la figure 6.7. Les séries d’images présentées sous forme de

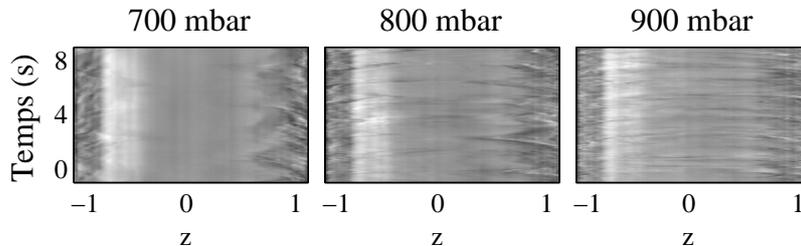


FIG. 6.7 – Représentation spatiotemporelle des profils d’intensité pour CPCI-Sal 6 % (canyon parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les parois du canal correspondent aux bords des images. Pour chacune des pressions, une image de référence d’un canal au repos est soustraite. La fréquence d’acquisition des images est de 25 Hz.

diagramme spatiotemporel de ces deux dernières figures ont été acquises à une fréquence de  $f = 25 \text{ Hz}$ . La figure 6.7 met parfaitement en évidence le mouvement des bandes, mais ne permet pas une étude plus approfondie. Afin d’étudier plus en détail ces fluctuations, la même expérience a été réalisée à l’aide d’une caméra rapide ( $f_{max} = 2100 \text{ Hz}$ ). À partir des films obtenus en caméra rapide, les diagrammes sont construits comme précédemment,

en veillant à ce que pour chaque image, l'intensité soit moyennée sur des tranches d'une épaisseur au moins équivalente au déplacement du fluide entre deux images successives. La figure 6.8 présente les diagrammes spatio-temporels obtenus pour des pressions de 600 à 800 mbar. Sur cette série d'expériences, le mouvement des bandes apparaît plus distincte-

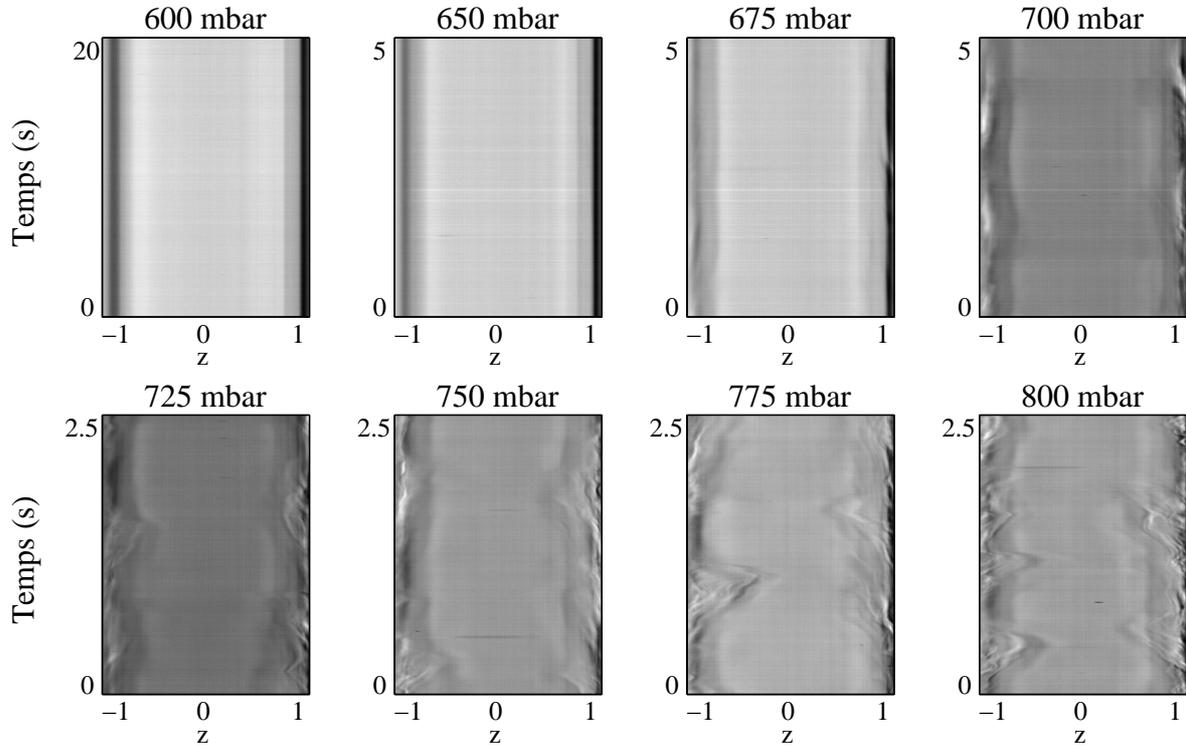


FIG. 6.8 – Représentation spatiotemporelle des profils d'intensité pour CPCI-Sal 6 % (canyon parois rugueuses,  $2w \approx 220 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 6 \text{ cm}$ ). Les parois du canal correspondent aux bords des images. Pour chacune des pressions, une image de référence d'un canal au repos est soustraite. La fréquence d'acquisition des images est de 100 Hz à 500 mbar, 400 Hz de 650 à 700 mbar, et 800 Hz de 725 à 800 mbar.

ment. L'oscillation des bandes sombres commence à 675 mbar, puis prend de l'amplitude lorsque la pression augmente. Les oscillations de bandes semblent être en opposition de phase entre la bande gauche et la bande droite, et il semble que ces mouvements ne soient pas périodiques.

### 6.3.2 Discussion - perspectives

Les fluctuations de la bande sombre observées à partir de 675 mbar indiquent que l'écoulement n'est probablement pas unidirectionnel. Nous avons donc cherché à mesurer expérimentalement les déplacements latéraux (dans la direction  $Z$ , Fig. 6.1) du fluide, afin de les mettre en évidence clairement, et de vérifier si ces fluctuations suivaient un

mouvement périodique. Pour cela, le fluide a étéensemencé de traceurs (diamètre  $1 \mu\text{m}$ ) dont la trajectoire a été suivie au microscope. Les premières expériences n'ont permis de mettre en évidence aucun mouvement dans une autre direction que selon l'axe  $X$ . La difficulté dans l'observation et la quantification d'éventuels mouvements latéraux est de trouver le bon compromis entre, d'une part la vitesse du fluide, plus le fluide va vite plus les mouvements latéraux semblent amples, et d'autre part le champ de la caméra, en effet plus il est grand, plus le grossissement est petit, et plus la résolution est mauvaise. Par ailleurs, quel que soit l'objectif (20X au minimum), le phénomène de fluctuation des bandes sombres intervient pour des vitesses si élevées que les traceurs ne restent qu'un temps très court dans le champ de la caméra. Les mouvements des traceurs sont donc plus difficiles à observer que les mouvements des bandes sombres. En effet les bandes sombres sont continues, et le traitement de films permet une analyse sur un temps plus long que le temps mis par le fluide pour traverser le champ de la caméra. L'idéal serait ici de mettre en place un dispositif de platine de microscope motorisée se déplaçant à la vitesse du fluide, afin de suivre les particules sur de grandes distances.

Des phénomènes de mouvement de l'interface entre les bandes cisailées dans un système de micelles géantes ont été observés en cellule de Couette dans la direction de la vortécité [48]. Dans les expériences en microcanaux présentées ici, le plan d'observation n'est pas le même, mais il est probable que les oscillations observées dans les deux cas correspondent à la manifestation d'un même phénomène. Une analyse plus approfondie pourrait peut-être permettre de relier ces phénomènes aux récentes observations et simulations concernant le rhéochaos [35, 38].

### 6.3.3 Résumé

- Fluctuations des bandes sombres à partir d'une pression donnée observées pour tous les systèmes de micelles géantes à bandes de cisaillement (et non interconnectées pour CTAB- $\text{NaNO}_3$ ) étudiés dans cette thèse,
- Pas de mise en évidence de périodicité dans le mouvement des bandes sombres,
- Mouvement des bandes sombres indique certainement des mouvements latéraux du fluide : pas encore mis en évidence, du fait de la difficulté expérimentale.



## Troisième partie

# Vers une étude des écoulements en milieux poreux



# Chapitre 7

## Étude d'écoulements en milieux poreux modèles

Ce chapitre présente des résultats préliminaires sur les écoulements en milieux poreux. Après une étude précise des écoulements en canaux droits, nous avons abordé l'étude de milieux confinés à géométrie plus élaborée : les milieux poreux. La rhéologie locale en microcanal droit a montré la complexité d'un écoulement de micelles géantes, ce qui laisse présager du degré de complexité de la même étude dans un milieu poreux. Par ailleurs, la mesure du champ de vitesse en tout point d'un milieu poreux modèle en un intervalle de temps raisonnable n'est pas possible par une technique de PIV. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'étudier les écoulements en milieux poreux de façon plus globale. Les champs de vitesse ne sont plus mesurés en chaque point de l'écoulement, nous avons utilisé une technique permettant d'accéder aux débits dans chaque branche d'un milieu poreux. Ce chapitre présente la démarche, la mise au point d'une technique expérimentale basée sur l'analyse de mesures de thermographie infrarouge, ainsi que les premiers résultats obtenus. L'étude présentée ici valide un nouvel outil de caractérisation des écoulements en milieux poreux. Cette nouvelle technique est validée avec un écoulement de fluide newtonien, l'étude sur les fluides complexes n'est que préliminaire.

### 7.1 Démarche

Jusqu'à ce chapitre, nous nous sommes attachés à la description des écoulements de micelles géantes en canal droit. Il est question dans ce chapitre de milieux confinés à géométrie plus complexe : les milieux poreux, qui peuvent être considérés comme une multitude de canaux droits interconnectés. La compréhension des écoulements de fluides complexes en milieux poreux est d'un grand intérêt pour l'industrie, notamment pétrolière (section 1.1.5, page 21). Grâce aux techniques de fabrication de la millifluidique et de la microfluidique, il est relativement facile de mimer expérimentalement un milieu poreux. Notre attention s'est portée en premier lieu sur un milieu poreux modèle simplifié à l'extrême : une jonction T dissymétrique. L'écoulement d'un fluide newtonien dans cette géométrie est présenté. Pour

ce type de fluide les résultats expérimentaux sont en accord avec les prédictions théoriques. L'écoulement d'un système de micelles géantes, le CPCI-Sal, dans cette même géométrie est alors étudié. Les résultats obtenus sont très différents de ceux du cas newtonien, et nous ne sommes pas capables d'en rendre compte en terme de rhéologie classique, ce qui, à la lumière des conclusions des chapitres précédents, paraît moins surprenant. Cet exemple d'une géométrie très simple qui génère un écoulement complexe, présage de la difficulté de l'étude dans une géométrie plus élaborée. Par ailleurs la technique de PIV utilisée au cours de cette thèse n'est pas adaptée à une mesure simultanée des profils de vitesse en tout point d'un milieu poreux modèle. Nous choisissons donc de réorienter notre étude, en nous attachant à une description plus globale du système. Dans ce but, une méthode de mesure globale de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux, basée sur l'analyse de données thermiques a été développée en collaboration avec le TREFLE (**T**ransfert **É**coulements **F**luides **É**nergétique, Bordeaux). Cette technique, ainsi que les méthodes de fabrication des puces microfluidiques destinées à la modélisation des milieux poreux, sont présentées dans ce chapitre. La technique est validée par l'écoulement d'un fluide newtonien dans un simple T dissymétrique, puis dans une arborescence de microcanaux. Une étude préliminaire des écoulements de micelles géantes au moyen de cette technique est alors présentée.

## 7.2 Étude millifluidique d'une jonction T dissymétrique

Les expériences présentées dans cette première partie ont été réalisées en millifluidique, c'est-à-dire dans des canaux de taille caractéristique de l'ordre du millimètre (précisément dans un tube de diamètre 0.8 mm). Le choix s'est porté ici sur une échelle millifluidique car les dispositifs expérimentaux sont très simples à mettre en place, et les expériences sont par conséquent rapides. La taille du dispositif utilisé dans ce paragraphe est de l'ordre de quatre fois celle des canaux « canyon » qui ont fait l'objet de l'étude des chapitres précédents (largeur caractéristique  $2w \approx 200 \mu\text{m}$ ).

### 7.2.1 Principe et dispositif expérimental

Il s'agit d'étudier la répartition d'un fluide à une jonction T dissymétrique. Le dispositif expérimental, présenté figure 7.1, est très simple : il est constitué d'une connectique T (Upchurch Scientific), et de tubes en téflon de rayon interne  $R \approx 400 \mu\text{m}$ . De part et d'autre de la jonction, les tubes de section égales sont de longueurs différentes, afin d'obtenir des résistances hydrodynamiques différentes. Un débit  $Q_e$  est imposé à l'entrée du système au moyen d'un pousse-seringue (Harvard), et en sortie les débits  $Q_1$  et  $Q_2$  sont déduits de la mesure de la masse  $m$  de fluide débitée en un temps  $t$  par  $Q = m/t$ . La perte de charge  $\Delta P$  est identique dans chacune des branches du système. Toutes les expériences sont réalisées à  $22^\circ\text{C}$ , le rapport des débits  $Q_1/Q_2$  est étudié en fonction du débit d'entrée  $Q_e$  pour un rapport de longueur  $L_2/L_1 = 2$ .

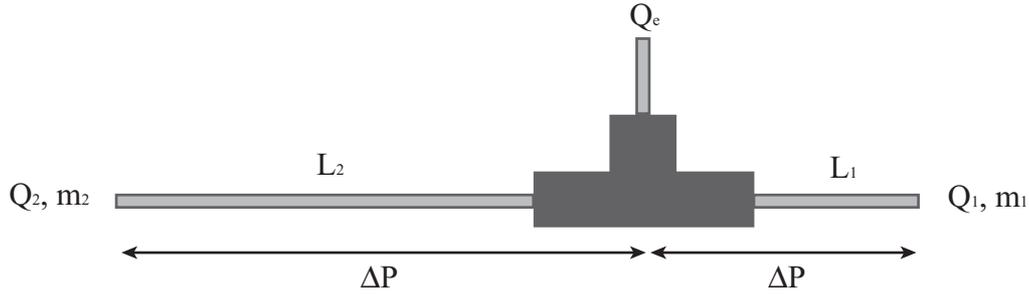


FIG. 7.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental T dissymétrique en millifluidique. Les tubes sont de section circulaire de rayon interne  $R \approx 400 \mu\text{m}$ , en téflon.

### 7.2.2 Cas du fluide newtonien

Pour un fluide newtonien de viscosité  $\eta$  en écoulement dans une conduite cylindrique de rayon  $R$  et de longueur  $L$ , sous une perte de charge  $\Delta P$ , le débit  $Q$  est donné par :

$$Q = \Delta P \frac{\pi R^4}{8L\eta} \quad (7.1)$$

Ainsi quelle que soit  $\Delta P$ , ou quel que soit le débit d'entrée  $Q_e$ , le rapport des débits de part et d'autre du dispositif T de la figure 7.1 devrait être égal au rapport inverse des longueurs des tubes :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{L_2}{L_1} \quad (7.2)$$

La figure 7.2 présente les résultats obtenus pour un mélange glycérol/eau à 85 % en masse en glycérol, pour un rapport de longueur  $L_2/L_1 = 2$ , et pour différentes longueurs effectives des canaux. Les observations expérimentales sont globalement en accord avec les prévisions théoriques. Quelles que soient les longueurs effectives des canaux, le rapport des débits  $Q_1/Q_2$  ne dépend pas du débit d'entrée  $Q_e$ , et il est proche de sa valeur théorique  $L_2/L_1 = 2$ . Une différence est cependant observée entre ces trois cas : plus la longueur effective des tubes est grande, plus le rapport des débits se rapproche de la valeur théorique. Cette différence s'explique probablement par des effets de « bouts » (entrée, sortie, jonction) : un changement brutal du profil de vitesse dû à une modification de la géométrie, qui induit localement une perte de charge additionnelle. Les effets de bouts ont une influence sur une distance donnée qui dépend du diamètre de la conduite et du débit. La figure 7.2 montre que plus les tubes sont longs, moins ces effets influencent globalement l'écoulement. En effet, la distance sur laquelle ils interviennent est proportionnellement moins importante pour de longs tubes. Le rapport des débits pour l'expérience avec des longueurs de tube de 10 et 20 cm étant très proche de la valeur théorique de 2, nous considérons qu'à partir de ces longueurs, les effets de bouts deviennent négligeables. Dans les cas où l'expérience ne permet pas de s'affranchir de ces effets, une correction peut être apportée aux données expérimentales : la correction de Bagley [23, 77], qui permet de calculer la perte de charge supplémentaire associée aux effets de bout.

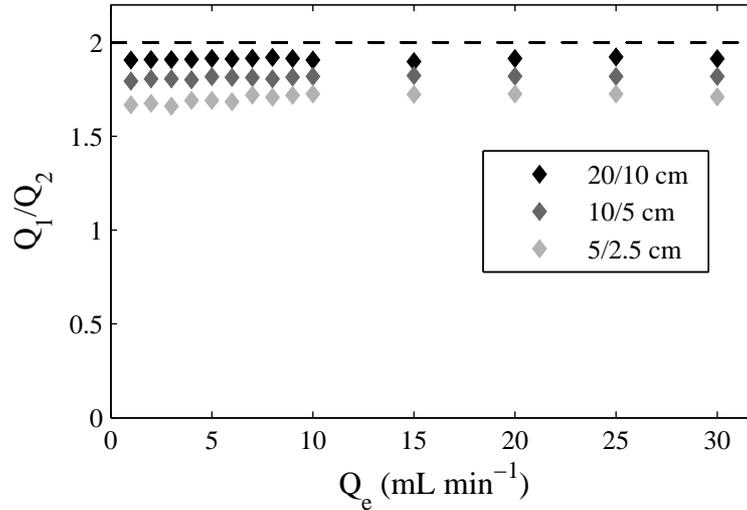


FIG. 7.2 – Rapport des débits dans le dispositif T dissymétrique millifluidique pour un mélange eau/glycérol à 85 % en glycérol pour différentes longueurs effectives  $L_1$  et  $L_2$  des canaux. La ligne pointillée correspond au rapport théorique  $L_2/L_1 = 2$ .

En conclusion, pour un fluide newtonien, et pour des longueurs de tube suffisamment grandes pour négliger les effets de bout, le comportement en écoulement dans un T dissymétrique correspond au comportement attendu : le rapport des débits de sortie est constant, et égal à l'inverse du rapport des longueurs des tubes de part et d'autre de la jonction T.

### 7.2.3 Cas des micelles géantes

La série d'expériences en T dissymétrique a été réalisée avec un système de micelles géantes CPCI-Sal 4 %. La rhéologie classique et la rhéologie locale de ce système ont été présentées au Chapitre 3 (section 4.2, page 87). Il s'agit d'un système de micelles géantes dont la courbe d'écoulement présente un plateau de contrainte. Le rapport des débits de sortie en fonction du débit d'entrée dans un T dissymétrique où  $L_2/L_1 = 2$  pour différentes longueurs effectives de tubes est présenté figure 7.3. Le comportement des micelles géantes dans un T dissymétrique est très différent de celui d'un fluide newtonien par deux aspects : le rapport des débits  $Q_1/Q_2$  dépend fortement du débit d'entrée  $Q_e$ , et il est largement supérieur à  $L_2/L_1 = 2$ . Même pour les débits d'entrée les plus faibles testés ici, le rapport  $Q_1/Q_2$  est supérieur au rapport des longueurs  $L_2/L_1$ . Il augmente considérablement avec  $Q_e$  jusqu'à une valeur maximale. Pour des valeurs de  $Q_e$  encore plus grandes, dans le cas des rapports de longueurs 2.5/5 cm et 5/10 cm, le rapport des débits diminue. Cette diminution n'est pas observée pour la gamme de  $Q_e$  présentée ici. Pour des raisons techniques, il nous a été impossible d'appliquer des débits plus élevés avec un système aussi visqueux que le CPCI-Sal 4 %.

Comme pour le fluide newtonien, le comportement semble dépendre de la longueur

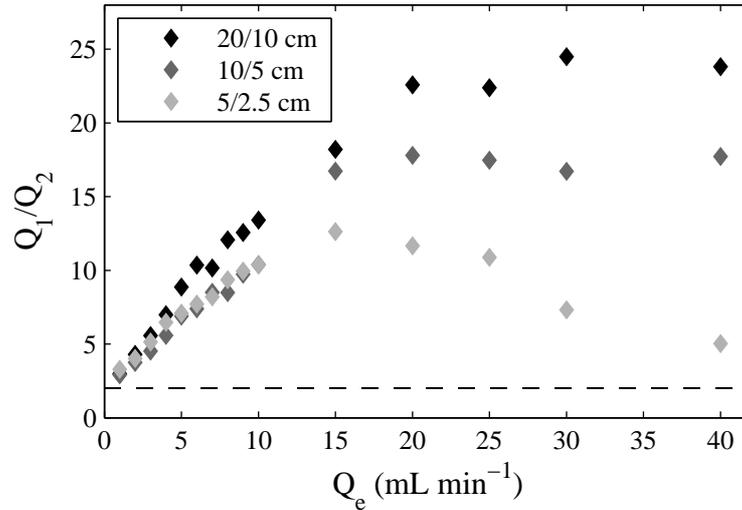


FIG. 7.3 – Rapport des débits dans le dispositif T dissymétrique millifluidique pour CPCl-Sal 4 % pour différentes longueurs effectives  $L_1$  et  $L_2$  des canaux. La ligne pointillée correspond au rapport théorique  $L_2/L_1 = 2$  prévu pour un fluide newtonien.

effective des tubes. Les différences de comportement observées peuvent également être attribuées à des effets de bouts. Mais dans le cas d'un fluide complexe, aux effets de fin peut se rajouter la mise en écoulement des profils de vitesse du système de micelles géantes. Il a été suggéré au Chapitre 6 que celle-ci peut dépendre de nombreux paramètres (système, taux de cisaillement, diffusion, confinement, surface...), et que plus la vitesse (le cisaillement) augmente, plus la mise en écoulement a d'influence sur une longue distance. En effet la figure 7.3 montre que plus le débit d'entrée  $Q_e$  augmente, plus la différence entre les trois longueurs effectives de tube augmente. L'expérience pour laquelle les effets de bouts et/ou de mise en écoulement ont le moins d'impact est celle effectuée sur les longueurs de tube  $L_1$  et  $L_2$  les plus grandes.

