HAL
open science

Ecoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques

Amandine Cuenca

To cite this version:

Amandine Cuenca. Ecoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Bordeaux 1 Sciences et Technologie; Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : . tel-00820571

HAL Id: tel-00820571

https://theses.hal.science/tel-00820571

Submitted on 6 May 2013

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.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

N° d'ordre : 4606

THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Amandine CUENCA

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physique-chimie

Ecoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques

---

Soutenue le 9 novembre 2012

Après avis de :

Mme	Elisabeth CHARLAIX	Rapporteur
Mme	Catherine BARENTIN	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Frédéric NALLET	Président du jury
Mme	Catherine BARENTIN	Rapporteur
Mme	Elisabeth CHARLAIX	Rapporteur
M.	Frédéric RESTAGNO	Examinateur
M.	Pierre JOSEPH	Examinateur
M.	Hugues BODIGUEL	Examinateur
M.	Patrick MAESTRO	Examinateur

Laboratoire du Futur
UMR 5258 Rhodia-Solvay/CNRS/Université Bordeaux 1

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Ecoulements de fluides complexes dans des canaux sub-microniques

Résumé :
Les écoulements de fluides complexes à l'échelle sub-micronique est une problématique rencontrée dans des domaines aussi divers que la récupération assistée du pétrole ou la lubrification des surfaces. Un fluide complexe a des propriétés rhéologiques riches, dues à la présence d'objets déformables en solution, comme les pelotes de polymère. Les phénomènes de surface, comme le glissement jouent un rôle important aux petites échelles. La question de l'effet du confinement sur la rhéologie de solutions de polymères est abordée. Nous caractérisons la taille des objets en solution et la rhéologie volumique des fluides. Grâce au développement d'une technique de photobleaching de fluorescence pour la mesure de vitesse d'écoulement dans des canaux sub-microniques, nous déterminons la viscosité effective des fluides en géométrie confinée. Cette approche expérimentale nous permet de montrer que le confinement induit une diminution de la viscosité effective des fluides. Une mesure directe des vitesses et longueurs de glissement est réalisée en microcanaux par vélocimétrie de particules (micro-PIV). Ces données mettent en évidence une réduction du glissement en géométrie confinée, qui est interprétée en termes de modification du mécanisme de glissement. Une distinction entre le comportement volumique et les phénomènes de surface ne permet plus de rendre compte du comportement du fluide à l'échelle sub-micronique. Une étude préliminaire des écoulements de solutions de tensioactifs à l'échelle sub-micronique est également proposée.
Mots clés : Nanofluidique, géométrie confinée, rhéologie, fluides complexes

Sub-micron flow of complex fluids

Abstract :
Rheology of high molecular weight polymer solutions at submicroscale is investigated, with a particular emphasis on the wall slip characterization. Our approach is to measure the velocity of a pressure-driven flow in sub-microchannels in order to determine an effective viscosity of fluids. We have been using fluorescence photobleaching as a non-invasive technique to evaluate the velocity of a pressure-driven flow in 175 to 4000 nm high channels. A striking reduction of the effective viscosity is observed with the confinement, as compared to the bulk one. Direct measurement of slip velocity in microchannels is performed, using z-resolved micro-Particle Image Velocimetry (PIV). This study enables to draw two important conclusions, which have never been experimentally demonstrated. Slippage of polymer solutions in the semi-dilute unentangled regime is greatly reduced by confinement. A distinction of bulk and surface phenomena seems no longer valid at the submicroscale. This experimental method is also adapted to the study of surfactant solutions flows at the submicroscale.
Key words : Nanofluidics, confined geometry, rheology, complex fluids

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Patrick Maestro, directeur du LOF, d'avoir accepté de diriger cette thèse, de m'avoir accueillie au laboratoire et permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Je remercie également les institutions, l'université Bordeaux 1 et les co-financeurs de ma thèse, le CNRS et Rhodia-Solvay d'avoir permis la réalisation de ce projet. J'adresse aussi mes remerciements aux membres de mon jury de thèse : Catherine Barentin et Elisabeth Charlaix, qui ont accepté de rapporter ma thèse, Frédéric Restagno, Frédéric Nallet et Pierre Joseph pour leur lecture attentive de mon manuscrit et la richesse des discussions qui ont suivi.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon encadrant de thèse, Hugues Bodiguel. Je lui suis reconnaissante pour le temps qu'il m'a accordé, sa patience et ses qualités pédagogiques et scientifiques. J'ai beaucoup appris et pris grand plaisir à travailler à ses côtés. Il a su me communiquer sa passion pour la recherche et son enthousiasme à l'égard de mes travaux ont été prépondérants pour la réussite de cette thèse. Ses attentes et son niveau d'exigence m'ont motivé à me dépasser. Je lui adresse ainsi ma gratitude pour m'avoir convaincu d'entreprendre cette grande aventure.

Je tiens également à remercier Samuel Marre d'avoir accepté de partager ses connaissances en microfabrication et de m'avoir accueillie à l'ICMCB, chaque fois que j'en ai eu besoin.

Un grand merci à l'équipe académique et l'équipe « Fluides Complexes » en particulier : Annie Colin et Hugues Bodiguel qui animent et guident nos nombreuses discussions et leurs étudiants : Vincent, Nora, Julien, Laetitia, Lingguo et Christophe avec qui j'ai le plus échangé. Je sais tout particulièrement gré à ma colocataire de bureau, Laure Daubersies, pour ses encouragements quotidiens tout au long de notre rédaction. Sa bonne humeur communicative m'a souvent fait retrouver le sourire. Un merci tout particulier à Chloé Masselon qui m'a donné de précieux conseils tout au long de ma thèse et qui a su m'aiguiller dans les moments les plus cruciaux.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Mikel Morvan et Steven Meeker pour avoir participé à l'enrichissement des problématiques en apportant une dimension applicative au projet.

Merci à Hugues, Céline (pour la chasse aux fautes d'orthographe), Chloé, Patrick, Julien, Guillaume, Hélène et Steve pour leurs relectures scrupuleuses de mon manuscrit. Leurs nombreux conseils et suggestions m'ont souvent aidé à clarifier mes propos.

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux que j'ai

pu côtoyer au LOF, qui m'ont aidé à maintes reprises et qui ont contribué à la réalisation de ce projet. Je remercie aussi les personnes qui m'ont aidé à préparer mon pot de thèse. J'ai pris plaisir à organiser cette journée pour partager mon travail et j'ai été largement récompensée en retour.