Afin de vérifier si ce phénomène pouvait provenir de l'équation rhéologique du fluide, nous avons calculé le rapport des débits dans cette géométrie pour un écoulement en bandes de cisaillement, en le modélisant d'après l'équation suivante :

$$\begin{cases} \text{si } \sigma < \sigma^* & , & \sigma = A\dot{\gamma}^n & \text{rhéofluidifiant} \\ \text{si } \sigma > \sigma^* & , & \sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma} & \text{fluide de Bingham.} \end{cases} \quad (7.3)$$

Cette modélisation avec les paramètres  $A$ ,  $n$ ,  $\sigma_0$  et  $B$  de la rhéologie globale, superposée aux données expérimentales est présentée figure 7.4. La prise en compte d'un écoulement en bandes de cisaillement permet une dépendance en  $Q_e$ . Mais les gammes de débit auxquelles interviennent de grandes différences de débit entre les deux branches (c'est-à-dire pour de grands rapports  $Q_1/Q_2$ ) ne sont pas en accord. Le modèle prédit ce phénomène pour une gamme de débit bien inférieure à celle à laquelle il intervient expérimentalement.

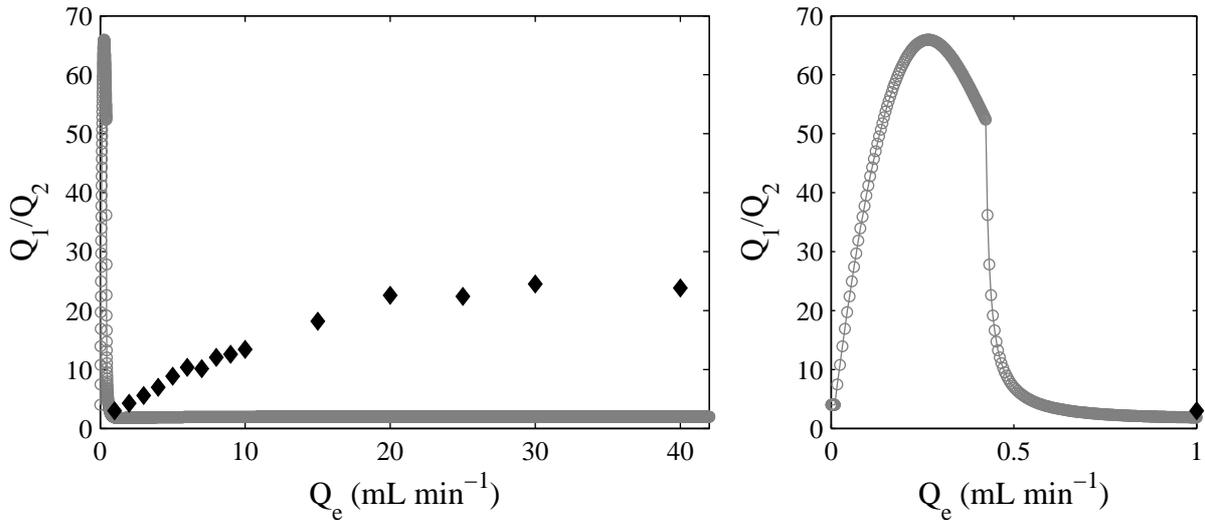


FIG. 7.4 – Droite : rapport des débits dans le dispositif T dissymétrique millifluidique pour CPCl-Sal 4 % avec  $L_1 = 10$  cm et  $L_2 = 20$  cm : (◆) résultats expérimentaux, (○) modélisation par une équation rhéologique avec bandes de cisaillement (Éq.(7.3)). Gauche : zoom sur les petits débits.

Cette différence peut provenir du glissement à la paroi, de la présence d'effets non locaux, ou d'effets de la jonction, qui ne sont pas pris en compte dans ce modèle simple. En effet, le glissement est un paramètre qui peut considérablement influencer les écoulements, et qui dépend de la surface ainsi que du fluide. Par ailleurs, comme cela a été mis en évidence dans les chapitres précédents, une équation rhéologique, même si elle inclue un plateau de contrainte, ne peut rendre compte des écoulements en milieux confinés que si elle comporte des termes non locaux. Nous avons par ailleurs montré une influence déterminante de la nature des surfaces ainsi que du confinement sur les écoulements de micelles géantes. De toute évidence, la description non locale manque ici pour rendre compte d'un comportement plus conforme à celui observé expérimentalement. Il serait intéressant de vérifier l'influence d'un terme non local sur le calcul d'un écoulement dans une telle géométrie. Nous n'avons cependant actuellement pas pris le temps de modéliser cet écoulement en incluant des effets non locaux. En outre la configuration expérimentale en T dissymétrique peut faire intervenir des phénomènes singuliers localisés à la jonction. Pour des fluides complexes, au-delà d'un débit critique, des phénomènes de recirculation du fluide surviennent au niveau de la jonction, qui peuvent induire des variations locales du gradient de pression, et ainsi modifier la répartition du fluide à cette jonction. Une observation expérimentale de ce phénomène dans une géométrie microfluidique est présentée dans la suite de ce chapitre.

L'écoulement de fluides complexes dans la géométrie simple qu'est la jonction T dissymétrique fait donc intervenir des phénomènes qui ne peuvent être expliqués par une description rhéologique classique. Il faudrait également tenir compte des effets non locaux ainsi que des phénomènes de recirculation localisés au niveau de la jonction. Ainsi, même dans un milieu poreux simplifié à l'extrême, l'écoulement est difficile à prédire, et le sera

d'autant plus que la géométrie se rapprochera d'un milieu poreux réel. À ce stade, nous choisissons donc de réorienter notre étude des écoulements de fluides complexes en milieux poreux, en utilisant une méthode mieux adaptée, moins précise que la détermination de l'équation rhéologique locale, mais permettant une étude plus globale et rapide. Nous ne nous attacherons plus à la détermination de l'équation rhéologique du fluide dans chacune des branches du milieu poreux, mais à la proportion de fluide la traversant.

### 7.3 Cartographie des écoulements microfluidiques par une méthode thermique

Dans cette partie il est question d'une technique destinée à la mesure globale de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux, dont la mise au point a fait l'objet d'une collaboration avec Christophe Pradère, du laboratoire TREFLE (**T**ransfert **É**coulements **F**luides **É**nergétique). Elle consiste en une estimation locale du nombre de Péclet  $Pe$ , directement relié à la vitesse  $V$  du fluide :

$$Pe = \frac{V L}{a} , \quad (7.4)$$

$a$  est la diffusivité thermique,  $L$  la dimension caractéristique du système. Le nombre de Péclet est estimé sur la puce microfluidique grâce à des mesures thermiques de la perturbation d'un champ de température par l'écoulement d'un fluide dans les microcanaux [65]. Cette technique est destinée à l'étude des écoulements en milieux poreux : elle permet rapidement d'avoir accès à une information globale simultanément sur l'ensemble des canaux de la puce microfluidique.

Dans une première partie, le principe général de la technique est présenté : comment le nombre de Péclet est-il déduit de la mesure d'un champ de température, et quels sont les avantages et limitations de cette méthode. Dans une seconde partie sont détaillées les techniques de microfabrication auxquelles nous avons eu recours pour la fabrication de milieux poreux modèles. En effet les techniques de microfabrication présentées précédemment (section 2.2) ne permettent que la fabrication d'une géométrie très simple : le canal droit. L'objectif ici étant l'étude d'écoulements en milieux poreux, ces dernières techniques ne conviennent pas. Nous avons donc eu recours à des techniques de microfabrication plus classiques en microfluidique, basées sur le moulage d'une empreinte obtenue par photolithographie. Deux techniques sont présentées, destinées à la fabrication de puces dans des matériaux différents : puce en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane), et puce en colle photoréticulable. Dans une troisième partie le dispositif expérimental de mesure de champs de température par thermographie infrarouge est présenté. Enfin dans une quatrième partie le protocole d'utilisation de cet outil est illustré par l'exemple de l'écoulement de l'eau dans un milieu poreux modèle extrêmement simplifié : la jonction T dissymétrique, puis dans une arborescence symétrique. Des premiers résultats obtenus pour un système de micelles géantes sont alors présentés.

### 7.3.1 Principe

La mesure de répartition des fluides dans une puce microfluidique est basée sur l'estimation locale du nombre de  $Pe$  par mesure de la perturbation d'un champ de température. Considérons une puce microfluidique classique, constituée d'un simple canal droit gravé dans un bloc de PDMS, refermé par une lame de verre (Fig. 7.5). La microfabrication de

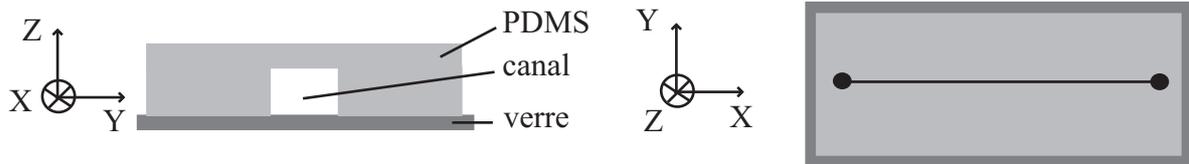


FIG. 7.5 – À droite : schéma en coupe d'un canal microfluidique classique en PDMS et verre ; à gauche : vue de dessus, en noir le microcanal droit.

ce type de puces est détaillée au paragraphe suivant (section 7.3.2, page 154). La puce est soumise à un gradient de température, dans la direction dans laquelle la vitesse doit être estimée. Au repos, c'est-à-dire sans écoulement dans le microcanal, le gradient de température est linéaire (Fig. 7.6 (gauche)). Lorsqu'un fluide s'écoule dans le canal, le gradient de température est perturbé (Fig. 7.6 (droite)). Ici le gradient de température est dans la

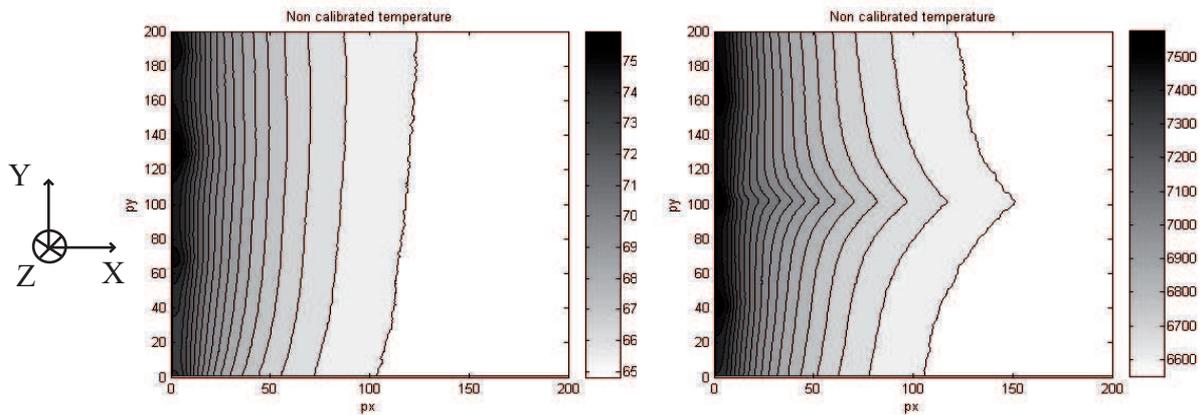


FIG. 7.6 – Figures extraites de la référence [65]. Exemples de champs de température sur une puce microfluidique constituée d'un simple canal droit (canal le long de l'axe  $X$ ). À droite champ de température au repos (sans écoulement), à gauche champ de température perturbé par un écoulement d'eau dans le microcanal.

direction  $X$ , il permet une estimation de la vitesse dans cette même direction.

Le champ de température dans le canal est en 3D. Rigoureusement, il faudrait intégrer le profil de vitesse et le champ de température sur l'ensemble du canal. Mais les conditions expérimentales sont telles qu'une approximation 2D peut être faite. Et l'expérience prouve

que cette approximation est correcte. En effet, la conductivité thermique du verre est  $\lambda_{verre} = 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , alors que celle du PDMS est  $\lambda_{PDMS} = 0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Handbook of chemistry and physics, 85<sup>th</sup> edition). D'un point de vue thermique, le verre est donc bien meilleur conducteur que le PDMS. Dans ces conditions, l'essentiel des échanges thermiques se fait au travers de la plaque de verre, et la distribution de chaleur peut être considérée comme bidimensionnelle. Le terme source volumique que constitue un écoulement dans le canal peut donc être considéré comme un terme source surfacique. En conséquence l'information thermique récupérée ne permet que de calculer la vitesse moyenne en  $z$  dans le canal. En régime stationnaire, la conservation de l'énergie dans un microcanal peut donc être décrite par l'expression suivante :

$$\frac{V(X,Y)}{a} \frac{\partial T}{\partial X} = \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} \right) + \Phi(X,Y). \quad (7.5)$$

Le terme  $\frac{V(X,Y)}{a} \frac{\partial T}{\partial X}$  est le terme convectif, le terme  $\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2}$  est le terme diffusif, et  $\Phi(X,Y)$  symbolise un éventuel terme source. Une approximation en différences locales finies de l'équation (7.5) pour un maillage au paramètre de maille  $\Delta X$ , donne, au noeud de coordonnées  $(i,j)$  :

$$Pe_{i,j} (T_{i+1,j} - T_{i,j}) = (T_{i+1,j} + T_{i-1,j} + T_{i,j+1} + T_{i,j-1} - 4T_{i,j}) + \Phi_{i,j} = 0, \quad (7.6)$$

où le nombre de Péclet local est donné par :

$$Pe_{i,j} = \frac{V_{i,j} \Delta X}{a} \quad (7.7)$$

Le gradient de température imposé sur la puce est à l'origine du terme source  $\Phi_{i,j}$  de cette équation. Il est calculé à partir de la mesure du champ de température sans écoulement dans la puce. Dans ce cas, le terme convectif de l'équation (7.5) est nul, et si l'on appelle  $T^0$  le champ de température à écoulement nul, on a :

$$\left( \frac{\partial^2 T^0}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T^0}{\partial Y^2} \right) + \Phi(X,Y) = 0 \quad (7.8)$$

Et l'approximation en différences locales finies donne :

$$(T_{i+1,j}^0 + T_{i-1,j}^0 + T_{i,j+1}^0 + T_{i,j-1}^0 - 4T_{i,j}^0) \frac{1}{\Delta X^2} + \Phi_{i,j} = 0 \quad (7.9)$$

La combinaison des équations (7.6) et (7.9) permet l'estimation d'un nombre de Péclet local au noeud  $(i,j)$ , et l'estimation en chaque point de la puce permet donc d'établir une « cartographie » du nombre de Péclet.

Ainsi la mesure des champs de température au repos (sans écoulement) puis perturbé (avec écoulement) permet le calcul du nombre de Péclet local, et donc de la vitesse. Notons cependant que bien que la valeur de  $Pe$  soit absolue, la vitesse  $V$  que l'on peut en déduire n'est que relative puisque la valeur exacte de la diffusivité thermique  $a$  n'est pas connue.

L'estimation du nombre de Péclet fournit donc une information sur la proportion de fluide passant en un point de la puce, et la connaissance de la vitesse à l'entrée de la puce permet de recalculer les valeurs absolues de la vitesse en chaque point où  $Pe$  est connu. Rappelons ici que l'information thermique récupérée ne permet que de calculer la vitesse moyennée dans la direction  $Z$ .

L'approximation du champ de température bidimensionnel n'est plus tout à fait correcte dans les puces en colle photoréticulables (section 7.3.2.3), mais l'estimation des vitesses par la méthode thermique donne des résultats similaires à ceux obtenus dans les puces en PDMS. Afin de se rapprocher des conditions de l'approximation, un bloc de PDMS peut être collé sur la face en colle photoréticulable afin de favoriser les échanges thermiques par la face opposée (verre).

Notons qu'une limitation majeure de cette technique est la nécessité d'appliquer un gradient de température sur la puce. La rhéologie des fluides est modifiée par un changement de température. Il faudra donc veiller à ce que la différence de température supportée par le fluide au sein de la puce microfluidique soit suffisamment faible pour ne pas influencer son comportement rhéologique.

## Avantages

L'estimation du nombre de Péclet local à partir de la mesure d'un champ de température permet d'avoir accès à une information sur la répartition d'un fluide dans un réseau de canaux de façon rapide, et simultanément sur l'ensemble des canaux la puce microfluidique. Par ailleurs, cette méthode étant basée sur des mesures thermiques, elle est applicable à des milieux optiquement non transparents, ce qui présente un intérêt considérable pour les études en milieux poreux. Il est par exemple envisageable d'utiliser cette méthode pour des échantillons de milieux poreux réels comme la roche, ou d'utiliser des puces en céramique, ou encore de travailler avec des fluides turbides, comme c'est le cas par exemple du pétrole brut.

Une utilisation possible de l'estimation du nombre de Péclet par mesure thermique est présentée ici. Par le biais de divers développements, cette méthode peut offrir de nombreuses autres possibilités, que nous aborderons plus tard dans un paragraphe consacré aux perspectives de ce travail.

## 7.3.2 Fabrication des puces microfluidiques

### 7.3.2.1 Milieux poreux modèles

La microfabrication permet d'accéder à des géométries plus ou moins variées selon les techniques. La première partie de la thèse a été consacrée à une géométrie simple : le canal droit. Nous souhaitons maintenant complexifier la géométrie, et observer de façon plus qualitative comment un fluide complexe se répartit dans un réseau de canaux. Les techniques de microfabrication évoquées précédemment (section 2.2) ne permettent que la fabrication de canaux droits, il faudra donc avoir recours à d'autres méthodes. Mais

l'objectif ici n'est plus la fabrication de canaux à fort rapport d'aspect  $h/w$ , afin de déduire la rhéologie d'un fluide, mais l'étude la répartition de ce fluide dans un réseau de canaux. Dans ce cas les techniques de microfabrication basées sur les méthodes classiques sont parfaitement adaptées au problème. Une technique de fabrication largement utilisée en microfluidique est le moulage de PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) sur des moules en résines obtenus par photolithographie. L'écoulement de l'eau a été étudié avec de telles puces. Les micelles géantes dont il est question dans cette thèse sont des fluides très visqueux, par conséquent le canal de PDMS est très rapidement déformé lorsqu'elles s'écoulent. La déformation du canal n'est pas strictement réversible, et dépend de la viscosité du fluide ainsi que de la section du canal. Par ailleurs les micelles géantes glissent sur les surfaces de PDMS. Pour obtenir des puces mieux adaptées à notre étude, nous avons fabriqué des puces en colle photoréticulable (qui réticule lorsqu'elle est exposée à un rayonnement ultraviolet), qui est un matériau rigide et sur lequel les micelles géantes glissent peu.

### 7.3.2.2 Puces PDMS classiques

Les puces en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) sont fabriquées à partir d'un moule positif en résine obtenu par photolithographie [32, 80]. Cette technique de microfabrication permet d'augmenter le niveau de complexité des réseaux de microcanaux très facilement, mais le rapport d'aspect maximum accessible n'est cependant que de 1.

Les différentes étapes de fabrication de ces puces sont présentées figure 7.7. La photolithographie permet la réalisation d'un moule pour la fabrication des puces en PDMS. La hauteur des canaux est déterminée par la viscosité de la résine utilisée ainsi que la vitesse de rotation lors de l'étalage de la résine par spincoating. Les temps de cuisson et d'exposition dépendent de l'épaisseur de la couche de résine. Nous utilisons des résines SU8 (résine photosensible positive, société Microchem). Un wafer de silicium, qui constitue le support du moule, est préalablement déshydraté à 200 °C pendant 30 minutes (Fig. 7.7 (a)). La résine est alors déposée sur ce wafer par spincoating (Fig. 7.7 (b)). Afin d'évaporer le solvant de la résine, une cuisson à 95 °C est effectuée. La résine est alors exposée à un rayonnement UV parfaitement rectiligne à travers un masque sur lequel est dessiné en négatif la géométrie des canaux (Fig. 7.7 (c)). Le wafer est alors recuit à 95 °C pour finir de durcir la résine réticulée. La résine non réticulée est alors nettoyée par un bain révélateur de PGMEA (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)(Fig. 7.7 (d)).

Un mélange de PDMS et de réticulant est alors versé sur ce wafer, en général en proportions respectives 10/1, puis réticulé dans une étuve à 65 °C pendant 45 minutes (Fig. 7.7 (e)). Le PDMS est ensuite découpé puis démoulé (Fig. 7.7 (f)), et les trous pour les entrées et sortie des canaux sont percés à l'aide de poinçons. Avant de coller ce bloc de PDMS sur une lame de verre, ou une lame de verre recouverte d'une couche de PDMS si les quatre murs du canal doivent être de nature identique, il faut activer les surfaces de ces deux substrats. Cette opération est réalisée au plasma ozone, pendant 20 minutes pour le verre et 1 minute pour le PDMS. Une fois collé, le dispositif est placé plusieurs heures à l'étuve à 65 °C.