Mes remerciements s'adressent enfin à ma famille, mes parents et ma soeur pour leur soutien inconditionnel et leur présence quotidienne. Merci aussi à mes amies, Anne-Sophie et Véronique d'avoir animé avec joie et bonne humeur mes précieux temps libres. Enfin, je remercie Virsna de m'avoir accompagnée dans cette aventure et entourée de toute sa sérénité.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Table des matières

1 Conception d'un dispositif expérimental **15**
1.1 Dimensionnement d'un dispositif micro-nanofluidique 19
1.1.1 Le contrôle des écoulements par la pression 19
1.1.2 Validité de l'hypothèse des faibles débits 21
1.1.3 Prévenir le bouchage des canaux 23
1.1.4 Fabrication des masques 23
1.2 Microfabrication de dispositifs en verre ou verre-silicium 24
1.2.1 Principales étapes de l'élaboration d'un dispositif 25
1.2.2 Photolithographie et gravure des micro et nanocanaux 26
1.2.2.1 Protection du verre par des couches métalliques 26
1.2.2.2 Dépôt d'une résine photosensible 26
1.2.2.3 Photolithographie 26
1.2.2.4 Développement de la résine et gravure des couches métalliques 27
1.2.2.5 Gravure du verre 27
1.2.2.6 Nettoyage des wafers 28
1.2.3 Collage thermique ou anodique des micro et nanocanaux 28
1.2.3.1 Collage thermique 29
1.2.3.2 Collage anodique 29
1.2.4 Mesure de la profondeur des canaux 30
1.2.4.1 Méthode hydrodynamique 30
1.2.4.2 Méthode par comparaison d'intensité de fluorescence . . . 32

2 Extinction de fluorescence : mesure de vitesse et dispersion hydrodynamique **37**
2.1 Introduction 38
2.2 Materials and methods 39
2.2.1 Chip design and pressure control 39
2.2.2 Fabrication details 41
2.2.3 Imaging and bleaching 41
2.2.4 Fluids 42
2.3 Analysis 42
2.4 Results and discussion 44
2.4.1 Velocity 46

2.4.2 Effective diffusion coefficient 48
2.4.3 Lateral dispersion 50
2.4.4 Application to a polymer solution 52

3 Rhéologie volumique des solutions de polymères 55
3.1 Les systèmes polymère/solvant utilisés 57
3.1.1 Le polystyrène dans le DCB/DMSO en présence de résorufine . . . 58
3.1.2 Le polyacrylamide dans l'eau en présence de fluorescéine 58
3.2 Rappels théoriques sur les solutions de polymères neutres 59
3.2.1 Rayon de giration 59
3.2.2 Régimes de concentration et dimensions caractéristiques 60
3.2.2.1 Le régime dilué 60
3.2.2.2 Le régime semi-dilué 61
3.2.2.3 Viscosité des solutions de polymères neutres 62
3.3 Rappels théoriques sur les solutions de polyélectrolytes 65
3.3.1 Condensation des contre-ions sur la chaîne : théorie de Manning (1) 65
3.3.2 Régimes de concentration 66
3.3.3 Le régime dilué 67
3.3.3.1 Le cas des chaînes courtes 67
3.3.3.2 Le cas des chaînes longues 68
3.3.4 Concentration critique de recouvrement 68
3.3.5 Concentration critique d'enchevêtrement 69
3.3.6 Le régime semi-dilué 69
3.3.6.1 Viscosité des solutions de polyélectrolytes 70
3.3.7 Effet de la modification de la force ionique par ajout de sel 71
3.3.7.1 Viscosité des solutions de polyélectrolytes en présence de sel (NaCl) 72
3.4 Caractérisation de la rhéologie volumique des solutions de polymères . . . 74
3.4.1 Quelques rappels de rhéologie 74
3.4.1.1 Viscoélasticité linéaire 74
3.4.1.2 Courbes d'écoulement 75
3.4.2 Préparation des solutions 76
3.4.2.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange de dichlorobenzène et de diméthylsulfoxyde en proportion massique 90/10 76
3.4.2.2 Solutions de polyacrylamides dans l'eau DI 76
3.4.3 Courbes d'écoulement au rhéomètre : viscosité, η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ 78
3.4.3.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange DCB/DMSO . 78
3.4.3.2 Solutions aqueuses de polyacrylamides sans ajout d'espèces chargées 79
3.4.3.3 Solutions aqueuses de polyacrylamides : augmentation de la force ionique par ajout de sel, NaCl 81

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

3.4.4 Module élastique, G' et module visqueux G'' en fonction de la fréquence de cisaillement ω . . . 83
3.4.5 Détermination de C^* ou C_e et des tailles d'objets en solution . . . 84
3.4.5.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange de DCB/DMSO 85
3.4.5.2 Solutions aqueuses de polyacrylamides . . . 86

4 Glissement des solutions de polymères aux parois 95
4.1 Le glissement des solutions de polyacrylamides . . . 99
4.1.1 Dispositif expérimental pour l'acquisition de profils de vitesse par suivi de particules . . . 99
4.1.1.1 Scan 1 : détermination du profil de vitesse . . . 101
4.1.1.2 Scan 2 : détermination de la position de la paroi . . . 103
4.1.2 Expression du profil de vitesse dans un canal droit, en présence d'un glissement . . . 105
4.1.3 Validation des mesures de profils de vitesse avec des fluides simples 107
4.1.4 Solutions de polyacrylamides . . . 108
4.1.4.1 Profils de vitesse dans un canal microfluidique par PTV . 108
4.1.4.2 Vitesses de glissement . . . 108
4.1.4.3 Longueur de glissement et couche de déplétion . . . 111
4.1.4.4 Discussion . . . 115
4.2 Le glissement des solutions de polystyrènes . . . 118
4.2.1 Mesure de vitesse de glissement par une méthode de Rabinowitsch . 118

5 Ecoulement de solutions de polymères à l'échelle sub-micronique 125
5.1 Viscosités effectives de solutions de HPAM . . . 127
5.1.1 Relation vitesse-pression . . . 128
5.1.2 Effet du confinement sur la viscosité effective . . . 128
5.1.3 Le rôle du glissement sur la viscosité effective . . . 131
5.1.3.1 Comparaison des vitesses moyennes en géométrie confinée avec les vitesses de glissement mesurées en microcanal . . 132
5.2 Solutions de polystyrènes . . . 138
5.2.1 Réduction de viscosité effective et réduction du glissement avec le confinement . . . 139
5.3 Discussion . . . 141
5.3.1 Effet des surfaces . . . 141
5.3.2 Viscosité à l'échelle sub-micronique . . . 142
5.3.3 La filtration : un effet du second ordre . . . 143
5.3.3.1 Polymères fluorescents . . . 143
5.3.4 Réduction du glissement en géomètrie confinée . . . 145

6 Rhéologie de systèmes autoassemblés de tensioactifs 149
6.1 Les systèmes autoassemblés de tensioactifs : caractérisation . . . 153
6.1.1 Formulation commerciale . . . 153

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

6.1.2 Formulation modèle : un mélange d'EDA et d'acides gras dans l'eau 154
6.1.3 Formulations modèle en présence de zinc : un mélange d'EDA et d'acides gras dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc 155
6.2 Comparaison des rhéologies volumiques et à l'échelle sub-micronique 159
6.2.1 Formulations modèle : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau et formulation commerciale 159
6.2.1.1 Rhéologie volumique : systèmes newtoniens 159
6.2.1.2 Rhéologie à l'échelle sub-micronique 160
6.2.1.3 Evolution de la viscosité avec le confinement 161
6.2.2 Formulation modèle : mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau en phase lamellaire 162
6.2.2.1 Rhéologie volumique : système rhéofluidifiant 162
6.2.2.2 Rhéologie confinée : fluide à seuil 162
6.2.3 Formulations modèle en présence de zinc : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc 165
6.2.3.1 Rhéologie volumique 166
6.2.3.2 Rhéologie à l'échelle sub-micronique 166
6.2.3.3 Evolution de la viscosité avec le confinement 167

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Introduction

Le confinement de fluides complexes est une problématique intéressante dont la compréhension est un véritable enjeu dans de nombreux domaines.

Les fluides complexes sont composés de solutés ou d'objets de grandes tailles dispersés dans un solvant. Nous allons parler de confinement de fluides complexes dès lors que la taille des objets en solution est proche de celle du canal. Les échelles de tailles mises en jeu dépendent par conséquent du système étudié. Le confinement d'émulsions (2), concentrées dans des microcanaux, a permis de mettre en évidence des effets non-locaux et coopératifs de réarrangements de gouttes. Les suspensions de particules (3; 4; 5; 6; 7) ou de globules rouges (8), confinées à l'échelle micrométrique, montrent des effets de fluctuation de vitesse, de migration des particules, etc. Les écoulements de micelles géantes en géométrie confinée (9; 10) révèlent des comportements de glissement proche des parois et de « shear banding » des solutions.

Par ailleurs, le confinement de solutions auto-assemblées de tensioactifs joue un rôle déterminant dans un procédé de tréfilage. Il s'agit d'une problématique d'intérêt pour Rhodia, qui s'intéresse de près à la formulation de lubrifiants aqueux. Le tréfilage consiste à la réduction du diamètre d'un fil par passage dans une vingtaine de filières. Le bon état de surface du fil métallique et la dissipation de chaleur sont assurés par le bain de lubrifiant dans lequel sont immergées les filières. Le lubrifiant est entraîné dans la filière et forme un film suffisamment épais pour séparer complètement les deux surfaces et éviter un contact entre solides. La formation et la stabilité de ce film dépend entre autres de la rhéologie de la solution. Dans une telle configuration, la taille du film, pouvant atteindre 300 nm, est proche de celle des objets en solution qui sont généralement des vésicules de tensioactifs.

Les récentes avancées sur les techniques de microfabrication ont permis le développement de problématiques liées aux écoulements en nanofluidique.

Le confinement de fluides simples impose de diminuer la taille du canal à quelques nanomètres. Plusieurs d'études ont montré que les descriptions hydrodynamiques macroscopiques et en particulier l'équation de Navier-Stockes sont valides jusqu'à l'échelle du nanomètre, correspondant à quelques couches moléculaires de fluide (11). La présence d'une couche de Debye aux surfaces peut influencer l'écoulement des fluides à l'échelle nanométrique. Le verre présente des charges de surface négatives. Sur une faible épaisseur de fluide, appelée couche de Debye, seuls des contre-ions sont présents pour assurer l'électroneutralité

en surface. Plus la concentration en ions dans la solution est élevée, plus la couche de Debye est fine. Dans le cas d'une solution de force ionique très faible, la couche de Debye peut atteindre 100 nm. On comprend donc qu'en nanofluidique, les couches de Debye peuvent se recouvrir et former des canaux dans lesquels seules les molécules de solvant et les ions positifs peuvent circuler. Cette perméabilité sélective d'une membrane de nanopores peut être utilisée pour la désalinisation de l'eau par osmose inverse. Un autre exemple de confinement moléculaire dans les deux directions est l'écoulement de l'eau dans des nanotubes de carbones (12). Enfin, la présence de couches de Debye modifie également le coefficient de diffusion effectif de macromolécules dans un nanocanal (13). Le décryptage de l'ADN a été un important facteur de développement de la nanofluidique (14). Pour des applications liées au décryptage du génome, l'étude du confinement de brins d'ADN dans des nanopores a connu un essor important. Il apparait clairement que l'étude du comportement d'une seule molécule, nécessite un confinement dans les deux directions. Par passage dans des nanocanaux, il est possible d'étudier la cinétique de dépliement d'une chaîne d'ADN dans le but de remonter à sa structure moléculaire (14).

Dès lors, on comprend que l'échelle de confinement est choisie en fonction du système d'intérêt et des échelles de tailles qui le caractérisent.

Dans le cas de solutions de polymères, l'échelle pertinente pour étudier un effet de confinement est l'échelle sub-micronique. On retrouve des problématiques de nano-écoulement de solutions de polymères dans de nombreux domaines. Le premier exemple concerne la récupération assistée du pétrole, sujet dont les retombées scientifiques et économiques sont cruciales. Les réservoirs de pétrole sont des milieux poreux de perméabilités variables. Certaines roches, peu perméables, peuvent présenter des pores dont le diamètre est inférieur au micromètre. La récupération tertiaire du pétrole par méthode chimique peut consister à injecter des fluides complexes dans un réservoir dans le but d'augmenter le taux de récupération (15). Ces problématiques présentent un intérêt certain pour Rhodia. Les polymères, comme les polyacrylamides, sont utilisés comme viscosifiant. A faible concentration, les solutions de polyélectrolytes sont très visqueuses. En augmentant la viscosité du fluide pousseur, on évite la formation de doigts, qui apparaissent au niveau du front lorsque le fluide pousseur a une viscosité plus faible que le fluide en place. Ce phénomène est appelé la digitation visqueuse (16). Les fronts de drainage entre l'eau et l'huile sont donc plus homogènes. Il est donc important de comprendre comment se comporte un polymère de grande masse molaire à l'échelle d'un pore.

Enfin, nous retrouvons l'étude de nanoconfinements pour l'étalement de résines photosensibles en couches minces dans les procédés de fabrication des composants microélectroniques. La conception de cellules solaires organiques par des procédés de dépôt de couches minces est un autre exemple (17). Une cellule solaire comporte 5 couches : un substrat sur lequel est déposée une anode transparente, comme l'ITO (Indium d'Oxyde et d'Etain), surmontée d'une couche active d'environ 100 nm et d'une cathode. La couche active est elle-même formée d'une couche d'un polymère donneur et d'une couche d'un polymère accepteur d'électrons. Ces couches minces de polymères sont déposées par centrifugation, immersion ou par impression jet d'encre d'une solution mère de polymères. L'épaisseur

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

de la couche active, qui dépend notamment de la viscosité de la solution, influence fortement les performances du module (18). La fabrication de cellules solaires constitue alors un exemple probant de confinement de fluides complexes.

En outre, les solutions de polymères, neutres ou chargés, présentent des tailles caractéristiques ou des conformations très variées. Elles dépendent de la masse molaire, de la présence ou non de monomères chargés sur la chaîne, du régime de concentration. Les solutions de polymères sont des fluides viscoélastiques, aux propriétés rhéologiques très riches.

Le confinement des solutions de polymères jusqu'à l'échelle d'une macromolécule requiert de se placer à l'échelle sub-micronique. Les solutions de polymère de forte masse molaire comportent des macromolécules dont la taille peut atteindre 600 nm. L'échelle sub-micronique présente un intérêt évident lorsqu'on s'intéresse à la rhéologie de fluides complexes, même si les canaux ne sont pas strictement nanométriques.

Cette problématique a été assez peu étudiée expérimentalement et sera au cœur de ce travail de thèse.

Pour des raisons évidentes de limitation du bouchage et des pressions applicables, nous choisissons de confiner les fluides dans une seule direction. On peut d'ores et déjà s'interroger sur les conséquences d'un confinement dans une ou deux directions de l'espace. Le confinement dans une direction ne permet pas d'étudier une unique molécule. En revanche, il apporte des informations sur le comportement moyen du fluide, à l'échelle de 10^8 macromolécules de polymères, et donc sur sa rhéologie.