Ces puces servent à valider la méthode de mesure par thermographie infrarouge de la

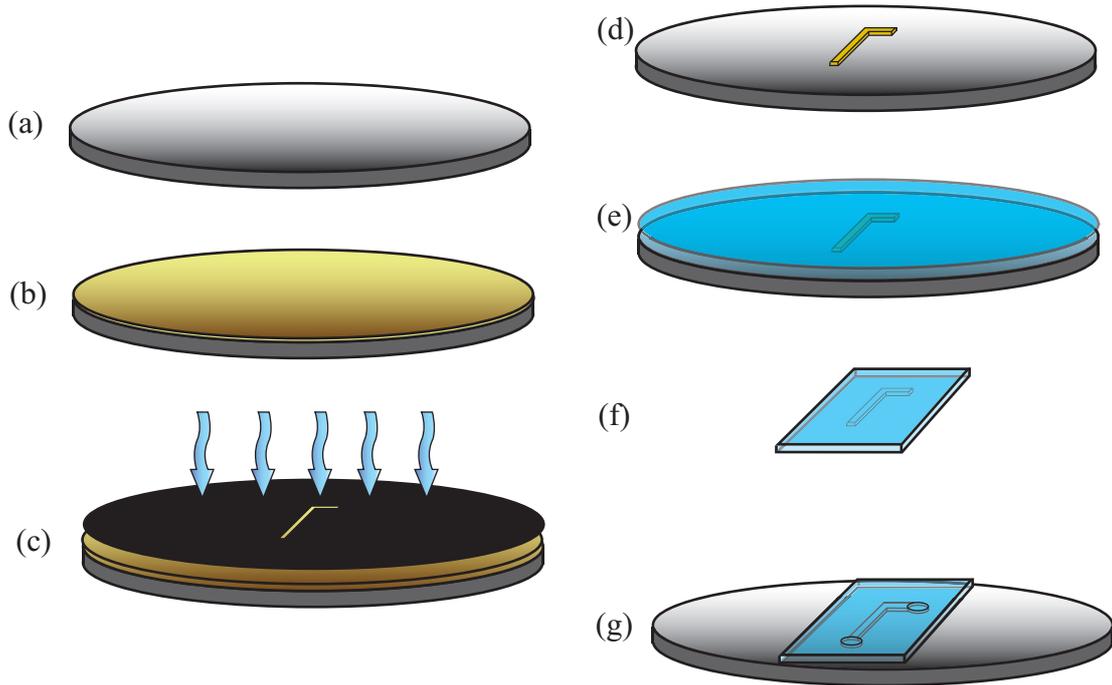


FIG. 7.7 – Représentation schématique des différentes étapes de la photolithographie et du moulage de puces en PDMS : (a) déshydratation du wafer de silicium, (b) spincoating de la résine, (c) exposition UV, (d) révélation, (e) moulage du PDMS, (f) découpage, (g) collage.

répartition d'un fluide dans un réseau de canaux. Cette étape de validation est réalisée sur un fluide newtonien : l'eau (section 7.3.4).

### 7.3.2.3 Puces colle photoréticulable

Les fluides complexes étudiés au cours de cette thèse étant très visqueux, les canaux de PDMS se déforment au moindre écoulement. Par ailleurs les systèmes de micelles géantes glissent beaucoup sur une surface de PDMS (section 5.3.3, page 117). Nous avons donc fabriqué des canaux rigides dans un matériau sur lequel les micelles géantes glissent peu : des puces en colle photoréticulable (NOA 81, Epotechny) à partir d'un moule positif en résine (SU8, Microchem) obtenu par photolithographie [5]. Cette technique consiste à marquer la couche de colle photoréticulable de l'empreinte d'un moule de PDMS positif (c'est-à-dire avec les motifs des canaux en relief).

Pour cette fabrication, le protocole est le même que pour la fabrication des puces classiques en PDMS jusqu'à l'obtention du bloc de PDMS qui contient l'empreinte négative des canaux (section 7.3.2.2). L'empreinte positive est alors obtenue en moulant du PDMS sur ce premier bloc négatif. Afin que ces deux blocs ne restent pas collés, le bloc négatif doit être complètement réticulé (pour cela, il suffit qu'il passe une nuit entière à l'étuve à 65 °C), et passé environ 1 minute au nettoyeur plasma. Le PDMS peut alors être versé sur cette

empreinte négative, puis réticulé à l'étuve à 65 °C pendant 45 minutes. Le timbre positif de PDMS peut alors être démoulé. Les étapes suivantes sont illustrées sur la figure 7.8. Le

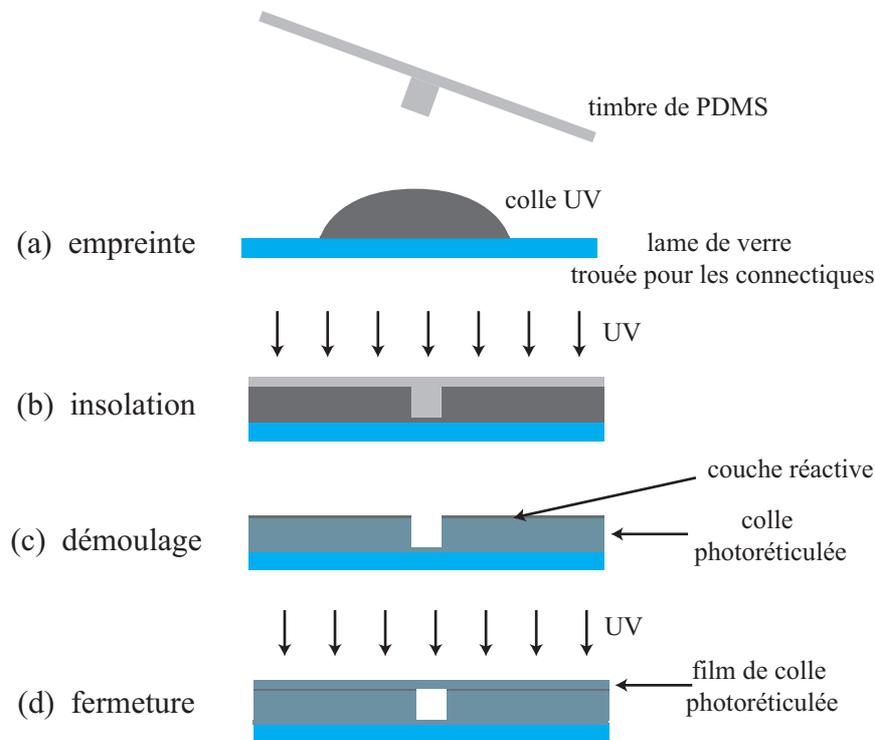


FIG. 7.8 – Représentation schématique des différentes étapes de la fabrication de puces en colle photoréticulable.

timbre de PDMS positif est écrasé contre une goutte de colle UV déposée sur une lame de verre percée pour les connectiques (Fig. 7.8 (a)). À cette étape, les canaux et les trous de la lame de verre doivent être alignés. Ce dispositif est alors placé sous un rayonnement UV pendant 10 secondes (Fig. 7.8 (b)). Le PDMS étant transparent, le rayonnement l'a traversé et a réticulé la colle. Le timbre est alors retiré de la NOA réticulée (Fig. 7.8 (c)), et des trous sont percés dans la NOA à travers les trous de la lame de verre. La couche de colle qui était en contact avec le PDMS étant toujours active, il est possible de coller un film de NOA pour refermer le canal. Ce film de NOA est obtenu en écrasant une goutte de colle entre deux blocs de PDMS parfaitement lisses que l'on expose 10 secondes aux UV. La puce refermée est alors réexposée aux UV pendant 45 secondes environ, pour finir la réticulation et bien lier les deux couches de colle (Fig. 7.8 (d)).

### 7.3.3 Dispositif expérimental - mesure par thermographie infra-rouge

La figure 7.9 présente le dispositif expérimental de contrôle du gradient de température, et de mesure du champ de température. Le gradient de température sur la puce est contrôlé

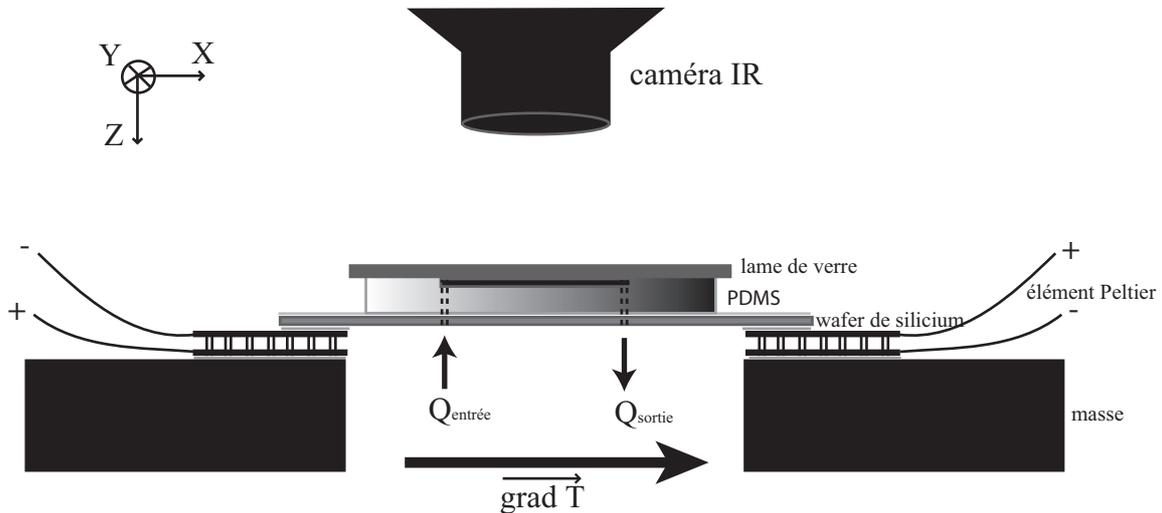


FIG. 7.9 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure de champ de température. La graisse thermique assure le bon contact thermique entre les différents éléments du dispositif (masse ↔ Peltier ; Peltier ↔ wafer de silicium, wafer de silicium ↔ PDMS).

par des éléments Peltier placés de part et d'autre de la puce. Le fonctionnement des éléments Peltier est basé sur l'effet thermoélectrique : un élément Peltier est constitué de deux matériaux conducteurs reliés par deux jonctions (les deux faces de l'élément). Lorsqu'un courant électrique le traverse des transferts de chaleur ont lieu. Les échanges thermiques se font au niveau des jonctions ; l'une libère de l'énergie (chauffe), alors que l'autre absorbe de l'énergie (refroidit). Lorsqu'un courant électrique traverse un élément Peltier, l'une de ses faces chauffe pendant que l'autre refroidit, et la différence de température entre ces deux faces est contrôlée par le courant le traversant. D'un côté de la puce l'élément Peltier est donc placé face chauffante vers la puce, et de l'autre face refroidie vers la puce. Ces éléments sont positionnés sur des masses, éléments capacitifs qui permettent de travailler dans des conditions stationnaires. La puce microfluidique est positionnée entre les deux éléments Peltier, et pour un meilleur contrôle du gradient de température, une plaque de silicium, excellent conducteur thermique, est insérée entre les éléments Peltier et la puce. Le contact thermique entre tous ces éléments est assuré par de la graisse thermique. Le champ de température sur lequel est basé l'estimation du nombre de Péclet est mesuré à travers la surface de verre. Afin d'éviter toute réflexion parasite qui pourrait fausser l'estimation du champ de température, la plaque de verre peut être recouverte d'une couche de peinture noire mate. Le champ de température est mesuré par thermographie infrarouge,

au moyen d'une caméra infrarouge (CEDIP, JADE MWIR J550, détecteur  $240 \times 320$  pixels), la figure 7.6 présente un exemple d'images obtenues avec cette caméra. Les expériences sont effectuées sans grossissement, la résolution est d'environ  $200 \mu\text{m}$  par pixel. Les images du champ de température correspondent à des matrices, et les calculs sur ces matrices sont effectués sous *Matlab*.

### 7.3.4 Fluide newtonien

#### 7.3.4.1 T dissymétrique

La technique présentée ici a été validée expérimentalement pour l'écoulement de l'eau en canal droit dans la référence [65]. Nous validons ici notre dispositif pour l'étude de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux. Le cas simple de l'eau en écoulement dans une jonction T dissymétrique est présenté ici. Le motif de microcanal utilisé dans cette partie est présenté figure 7.10. Le gradient de température est imposé dans la direction  $X$ ,

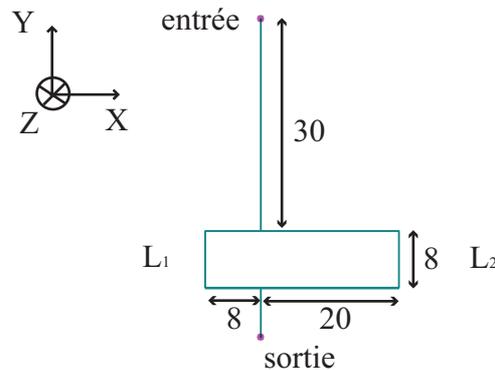


FIG. 7.10 – Représentation schématique du microcanal T dissymétrique, avec en millimètres les longueurs de canaux.  $L_1$  est la longueur totale du bras court, et  $L_2$  celle du bras long.

permettant la mesure de la composante de la vitesse dans cette direction. Au sein du canal l'écoulement est unidirectionnel, l'estimation de la vitesse n'a donc de sens que sur les portions du canal dans la direction  $X$  (Fig. 7.10). Le canal d'entrée est perpendiculaire au gradient de température, il suit une isotherme, il est suffisamment long pour permettre à la température du fluide de s'équilibrer avant d'arriver à la jonction. La puce microfluidique est fabriquée en PDMS, et les dimensions des canaux sont :  $200 \mu\text{m}$  de large (dans la direction  $Y$ ) et  $50 \mu\text{m}$  de haut (dans la direction  $Z$ ). La résolution de la caméra infrarouge sans grossissement est de  $200 \mu\text{m}$  par pixel ; une largeur de canal équivaut donc à un pixel. Le profil de vitesse n'étant pas constant dans la section du microcanal, l'estimation du nombre de Péclet conduit la vitesse moyenne dans le canal, et donc à un débit. Les valeurs de vitesse et de débit ne pouvant être connues de façon absolue du fait de la diffusivité thermique indéterminée (section 7.3.1, page 152), le raisonnement portera par la suite sur les rapports de vitesse ou de débit dans les différentes branches de la puce microfluidique.

Le bras  $L_2$  de cette jonction est deux fois plus long que le bras  $L_1$ . D'après l'équation (7.1), pour un fluide newtonien la résistance hydrodynamique est deux fois plus importante dans le bras long que dans le bras court, et d'après l'équation (7.2), le débit  $Q_1$  dans la branche  $L_1$  devrait donc être deux fois plus rapide que le débit  $Q_2$  dans la branche  $L_2$ , ce que nous allons vérifier ici afin de valider la méthode de mesure de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux. Notons que l'expression (7.2) a été calculée pour un canal cylindrique, mais  $Q_1/Q_2$  ne dépendant pas de la section du microcanal, cette expression reste vraie pour un canal de section rectangulaire.

La figure 7.11 présente les champs de température mesurés sur cette puce pour différents débits d'entrée  $Q_e$  avec une différence de température de  $\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$  entre la zone la plus froide et la zone la plus chaude de la puce. À débit nul, le champ de température est quasi-

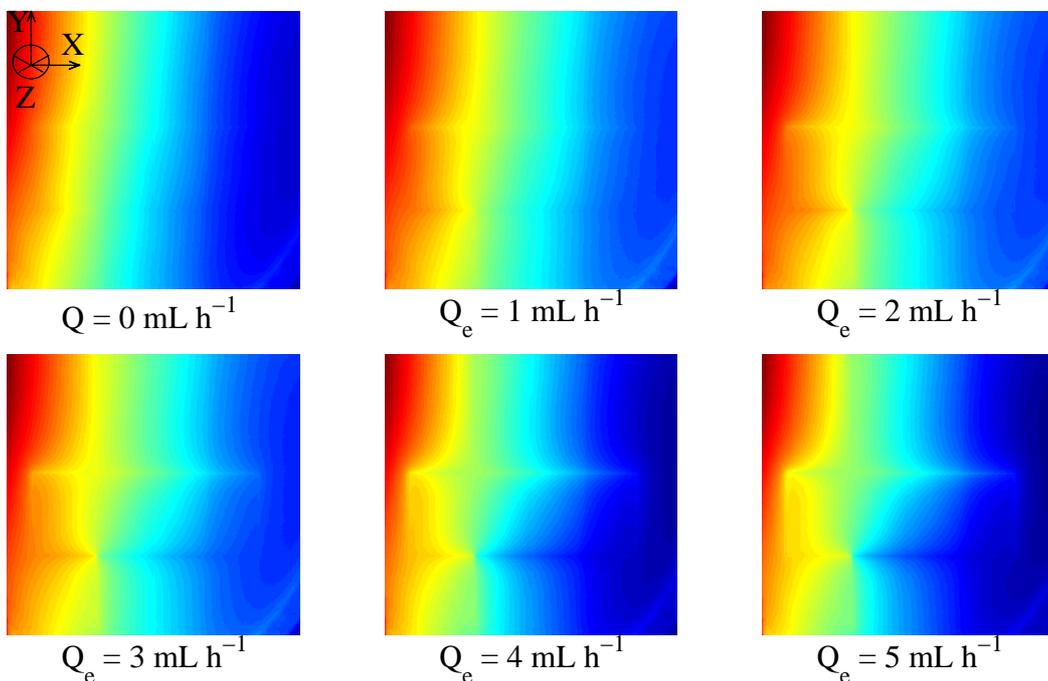


FIG. 7.11 – Champs de température pour de l'eau en écoulement dans une géométrie T dissymétrique (Fig. 7.10) à différents débits d'entrée. La différence de température entre la zone la plus froide et la zone la plus chaude de la puce est  $\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$ .

linéaire, seule une légère perturbation de ce champ intervient au niveau des canaux, car la conductivité thermique des canaux remplis de fluide est différente de celle du PDMS. Plus le débit  $Q_e$  augmente, plus le champ de température est déformé. En effet, plus l'écoulement est rapide, plus le transport de chaleur par convection est observable.

La figure 7.12 présente les cartographies de nombre de Péclet déduites des champs de température de la figure 7.11. Il apparaît clairement sur ces figures que  $Pe$  varie uniquement dans la zone du microcanal. Les valeurs de nombre de Péclet peuvent être positives ou

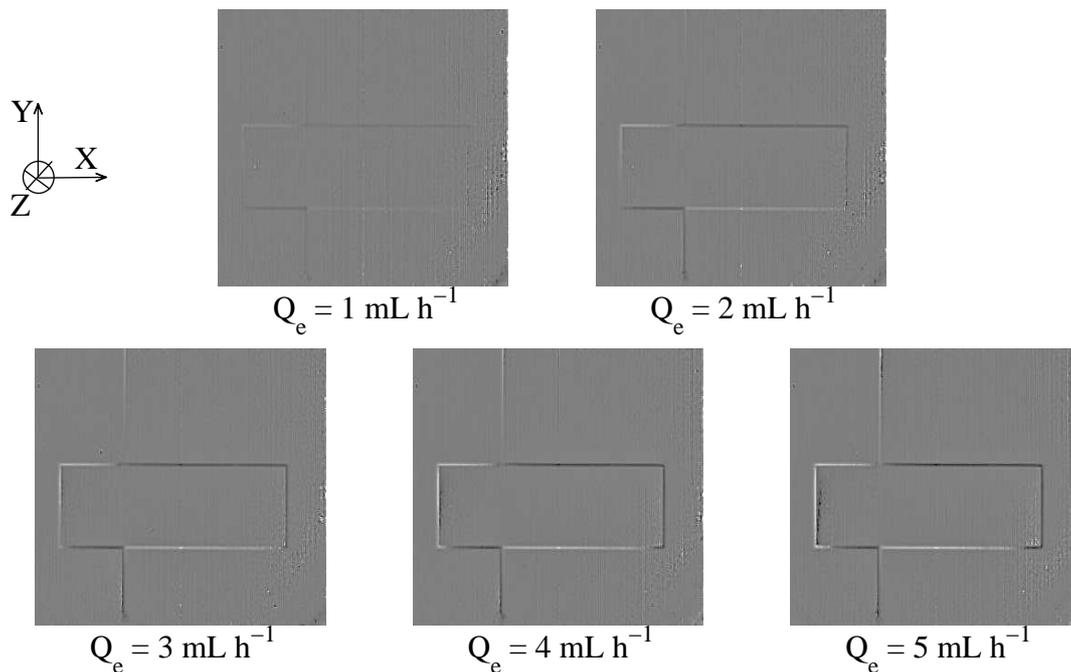


FIG. 7.12 – Cartographies des nombres de Péclet déduites des champs de température de la figure 7.11 (eau dans T dissymétrique).

négatives, ce qui indique ici simplement le sens de la vitesse. Ainsi sur un fond gris où le nombre de Péclet est nul, les zones de  $Pe$  élevé apparaissent-elles noires ou blanches suivant la direction de l'écoulement dans la branche du canal considérée. Plus le débit augmente, plus le motif du canal apparaît clairement sur la cartographie de  $Pe$ , ce qui s'explique par une vitesse plus élevée, et donc un nombre de Péclet plus élevé. Cette représentation ne permet qu'une analyse qualitative de l'écoulement. La représentation de la valeur du Péclet intégrée dans la direction  $Y$  sur la largeur du canal en fonction de la position  $X$  dans le canal permet une analyse plus fine. Nous avons vu section 7.3.3 qu'en travaillant sur la caméra infrarouge sans grossissement, la résolution est de  $200 \mu\text{m}$  par pixel, ce qui correspond à la largeur des canaux observés ici. La figure 7.13 montre l'évolution du nombre de Péclet au niveau des lignes d'ordonnée  $Y_1$  et  $Y_2$  pour un débit d'entrée  $Q_e = 2 \text{ mL h}^{-1}$ . Notons que le nombre de Péclet n'est pas constant dans chacune des branches : à l'entrée d'un bras, en sortie, avant ou après une jonction ou un virage, le nombre de Péclet n'est pas égal à sa valeur maximale (en valeur absolue). Ceci peut s'expliquer par des phénomènes de transfert thermique en 3D qui ne sont pas considérés dans notre description, puisqu'une approximation en 2D est faite (section 7.3.1, page 152). Une dissipation de l'énergie dans la troisième direction ne peut conduire qu'à une diminution du nombre de Péclet dans la direction considérée (et non à une augmentation), la valeur la plus proche du nombre de Péclet vrai dans une branche est donc sa valeur maximale dans cette branche. Ainsi en considérant la valeur maximale du nombre de Péclet dans une branche, il est

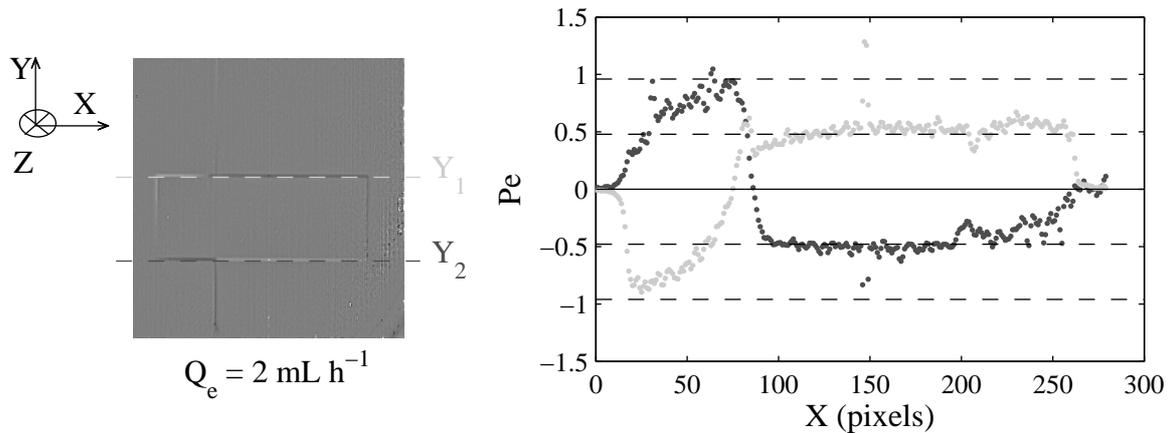


FIG. 7.13 – Pour  $Q_e = 2 \text{ mL h}^{-1}$ , à gauche : cartographie des nombre de Péclet, à droite : évolution du nombre de Péclet dans le canal en fonction de la position  $X$  pour les deux positions  $Y_1$  et  $Y_2$ .

possible de minimiser l'erreur commise lors de cette approximation. Dans la pratique, afin de s'affranchir du bruit de mesure, le nombre de Péclet est calculé par une moyenne sur la zone de la branche du microcanal où il est constant à 5 % près. Il convient de noter qu'autour de la position  $X = 150$  pixels, la valeur du nombre de Péclet est très élevée : cette augmentation locale n'est pas à interpréter en terme d'écoulement, il s'agit en réalité d'un défaut lié à des pixels saturés de la caméra infrarouge. Ce phénomène se retrouve sur toutes les séries de données à la même position.