Tout d'abord, le confinement peut provoquer une filtration des solutions de polymères. Cependant, le confinement modéré des chaînes dans une seule direction ne devrait pas induire de filtration. En effet, Beguin *et al.* (19) montrent que les chaînes de polymères sont filtrées par passage dans une membrane de pores si le double critère suivant est satisfait : la taille des pores est inférieure au rayon de giration des chaînes et le débit est supérieur à un débit critique. Dans notre cas, la taille des chaînes reste inférieure à la hauteur du canal. La filtration n'est donc pas un phénomène prépondérant à l'échelle sub-micronique.

D'autre part, plusieurs études portent sur la question des écoulements de solutions de polymères en milieu poreux (20; 21; 22). Chauveteau *et al.* (20) réalisent l'injection d'une solution de xanthane à 400 ppm dans l'eau en présence de sel dans différents milieux poreux de perméabilités décroissantes. Ces auteurs observent une diminution de la viscosité effective relative du fluide lorsque la taille moyenne des pores diminue, comme illustrée sur la figure 1.

Chauveteau *et al.* (20) montrent également que la réduction de la viscosité effective en milieu poreux est due au glissement des solutions de polymères. Par une méthode ingénieuse de mesure de pression osmotique, ils confirment l'hypothèse de l'existence d'une couche de déplétion aux surfaces.

De surcroît, les effets de surface jouent également un rôle important dans les écoulements aux petites échelles. Un effet prépondérant aux petites échelles est le glissement des fluides. Le glissement est un phénomène de surface qui joue un rôle important lorsque le rapport

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

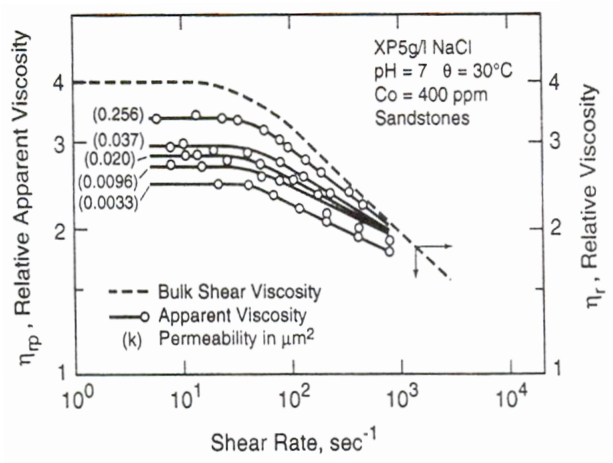

FIGURE 1 – Viscosité effective relative de solutions de polymère, en fonction du taux de cisaillement. Les mesures sont réalisées avec une solution de xanthane à 400 ppm dans l'eau en présence de sel, NaCl dans des milieux poreux de perméabilité décroissante, donc de taille de pore moyen décroissante. La perméabilité du milieu poreux, en μm^2, est signalée entre parenthèses sur chaque courbe.

surface/volume augmente. L'eau, par exemple, peut présenter un glissement aux surfaces. La longueur de glissement dépend fortement du mouillage. Elle est très faible sur des surfaces hydrophiles et peut atteindre 20 à 30 nm sur des surfaces hydrophobes (11) (23). Les solutions de polymères, présentent souvent des vitesses de glissement qui jouent un rôle important sur les écoulements microfluidiques. Les longueurs de glissement mesurées dans ces systèmes sont comprises entre 1 et 100 μm (24; 25). On s'attend donc à ce que le glissement joue un rôle prépondérant à l'échelle sub-micronique.

Les mécanismes de glissement dans les solutions de polymères suscitent l'engouement de la communauté scientifique. Ils sont assez bien compris dans les fondus de polymères (26; 27) et moins bien décrits pour les polymères en solution. Il apparaît clairement que le mécanisme de glissement des solutions de polymères et l'ordre de grandeur de la longueur de glissement vont dépendre du régime de concentration de la solution. En régime dilué, le glissement est associé à la présence d'une couche de déplétion aux surfaces. Il s'agit d'une couche de moindre viscosité proche des surfaces. En statique, la couche de déplétion est reliée à l'entropie des chaînes. Son épaisseur est de l'ordre du rayon de giration des chaînes R_g en régime dilué et de la longueur de corrélation ξ en régime semi-dilué. En dynamique, c'est-à-dire dans un écoulement, l'épaisseur de la couche de déplétion peut augmenter par migration des chaînes des zones de fort cisaillement vers les zones de faible cisaillement, donc loin des surfaces (25). La migration fait intervenir différents mécanismes (28) : les interactions hydrodynamiques liées à la présence des surfaces sur les macromolécules, la diffusion qui tend à s'opposer à la migration et le gradient de mobilité des chaînes.

En régime semi-dilué, le glissement semble être relié au désenchevêtrement des chaînes de polymères près des surfaces (29). Ce mécanisme de glissement décrit la présence d'une

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

couche de polymères adsorbés en surface qui s'étirent dans l'écoulement. Les chaînes du volume restent enchevêtrées et glissent sur les chaînes adsorbées. Quelques études montrent que le glissement des solutions de polymères est modifié par le confinement (28; 30).

Enfin, on peut s'interroger sur la validité de la loi rhéologique du fluide en géométrie confinée (28). Un des effets attendu est la déformation des objets en solution du fait du cisaillement ou du confinement, modifiant ainsi la microstructure du fluide et donc ses propriétés rhéologiques. Dans le cas de solutions de polymères, lorsque la taille d'une molécule R s'approche de la taille du canal, la conformation des chaînes dans l'écoulement peut être significativement modifiée. En plus de la proximité des parois, le confinement implique une variation du profil de vitesse à l'échelle d'une macromolécule de polymère. L'échelle sub-micronique permet par conséquent de mettre en évidence des effets de confinement moléculaire de macromolécules ou de vésicules.

Notre démarche expérimentale consiste à caractériser l'écoulement de solutions de polymères par microscopie confocale dans des canaux microfabriqués. La mesure de la vitesse d'écoulement, couplée à un contrôle du gradient de pression imposé aux bornes du canal, nous permet de calculer la viscosité d'un fluide. Les résultats sont mis en regard avec les propriétés « volumiques » des fluides, minutieusement déterminées ; en termes de taille d'objets et de régime de concentration, de rhéologie et de glissement.

Le premier chapitre est dédié aux méthodes de fabrication de dispositifs micro- et nanofluidiques. Dans une première partie, le dispositif est dimensionné pour pouvoir contrôler les écoulements en pression. Dans une seconde partie, nous présentons les principales étapes de fabrication d'un dispositif en verre ou en verre-silicium par des méthodes classiques de photolithographie et de gravure chimique.

Le second chapitre est consacré au développement d'une technique de mesure de vitesse d'écoulement par extinction de fluorescence dans des canaux sub-microniques. Les solutions injectées contiennent une molécule fluorescente. Grâce à une illumination laser de forte puissance, il est possible d'éteindre la fluorescence des molécules et de marquer le fluide sur une ligne dans la direction transversale de l'écoulement. La ligne photoblanchie se déplace à la vitesse de l'écoulement.