Sur  $Y_1$ , le nombre de Péclet est d'abord négatif, dans cette branche le fluide suit la direction  $-X$ , et atteint une valeur absolue maximum  $|Pe_1| \approx 0.96$ . Après la jonction, le nombre de Péclet sur  $Y_1$  est positif, le fluide suit la direction  $+X$ , et atteint une valeur absolue maximum  $|Pe_2| \approx 0.48$ . Le rapport des valeurs absolues de nombre de Péclet est donc bien égal au rapport des débits attendu pour un fluide newtonien dans une telle géométrie :  $|Pe_2|/|Pe_1| \approx 2$ . Sur  $Y_2$ , le comportement est antisymétrique.

La figure 7.14 montre l'évolution du nombre de Péclet dans les canaux du T dissymétrique pour tous les débits présentés figure 7.12. Jusqu'à  $3 \text{ mL h}^{-1}$ , le comportement est identique à celui décrit dans l'exemple précédent à  $2 \text{ mL h}^{-1}$ . La figure 7.14 montre bien que jusqu'à  $3 \text{ mL h}^{-1}$ , l'eau s'écoule deux fois plus vite dans le bras le plus court. Au-delà de ce débit, le comportement n'est plus le même : le rapport des vitesses de part et d'autre de la jonction n'est plus égal à 2, et les comportements en  $Y_1$  et  $Y_2$  ne sont plus tout à fait antisymétriques. Il peut y avoir deux raisons à cela. Ces débits sont si élevés que même avec de l'eau qui est un fluide peu visqueux, le canal en PDMS se déforme. Comme la déformation dépend du débit, elle n'est pas la même dans les deux bras du système, et les résistances hydrodynamiques de part et d'autre de la jonction T ne sont plus parfaitement contrôlées. Afin de palier ce problème nous avons développé des puces rigides, dont un exemple d'utilisation est présenté section 7.3.5 (page 165). Par ailleurs le

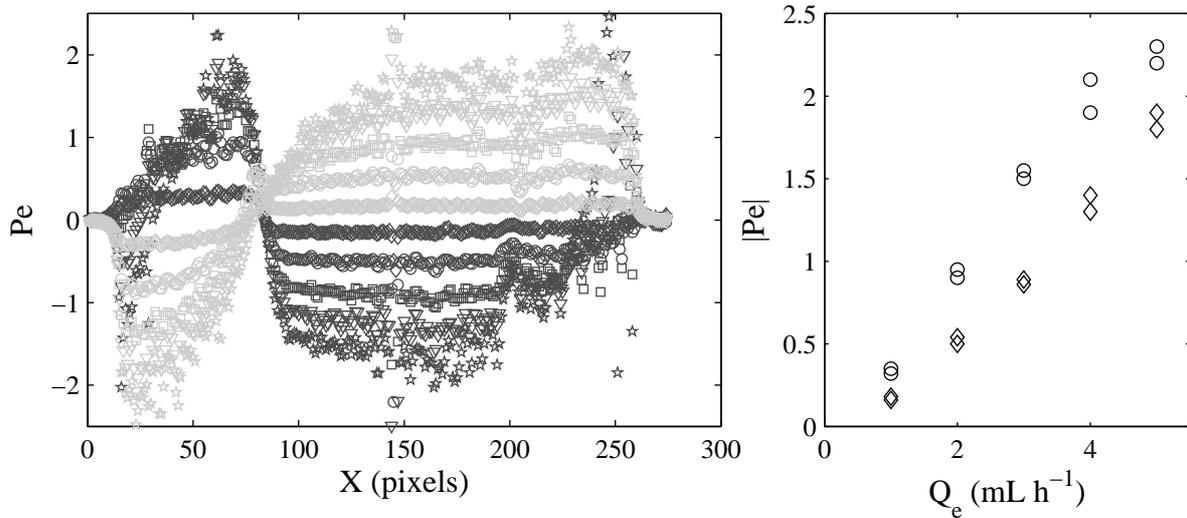


FIG. 7.14 – Droite : nombre de Péclet en fonction de la position  $X$  dans le canal à un débit  $Q_e$  de : ( $\diamond, \diamond$ ) 1, ( $\circ, \circ$ ) 2, ( $\square, \square$ ) 3, ( $\nabla, \nabla$ ) 4 et ( $\star, \star$ ) 5  $\text{mL h}^{-1}$ ; Gauche : Nombre de péclet dans les branche : ( $\circ$ ) courtes  $L_1$  et ( $\diamond$ ) longues  $L_2$ .

déplacement du fluide est si rapide que le champ de température est trop perturbé pour permettre une estimation correcte du nombre de Péclet sur les portions de canaux selon l'axe  $X$ . Une estimation correcte du nombre de Péclet, et donc de la distribution d'un fluide dans un réseau de canaux n'est correcte à haute vitesse qu'à condition que les canaux ne se déforment pas, et qu'il soient assez longs dans la direction de l'estimation.

### Répétabilité et résolution en débit

La répétabilité de ces expériences ainsi que la résolution en débit a été vérifiée sur la puce T dissymétrique pour des débits  $Q_e \leq 3 \text{ mL h}^{-1}$  avec  $\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$ . La variation du nombre de Péclet à une position donnée par rapport à la valeur moyenne à cette même position sur l'ensemble des expériences dans les mêmes conditions, est au maximum de 7 %. Cet écart nous paraît suffisamment faible pour conclure que ces expériences sont bien reproductibles. Dans notre configuration expérimentale, l'écart minimum nécessaire entre deux débits  $Q_e$  afin de les distinguer correctement par la méthode thermique est  $\Delta Q_e \approx 300 \mu\text{L min}^{-1}$ , ce qui, étant donné la configuration du T dissymétrique ( $Q_1/Q_2 \approx 2$ ) revient à une différence de débit minimum détectable de  $\Delta Q \approx 200 \mu\text{L h}^{-1}$ . Une différence de débits n'est observée entre deux expériences, ou entre les bras de longueur  $L_1$  et  $L_2$ , que si la différence de débit est supérieure ou égale à  $200 \mu\text{L h}^{-1}$ . La résolution en débit dépend de plusieurs paramètres : gradient de température, gamme de vitesse explorée, géométrie des canaux (section et longueur).

### 7.3.4.2 Réseau symétrique à deux niveaux

La technique de mesure de répartition d'un fluide présentée précédemment est applicable à un réseau de canaux à plusieurs jonctions. Des résultats sur une arborescence symétrique à deux niveaux (Fig. 7.15 à gauche), pour des canaux de largeur  $200\ \mu\text{m}$  et de hauteur  $100\ \mu\text{m}$  sont ici présentés. Entre  $Y_1$  et  $Y_2$ , ainsi qu'entre  $Y_2$  et  $Y_3$  à chaque

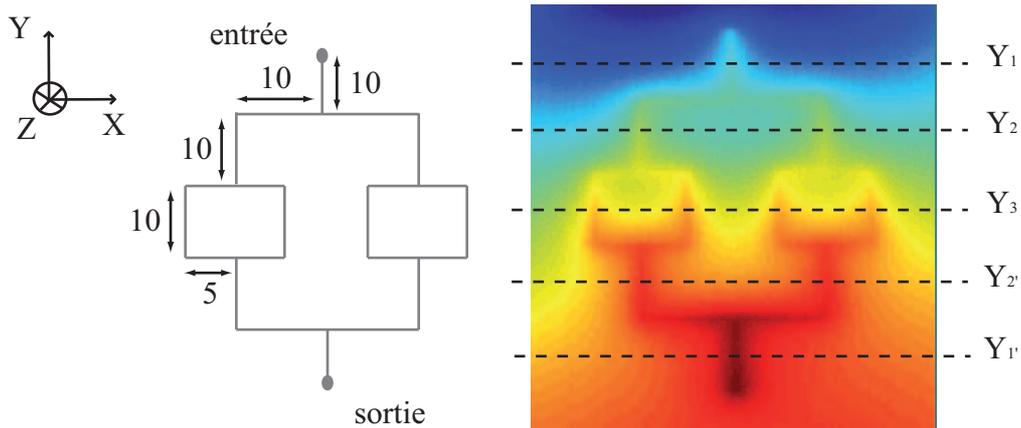


FIG. 7.15 – À droite : représentation schématique d'une arborescence microfluidique à trois niveaux, avec en millimètres les longueurs des différents segments. À chaque jonction le canal se sépare en deux parties de résistances hydrodynamiques identiques, puis le canal est rebouclé par un motif symétrique ; à gauche : déformation du champ de température pour cette même géométrie avec  $\Delta T \approx 6^\circ\text{C}$  et  $Q_e = 20\ \text{mL h}^{-1}$ .

jonction le canal se sépare en deux parties de résistances hydrodynamiques identiques. Entre  $Y_3$  et  $Y_2'$ , ainsi qu'entre  $Y_2'$  et  $Y_1'$ , à chaque jonction deux bras de canal identiques se rejoignent. D'après les calculs effectués précédemment (section 7.2.2, page 147), dans une telle géométrie le débit pour un fluide newtonien devrait être divisé ou multiplié par deux à chaque jonction. La figure 7.15 de droite montre un exemple de déformation du champ de température lors d'un écoulement d'eau avec  $Q_e = 20\ \text{mL h}^{-1}$  en débit d'entrée. Comme nous pouvions nous y attendre pour un fluide newtonien, le champ de température est symétriquement déformé. Entre  $Y_1$  et  $Y_2$ , puis  $Y_2$  et  $Y_3$ , à chaque jonction rencontrée par le fluide, le nombre de Péclet, c'est-à-dire le débit, et par conséquent la vitesse, est divisé par deux. De même lorsque deux canaux se rejoignent (entre  $Y_3$  et  $Y_2'$ , et entre  $Y_2'$  et  $Y_1'$ ), le nombre de Péclet double.

Cet exemple permet d'illustrer la technique d'estimation du nombre de Péclet par une méthode thermique pour une arborescence microfluidique, et valide donc cette méthode pour des géométries complexes.

### 7.3.5 Micelles géantes

Nous présentons dans ce paragraphe une étude de l'écoulement du système de micelles géantes CPCI-Sal 6 % dans une jonction T dissymétrique identique à celle présentée figure 7.10. Par rapport à la même expérience avec un fluide newtonien, les différences dans le protocole expérimental sont les suivantes. Tout d'abord, pour les raisons évoquées précédemment (section 7.3.2.3, page 156), ici les puces sont rigides, constituées de colle photoréticulable. Les canaux mesurent  $200\ \mu\text{m}$  de large et  $50\ \mu\text{m}$  de haut. Par ailleurs la rhéologie du système de micelles géantes est très sensible à la température, la différence de température  $\Delta T$  au niveau du microcanal ne doit donc pas excéder  $2^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions expérimentales, l'estimation du nombre de Péclet par la mesure du champ de température est plus délicate. Comme cela a déjà été évoqué précédemment, ce matériau rigide dont est constituée la puce rend également les mesures plus délicates. En effet le protocole de fabrication de ces puces étant en partie « artisanal », l'épaisseur du film de colle n'est pas parfaitement maîtrisée, et celle-ci varie au sein de la puce. Par ailleurs, l'ajout d'une couche de PDMS afin d'isoler thermiquement l'une des faces de la puce ainsi produite dans le but de se placer dans l'approximation d'échanges thermique en 2D diminue la sensibilité du système (car on rajoute une jonction entre deux matériaux).

Une première série d'expériences réalisées dans ces conditions a permis de confirmer les observations sur le système millifluidique (section 7.2.3, page 148). En effet le rapport des débits dans les deux branches dépend du débit d'entrée, et le système de micelles géantes emprunte largement préférentiellement le chemin présentant la résistance hydrodynamique la plus faible. Comme nous l'avons vu au paragraphe 7.2.3, il peut y avoir plusieurs raisons à cela : des effets non locaux dus au fort confinement de la géométrie microfluidique ainsi qu'à des conditions aux limites particulières, ainsi que des phénomènes de recirculation du fluide au niveau de la jonction. La figure 7.16 met en évidence ce phénomène de recirculation qui intervient au-delà d'un débit critique, mais qui n'a pas lieu dans l'écoulement d'un fluide newtonien. À la jonction, le fluide se répartit dans chacune des deux branches, et il

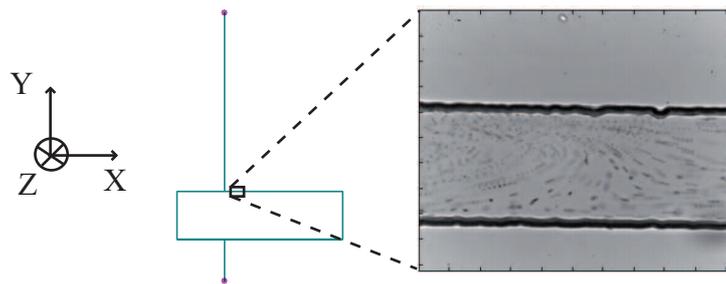


FIG. 7.16 – Phénomène de recirculation observé à une jonction T dissymétrique (taille des canaux :  $100\ \mu\text{m}$  de large et  $80\ \mu\text{m}$  de haut) pour un système de micelles géantes CPCI-Sal 6 % ensemencé de particules de latex de diamètre  $1\ \mu\text{m}$  à un débit d'entrée  $Q_e = 0.5\ \text{mL h}^{-1}$ . L'image est une superposition d'une quarantaine d'images acquises à la fréquence de 20 Hz.

apparaît clairement qu'une partie du fluide qui s'était engouffré dans la branche longue, c'est-à-dire celle présentant la résistance hydrodynamique la plus élevée, rebrousse chemin pour finalement s'écouler dans la branche courte, à la résistance hydrodynamique la plus faible.

Les limitations expérimentales évoquées précédemment font que la résolution en débit est faible pour cette série d'expérience. En effet, quel que soit le débit d'entrée  $Q_e$ , le débit  $Q_2$  dans la branche longue est si faible par rapport à  $Q_1$  qu'il est difficile à mesurer par cette expérience.

En conclusion, cette expérience de mesure de répartition des débits par une mesure thermique est perfectible en ce qui concerne les fluides complexes. Notamment, l'utilisation d'une puce microfluidique intégralement constituée de verre, gravé par une solution d'acide fluorhydrique puis scellée par traitement thermique, permettrait de s'affranchir des irrégularités que peut présenter une puce en colle photoréticulable. Par ailleurs afin de limiter les variations du comportement rhéologique du fluide dues au gradient de température, il est possible d'appliquer un gradient de température localement en un point du microcanal. Mais la mesure ne peut alors être simultanée sur l'ensemble de la puce microfluidique.

## 7.4 Perspectives

Comme nous venons de le voir, l'estimation locale du nombre de Péclet à partir d'un champ de température est efficace pour les écoulements dans les puces en PDMS. Mais pour les écoulements de fluides complexes il est nécessaire de travailler dans des puces rigides, non déformables. Les puces en colle photoréticulable nous ont permis d'effectuer une première série d'expériences sur un système de micelles géantes. Cependant le protocole de fabrication de ces puces est long et délicat, et les puces obtenues ne sont pas systématiquement homogènes en épaisseur du film de colle. Une première perspective pourrait être de réaliser la même étude dans des puces en verre.

Une seconde perspective de ce travail concerne la prédiction des écoulements par le calcul. Comme nous avons pu le voir dans les paragraphes précédents, une équation rhéologique classique  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  ne permet pas de rendre compte de l'écoulement dans une géométrie T dissymétrique. Nous pensons que la prise en compte d'effets non locaux, qui, comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, peuvent avoir une influence non négligeable sur les écoulements en milieux confinés, devrait permettre aux prévisions théoriques de se rapprocher des données expérimentales. Il faudrait par ailleurs tenir compte du glissement à la paroi, et dans le cas idéal être capable de modéliser les effets de bout et de jonction, qui ont une influence certaine sur les écoulements.

L'estimation du nombre de Péclet par une méthode thermique offre de nombreuses possibilités de développement. Par exemple en utilisant un objectif à fort grossissement sur la caméra infrarouge, des profils de vitesse peuvent être mesurés au sein d'un microcanal avec une excellente résolution. Il est alors possible de réaliser des études identiques à celles menées en PIV, sans traceurs, mais avec un gradient de température. Dans ce chapitre,

le nombre de Péclet estimé correspond au nombre de Péclet réel, mais la vitesse déduite est relative (en effet, la diffusivité thermique  $a$  est une inconnue). L'étude est ici réalisée en régime stationnaire. Mais l'étude du régime transitoire, c'est-à-dire de l'établissement d'un gradient de température sur une puce avec écoulement, permet de calculer la valeur de  $a$ , et donc d'accéder à des valeurs vraies de la vitesse. Par ailleurs, dans ce chapitre, la vitesse est estimée dans une seule direction ( $X$ ), mais il est également possible d'estimer la vitesse dans d'autres directions, il suffit pour cela d'appliquer un gradient de température perpendiculairement à la direction dans laquelle la vitesse doit être estimée. Ainsi, à partir d'un gradient de température circulaire, la vitesse peut être estimée dans toutes les directions. Ces développements et d'autres encore sont actuellement en cours au TREFLE avec Christophe Pradere.

## 7.5 Résumé

Pour un fluide newtonien à une jonction dissymétrique :

- la répartition du fluide est décrite par la rhéologie classique,
- le fluide se répartit en fonction des résistances hydrodynamiques de chacune des branches qui, la viscosité du fluide étant constante, ne dépendent que de la géométrie de ces deux branches.

Pour un fluide complexe à une jonction dissymétrique :

- la répartition des débits dépend du débit d'entrée, et le fluide passe largement préférentiellement dans le tube ayant la résistance hydrodynamique la plus faible,
- l'écoulement en bandes de cisaillement ne suffit pas à rendre compte de ces phénomènes : probablement un effet couplé de recirculations à la jonction, d'effets non locaux, et de glissement aux parois.

Développement d'une technique expérimentale de mesure de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux :

- permet une mesure globale et simultanée sur l'ensemble de la puce microfluidique,
- basée sur l'estimation locale du nombre de Péclet par l'étude de la perturbation d'un champ de température lors d'un écoulement

$$Pe = \frac{V L}{a} ,$$

- méthode optimisée pour les puces en PDMS, à perfectionner pour des puces rigides,
- avantages : méthode sans traceurs, adaptée aux liquides troubles ou aux milieux optiquement non transparents,
- inconvénients : gradient de température qui peut modifier la rhéologie du fluide étudié.



# Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons montré l'influence de plusieurs paramètres sur les écoulements de micelles géantes en régime semi-dilué : géométrie (gradient de contrainte), taille de la géométrie (confinement), nature des surfaces (conditions aux limites), mise en écoulement. Pour plusieurs systèmes de micelles géantes, et à différentes concentrations du régime semi-dilué, des phénomènes non locaux ont été mis en évidence. La présence d'effets non locaux est caractérisée par des courbes d'écoulement locales mesurées en microcanal différentes de la courbe d'écoulement globale mesurée au rhéomètre.

Une façon de rendre compte de ces phénomènes théoriquement est d'inclure un terme non local (diffusif) dans l'équation rhéologique constitutive du fluide. Nous avons utilisé une description purement phénoménologique proposée par Dhont [29] :

$$\sigma(Z) = R(\dot{\gamma}(Z)) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2} .$$

L'argument pour l'introduction du terme diffusif est la continuité des propriétés rhéologiques des micelles géantes à l'interface entre les deux bandes différemment cisillées. Pour chaque paramètre de l'écoulement testé dans cette thèse, nous proposons une comparaison quantitative des prédictions de ce modèle et de nos résultats expérimentaux. Cette comparaison a permis de conclure que le coefficient de diffusion du cisaillement  $D$  est propre à un système de micelles géantes à une concentration donnée, qu'il ne dépend pas ni du confinement, ni de la nature des surfaces du microcanal. Des valeurs comparables de  $D$  déterminées par une autre méthode sur des systèmes semblables aux nôtres [2] nous confortent dans l'idée que la description phénoménologique est correcte, et qu'un phénomène de diffusion entre des couches différemment cisillées est à l'origine des divergences entre les courbes d'écoulement locales mesurées en microcanal et la courbe d'écoulement globale mesurée au rhéomètre. La détermination de l'équation rhéologique locale d'un fluide en écoulement dans un microcanal à plusieurs pertes de charge est donc un moyen de quantifier les effets non locaux par la mesure de  $D$ .

Pour tenter de pousser plus loin la compréhension des phénomènes intervenant dans ces écoulements, il faudrait les modéliser par la description macroscopique de Johnson-Segalman modifiée [51, 60]. L'écoulement en microcanal fournit par ailleurs une géométrie nouvelle pour tester ces modèles. De façon générale, et non pas uniquement pour les écoulements en microcanaux, il serait intéressant de confronter quantitativement les prédictions des modèles théoriques avec les mesures expérimentales. Cela devrait permettre de progresser sur certaines interrogations au sujet des micelles géantes, concernant notamment

le comportement rhéologique réel de la branche haute de la courbe d'écoulement : dans de nombreux modèles, elle est considérée comme newtonienne de viscosité égale à la viscosité du solvant, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement. Dans nos expériences par exemple, cette branche est généralement bien plus visqueuse que l'eau et a un comportement de type fluide de Bingham ( $\sigma = \sigma_0 + B\dot{\gamma}$ ).

Le travail effectué au cours de cette thèse ne nous permet pas de comprendre comment, d'un point de vue microscopique, le système de micelles géantes est modifié par les effets non locaux : l'organisation des micelles géantes est-elle modifiée en terme de concentration ou de structure ? et quelle est la forme de cette organisation ? Il en est de même en ce qui concerne les mécanismes régissant la sensibilité des écoulements de micelles géantes à la nature des surfaces du microcanal : quelle est l'influence de la taille de la rugosité de surface par rapport aux tailles caractéristiques du système, ou quelle est l'influence de la chimie de surface ? Les phénomènes observés sont probablement un couplage de plusieurs manifestations, que nous ne sommes actuellement pas en mesure de comprendre.

Même si il a probablement soulevé autant de problèmes que de questions auxquelles il a permis de répondre, le travail effectué au cours de cette thèse constitue une progression dans la compréhension des systèmes de micelles géantes. Il a permis la mise en évidence expérimentale des effets non locaux. Et comme nous l'avons vu, le terme diffusif dans l'équation constitutive est essentiel à une description théorique qui permette la sélection de la contrainte plateau en géométrie de cisaillement pur. L'étude de la rhéologie locale en microcanal fournit une méthode d'estimation du coefficient de diffusion du cisaillement, et souligne la nécessité de comparer quantitativement les modèles théoriques aux expériences pour une progression dans la compréhension des écoulements de micelles géantes. Ce dernier point devrait être une composante centrale des études futures.

Enfin le dernier chapitre de cette thèse constitue une ouverture vers la compréhension des écoulements de fluides complexes en milieux poreux. La technique de mesure de répartition d'un fluide dans un réseau de canaux est une alternative rapide et simple aux mesures de rhéologie locale, et présente par ailleurs l'avantage de pouvoir être utilisée dans des milieux non transparents. Les travaux présentés dans toute cette thèse soulignent la complexité de l'étude des écoulements de fluides complexes en milieux poreux. Ils permettent cependant d'identifier des phénomènes critiques tels que le glissement, la mise en écoulement, les effets de bouts, ou les effets de la jonction, qui sont certainement des points clés dans la compréhension des écoulements de fluides complexes en milieux poreux.

# Annexe A

## Champ de contrainte pour une géométrie « canyon » ; Validité de l'approximation

### Calcul du champ de contrainte

L'équation de départ est l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{v}) \right) = \text{div} \vec{\sigma} - \overrightarrow{\text{grad}}(P) \quad (\text{A.1})$$

En régime permanent, à bas nombre de Reynolds, cette équation devient simplement :

$$\text{div} \vec{\sigma} = \overrightarrow{\text{grad}}(P) \quad (\text{A.2})$$

ce qui donne, en coordonnées rectangulaires et en négligeant l'effet de la gravité sur l'écoulement :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{XX}}{\partial X} + \frac{\partial \sigma_{XY}}{\partial Y} + \frac{\partial \sigma_{XZ}}{\partial Z} = \frac{\partial P}{\partial X} \\ \frac{\partial \sigma_{YX}}{\partial X} + \frac{\partial \sigma_{YY}}{\partial Y} + \frac{\partial \sigma_{YZ}}{\partial Z} = \frac{\partial P}{\partial Y} \\ \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial X} + \frac{\partial \sigma_{ZY}}{\partial Y} + \frac{\partial \sigma_{ZZ}}{\partial Z} = \frac{\partial P}{\partial Z} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas d'un écoulement entre plaques parallèles infinies, le mouvement est invariant selon l'axe  $Y$ , ainsi toutes les dérivées en  $Y$  s'annulent :

$$\frac{\partial \sigma_{XY}}{\partial Y} = \frac{\partial \sigma_{YY}}{\partial Y} = \frac{\partial \sigma_{ZY}}{\partial Y} = \frac{\partial P}{\partial Y} = 0 \quad (\text{A.4})$$

De plus il n'y a pas de force selon  $Y$  pour une surface dont la normale est selon la direction  $X$ . Ainsi, par symétrie du tenseur des contraintes :

$$\frac{\partial \sigma_{XY}}{\partial Y} = \frac{\partial \sigma_{YX}}{\partial X} = \frac{\partial \sigma_{ZY}}{\partial Y} = \frac{\partial \sigma_{YZ}}{\partial Z} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Selon l'hypothèse de lubrification, l'écoulement est unidirectionnel et incompressible, donc la vitesse n'est que selon une seule direction  $X$  :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_X(X, Y, Z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Or  $\text{div } \vec{v} = 0$ , donc  $\partial v_X / \partial X = 0$ , donc la vitesse ne dépend pas de la variable  $X$ . Par ailleurs le mouvement est invariant selon l'axe  $Y$ , donc ne dépend pas de la variable  $Y$ , ainsi :

$$\vec{v} = v_X(Z) \vec{X} \quad (\text{A.7})$$

Comme la contrainte est fonction des variables de la vitesse, la contrainte n'est fonction que de la variable  $Z$ . Ainsi les termes suivants s'annulent également :

$$\frac{\partial \sigma_{XX}}{\partial X} = \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial X} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Le système A.3 devient donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial Z} = \frac{\partial P}{\partial X} & (1) \\ \frac{\partial \sigma_{ZZ}}{\partial Z} = \frac{\partial P}{\partial Z} & (2) \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

où l'équation (2) équivaut à :

$$\frac{\partial \sigma_{ZZ} - P}{\partial Z} = 0 \quad (\text{A.10})$$

Par ailleurs on a montré que  $\sigma_{ZZ}$  ne dépend pas de  $X$ , donc  $\frac{\partial \sigma_{ZZ}}{\partial X} = 0$ , et donc l'équation A.9(1) peut s'écrire :

$$\frac{\partial P - \sigma_{ZZ}}{\partial X} = \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial Z} \quad (\text{A.11})$$

On effectue alors le changement de variable  $P' = P - \sigma_{ZZ}$ , on a donc le système :

$$\begin{cases} \frac{\partial P'}{\partial X} = \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial Z} & (1) \\ \frac{\partial P'}{\partial Z} = 0 & (2) \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

où l'équation (2) indique que  $P'$  ne dépend pas de  $Z$ , or étant donnée la géométrie,  $P'$  ne dépend pas de  $Y$  non plus, donc  $P'$  ne dépend que de  $X$ . En dérivant l'équation (1) de ce système par rapport à  $X$ , et comme la contrainte est fonction des variables de la vitesse, et que la vitesse ne dépend pas de la variable  $X$ , on montre que la dérivée seconde en  $X$  de  $P'$  est nulle. Donc le système précédent revient à :

$$\frac{\partial P'}{\partial X} = g(Z) = \frac{\partial \sigma_{ZX}}{\partial Z} \quad (\text{A.13})$$

On peut alors écrire :

$$\frac{\partial}{\partial Z} \frac{\partial P'}{\partial X} = \frac{\partial g(Z)}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial P'}{\partial Z} \quad (\text{A.14})$$

or d'après A.12(2),  $\frac{\partial P'}{\partial Z} = 0$ , donc  $\frac{\partial g(Z)}{\partial Z} = 0$ , donc  $g$  est une constante en  $Z$  et par conséquent il en est de même pour  $\sigma_{ZX}$ , qui est donc de la forme :

$$\sigma_{ZX} = C_1 Z + C_2 \quad (\text{A.15})$$

Selon la direction  $Z$ , la contrainte est symétrique par rapport au centre du canal, donc  $C_2 = 0$ . On intègre alors  $\sigma_{ZX}$  entre l'entrée et la sortie du canal pour trouver :

$$\sigma(Z) = \frac{\partial P}{\partial X} Z = \frac{\Delta P}{L} \frac{w}{2} z, \quad (\text{A.16})$$

où  $L$  est la longueur du canal,  $w$  la demi largeur du canal dans la direction  $Z$ ,  $\Delta P$  la pression appliquée entre l'entrée et la sortie du canal,  $z$  la coordonnée réduite ( $z = [0 : 1]$ ) et  $Z$  la coordonnée réelle ( $Z = [-w : w]$ ).

## Vérification de la validité de l'approximation

Afin de vérifier l'exactitude de l'approximation faite en considérant le champ de contrainte comme donné par l'expression A.16, il est possible de calculer l'expression exacte de la contrainte dans un canal de type canyon dans le plan  $(Y, Z)$  [37, 58]. En présupposant une loi rhéologique newtonienne, donnée par  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ , il est possible de calculer la valeur de la contrainte en tout point du canal. Et le champ de contrainte obtenu est valable pour tout type de fluide. L'utilisation d'une loi rhéologique simple n'est qu'une astuce pour simplifier le calcul. Le champ de contrainte présenté ici est donc le même quel que soit la nature du fluide. La figure A.1 présente un exemple de profils de vitesse et champ de contrainte correspondants pour un fluide newtonien dans un canyon. Il apparaît que pour se placer dans les conditions de l'approximation, il faut effectuer les mesures à mi-hauteur du canyon, mais que l'approximation reste vraie pour un large voisinage de cette position. En effet dans ce cas, à 200  $\mu\text{m}$  des murs haut et bas, le cadre de l'approximation est correct. Les données présentées ici concernent un canal de rapport d'aspect environ 5, les conclusions restent vraies pour des rapports d'aspect bien plus petits, à condition que les profils de vitesse soient mesurés parfaitement au milieu du canal, ce qui implique une connaissance très précise de la position en  $Y$ .

Comme le champ de contrainte est le même pour type de fluide, ces observations sur l'approximation du champ de contrainte en géométrie à fort rapport d'aspect restent valables pour les fluides complexes.

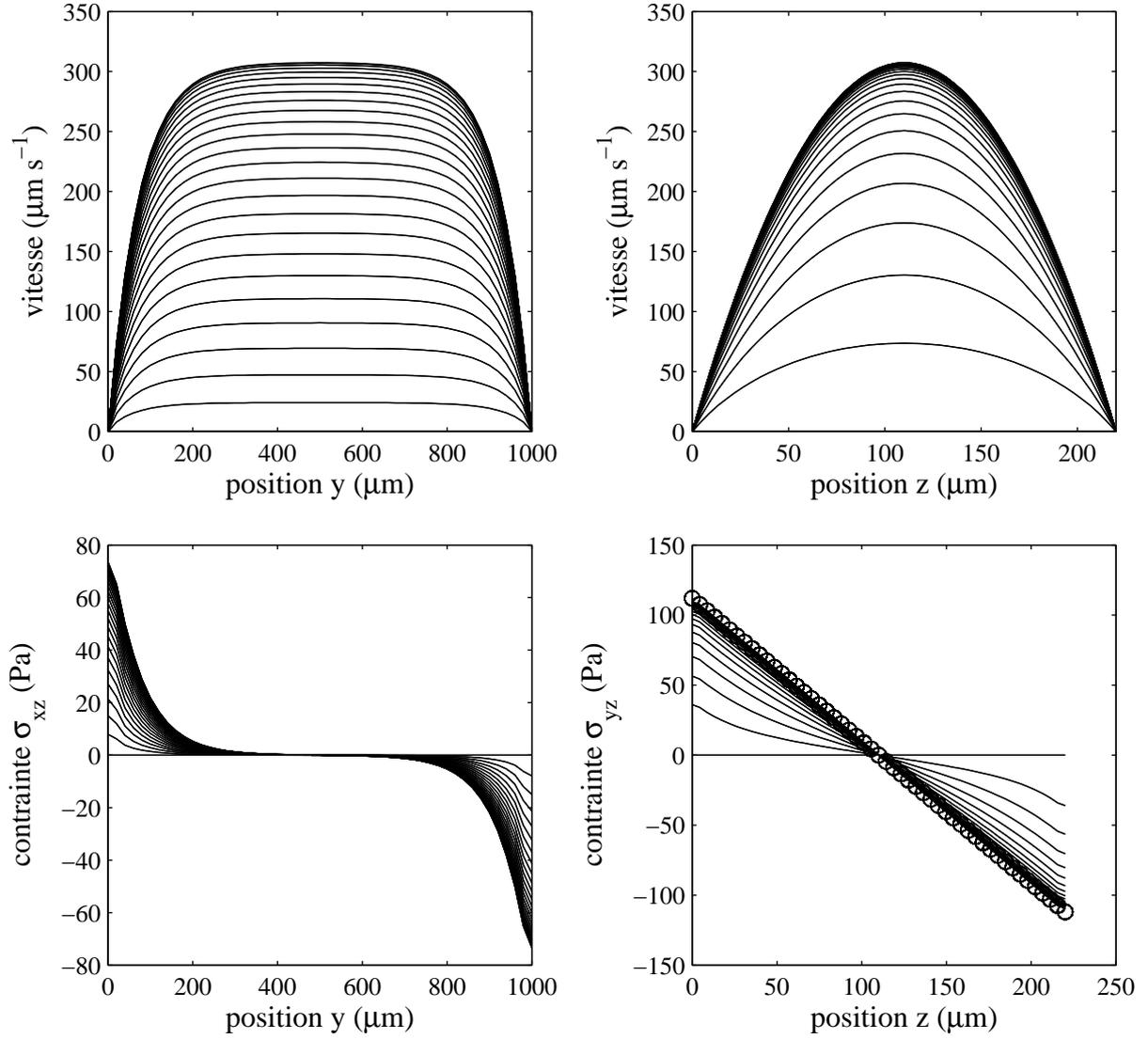


FIG. A.1 – Profils de vitesse et champ de contrainte correspondants dans un canal type canyon, selon les axes  $Y$  et  $Z$ , pour un canal aux dimensions ( $X = 5$  cm,  $Y = 1$  mm,  $Z = 220$   $\mu\text{m}$ ) et un fluide newtonien de viscosité  $20$  Pa s (équivalent à une phase non cisailée de CPC1-Sal 6%), à  $\Delta P = 500$  mbar. Le pas de  $Z$  entre deux profils est de  $20$   $\mu\text{m}$  pour l’observation le long de l’axe  $Y$ , et le pas de  $Y$  est de  $4$   $\mu\text{m}$  pour l’observation le long de l’axe  $Z$ . Les symboles ( $\circ$ ) correspondent à l’approximation du champ de contrainte donné par l’expression (2.2).

## Annexe B

### Articles publiés pendant la thèse

## Nonlocal Effects in Flows of Wormlike Micellar Solutions

Chloé Masselon,<sup>\*</sup> Jean-Baptiste Salmon, and Annie Colin<sup>†</sup>

LOF, unité mixte CNRS–Rhodia–Bordeaux 1, 178 avenue du Docteur Schweitzer, F-33608 Pessac Cedex, France

(Received 19 July 2007; published 25 January 2008)

The flow curve of wormlike micelles usually exhibits a stress plateau<sup>σ</sup> separating high and low viscosity branches, leading to shear-banded flows. We study the flow of semidilute wormlike micellar systems in a confined geometry: a straight microchannel. We characterize their local rheology thanks to particle image velocimetry. We show that flow curves cannot be described by a simple constitutive equation linking the local shear stress to the local shear rate. We demonstrate the existence of nonlocal effects in the flow of wormlike micellar systems and make use of a theoretical framework allowing the measurement of correlation lengths.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.038301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.038301)

PACS numbers: 83.80.Qr, 83.60.Fg, 83.85.Ei

Wormlike micelles are long, cylindrical aggregates of self-assembled surfactants that dynamically break and recombine [1]. Those systems exhibit a characteristic flow curve shear stress vs shear rate  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  with a stress plateau  $\sigma^*$ , separating two branches of low and high viscosity, and corresponding to different structures [2]. On the stress plateau, and at applied rates of shear, macroscopic bands of different and micellar orientations coexist [3–6]. As in an equilibrium transition, the proportion of the bands varies as  $\dot{\gamma}$  is changed in the plateau. An important feature of this transition is the existence and the robustness of the  $\sigma^*$  value for a given system. In the past decades, theoretical approaches tried to account for these observations. Spenley et al. [7] used a reptation-reaction model, initially developed for linear rheology, and proposed a constitutive law. They found a multivalued flow curve exhibiting two stable branches separated by an unstable zone where  $\sigma$  decreases as a function of  $\dot{\gamma}$ . The main difficulty on those early models was to find out a mechanism to ensure the selection of the shear stress  $\sigma^*$  at which the high shear band appears. Various criteria such as minimization of an effective nonequilibrium free energy under flow [8], boundary conditions on the normal stress in pipe flow [9], or local maximum of the flow curve were used, but shown to be only in qualitative agreement with experimental data. Then a major improvement in the theoretical description was achieved by taking into account stress propagation across the interface [10–15]. This stress flux may arise either from the Brownian diffusion of polymer to-and-fro across the interface, or from van der Waals, Coulomb, or hydrodynamic interactions between polymer chains through the interface. It has been demonstrated that the introduction of this diffusion term in the constitutive law ensures a robust  $\sigma^*$  selection [14,15]. At this stage, experimental evidence of these nonlocal terms is still missing; i.e., the breakdown of the relation linking the shear rate to the shear stress has never been reported before. To probe these mechanisms in even more details, we choose to study the rheology of wormlike micelles in a confined geometry: a straight microchannel. Contrary to

Couette and cone-and-plate cells or even large pipes [16–18], such a confined planar Poiseuille flow dramatically enhances the effect of nonlocal terms. The main originality of our work is to demonstrate the existence of nonlocal effects in the flow of a wormlike micellar system on two well-known systems and to propose a theoretical framework allowing the measurement of correlation lengths.

Our study mainly focuses on cetylpyridinium chloride (CP<sup>+</sup>, Cl<sup>−</sup>) and sodium salicylate (Na<sup>+</sup>, Sal<sup>−</sup>) in a 0.5 M NaCl brine at 22 °C [19], at 6 wt% with a molar ratio [Sal]<sup>−</sup>=[CPCl]<sup>+</sup>=0:5. We then expand our observations and analysis to another wormlike micellar system: a 0.3 M solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in a 0.405 M sodium nitrate brine (Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>−</sup>) at 25 °C [20]. Both systems range in the semidilute regime far from the isotropic-nematic transition in concentration.

We study the flow of wormlike micellar systems in a homemade straight “canyon” microchannel [21] of a large aspect ratio (height 1 mm and width  $w \approx 200 \mu\text{m}$ ). The pressure-driven flow is imposed thanks to a pressure controller with pressure drops  $\Delta P = 50\text{--}2000$  mbar. The canyon geometry is well approximated by two infinite parallel planes: streamlines follow the direction  $X$  of the channel; velocity profiles are Poiseuille-like in the transverse direction  $Z$  (canyon width) and almost uniform along the canyon height. Velocity profiles in this confined geometry are measured using particle image velocimetry [22]. In this purpose the fluid is seeded with small particles (Invitrogen FluoSpheres 1  $\mu\text{m}$ ; volumic fraction  $4 \times 10^{-5}\%$ ). Images in the  $X$ - $Z$  plane of the channel width  $w$  are acquired using an inverted fluorescent microscope, at  $40\times$  magnification, at middle height of the channel (depth of field  $\approx 1 \mu\text{m}$ ), and far enough from the inlet of the channel to measure fully developed profiles. A CCD camera coupled to an intensifier (Hamamatsu and R&D Vision) allows us to record couples of images and thus to access local velocities up to  $\approx 1 \text{ m/s}$  with a spatial resolution  $\Delta Z \approx 1 \mu\text{m}$  in the plane of the flow.

Figure 1 shows velocity profiles for the CPCl-Sal 6 wt% at different  $\Delta P$ , plotted against the normalized coordinate

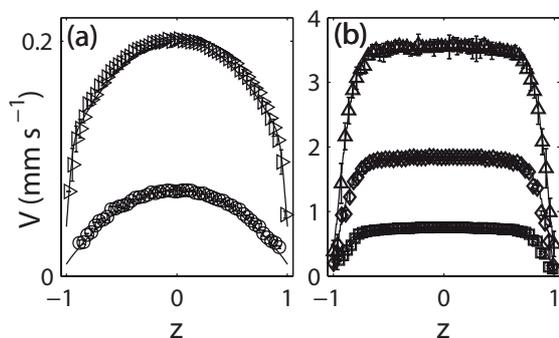


FIG. 1. Velocity profiles at (a) (○)  $\Delta P = 200$ , ( $\triangleright$ ) 300, (b) ( $\square$ ) 400, ( $\diamond$ ) 500, and ( $\times$ ) 600 mbar; solid lines correspond to the modeled profiles according to Eq. 2 with the same fitting parameters for all of them and a standard deviation  $\sigma = 83 \mu\text{m s}^{-1}$  (CPCI-Sal).