Le troisième chapitre est consacré à la description et la caractérisation des solutions de polymères, qui ont fait l'objet de la plus grande partie de ce travail de thèse. Il est articulé en deux sous-parties. Dans la première sous-partie, sont présentées les descriptions théoriques nécessaires à l'interprétation des résultats. Dans la seconde sous-partie, la rhéologie des solutions de polymères est caractérisée par des méthodes de rhéométrie classiques. De surcroît, les solutions de polymères sont composées de macromolécules déformables dispersées dans un solvant. Leur réponse à un écoulement de cisaillement est directement reliée à leur taille et au régime de concentration : régime dilué ou semi-dilué. La rhéologie en régime linéaire est une méthode indirecte, mais simple à mettre en place pour accéder aux tailles des pelotes en solution et aux régimes de concentration, moyennant quelques arguments théoriques.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les propriétés de glissement des solutions de polymère sur les surfaces. Nous développons deux méthodes, l'une est directe et l'autre indirecte. La démarche classique de mesure de vitesse de glissement consiste à déterminer les profils de vitesse par suivi de particules. L'autre méthode de rhéométrie capillaire est dite méthode de Rabinowitsch. Elle consiste à la mesure de débit dans des capillaires de section variable, en fonction du gradient de pression imposé. Le glissement ayant une contribution croissance avec l'augmentation du rapport surface sur volume des canaux, il est possible de déterminer la vitesse de glissement.

Au Chapitre 5, nous observons les écoulements de solutions de polymères dans des canaux sub-microniques. Une mesure de viscosité effective nous permet de mettre en évidence les effets du confinement sur la viscosité et le glissement des solutions.

Enfin, le Chapitre 6 consiste à étendre la méthode d'observation des écoulements à l'échelle sub-micronique à d'autres fluides complexes. Il s'agit donc d'une étude préliminaire des écoulements de solutions autoassemblées de tensioactifs. Ces systèmes sont étudiés pour des applications liées à la lubrification des surfaces dans un procédé de tréfilage de fils d'acier laitonnés.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 1

Conception d'un dispositif expérimental

Résumé

Dans ce chapitre, nous détaillons le dimensionnement d'un dispositif pour contrôler les écoulements par la pression :

- **Injection indirecte** des fluides en passant par **deux microcanaux**
- La **vitesse moyenne d'écoulement,** v_0 est directement proportionnelle à $(P_2 - P_1)$, les pressions aux entrées des microcanaux :

$$v_0 = \frac{h^2}{12\ \eta}\,(P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L\ l}.$$

Nous proposons une méthode de fabrication de dispositifs micro-nanofluidique par double gravure comportant des canaux micrométriques et des canaux dont une des dimensions est sub-micronique.

Principales étapes de microfabrication :

- **Photolithographie des microcanaux :** reproduction d'un motif de canaux sur une couche de résine photosensible, déposée sur un wafer de verre.
- **Gravure chimique des microcanaux :** immersion du wafer dans un bain d'acide fluorhydrique à 20%. Vitesse de gravure 1 μm / min.
- **Photolithographie des nanocanaux**
- **Gravure chimique des nanocanaux :** immersion du wafer dans un bain de Buffer Oxide Etchant (BOE). Vitesse de gravure 0.1 μm / min.
- **Collage :** le wafer gravé est collé à un wafer plat. La méthode dépend de la hauteur des nanocanaux, h
  h $>$ 500 nm $\rightarrow$ dispositifs en verre $\rightarrow$ collage thermique T $>$ Tg
  h $<$ 500 nm $\rightarrow$ dispositifs en verre-silicium $\rightarrow$ collage anodique T $<$ Tg $+ \Delta V$

Calibration de la hauteur des canaux par une méthode hydrodynamique
Nous sommes parvenus à fabriquer des canaux au profil trapézoïdal allant jusqu'à 180 nm de profondeur et 35 μm de largeur.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Ce travail de thèse a pour objectif de caractériser le comportement rhéologique de fluides confinés. Cette partie est consacrée à la mise au point d'un dispositif expérimental pour confiner les fluides dans des canaux dont au moins une dimension est inférieure à 1 μm. Depuis les années 1990, de grands progrès en microfabrication ont permis d'obtenir aisément des dispositifs micro-nanofluidiques transparents aux géométries variées. De nombreuses méthodes ont été développées et présentent chacune des avantages et des inconvénients qui dépendent fortement de l'application visée. Nous cherchons à développer un protocole de fabrication simple et reproductible de nanocanaux de hauteur bien contrôlée. Nous avons choisi d'injecter les fluides dans des dispositifs qui offrent la possibilité de visualiser les écoulements et d'étudier des phénomènes de transport. Ils doivent répondre à un certain nombre de contraintes de transparence, d'épaisseur, de résistance chimique et mécanique ... Les canaux sont généralement fabriqués par collage de deux matériaux, l'un ayant une surface parfaitement plane et l'autre comportant des canaux gravés ou moulés. Les écoulements étant observés au microscope, au moins un des matériaux doit être transparent. De plus, il doit présenter une épaisseur d'au plus 300 μm pour permettre l'utilisation d'objectifs à faible distance de travail. Cette faible épaisseur constitue un point faible du dispositif micro- nanofluidique en termes de résistance mécanique. Le dispositif doit résister à des pressions de quelques bars et présenter une bonne résistance chimique.

Avec les techniques de photolithographie et de gravure classiques, il est plus aisé de fabriquer un canal de hauteur nanométrique et de largeur micrométrique. Nous fabriquons donc des canaux à forts rapports d'aspect, définis comme le rapport entre la hauteur et la largeur du canal. La gamme de profondeur des canaux s'étend de 0.180 à 5 μm et leur largeur est comprise entre 25 et 35 μm.

Aujourd'hui encore, la communauté scientifique s'attache à développer un protocole de fabrication simple de nanocanaux de hauteur bien contrôlée. Certaines équipes font le choix de graver les canaux dans des lames de silicium ou de verre (31; 32; 33; 34). En quelques mots, la fabrication de dispositifs micro- nanofluidiques en verre ou en verre-silicium consiste à reproduire un motif de canaux sur une lame de verre polie, communément appelée wafer, par photolithographie. Les canaux sont gravés chimiquement par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique. Le wafer gravé est ensuite collé à un wafer plat en verre ou en silicium par collage thermique ou anodique. Au vu des températures élevées atteintes lors du collage thermique, le verre peut se déformer et les canaux s'affaisser au point de s'effondrer, modifiant ainsi la hauteur des canaux. Mao *et al.* (31) sont parvenus à fabriquer des nanocanaux de 20 nm de profondeur dans des dispositifs en verre ou en verre-silicium. Ils comparent deux techniques de gravure et de collage : la gravure du silicium dite sèche par gravure ionique réactive ou RIE, couplée à un collage anodique et la gravure du verre dite humide à l'acide fluorhydrique couplée à un collage thermique. Ils démontrent que le succès d'un collage dépend au premier ordre de la propreté et planéité des surfaces, de la température et pression auxquelles sont soumis les wafers et au deuxième ordre du rapport d'aspect des canaux. Lorsque le rapport d'aspect R, rapport entre la hauteur et la largeur du canal, est trop faible, le canal a une plus grande probabilité de s'affaisser lors du collage. Ils établissent qu'un rapport d'aspect critique (R=0.004) est requis pour réaliser un collage anodique avec succès. Ils parviennent à coller des canaux de 0.02 μm de hauteur sur 5 μm

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

de large. Ils obtiennent de meilleurs résultats encore avec le collage thermique et fabriquent des canaux de 0.025 μm de hauteur sur 50 μm de large pour lesquels R=0.0004. Mao *et al.* (32) ont également fabriqué des nanocanaux plus hauts que larges à très fort rapport d'aspect : 28 μm de hauteur sur 0.072 μm de large dans des wafers en silicium. Ils réalisent une première étape de gravure anisotrope au KOH du silicium. Ils referment ensuite les nanocanaux en utilisant une couche intermédiaire d'oxyde déposée par PECVD. Le dépôt d'oxyde d'environ 3 μm tapisse la surface du wafer sans entrer dans les nanocanaux puis une couche de polysilicone est déposée par LPCVD. Enfin, ils ajustent la largeur des nanocanaux par oxydation thermique du silicium qui conduit à une croissance d'oxyde. Gu *et al.* (33) ont fabriqué des canaux de moins de 10 nm de profondeur. Ils gravent des nanocanaux par photolithographie et RIE dans un wafer de silicium qu'ils collent ensuite à un wafer en verre à l'aide d'un film de PSQ (PolySilsesquioxane). Les groupements silanols du PSQ et du verre réagissent par condensation pour former des liaisons covalentes Si-O-Si.