$z = 2Z = w$ . Below 200 mbar, velocity profiles correspond to Poiseuille-like flows. At 300 mbar, thin highly sheared bands start to nucleate at the lateral walls. For high  $\Delta P$ , the width  $z_v$  of these bands increases, and the profiles correspond to plug flows, with lower viscosity bands near the walls. Widths  $z_v$  are easily determined from the neat change in the slope of the profiles. At every imposed pressure drop, significant slippage is observed at the walls. Slip velocities  $V_{\text{slip}}$  are experimentally determined by linear fits of the last points of the profiles near the walls. We observe that  $V_{\text{slip}} \sim A(\Delta P = L)^\alpha$  with  $A = 6.4 \times 10^{-11} \text{ S}^{-1}$  and  $\alpha = 3/2$ , yet their contributions to the maximal velocity  $V_{\text{max}}$  remain almost constant ( $V_{\text{slip}} \approx 0.15 V_{\text{max}}$ ). Visible nonpolarized light experiments were also performed in the same canyon geometry [see Fig. 2(a)]. For the lower  $\Delta P$  ( $< 300$  mbar), homogeneous intensities throughout the width of the channel are observed. Above 300 mbar, darker bands start to nucleate at the walls, and their widths increase with  $\Delta P$ . These refraction index changes are probably due to variations of the texture of the wormlike micelles. Furthermore Fig. 2(c) shows the spatiotemporal evolution of these bands below  $\Delta P = 700$  mbar. At those  $\Delta P$  they are stable in space and time, yet they display significant fluctuations above. Figure 3 depicts the width  $z_v$  of the highly sheared bands inferred from the profiles displayed in Fig. 1, as a function of the measured widths  $z_d$  of the bands observed using visible light. It shows those darker bands correspond to the highly sheared bands nucleating at the walls above 300 mbar.

From the velocity profiles in such a microchannel flow, we can deduce the local rheological behavior [23–25]. Indeed, starting from the Stokes equation, assuming our geometry is well approximated by two infinite parallel planes, in the stationary regime and in the lubrication approximation, for any fluid the local shear stress  $\sigma$  is given by

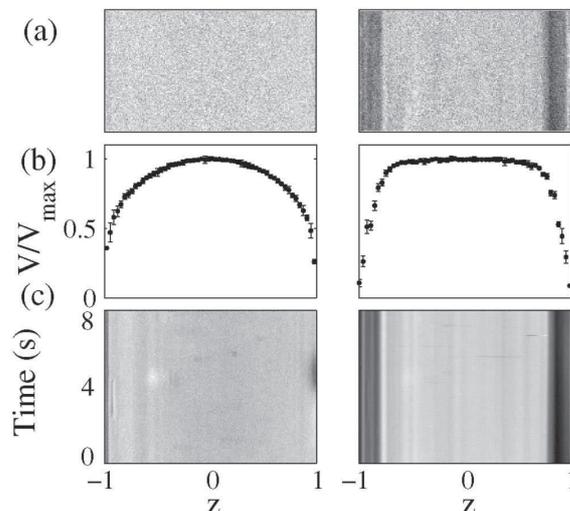


FIG. 2. (a) Visible light experiments, and (b) corresponding normalized velocity profiles at  $\Delta P = 300$  (left) and 500 mbar (right). (c) Space-time plots of the same data. For those visible light data, an homogeneous reference at  $\Delta P = 200$  mbar is subtracted (CPCI-Sal).

$$\sigma(Z) = \frac{\partial P}{\partial X} Z = \frac{\Delta P}{L} \frac{w}{2} z; \quad (1)$$

$L$  being the length of the channel, and  $\frac{\partial P}{\partial X}$  the local pressure gradient. To derive the previous relation, we assume that  $\frac{\partial P}{\partial X}$  is given by  $\Delta P = L$ , since entrance and exit effects are not significant. Indeed, rough estimates of the entrance and exit lengths for shear thinning fluids [26] lead to distances smaller than  $70 \mu\text{m}$  in our experiments, i.e., to distances at least a hundred times smaller than the length of the channel. Besides, as the local shear rate  $\dot{\gamma}$  is simply given by the local slope in the velocity profile, each  $Z$  position in the channel corresponds to a pair  $(\sigma, \dot{\gamma})$ . Hence from a single profile, we can access the whole flow curve. The local flow curves obtained by such a procedure are depicted in Fig. 4, as the global one determined by the shear-rate-imposed mode of a rheometer (TA Instruments ARG2) using a sanded cone-and-plate

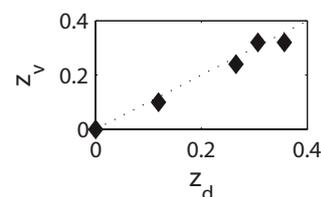


FIG. 3. Width of the highly sheared bands  $z_v$  vs width of the dark band observed in visible light  $z_d$ . The widths have been normalized by  $w/2$ , where  $w$  is the width of the channel. The dotted line corresponds to  $z_v = z_d$  (CPCI-Sal).

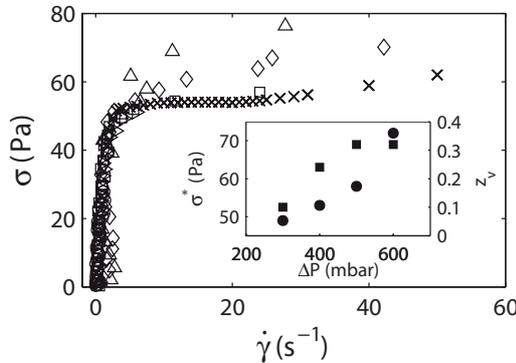


FIG. 4. Flow curve from a rheometer using a cone-and-plate cell ( $\times$ ), flow curve deduced from the velocity profiles at 200 ( $\circ$ ), 300 ( $\triangleright$ ), 400 ( $\square$ ), 500 ( $\diamond$ ), and 600 mbar ( $\natural$ ). Inset: ( $\bullet$ ) stress plateau  $\sigma^*$  vs pressure drop  $\Delta P$ ; ( $\blacksquare$ ) width of the highly sheared band  $z_v$  vs  $\Delta P$  (CPCI-Sal).

cell. There is quite good agreement between these local and global rheological behaviors, but only for  $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ , corresponding to the highly viscous branch. Above, significant discrepancies are observed. The rheological behavior of the highly sheared branch seems to vary as a function of the applied  $\Delta P$ . We focus on the values of the stress  $\sigma^*$  at the interface between the two bands deduced from  $z_v$  using Eq. (1). The inset of Fig. 4 shows clearly that  $\sigma^*$  increases significantly with the applied  $\Delta P$ . In other words,  $z_v$  vs  $\Delta P$  does not grow as much as it should if  $\sigma^*$  was constant. Note that local velocimetry experiments performed in a Couette cell (without strong shear stress gradient) or in large pipes (which is not a confined geometry) evidenced a constant  $\sigma^*$  with an increasing applied  $\dot{\gamma}$  on the same system [16–18]. However, our experiments in a confined geometry reveal that a simple description  $\sigma = f(\dot{\gamma})$  with a unique value of  $\sigma^*$  is not sufficient to describe the flow for the whole studied range  $\Delta P$ . This point is highly striking and shows that stress in wormlike micellar systems depends on other variables than  $\dot{\gamma}$ . We show thereafter that nonlocal descriptions are required to understand those phenomena. A careful theoretical analysis of the shear rate and shear stress profiles at the interface between two shear bands led Dhont [4] to the same conclusions. In order to cope with both the strong inhomogeneity of  $\dot{\gamma}$  and the abnormal polymer stress across the interface, he introduced nonlocal terms in the constitutive law to model stress diffusion. From a microscopic point of view these terms may arise from propagation of short or long range interactions between wormlike micellar chains across the interface. At steady state this leads to

$$\sigma(Z) = \eta[\dot{\gamma}(Z)]\dot{\gamma}(Z) - D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}(Z)}{\partial Z^2}; \quad (2)$$

The first term  $R(\dot{\gamma}) = \eta[\dot{\gamma}(Z)]\dot{\gamma}(Z)$  is the contribution to  $\sigma$  due to a flow in an infinite geometry with no effect of the

boundary conditions, in the absence of shear banding. The term  $D \frac{\partial^2 \dot{\gamma}}{\partial Z^2}$  is the nonlocal term. It expresses the smoothing of interfaces between bands. In planar shear flow, this model allows a robust selection of the stress plateau value  $\sigma^*$  [14,15]. In order to compare our data with this constitutive equation, we need to model  $R(\dot{\gamma})$  and solve Eq. (2) in a planar Poiseuille flow. We assume  $R(\dot{\gamma})$  is a multivalued function presenting two separated branches. For  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_+$ , the low sheared branch is Newtonian  $R(\dot{\gamma}) = \eta\dot{\gamma}$ ; for  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_+$ , the high sheared branch is shear thinning  $R(\dot{\gamma}) = A\dot{\gamma}^n$ . To solve Eq. (2), two boundary conditions are required. First, the flow is axisymmetric which leads to  $\dot{\gamma}(0) = 0$ . Second,  $\dot{\gamma}$  at the wall and the slip velocities are experimentally determined from the velocity profiles. Remembering Eq. (1), we solve Eq. (2) and fit the free parameters. Figure 1 displays a comparison between this model and our experimental data. A single set of parameters ( $D = 2.1 \times 10^{-10} \text{ Pa s m}^2$ ,  $\dot{\gamma}_+ = 5 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta = 30 \text{ Pa s}$ ,  $A = 17 \text{ S}^{-1}$ , and  $n = 0.5$ ) allows us to perfectly fit all the profiles with a standard deviation of  $3 \mu\text{m s}^{-1}$  [27]. Correlation lengths involved in the nonlocal process can be deduced by  $l = [D/\eta(\dot{\gamma})]^{1/2}$ . In the plateau region ranges from 3 to 22  $\mu\text{m}$ , in agreement with recent indirect measurements [8]. Clearly, these high characteristic lengths cannot be related to the mesh size. However, we believe that they are physically meaningful and are related to the structure induced by local concentration fluctuations in the highly sheared band. We recall that visible light microscopy reveals that the high shear band appears to be black, suggesting the existence of concentration fluctuations at a length scale larger than the micrometer (see Fig. 2). Note also, that  $l$  remains small in comparison to the gap of classical rheometers (0.5–1 mm) which induces that

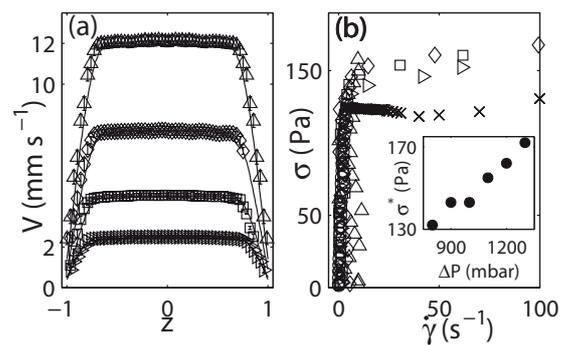


FIG. 5. (a) Velocity profiles at ( $\triangleright$ )  $\Delta P = 1000$ , ( $\square$ ) 1100, ( $\diamond$ ) 1200, and ( $\natural$ ) 1300 mbar; solid lines correspond to the modeled profiles according to Eq. (2) with the same fitting parameters for all of them and a standard deviation  $\text{std} = 398 \mu\text{m s}^{-1}$ .  $V_{\text{slip}} \sim A(\Delta P=L)^{\alpha}$  with  $A = 3.510^{-22} \text{ S}^{-1}$  and  $\alpha = 5/7$ . (b) Corresponding local flow curves, and global flow curve measured with a rheometer ( $\times$ ). Inset: stress plateau  $\sigma^*$  vs pressure drop (CTAB -  $\text{NaNO}_3$ ).

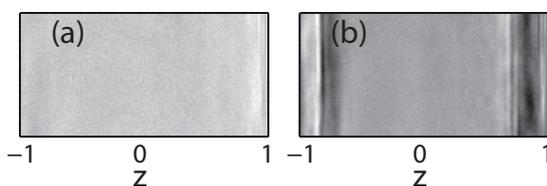


FIG. 6. Visible light experiments at  $\Delta P =$  (a) 700 and (b) 1300 mbar. A homogeneous reference at  $\Delta P = 200$  mbar is subtracted (CTAB -NaNO<sub>3</sub>).

nonlocal effects cannot be sounded in these geometries, even by performing local measurements. Figure 5 summarizes up the main results we obtained on a similar wormlike micellar system: CTAB -NaNO<sub>3</sub>. Figure 5(a) depicts velocity profiles at different pressure drops. At low  $\Delta P$  the same results were obtained by Degré et al. [29]. Figure 5(b) shows the global and local flow curves. The inset shows the evolution of  $\sigma^2$  with  $\Delta P$ . The solid lines on Fig. 5(a) correspond to the fits with Eq. (2) with a single set of parameters  $D = 2.01 \times 10^{-10}$  Pa s m<sup>2</sup>,  $\gamma_1 = 4$  s<sup>-1</sup>,  $\eta = 30$  Pa s,  $A = 39$  S/l., and  $n = 0.391$ . Correlation lengths  $l$  in the plateau region range between 3 and 8  $\mu$ m and are much larger than the ones measured by Radulescu et al. [30] using kinetic experiments. Note that these discrepancies might be due to the difficulty to properly separate in the kinetics the different steps involved in the displacement of the interface (instability, reconstruction, and front propagation) [81]. Visible light experiments (Fig. 6) also exhibit strong refractive index fluctuations in the highly sheared bands, which appear to be stable in space and time under a critical  $\Delta P$  of 1500 mbar. Note that in this case, the highly sheared bands exhibit both darker and brighter area, the interface is therefore blurred, which differs from the CPCI-Sal system. That phenomenon seems more complex, yet might be due to the smaller range of accessible correlation lengths.

To conclude, we evidenced a generic behavior of wormlike micellar solutions in the semidilute regime. Nonlocal terms are required to describe the stress propagation across the interface in shear-banded flow. These nonlocal terms have a huge importance in the selection of the position of the interface in planar Poiseuille flow. We point out that correlation lengths involved in this process are very large yet correspond to the length scale involved in the concentration fluctuations. Recent studies [31,32] suggest the existence of instabilities captured by Fielding et al. [33] using a modified Johnson Segalman model. To investigate such instabilities further, experiments at higher  $\Delta P$  are planned, as well as quantitative comparisons with microscopic models [34].

We thank Région Aquitaine for fundings and A. Ajdari, G. Degré, P. Nghe, M. Joanicot, and P. Tabeling for fruitful discussions.

\*chloe.masselon-exterieur@eu.rhodia.com

†annie.colin-exterieur@eu.rhodia.com

- [1] M. E. Cates, *Macromolecules* 20, 2289 (1987).
- [2] I. Wunderlich et al., *Rheol. Acta* 26, 532 (1987).
- [3] M. M. Britton et al., *Phys. Rev. Lett.* 78, 4930 (1997).
- [4] S. Lerouge et al., *Phys. Rev. Lett.* 81, 5457 (1998).
- [5] J.-B. Salmon et al., *Phys. Rev. Lett.* 90, 228303 (2003).
- [6] L. Be'cu et al., *Phys. Rev. Lett.* 93, 018301 (2004).
- [7] N. A. Spenley et al., *Phys. Rev. Lett.* 71, 939 (1993).
- [8] G. Porte et al., *J. Phys. II (France)* 7, 459 (1997).
- [9] T. C. B. McLeish, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 25, 2253 (1987).
- [10] J. Krug et al., *J. Stat. Phys.* 44, 535 (1986).
- [11] J. R. A. Pearson, *J. Rheol. (N.Y.)* 38, 309 (1994).
- [12] P. D. Olmsted et al., *Phys. Rev. A* 41, 4578 (1990).
- [13] P. D. Olmsted et al., *Phys. Rev. E* 56, R55 (1997).
- [14] J. K. G. Dhont, *Phys. Rev. E* 60, 4534 (1999).
- [15] C. Y. D. Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* 84, 642 (2000).
- [16] R. W. Mair et al., *J. Rheol. (N.Y.)* 41, 901 (1997).
- [17] A. F. Mendez-Sanchez et al., *J. Rheol. (N.Y.)* 47, 1455 (2003).
- [18] M. M. Britton et al., *Eur. Phys. J. B* 7, 237 (1999).
- [19] J.-F. Berret et al., *Phys. Rev. E* 55, 1668 (1997).
- [20] E. Cappelaere et al., *Colloid Polym. Sci.* 276, 1050 (1998).
- [21] P. Guillot et al., *Langmuir* 22, 6438 (2006).
- [22] J. G. Santiago et al., *Exp. Fluids* 25, 316 (1998).
- [23] H. Mullermohnsen et al., *J. Rheol. (N.Y.)* 34, 223 (1990).
- [24] B. M. Marin-Santibanez et al., *Langmuir* 22, 4015 (2006).
- [25] G. Degré et al., *Appl. Phys. Lett.* 89, 024104 (2006).
- [26] M. Collins et al., *AIChE J.* 9, 98 (1963).
- [27] We compute the standard deviation of the difference between all the experimental profiles and the theoretical ones, the standard deviation of vector  $X$  being  $\text{std} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}$ , where  $\bar{X}$  is the mean value of  $X$ , and  $N$  is its length. The range of fitting parameters we use here corresponds to a deviation  $\text{std} = V_{\text{max}}$  between fits and data of less than 4%.
- [28] P. Ballesta et al., *J. Rheol. (N.Y.)* 51, 1047 (2007).
- [29] G. Degré, Ph.D. thesis, Université Paris 6, 2007.
- [30] O. Radulescu et al., *Europhys. Lett.* 62, 230 (2003).
- [31] S. Lerouge et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 088301 (2006); S. Lerouge (private communication).
- [32] R. Ganapathy et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 108301 (2006).
- [33] S. M. Fielding et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 104502 (2006).
- [34] L. F. Rossi et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 136, 79 (2006).

## X-ray microfocussing combined with microfluidics for on-chip X-ray scattering measurements

Ray Barrett,<sup>a</sup> Marc Faucon,<sup>b</sup> John Lopez,<sup>b</sup> Galder Cristobal,<sup>c</sup> Fanny Destremaut,<sup>c</sup> Arash Dodge,<sup>c</sup> Pierre Guillot,<sup>c</sup> Philippe Laval,<sup>c</sup> Chloé Masselon<sup>c</sup> and Jean-Baptiste Salmon<sup>\*c</sup>

Received 2nd December 2005, Accepted 2nd February 2006

First published as an Advance Article on the web 27th February 2006

DOI: 10.1039/b517055a

This work describes the fabrication of thin microfluidic devices in Kapton (polyimide). These chips are well-suited to perform X-ray scattering experiments using intense microfocussed beams, as Kapton is both relatively resistant to the high intensities generated by a synchrotron, and almost transparent to X-rays. We show networks of microchannels obtained using laser ablation of Kapton films, and we also present a simple way to perform fusion bonding between two Kapton films. The possibilities offered using such devices are illustrated with X-ray scattering experiments. These experiments demonstrate that structural measurements in the 1 Å–20 nm range can be obtained with spatial resolutions of a few microns in a microchannel.

### Introduction

Microfluidics is now a well-established tool for studying chemical reactions, performing biological assays, and even answering fundamental questions of physics.<sup>1–5</sup> Microfluidic technologies also require characterization tools compatible with the miniaturization of the devices. Obviously, optical microscopy techniques are well-suited for detecting small amounts of samples in microdevices: fluorescence, IR, and Raman microscopy<sup>6–9</sup> are, for instance, routinely used to image chemical reactions on-chip.

X-ray techniques offer very powerful measurements for elemental (X-ray fluorescence) and structural analysis (X-ray diffraction). In particular, X-ray scattering is a widely used technique to determine the structure of crystallized proteins. Recently, several groups have shown that microfluidics is a very promising tool to perform high throughput screening of protein crystallization conditions.<sup>10,11</sup> For these studies the X-ray diffraction sample analysis was performed off-chip, since the device design would give rise to excessive X-ray attenuation or scattering.<sup>12</sup> Moreover, chips fabricated using materials such as polydimethylsiloxane (PDMS) display rather short life times if intense X-ray beams (such as those generated by a synchrotron) are used. Therefore, performing X-ray diffraction measurements directly on a microfluidic chip is a real challenge.