D'autre part, les dispositifs à base d'élastomère, comme le PDMS (PolyDiMethylSiloxane), ont participé à l'essor et au développement de la microfluidique. Dans le même but, plusieurs équipes ont choisi de fabriquer des nanocanaux avec des matériaux polymères. De nombreuses méthodes sont répertoriées et comparées par Chantiwas *et al.* (35). Parmi elles, on retient la fabrication de nanocanaux par effondrement de microcanaux par Park *et al.* (36). Ils parviennent à fabriquer des canaux en PDMS de 60 nm de hauteur et 200 nm de large. Les principaux inconvénients des dispositifs en PDMS sont leur faible résistance chimique et mécanique.

Les écoulements peuvent être provoqués en imposant des différences de pression, de température, de concentration, de tension, ... En nanofluidique, la diminution de taille des canaux s'accompagne d'une forte augmentation de la résistance hydrodynamique. C'est pourquoi des techniques d'écoulements par électrophorèse ou électro-osmose sont très employées en nanofluidique lorsqu'on considère des molécules chargées ou des ions en solution. Un grand nombre d'exemples d'utilisation des écoulements contrôlés par des champs électriques sont rassemblés dans la revue de Edel *et al.* (14). L'électro-osmose prend son origine dans la couche de Debye en réponse à une différence de tension entre deux électrodes. Du fait de la présence d'une couche de Debye, la solution proche des surfaces ne respecte pas l'électroneutralité. Les ions proches des surfaces sont entraînés par une force motrice électrique en direction de l'électrode de charge opposée, provoquant l'écoulement du solvant. Les écoulements par électro-osmose conduisent à des profils de vitesse plat en dehors de la couche de Debye.

Pour rester proche des conditions expérimentales rencontrées lors de l'injection de fluides complexes dans des puits de pétrole, nous avons choisi de contrôler les écoulements en pression. Dans des canaux à forts rapports d'aspect, l'écoulement peut être assimilé à un écoulement de Poiseuille entre deux plans infinis. La vitesse moyenne du fluide ne dépend pas de la largeur du canal mais dépend de ses hauteur et longueur, du gradient de pression dans le canal et de la viscosité du fluide. Ainsi, le contrôle en pression associé à une mesure de vitesse permet d'identifier facilement le bouchage d'un canal et diminue le risque de briser le dispositif. Si on avait contrôlé l'écoulement en débit et qu'un microcanal se bouchait, la pression dans le système augmenterait jusqu'à ce que le verre se brise.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

D'autre part, les pousse-seringues ont une précision limitée pour injecter des fluides à de très faibles débits. L'injection d'un fluide visqueux dans des canaux de petite taille implique de monter à des pressions relativement élevées. Les dispositifs en verre ou en verre-silicium peuvent supporter des pressions de quelques bars. Marre *et al.* (34) proposent un procédé de fabrication de dispositifs en verre-silicium et leur assemblage pour des applications à haute pression (30 MPa) et à haute température (400°C). En particulier, ils proposent une expression de la pression maximale que peut supporter un dispositif. La connaissance de cette valeur, même approximative, permet d'éviter de casser les dispositifs.

Un grand nombre de méthodes existent pour fabriquer des nanocanaux, parmi lesquelles nous avons choisi la photolithographie, la gravure chimique et le collage thermique ou anodique. Nous fabriquons des dispositifs en verre pour des nanocanaux de hauteur supérieure à 500 nm ou en verre-silicium pour des hauteurs inférieures. Les dispositifs micro-nanofluidiques sont au moins semi-transparents et ont des géométries variées. Ils présentent une bonne résistance mécanique et chimique. Au cours de sa thèse, Christophe Cottin (37) a mis au point un protocole de fabrication de dispositifs en verre au laboratoire. La fabrication de dispositifs micro-nanofluidiques a nécessité le développement de la double gravure, par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique à 20% puis dans un bain de Buffer Oxide Etchant (BOE), et le collage anodique. Nous avons cherché à établir un protocole de fabrication simple, reproductible et adaptable à une grande gamme d'épaisseurs avec un taux de réussite proche de 100%.

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de fabrication de dispositifs en verre ou en verre-silicium comportant des canaux dont une dimension est inférieure au micromètre. Dans une première partie, nous détaillons le dimensionnement d'un dispositif pour un contrôle en pression des écoulements. Dans une seconde partie, nous présentons les principales étapes de fabrication d'un dispositif micro- nanofluidique.

1.1 Dimensionnement d'un dispositif micro-nanofluidique

Notre objectif est d'observer un écoulement dans des canaux de 0.180 à 5 μm. Nous injectons les fluides de manière indirecte en passant par des microcanaux. Notre motif, schématisé sur la figure 1.1, comporte deux microcanaux parallèles, reliés par n nanocanaux parallèles entre eux. Ce motif en échelle est fortement inspiré des travaux de Phan *et al.* (38), Karnik *et al.* (39) et Xu *et al.* (40). Le nombre de nanocanaux varie entre 8 et 115 dans nos systèmes. Nous verrons qu'il est calculé de sorte que l'écoulement dans les nanocanaux ne vienne pas modifier le gradient de pression imposé dans les microcanaux.

1.1.1 Le contrôle des écoulements par la pression

Nous contrôlons les écoulements par la pression à l'aide d'un contrôleur MFCS 4F Fluigent ou de régulateurs pneumatiques ITV 2050 SMC. Le contrôleur est choisi en fonction de sa gamme de pression et de sa précision de 0 à 25 mBar (+/- 25 μBar), 0 à 69 mBar (+/- 69 μBar), de 0 à 1 Bar (+/- 1 mBar) pour les contrôleurs Fluigent ou de 0 à 10 Bar

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

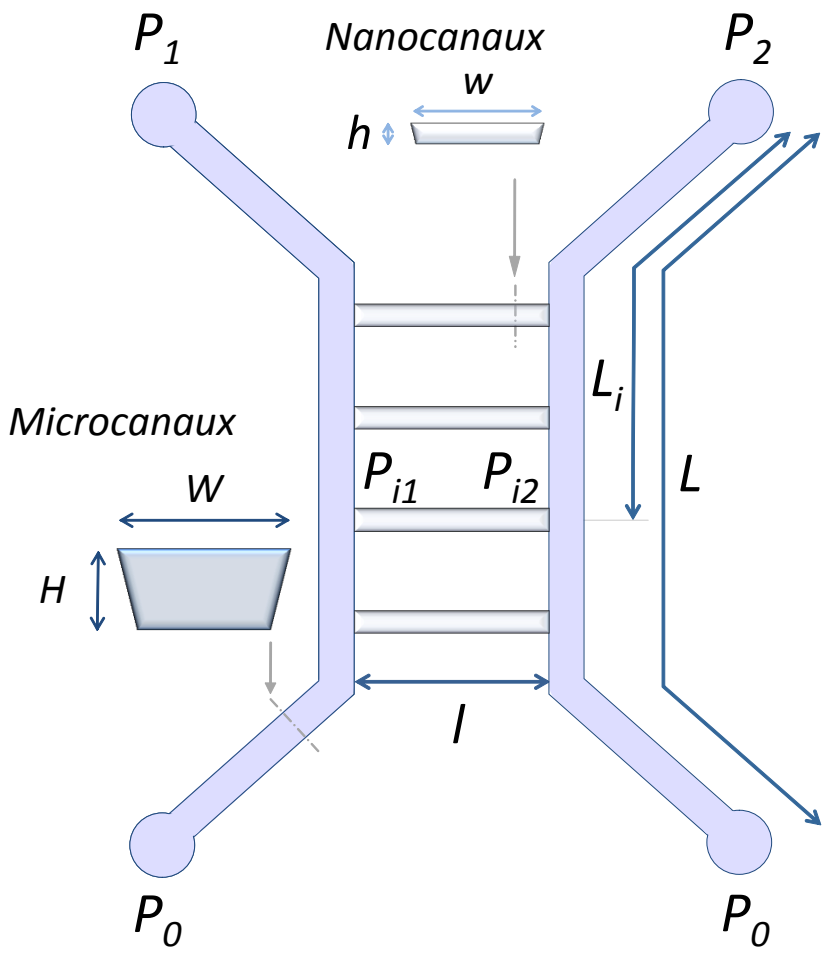

FIGURE 1.1 – Schéma du motif d'un dispositif micro-nanofluidique en verre

(+/- 50 mBar) pour les régulateurs ITV 2050 SMC.

Il est intéressant de connaître la pression maximale, p_{max} que peut supporter le dispositif. Marre *et al.* (34) proposent une loi empirique pour estimer cette pression, à savoir $p_{max} = (2\sigma_{p,max}t_p^2)/(100w_p^2)$, où $\sigma_{p,max} = 2.80 \times 10^8$ Pa. Dans notre cas, au niveau de l'injection, le wafer de verre a une épaisseur t_p de 2.75×10^{-4} m et la largeur du microcanal w_p est de 1.2×10^{-3} m. Nous obtenons $p_{max} = 2.94$ bar. Dans la plupart des expériences, nous imposons au maximum des pressions de 1 bar, inférieures à p_{max}. Nous avons besoin d'atteindre 4.5 bars pour injecter les solutions les plus visqueuses dans les canaux de hauteur inférieure à 500 nm. Les dispositifs ont d'ailleurs résisté à ces pressions.

En imposant des gradients de pression différents dans les microcanaux 1 et 2, on contrôle les gradients de pression dans les nanocanaux. Les entrées et sorties des microcanaux sont reliées au contrôleur de pression. On applique une pression P_1 et P_2 à l'entrée des microcanaux 1 et 2 et P_0 aux sorties. La différence de pression $P_1 - P_2$ peut varier de 1 mbar à 4.5 bar. On peut considérer que la résistance hydrodynamique dans les nanocanaux est

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

très grande comparée à celle dans les microcanaux, c'est-à-dire que la somme des débits dans les nanocanaux est négligeable par rapport au débit dans les microcanaux. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite. Dans ce cas, le gradient de pression est uniforme dans le microcanal d'indice k=1 ou 2 et vaut $(P_k - P_0)/L$, où L est la longueur du microcanal. Considérons maintenant le nanocanal d'indice i, dont les pressions en entrée et en sortie valent P_{i1} et P_{i2}. La pression P_{ik} est donnée par $P_{ik} = P_k - L_i\,(P_k - P_0)\,/L$, où L_i est la distance qui sépare l'entrée du microcanal de celle du nanocanal i. Le gradient de pression $\Delta P_i = P_{i2} - P_{i1}$ dans le nanocanal i est donné par

$$\Delta P_i = (P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L}. \tag{1.1}$$

Par conséquent, la vitesse moyenne, v_i dans le nanocanal d'indice i est donné par

$$v_i = \alpha \frac{h^2}{\eta}\,(P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L\;l}. \tag{1.2}$$

où α est un préfacteur qui dépend de la géométrie du canal. La valeur de α est prise égale à 1/12 et elle est discutée dans ce chapitre, dans la partie 1.2.4.

La vitesse moyenne v_i dans le nanocanal i est donc directement proportionnelle à la différence de pression $P_2 - P_1$.

1.1.2 Validité de l'hypothèse des faibles débits

Vérifions maintenant l'hypothèse des faibles débits dans les nanocanaux. Le nombre de nanocanaux maximum est calculé de sorte que l'écoulement dans les nanocanaux ne vienne pas modifier le gradient de pression dans les microcanaux. On se fixe le critère suivant : la somme des débits dans les nanocanaux doit être très inférieure au débit dans les microcanaux. Le débit Q_k dans le microcanal d'indice k=1 ou 2 est donné par

$$Q_k = \frac{(P_k - P_0)\,H^3 W}{12\eta L}, \tag{1.3}$$

avec H, W et L la hauteur, la largeur et la longueur des microcanaux et $\alpha = 1/12$ dans l'approximation d'un écoulement entre deux plans infinis. Le débit q_i dans le nanocanal i s'exprime comme

$$q_i = \frac{(P_{i2} - P_{i1})\,h^3 w}{12\eta l}, \tag{1.4}$$

avec h, w et l la hauteur, la largeur et la longueur des nanocanaux. On en déduit que

$$\sum_{i=1}^{n} q_i = (P_2 - P_1)\frac{h^3 w}{12\eta l L}\sum_{i=1}^{n}(L - L_i). \tag{1.5}$$

Or $L_i \approx L/3 + iL/(3n)$, ce qui conduit à

$$\sum_{i=1}^{n}(L - L_i) = L\left(\frac{2}{3}n - \frac{1}{3n}\sum_{i=1}^{n} i\right) = L\frac{3n-1}{6} \approx L\frac{n}{2}, \tag{1.6}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

et donc à

$$\sum_{i=1}^{n} q_i \approx (P_2 - P_1)\frac{h^3 w}{12\eta l}\frac{n}{2}. \tag{1.7}$$

D'autre part, on se place dans le cas le plus défavorable pour lequel le rapport des débits Q_1 et Q_2 est maximal, ce qui revient à $Q_2 \approx 0$, d'où

$$Q_1 - Q_2 \approx Q_1 \approx (P_1 - P_2)\frac{H^3 W}{12\eta L}, \tag{1.8}$$

soit

$$\sum_{i=1}^{n} q_i = \frac{Q_1 L}{H^3 W}\frac{h^3 w}{l}\frac{n}{2}. \tag{1.9}$$

En imposant le critère $\sum_{i=1}^{n} q_i < Q_1/50$, nous obtenons

$$n < \left(\frac{2lH^3W}{50h^3wL}\right). \tag{1.10}$$

Le nombre de canaux maximum dépend donc uniquement de la géométrie des micro- et nanocanaux. Les valeurs de n, obtenues pour le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour des profondeurs de nanocanaux maximales, sont rassemblées dans le tableau 1.1.