Among the few papers reporting works combining microfluidics and X-ray diffraction, one can cite Pollack et al. who successfully measured the kinetics of the folding of a specific protein using small angle X-ray scattering (SAXS)<sup>13,14</sup> (see also the related reference on RNA folding<sup>15</sup>). In this work, the authors used a pink X-ray beam focussed onto a microfluidic

mixer in order to record scattering patterns in the 0.04–0.5 Å<sup>-2</sup> range. The size of the focussed beam onto the chip is 10 × 40 μm<sup>2</sup>. To avoid background scattering from the microdevice, they sealed their microfluidic mixer with silicon nitride membranes as windows for the X-ray beam.<sup>16</sup>

Greaves and Manz recently reviewed all the problems related to X-ray analysis on microfluidic devices.<sup>12</sup> They also showed successful X-ray fluorescence measurements using on-chip X-ray generation. For X-ray scattering measurements, they reported diffraction data of weak intensities using a chip in polycarbonate of bisphenol, and using a 1 mm wide X-ray beam. The authors also indicated some recommendations in how to perform on-chip X-ray scattering measurements: (i) low absorption materials, (ii) thin chip thicknesses, (iii) high energies for small angles. In the present work, we have fabricated new microdevices in Kapton using laser ablation.<sup>17</sup> Kapton is a commercial polyimide polymer that has a relatively good resistance to the high intensities of X-ray beams generated by synchrotrons, and low absorption for X-rays in the keV energy range. The Kapton films are yellow–orange colored, indicating absorption in a certain range of visible wavelengths, but are sufficiently transparent to visualize fluid flows inside microchannels. Moreover, Kapton is highly resistant to a wide variety of solvents (acetone, benzene, toluene...) which makes it attractive for chemical applications.<sup>17</sup> We show that (i) Kapton is suitable to fabricate complex microfluidic geometries, (ii) these chips resist intense microfocussed X-ray beams and permit X-ray diffraction measurements, (iii) we also show X-ray scattering experiments performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) with a microfocussed beam at an energy of 14 keV. We have demonstrated during these experiments that both large and small angle X-ray scattering can be performed for structural analysis, in the 0.03–6 Å<sup>-2</sup> range, with a spatial resolution of a few microns. The upper limit is determined by the angular acceptance of the two dimensional detector. To illustrate these points, we present diffraction patterns of a complex fluid (wormlike micelles) undergoing a

<sup>a</sup>ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

<sup>b</sup>CELIA, UMR 5107 CNRS—Université de Bordeaux 1—CEA, Groupe PALA, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

<sup>c</sup>Laboratoire du Futur, unité mixte CNRS–Rhodia, 178 av. Schweitzer, 33600 Pessac, France.

E-mail: jean-baptiste.salmon-exterieur@eu.rhodia.com

shear-induced transition in a microchannel, as the flow rate is changed. These results also open the possibility to study the rheology of complex fluids with a spectacular spatial resolution.

### Microfabrication of Kapton chips

Polyimide-based microfluidic devices have been recently microfabricated using transfer and lamination techniques by Metz et al.<sup>18</sup> Polyimides are commonly used in microelectronics due to their thermal, electrical and mechanical properties (dielectric and passivation layers for semiconductors, protective and insulating films...). In the present work, microfluidic chips in commercial polyimide films (Kapton KJ, Dupont<sup>17</sup>) were fabricated using laser ablation techniques.

Laser ablation of polymers was first reported in 1982 using an excimer laser.<sup>19,20</sup> For highly absorbing polymers, a UV laser beam induces a photochemical decomposition known as photoablation. With increasing absorbance of the polymer, the development of thermal artifacts should diminish. Another advantage of laser ablation is that ejected material carries out a significant proportion of the initial energy thus limiting any thermal damage inside the target. Nowadays, high quality laser ablation of polyimide is mainly achieved using UV lasers operating at wavelengths of 355 or 248 nm. For instance, laser ablation at 355 nm is one of the key technologies used for via drilling of polyimide dielectric layers in printed-circuit-boards, in multi-chip-module components or in micro-electro-mechanical systems.<sup>21–23</sup> This technology has been used for several years for microdrilling of polyimide inkjet printer nozzle arrays.<sup>24,25</sup> Nevertheless, Yung et al. have demonstrated that melting occurs during polyimide ablation at 355 nm, which indicates that a photochemical mechanism contributes to the ablation process.<sup>26</sup> In addition, previous XPS analysis of polyimide has shown that the C content increases significantly during UV irradiation (355 or 248 nm), while the O content and the N content decreases, due to surface carbonization.<sup>22</sup> Recent work indicates that the use of femtosecond radiation enables both thermal and mechanical side-effects in solid targets to be minimized.<sup>27–31</sup> Adhi et al. explain that in ultrashort pulse laser ablation, the incident energy is deposited in the material in a timeframe which is shorter than the relaxation time of the material. Furthermore, due to high laser intensity and multiphoton absorption, femtosecond radiation leads to a higher probability of processing materials with sub-band gap photon energies compared to conventional IR or UV lasers.<sup>31</sup> Thus, we expect a high machining quality of polyimide using a femtosecond laser beam.

Kapton films of 10 6 10 cm<sup>2</sup> (Dupont) of thickness 75 μm were machined by laser ablation. Different complex patterns of microchannels have been manufactured. We used a diode pumped femtosecond laser (Amplitude Systemes, s-Pulse model) for polyimide engraving. A pulse duration for 400 fs at wavelength 1030 nm was used giving a maximum pulse energy of 75 mJ at 10 kHz. The laser is coupled with a beam shaping and delivering setup which includes a beam expander, a beam deflector device (scanner) and a 100 mm f-theta lens. The sample holder is mounted on a high precision XYZ motorized stage assembly. Machining occurs in air at ambient

temperature. This technique requires no surface preparation before laser machining. The width and depth of the engraved channel are measured using a laser scanning confocal microscope. Complex patterns could be performed by combining both laser hatch scanning and motorized stage translations. The motorized stage translation is used along the length axis of the channel during which hatch scanning is used across the width axis of the channel (perpendicular to the former). The channel cross sectional profile, for example square convex or concave, is achieved by adjusting scan or translation speed. Ablated thickness is about 6 μm per step. Thus, a 25 μm deep channel requires four steps. The effective engraving speed for a 100 μm wide and 30 μm deep channel is about 50 mm s<sup>-1</sup>. The high repetition rate of the laser (10 kHz) requires a high accuracy on synchronization between the scanning and laser trigger. Any uncontrolled pulsed release on the target may induce either overmachining or undesirable damage to the target. The pulse energy is set at a low level (10 mJ) in order to reduce both thermal and mechanical artifacts during laser machining. Use of a low pulse energy gives low etch rates which enables accurate control of the channel depth. For the same reason, we used a spot diameter (15 μm) smaller than the channel width (< 100 μm). Furthermore, this allows a better control of the sidewall angle (aspect ratio) in the channel.

We fabricated several complex patterns for which the roughness of the obtained microchannels did not exceed 1 μm (see Fig. 1 and 2). The main advantages of femtosecond laser ablation for this application are versatility and the possibility to micro machine 3D structures. Various topographies (depth, width) could easily be achieved by varying translation speed and number of steps. Because of low machining speeds and wide patterns, the main drawback is a long process time.

After the fabrication of microchannel networks, one has to seal the device using another Kapton film. To perform such bonding, we used Kapton KJ, a specific polyimide film which presents adhesive properties when the temperature is increased above 300 °C.<sup>17</sup> Different protocols were tested to obtain suitable bonding. We retained the following process: the two films are cleaned using isopropanol and dried with nitrogen, then sandwiched between two films of Teflon (thickness 100 μm, Dupont), and finally between two glass slides. The Teflon films do not adhere to the Kapton films when temperature is increased. We then apply a load using steel weights (# 2.5 kg) giving an approximate pressure of 10 kPa on a 5 6 5 cm<sup>2</sup> chip. Temperature ramps are controlled using a standard oven (Nabertherm). Temperature is first increased from room temperature to 300 °C in 1 h, and is then maintained at 300 °C for 20 min. Finally, the system is allowed to relax to room temperature. We encountered specific problems when channels with low aspect ratio (e.g. 75 6 1000 μm<sup>2</sup>) have been tested. In these cases, deflections of the films have been observed. We believe that commercial bonding tools, such as those used in standard cleanrooms, may overcome these difficulties, since pressure and temperature can be controlled more precisely. However, good bonding between the two films can be obtained with a simple fusion bonding protocol in a standard oven.

Finally, we used standard connections (Nanoports, Upchurch Scientific) for fluid handling (see Fig. 1(a)). The

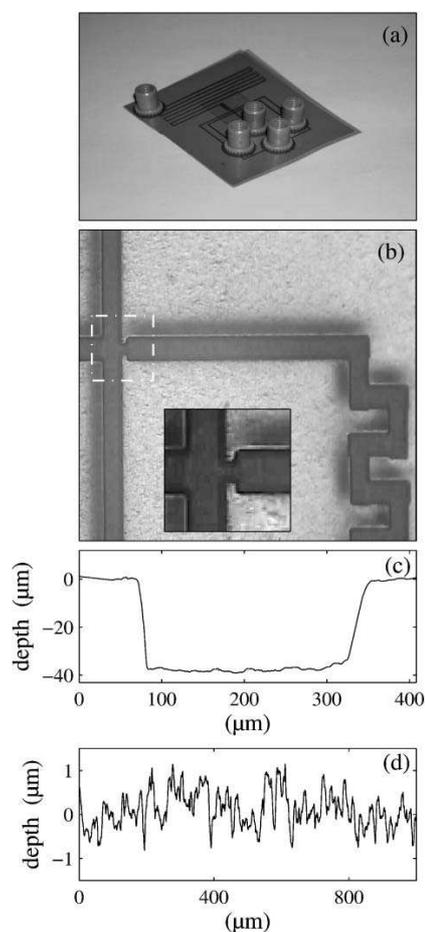


Fig. 1 (a) Example of a microdevice obtained by laser ablation in Kapton. (b) The network of microchannels of this device allows one to generate droplets using the flow focussing geometry described in ref. 32. The downstream windings allow a rapid mixing of the reactants contained in the droplet to perform chemical analysis.<sup>33,34</sup> The width of the channel is 300  $\mu\text{m}$ . Inset: details of the pinch-off droplet formation. The size of the small channel is 80  $\mu\text{m}$  wide and 200  $\mu\text{m}$  long. (c) Typical depth profile of a microchannel, and (d) its roughness measured by a profilometer. The roughness does not exceed 2 nm.

resulting chips consist of thin flexible films of Kapton, with a thickness of approximately 150  $\mu\text{m}$ . Even if the optical properties of Kapton films are not optimal, the systems are sufficiently transparent to monitor the presence of fluid flows inside the microchannels using visible light techniques. To use such devices for standard microfluidic experiments, one has to know if the bonding can withstand high pressures and if the microchannels deform under pressure. Fig. 2(c) displays a  $\Delta P$  vs.  $Q$  curve, where  $Q$  is the imposed flow rate, and  $\Delta P$  the pressure drop measured between the inlet and the outlet of a microdevice. To perform these measurements, we used a Kapton microdevice (300  $\mu\text{m}$  wide and 25  $\mu\text{m}$  deep, # 13 cm long) with two inlets and one outlet, forming a so-called T-junction. We inject in the first inlet water at various flow rates using a syringe pump (Braintree BS-8000). The outlet of

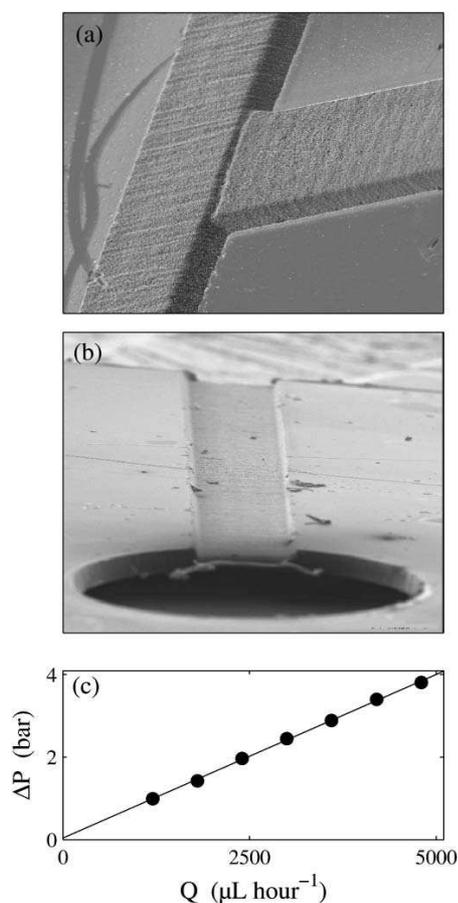


Fig. 2 (a), (b) Examples of SEM pictures of microchannels, the width of the channels are 300  $\mu\text{m}$ . (c) Pressure drop  $\Delta P$  in a microchannel vs. flow rate  $Q$ . The microchannel is 300  $\mu\text{m}$  wide, 25  $\mu\text{m}$  high and 12.4 cm long. The continuous line is the best linear fit of the data  $\Delta P = 0.0476Q + 0.0389$  ( $R^2 = 0.9991$ ). The error bars are smaller than the symbol size.

the device is at atmospheric pressure. A pressure sensor (Sensortech, ASDX100D44D) connected to the second inlet allows us to measure the pressure drop between the T-junction and the end of the microchannel (length 12.4 cm). Fig. 2(c) displays the data obtained. The linear relation between  $\Delta P$  and  $Q$  indicates that the hydrodynamic resistance of the chip is constant over the applied pressure, and therefore that the microchannel does not deform significantly. This result is consistent with similar measurements performed by Metz et al. on polyimide-based microdevices manufactured by transfer and lamination techniques.<sup>18</sup>

### X-ray microfocussing scattering experiments

A series of experiments was performed at the ESRF, at the microfocussing endstation ID18F<sup>35</sup> (see Fig. 3).

The experimental station uses aluminium compound refractive lenses<sup>36</sup> to produce a monochromatic X-ray microprobe beam of dimensions as low as 5.6  $\times$  1  $\mu\text{m}^2$  (horizontal 6 vertical) at energies which can be varied between 10 and

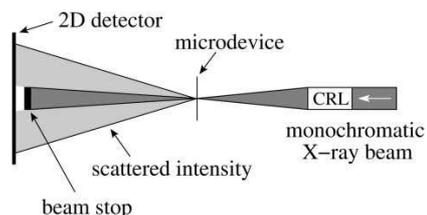


Fig. 3 Schematic setup of ID18F used for X-ray scattering measurements. The microdevice is mounted in the focal spot generated by the Compound Refractive Lens (CRL) and can be scanned in two axes orthogonally to the direction of the beam (see [www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID18F](http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID18F) for more details).

30 keV. The flux in the monochromatic ( $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ ) microbeam is typically of the order of  $10^{22}$  photons  $s^{-1}$ . The sample (in this case the microfluidic cell) can be scanned orthogonally through the focussed X-ray beam with resolutions of 0.1 mm vertically and 1 mm horizontally. This allows the cell to be accurately positioned relative to the X-ray beam and permits the study of X-ray interactions at different positions in the device. Diffraction patterns are collected using a cooled CCD detector (MAR Research, 16 bit, 2048  $\times$  6 2048 pixels, pixel size 64.276  $\mu$ m). A small beamstop absorbs the transmitted beam and prevents the saturation of the detector. Several experiments were performed using different Kapton chips. All the microdevices resisted prolonged exposure (> 1 h) to the intense microfocussed X-ray beam with no observable degradation (no leaks, no change of refractive index, no burn stains...).

Different experimental configurations were tested, and demonstrated that both small and large angle scattering data can be obtained simply by varying the distance between the microdevice and the detector. Therefore, one can readily measure diffraction patterns in the range  $0.03 < q < 6 \text{ \AA}^{-1}$ , and thus access sizes ranging from crystal structures (1  $\text{\AA}$ ) to supramolecular assemblies ( $\approx 20$  nm). In the following paragraphs, we illustrate these experiments with a specific system: wormlike micelles under shear. The energy of the X-ray beam was set to 14 keV (wavelength 0.88  $\text{\AA}$ ). A beam size of  $10 \times 6 \text{ nm}^2$  (horizontal  $\times$  vertical) with a depth of field of several centimeters was used. In this geometry, the accessible wave vectors range between 0.03 and  $3.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Wormlike micelles consist of very long cylindrical aggregates of self-assembled surfactant molecules that mimic polymer solutions, but can dynamically break and recombine.<sup>37,38</sup> The linear and non-linear rheology of these systems have been widely studied (see for instance ref. 39, 40 and references therein). In the non-linear regime and using classical rheological experiments, one generally observes the behaviour schematically displayed in Fig. 4.

(i) At low rates of shear, the wormlike micelles behave as a weak shear thinning isotropic solution. (ii) Above a critical shear rate  $\dot{\gamma}_A$  and at a given shear stress  $\sigma^*$ , one observes a plateau in the flow curve (shear stress vs. shear rate). This plateau is associated with the nucleation and growth of a low viscous and highly sheared band, suggesting a strong alignment of the wormlike micelles with the flow. The flow profile displays therefore

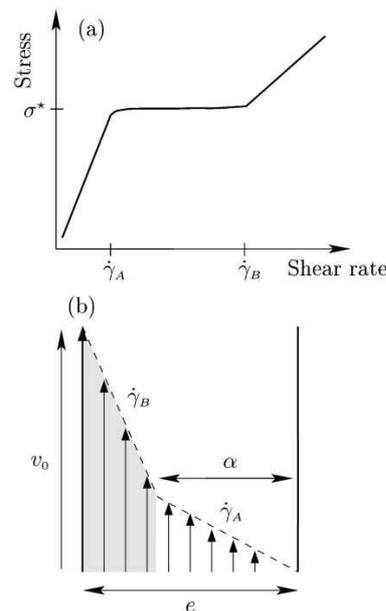


Fig. 4 (a) Schematic flow curve observed for wormlike micelles in a classical rheological experiment. The first branch ( $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_A$ ) corresponds to isotropic highly viscous micelles, whereas the second branch ( $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_B$ ) corresponds to a homogeneous low viscous state of aligned micelles. Along the plateau, one observes generally the coexistence between the two states and therefore a banded velocity profile as displayed in (b). The shear rate indicated by the rheometer is in this case  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A + \alpha v_0/e$  where  $e$  is the size of the gap of the rheological cell. Along the plateau, the proportion  $\alpha$  of the highly sheared band progressively invades the gap, as the total shear rate  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_A + \alpha \dot{\gamma}_B$  is increased.

two differently sheared bands (see Fig. 4(b)). As the shear rate is increased, this new organization fills the flow at a constant stress up to a second critical shear rate  $\dot{\gamma}_B$ . (iii) Above  $\dot{\gamma}_B$ , one recovers a second branch of increasing stress, and the flow is homogeneous again. This behaviour has been observed in many different systems, but several fundamental questions remain, and a profound understanding of these phenomena is still lacking.<sup>38-45</sup> We believe that microfluidics, providing full control of hydrodynamics at small length scales, may answer some of these questions, and offer new perspectives for the rheology of complex fluids. In the present work, we have studied a specific wormlike micellar system: cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) in  $D_2O$  at a temperature  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  and at a surfactant concentration of 20 wt%. This system has been studied by several groups,<sup>40,42</sup> and different techniques (neutron scattering, nuclear magnetic resonance) have shown that the shear-induced structure is a nematic phase.

The wormlike micelles are injected at a controlled flow rate  $Q$  using a syringe pump (Harvard apparatus) into a Kapton chip. The device consists of a straight channel of width 300  $\mu$ m and depth 40  $\mu$ m. The temperature of the system is controlled and regulated to  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  using several adhesive heaters (Minco) to control the temperature of the chip, of the tubing, and of the syringe. All the temperatures are controlled with feedback temperature measurements with Pt100 sensors (Minco). The

X-ray beam was focussed in the middle of the microchannel at a distance of # 1 cm from the inlet.

Fig. 5 shows different diffraction patterns measured on this wormlike micellar system at several flow rates. Each diffraction pattern was acquired using exposure times of 100 s, and we have subtracted from each measurement, a pattern corresponding to pure water flowing in the same region of the microchannel. To check the stability of the measurements, and be sure that the system has reached its equilibrium, several patterns are recorded for each applied flow rate. Each flow rate has been maintained for about 20 min. As shown in Fig. 5, the structure of the complex fluid evolves as the flow rate is changed. At a very low flow rate ( $Q = 1 \text{ mL h}^{-2}$ ), the diffraction patterns are isotropic rings. The structure factor exhibits a maximum at  $q = 0.08 \text{ \AA}^{-2}$ . This peak is associated with spatial correlations between the wormlike micelles at a distance # 7.8 nm. At higher flow rates ( $Q > 15 \text{ mL h}^{-2}$ ), fuzzy peaks appear on the ring, indicating some alignment of the wormlike micelles with the direction of the flow. Note that a small angle can be observed between the direction of this alignment and the direction of the flow. We cannot ensure this is not due to an artifact (imperfect alignment of the microchannel with the vertical direction) or if it corresponds to a physical effect. The contrast of these peaks on the ring increases as the flow rate is increased and for  $Q > 60 \text{ mL h}^{-2}$ , one does not observe the isotropic ring anymore. All the micelles are aligned with the flow. This pattern is a strong indication of a nematic phase.<sup>42</sup>

The goal of the present paper is not to analyse in depth these data, but rather to demonstrate the possibilities offered by such techniques. A more detailed study concerning the complex rheological behaviour of such fluids in microchannels

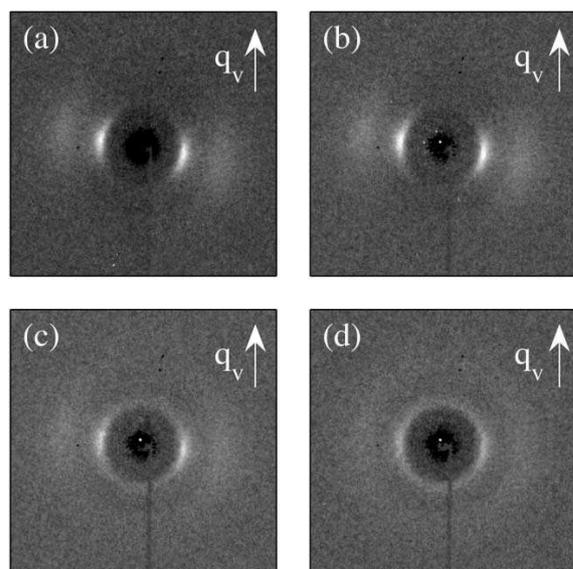


Fig. 5 Diffraction patterns measured at various flow rates in the microchannel. (a)  $Q = 125$ , (b) 60, (c) 15, and (d)  $1 \text{ mL h}^{-2}$ . The peaks are located at  $q = 0.08 \text{ \AA}^{-2}$ . The direction of the arrows indicates the flow.

(flow profiles, X-ray scattering...) is under way. Using the present approach, the structure of complex fluids can be investigated with a high spatial resolution (a few microns) in microfluidic geometries (dimensions # 100  $\mu\text{m}$ ), and therefore mapping of the structure of the fluid can be performed in the flow.

## Conclusion

In the present work, we used laser ablation techniques to manufacture new microfluidic devices based on Kapton. Networks of microchannels can be obtained with a spatial resolution of 10  $\mu\text{m}$ , and a simple fusion bonding protocol using specific Kapton films allows one to seal the microdevice. These chips are well-suited for X-ray scattering experiments since Kapton is a weak scatterer of X-rays, and can resist the high flux densities of microfocussed beams generated by a synchrotron. Using such chips, we have demonstrated that both large and small angle X-ray scattering can be measured. To illustrate this last point, we measured the structure of a complex fluid undergoing a shear-induced transition in a microchannel as the flow rate is changed.

The main result of the paper is that structural measurements in the range 1  $\text{\AA}$ –20 nm can be obtained with a spatial resolution of a few microns within a microfluidic device. This opens several possibilities for studies of protein crystallization, chemical analysis, and, as demonstrated in this work, investigation of shear on soft condensed matter.

## Acknowledgements

The authors are deeply grateful to the members of the LOF, Rhodia-CNRS laboratory in Pessac, for many discussions, and to the CREMEM (Universit  Bordeaux 1) for the SEM imaging.

## References

- 1 A. D. Stroock and G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 597.
- 2 R. F. Ismagilov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 4130.
- 3 H. A. Stone, A. D. Stroock and A. Ajdari, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2004, 36, 381.
- 4 T. Vilkner, D. Janasek and A. Manz, *Anal. Chem.*, 2004, 76, 3373.
- 5 T. M. Squires and S. R. Quake, *Rev. Mod. Phys.*, 2005, 77, 977.
- 6 J.-C. Roulet, R. Volkel, H. P. Herzig, E. Verpoorte, N. F. de Rooij and R. Dandliker, *Anal. Chem.*, 2002, 74, 3400.
- 7 D. Pan, Z. Ganim, J. E. Kim, M. A. Verhoeven, J. Lugtenburg and R. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4857.
- 8 P. Fletcher, S. Haswell and X. Zhang, *Electrophoresis*, 2003, 24, 3239.
- 9 J.-B. Salmon, A. Ajdari, P. Tabeling, L. Servant, D. Talaga and M. Joanicot, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 094106.
- 10 C. L. Hansen, E. Skordalakes, J. M. Berger and S. R. Quake, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 16531.
- 11 B. Zheng, J. D. Tice, L. S. Roach and R. F. Ismagilov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 2508.
- 12 E. D. Greaves and A. Manz, *Lab Chip*, 2005, 5, 382.
- 13 L. Pollack, M. W. Tate, N. C. Darton, J. B. Knight, S. M. Gruner, W. A. Eaton and R. H. Austin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1999, 96, 10115.
- 14 L. Pollack, M. W. Tate, A. C. Finnefrock, C. Kalidas, S. Trotter, N. C. Darnton, L. Lurio, R. H. Austin, C. A. Batt and S. M. Gruner, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86, 4962.

- 15 R. Russell, I. S. Millett, M. W. Tate, L. W. Kwok, B. Nakatani, S. M. Gruner, S. G. J. Mochrie, V. Pande, S. Doniach and D. Herschlag, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4266.
- 16 L. Pollack, 2003–2004 Cornell NanoScale Facility Research Accomplishments.
- 17 Dupont, <http://www.dupont.com/kapton/>.
- 18 S. Metz, R. Holzer and P. Renaud, *Lab Chip*, 2001, 1, 29.
- 19 R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 41, 576.
- 20 Y. Kawamura, K. Toyoda and S. Namba, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, 40, 374.
- 21 A. Beuhler, A. Tungare and J. Savic, *Circuit World*, 1998, 24, 36.
- 22 K. C. Yung and D. W. Zeng, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 145, 186.
- 23 H. Zheng, E. Gan and G. C. Lim, *Opt. Lasers Eng.*, 2001, 36, 355.
- 24 H. J. Booth, *Thin Solid Films*, 2004, 453–454.
- 25 G. Riccardi, M. Cantello, F. Mariotti and P. Giacosa, *CIRP Ann.*, 1998, 47, 145.
- 26 W. K. C. Yung, J. S. Liu, H. C. Man and T. M. Yue, *J. Mater. Process. Technol.*, 2000, 101, 306.
- 27 S. Preuss, A. Demchuk and M. Stuke, *Appl. Phys. A*, 1995, 61, 33.
- 28 B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore and M. D. Perry, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1996, 13, 459.
- 29 C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. V. Alvensleben, A. Tünnnermann, H. Welling and B. Wellegehausen, *Opt. Commun.*, 1996, 129, 134.
- 30 F. Korte, S. Nolte, B. N. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner, C. Fallnich and H. Welling, *Appl. Phys. A*, 1999, 69, 57.
- 31 K. P. Adhi, R. L. Owings, T. A. Railbar, W. D. Brown and A. P. Malshe, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 225, 324.
- 32 S. L. Anna, N. Bontoux and H. A. Stone, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 364.
- 33 H. Song and R. F. Ismagilov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 14613.
- 34 H. Song, J. D. Tice and R. F. Ismagilov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 767.
- 35 A. Somogyi, M. Drakopoulos, L. Vincze, B. Vekemans, C. Camerani, K. Janssens, A. Snigirev and F. Adams, *X-Ray Spectrom.*, 2001, 30, 242.
- 36 B. Lengeler, C. Schroer, J. Tuemmmler, B. Benner, M. Richwin, A. Snigirev, I. Snigireva and M. Drakopoulos, *J. Synchrotron Radiat.*, 1999, 6, 1153.
- 37 M. E. Cates, *Macromolecules*, 1987, 20, 2289.
- 38 N. A. Spenley, M. E. Cates and T. C. B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71, 939.
- 39 J.-F. Berret, G. Porte and J.-P. Decruppe, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, 55, 1668.
- 40 E. Fischer and P. T. Callaghan, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2001, 64, 011501.
- 41 P. D. Olmsted and P. M. Goldbart, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1990, 41, 4578.
- 42 E. Cappelaere, J.-F. Berret, J.-P. Decruppe, R. Cressely and P. Lindner, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1997, 56, 1869.
- 43 L. Bécu, S. Manneville and A. Colin, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, 018301.
- 44 S. Lerouge, J.-P. Decruppe and C. Humbert, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 5457.
- 45 J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville and F. Molino, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 228303.



# Bibliographie

- [1] J. M. ADAMS, S. M. FIELDING and P. D. OLMSTED. « The interplay between boundary conditions and flow geometries in shear banding : Hysteresis, band configurations, and surface transitions ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 151(1-3) :101–118, 2008.
- [2] P. BALLESTA, M. P. LETTINGA and S. MANNEVILLE. « Superposition rheology of shear-banding wormlike micelles ». *J. Rheol.*, 51(5) :1047–1072, 2007.
- [3] H. A. BARNES. « A Review of the Slip (Wall Depletion) of Polymer-Solutions, Emulsions and Particle Suspensions in Viscometers - Its Cause, Character, and Cure ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56(3) :221–251, 1995.
- [4] H. A. BARNES. « The yield stress - a review or 'pi alpha nu tau alpha rho epsilon iota' - everything flows? ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 81(1-2) :133–178, 1999.
- [5] D. BARTOLO, G. DEGRE, P. NGHE and V. STUDER. « Microfluidic stickers ». *Lab on A Chip*, 8(2) :274–279, 2008.
- [6] L. BÉCU, S. MANNEVILLE and A. COLIN. « Spatiotemporal dynamics of wormlike micelles under shear ». *Phys. Rev. Lett.*, 93(1) :018301, 2004.
- [7] L. BECU, S. MANNEVILLE and A. COLIN. « Yielding and flow in adhesive and non-adhesive concentrated emulsions ». *Phys. Rev. Lett.*, 96(13), 2006.
- [8] J.-F. BERRET. Rheology of wormlike micelles : equilibrium properties and shear banding transition. In Weiss R.G. and Terech P., editors, *Molecular gels*, pages 235–275. Springer edition, 2005.
- [9] J. F. BERRET, J. APPELL and G. PORTE. « Linear Rheology of Entangled Wormlike Micelles ». *Langmuir*, 9(11) :2851–2854, 1993.
- [10] J.-F. BERRET, G. PORTE and J.-P. DECRUPPE. « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles : A master dynamic phase diagram ». *Phys. Rev. E*, 55(2) :1668–1676, 1997.
- [11] J.-F. BERRET, D. C. ROUX and G. PORTE. « Isotropic-To-Nematic Transition in Wormlike Micelles Under Shear ». *J. Phys. II*, 4(8) :1261–1279, 1994.
- [12] D. V. BOGER and A. V. RAMAMURT. « Experimental Measurements of Loss Coefficients in Entrance Region of A Pipe for Viscous Power Law and Viscoelastic Fluids ». *Aiche Journal*, 16(6) :1088, 1970.

- [13] P. BOLTENHAGEN, Y. HU, E. F. MATTHYS and D. J. PINE. « Observation of Bulk Phase Separation and Coexistence in a Sheared Micellar Solution ». *Phys. Rev. Lett.*, 79 :2359, 1997.
- [14] M. M. BRITTON and P. T. CALLAGHAN. « Two-phase shear band structures at uniform stress ». *Phys. Rev. Lett.*, 78(26) :4930–4933, 1997.
- [15] M. M. BRITTON and P. T. CALLAGHAN. « Shear banding instability in wormlike micellar solutions ». *European Physical Journal B*, 7(2) :237–249, 1999.
- [16] M. M. BRITTON, R. W. MAIR, R. K. LAMBERT and P. T. CALLAGHAN. « Transition to shear banding in pipe and Couette flow of wormlike micellar solutions ». *J. Rheol.*, 43(4) :897–909, 1999.
- [17] P. T. CALLAGHAN, M. E. CATES, C. J. ROFE and J. B. A. F. SMEULDERS. « A study of the "spurt effect" in wormlike micelles using nuclear magnetic resonance microscopy ». *J. Phys. II*, 6(3) :375–393, 1996.
- [18] E. CAPPELAERE and R. CRESSELY. « Rheological behavior of an elongated micellar solution at low and high salt concentrations ». *Colloid and Polymer Science*, 276(11) :1050–1056, 1998.
- [19] M. E. CATES. « Reptation of Living Polymers - Dynamics of Entangled Polymers in the Presence of Reversible Chain-Scission Reactions ». *Macromolecules*, 20(9) :2289–2296, 1987.
- [20] M. E. CATES. « Nonlinear Viscoelasticity of Wormlike Micelles (and Other Reversibly Breakable Polymers) ». *Journal of Physical Chemistry*, 94(1) :371–375, 1990.
- [21] M. E. CATES and S. J. CANDAU. « Statics and Dynamics of Worm-Like Surfactant Micelles ». *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2(33) :6869–6892, 1990.
- [22] M. E. CATES and S. M. FIELDING. « Rheology of giant micelles ». *Advances in Physics*, 55(7-8) :799–879, 2006.
- [23] M. COLLINS and W. R. SCHOWALTER. « Behavior of Non-Newtonian Fluids in the Inlet Region of A Channel ». *A. I. Ch. E. Journal*, 9(1) :98–102, 1963.
- [24] P. G. de GENNES. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [25] J. P. DECRUPPE, E. CAPPELAERE and R. CRESSELY. « Optical and rheological properties of a semi-diluted equimolar solution of cetyltrimethylammonium bromide and potassium bromide ». *J. Phys. II*, 7(2) :257–270, 1997.
- [26] J. P. DECRUPPE, S. LEROUGE and J. F. BERRET. « Insight in shear banding under transient flow ». *Phys. Rev. E*, 63(2), 2001.
- [27] G. DEGRÉ. « *Etude microfluidique de phénomènes sous écoulement : rhéologie de fluides complexes et agrégation de particules paramagnétiques* ». Thesis/dissertation, Université Paris 6, 2007.
- [28] G. DEGRÉ, P. JOSEPH, P. TABELING, S. LEROUGE, M. CLOÛTRE and A. AJDARI. « Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels ». *Appl. Phys. Lett.*, 89(2) :024104, 2006.

- [29] J. K. G. DHONT. « A constitutive relation describing the shear-banding transition ». *Phys. Rev. E*, 60(4) :4534–4544, 1999.
- [30] O. DIAT, D. ROUX and F. NALLET. « Effect of Shear on A Lyotropic Lamellar Phase ». *J. Phys. II*, 3(9) :1427–1452, 1993.
- [31] M. DOI and S. F. EDWARDS. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 2001.
- [32] D. C. DUFFY, J. C. McDONALD, O. J. A. SCHUELLER and G. M. WHITESIDES. « Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane) ». *Analytical Chemistry*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [33] Guyon E., Hulin J.-P. and Petit L.. *Hydrodynamique physique*. Savoirs actuels. Edp sciences - cnrs edition edition, 1994.
- [34] S. M. FIELDING and P. D. OLMSTED. « Spatiotemporal oscillations and rheochaos in a simple model of shear banding ». *Phys. Rev. Lett.*, 92(8), 2004.
- [35] S. M. FIELDING and P. D. OLMSTED. « Nonlinear dynamics of an interface between shear bands ». *Phys. Rev. Lett.*, 96 :104502, 2006.
- [36] E. FISCHER and P. T. CALLAGHAN. « Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles ». *Phys. Rev. E*, 6401(1), 2001.
- [37] White F.M.. *Fluid Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 2003.
- [38] R. GANAPATHY and A. K. SOOD. « Intermittency route to rheochaos in wormlike micelles with flow-concentration coupling ». *Phys. Rev. Lett.*, 96 :108301, 2006.
- [39] C. GRAND, J. ARRAULT and M. E. CATES. « Slow transients and metastability in wormlike micelle rheology ». *J. Phys. II*, 7(8) :1071–1086, 1997.
- [40] P. GUILLOT, P. PANIZZA, J.-B. SALMON, M. JOANICOT, A. COLIN, C. H. BRUNEAU and T. COLIN. « Viscosimeter on a microfluidic chip ». *Langmuir*, 22(14) :6438–6445, 2006.
- [41] W. M. HOLMES, M. R. LOPEZ-GONZALEZ and P. T. CALLAGHAN. « Fluctuations in shear-banded flow seen by NMR velocimetry ». *Europhys. Lett.*, 64(2) :274–280, 2003.
- [42] SPRAKEL J., SPRUIJT E., VAN DER GUCHT J. and M.A.COHEN STUART. « Banded and complex flow of model transient networks ». Abstract, 2008.
- [43] M. W. JOHNSON and D. SEGALMAN. « Model for Viscoelastic Fluid Behavior Which Allows Non-Affine Deformation ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2(3) :255–270, 1977.
- [44] P. JOSEPH and P. TABELING. « Direct measurement of the apparent slip length ». *Phys. Rev. E*, 71(3), 2005.
- [45] A. KHATORY, F. LEQUEUX, F. KERN and S. J. CANDAU. « Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High-Salt Content ». *Langmuir*, 9(6) :1456–1464, 1993.
- [46] R. G. LARSON, E. S. G. SHAQFEH and S. J. MULLER. « A Purely Elastic Instability in Taylor-Couette Flow ». *Journal of Fluid Mechanics*, 218 :573–600, 1990.

- [47] F. LEQUEUX. « Reptation of Connected Wormlike Micelles ». *Europhys. Lett.*, 19(8) :675–681, 1992.
- [48] S. LEROUGE, M. ARGENTINA and J.-P. DECRUPPE. « Interface instability in shear-banding flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 96(8) :088301, 2006.
- [49] S. LEROUGE, J.-P. DECRUPPE and J.-F. BERRET. « Correlations between rheological and optical properties of a micellar solution under shear banding flow ». *Langmuir*, 16(16) :6464–6474, 2000.
- [50] S. LEROUGE, J.-P. DECRUPPE and P. OLMSTED. « Birefringence banding in a micellar solution or the complexity of heterogeneous flows ». *Langmuir*, 20(26) :11355–11365, 2004.
- [51] C. Y. D. LU, P. D. OLMSTED and R. C. BALL. « Effects of nonlocal stress on the determination of shear banding flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 84(4) :642–645, 2000.
- [52] R. W. MAIR and P. T. CALLAGHAN. « Observation of shear banding in worm-like micelles by NMR velocity imaging ». *Europhys. Lett.*, 36 :719, 1996.
- [53] R. W. MAIR and P. T. CALLAGHAN. « Shear flow of wormlike micelles in pipe and cylindrical Couette geometries as studied by nuclear magnetic resonance microscopy ». *J. Rheol.*, 41(4) :901–924, 1997.
- [54] S. MANNEVILLE. « Recent experimental probes of shear banding ». *Rheol. Acta*, 47(3) :301–318, 2008.
- [55] B. M. MARIN-SANTIBANEZ, J. PÉREZ-GONZALEZ, L. de VARGAS, F. RODRIGUEZ-GONZALEZ and G. HUELSZ. « Rheometry - PIV of shear-thickening wormlike micelles ». *Langmuir*, 22(9) :4015–4026, 2006.
- [56] A. F. MENDEZ-SANCHEZ, J. PEREZ-GONZALEZ, L. de VARGAS, J. R. CASTREJON-PITA, A. A. CASTREJON-PITA and G. HUELSZ. « Particle image velocimetry of the unstable capillary flow of a micellar solution ». *J. Rheol.*, 47(6) :1455–1466, 2003.
- [57] E. MILLER and J. P. ROTHSTEIN. « Transient evolution of shear-banding wormlike micellar solutions ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 143 :22–37, 2007.
- [58] N. A. MORTENSEN, F. OKKELS and H. BRUUS. « Reexamination of Hagen-Poiseuille flow : shape dependence of the hydraulic resistance in microchannels ». *Phys. Rev. E*, 71(5 Pt 2) :057301, 2005.
- [59] H. MULLERMOHNSSEN, D. WEISS and A. TIPPE. « Concentration Dependent Changes of Apparent Slip in Polymer-Solution Flow ». *J. Rheol.*, 34(2) :223–244, 1990.
- [60] P. D. OLMSTED, O. RADULESCU and C. Y. D. LU. « Johnson-Segalman model with a diffusion term in cylindrical Couette flow ». *J. Rheol.*, 44(2) :257–275, 2000.
- [61] M. G. OLSEN and R. J. ADRIAN. « Out-of-focus effects on particle image visibility and correlation in microscopic particle image velocimetry ». *Experiments in Fluids*, 29 :S166–S174, 2000.
- [62] U. OLSSON, O. SODERMAN and P. GUERING. « Characterization of Micellar Aggregates in Viscoelastic Surfactant Solutions - A Nuclear-Magnetic-Resonance and Light-Scattering Study ». *Journal of Physical Chemistry*, 90(21) :5223–5232, 1986.

- [63] Patrick OSWALD. *Rhéophysique, ou comment coule la matière*. Collection Echelle. Belin edition, 2005.
- [64] P. PAKDEL and G. H. MCKINLEY. « Elastic instability and curved streamlines ». *Phys. Rev. Lett.*, 77(12) :2459–2462, 1996.
- [65] C. PRADERE, M. JOANICOT, J. C. BATSALÉ, J. TOUTAIN and C. GOURDON. « Processing of temperature field in chemical microreactors with infrared thermography ». *QUIRT J.*, 3(1) :117–123, 2006.
- [66] O. RADULESCU, P. D. OLMSTED, J.-P. DECRUPPE, S. LEROUGE, J.-F. BERRET and G. PORTE. « Time scales in shear banding of wormlike micelles ». *Europhys. Lett.*, 62(2) :230–236, 2003.
- [67] O. RADULESCU, P. D. OLMSTED and C. Y. D. LU. « Shear banding in reaction-diffusion models ». *Rheol. Acta*, 38(6) :606–613, 1999.
- [68] A. RAGOULLIAUX, G. OVARLEZ, N. SHAHIDZADEH-BONN, Benjamin HERZHAFT, T. PALERMO and P. COUSSOT. « Transition from a simple yield-stress fluid to a thixotropic material ». *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 76(5 Pt 1) :051408, 2007.
- [69] H. REHAGE and H. HOFFMANN. « Viscoelastic Surfactant Solutions - Model Systems for Rheological Research ». *Molecular Physics*, 74(5) :933–973, 1991.
- [70] R.G.LARSON. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [71] R.S.BRODKEY. *The phenomena of fluid motion*. Dover Publications, 1995.
- [72] J. B. SALMON, L. BECU, S. MANNEVILLE and A. COLIN. « Towards local rheology of emulsions under Couette flow using Dynamic Light Scattering ». *Eur. Phys. J. E*, 10(3) :209–221, 2003.
- [73] J.-B. SALMON, A. COLIN, S. MANNEVILLE and F. MOLINO. « Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles ». *Phys. Rev. Lett.*, 90(22) :228303, 2003.
- [74] J. G. SANTIAGO, S. T. WERELEY, C. D. MEINHART, D. J. BEEBE and R. J. ADRIAN. « A particle image velocimetry system for microfluidics ». *Experiments in Fluids*, 25(4) :316–319, 1998.
- [75] E. S. G. SHAQFEH. « Purely elastic instabilities in viscometric flows ». *Annual Review of Fluid Mechanics*, 28 :129–185, 1996.
- [76] N. A. SPENLEY, M. E. CATES and T. C. B. MCLEISH. « Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles ». *Phys. Rev. Lett.*, 71(6) :939–942, 1993.
- [77] H. L. WEISSBERG. « End correction for slow viscous flow through long tubes ». *Phys. Fluids*, 5(9) :1033–1036, 1962.
- [78] E. K. WHEELER, P. FISCHER and G. G. FULLER. « Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution ». *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 75 :193, 1998.

- [79] A. S. WUNENBURGER, A. COLIN, J. LENG, A. ARNEODO and D. ROUX. « Oscillating viscosity in a lyotropic lamellar phase under shear flow ». *Phys. Rev. Lett.*, 86(7) :1374–1377, 2001.
- [80] Y. N. XIA and G. M. WHITESIDES. « Soft lithography ». *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(5) :551–575, 1998.