TABLE 1.1 – Nombre de nanocanaux par motif pour h < 500 nm, 500 nm < h < 1 μm et h > 1 μm

	h < 500 nm				500 nm < h < 1 μm				1 μm < h < 5 μm		
H (μm)	15				40				45		
W (μm)	100				200				300		
L (cm)	1.8				1.8				1.8		
h (μm)	0.5				1				5		
w (μm)	25				35				45		
l (μm)	5000	2000	1000	500	5000	2000	1000	500	5000	2000	1000
n	1200	480	240	120	4060	1620	810	410	55	22	11
n_{motif}	110	50	30	25	110	50	30	25	35	15	8

Nous choisissons un nombre de nanocanaux par motifs, $n_{motif} < n$, reporté à la dernière ligne du tableau dans le respect du critère $\sum_{i=1}^{n} q_i < Q_1/50$. Dans une même gamme d'épaisseur, nous faisons varier la longueur des nanocanaux, l. L'intérêt est de pouvoir étudier des solutions de viscosité très différentes. En effet, nous contrôlons les écoulements en pression et les faibles longueurs de canaux permettent d'accéder à des gradients de pression plus élevés.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

1.1.3 Prévenir le bouchage des canaux

L'injection d'un fluide dans un nanocanal peut s'avérer compliquée. En microfluidique, l'accumulation de poussières ou de particules est à l'origine de bouchages dès lors qu'une dimension du canal est inférieure à 10 μm. Le temps de vie d'un motif est fortement allongé par l'injection simultanée dans plusieurs nanocanaux. Si un nanocanal est bouché, il est possible de travailler avec le deuxième et ainsi de suite. L'injection indirecte présente l'avantage que seule une partie du volume de fluide injecté dans les microcanaux passe dans les nanocanaux. Les éventuelles poussières ou particules présentes dans le fluide ne seront pas nécessairement poussées dans les canaux. Nous avons remarqué que maintenir un écoulement en continu permettait de ralentir le bouchage. Le temps de vie d'un motif est d'environ une semaine en prenant toutes les précautions de filtration des fluides avant l'injection.

Les mélanges eau/glycérol et les solutions de polymère sont filtrés à travers une membrane de taille moyenne de pores de 0.2 μm, à un débit d'environ 0.5 mL/min. Les membranes sont choisies en fonction de leur affinité avec le solvant et le polymère. On vérifie par des mesures de viscosité que la concentration en polymère est identique avant et après filtration. On utilise l'acétate de cellulose (Whatman Filter CA 0.2 μm), le polyethersulfone (Pall Acrodisk EKV 0.2 μm) et le polyfluorure de vinylidène (Whatman Filter PVDF 0.2 μm) pour filtrer les mélanges eau/glycérol, les solutions aqueuses de polyacrylamide et les solutions de polystyrène dans le dichlorobenzène, respectivement. On s'assure que les poussières ou les cristaux de fluorophore de plus de 0.2 μm ne sont pas injectés dans le dispositif. Les solutions aqueuses d'ADN et les solutions de tensioactifs autoassemblés ne sont pas filtrées.

Enfin, il arrive souvent qu'un microcanal se bouche. On peut détecter simplement un bouchage en nous appuyant sur la symétrie du motif. On mesure la vitesse d'écoulement correspondant à une différence de pression et à son opposé. Si les résultats sont différents, un microcanal est en cours de bouchage. Pour nettoyer les canaux, on utilise une solution de soude, NaOH à 0.4 g/mol à pH = 14. On injecte cette solution en appliquant alternativement une pression de 2.5 bars aux entrées des microcanaux 1 et 2 pendant 1h environ.

1.1.4 Fabrication des masques

Les masques sont générés avec le logiciel Clewin. La fabrication d'un dispositif micro-nanofluidique nécessite deux masques, un pour la gravure des microcanaux et l'autre pour les nanocanaux. Les motifs dépendent de la profondeur gravée et sont présentés, respectivement à gauche et à droite de la figure 1.2. Ainsi, sur chaque masque, on positionne 4 motifs A, B, C et D, pour lesquels on fait varier la longueur l des nanocanaux entre 500 μm et 5000 μm. Chaque motif comporte deux microcanaux, sur lesquels, on a ajouté une piscine de plots dans le but de bloquer les poussières, la piscine étant visible au centre de la figure 1.2. On positionne également une grille de collage sur le masque des microcanaux qui permet de limiter la présence de zones non-collées entre les deux wafers, en conduisant

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

l'eau ou l'air piégé en périphérie de wafer. Les deux masques ont des repères d'alignement complémentaires pour faciliter l'alignement du masque des nanocanaux sur le wafer.

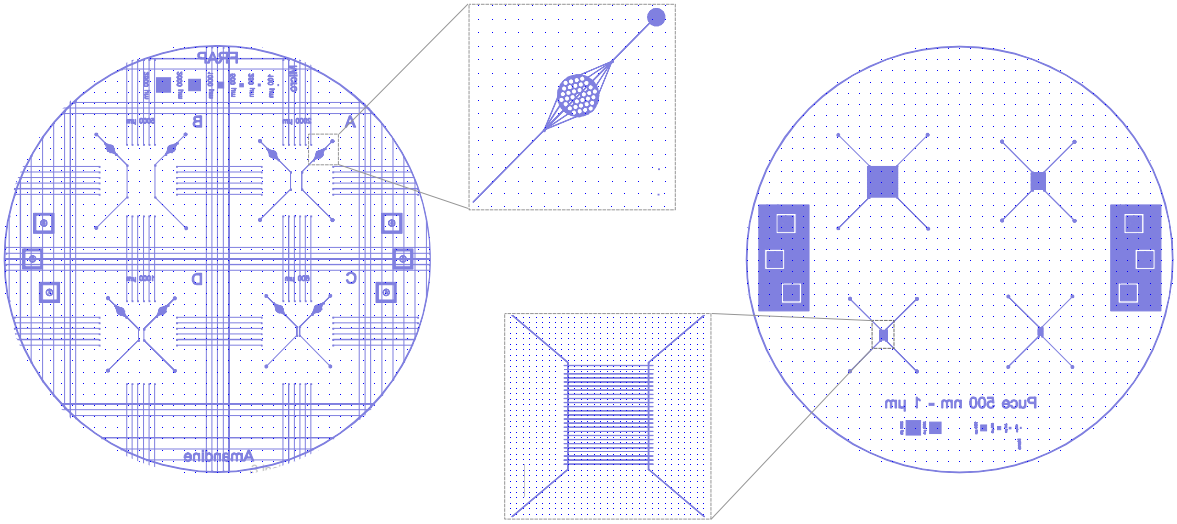

FIGURE 1.2 – Masques pour la gravure des microcanaux (à gauche) et pour celle des nanocanaux (à droite). Zoom sur les piscines de plots (au centre, en haut) et zoom sur les nanocanaux (au centre, en bas).

1.2 Microfabrication de dispositifs en verre ou verre-silicium

Bien que la fabrication d'un dispositif ait été développée il y a longtemps, il s'agit d'une partie expérimentale délicate de ce travail de thèse. Chaque étape détermine le succès des suivantes. Le protocole de fabrication des dispositifs en verre a été mis au point au laboratoire par C. Cottin (37). La conception de dispositifs micro-nanofluidiques, a nécessité le développement de la double gravure par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique à 20% puis dans un bain de BOE, et le collage anodique. La double gravure d'un wafer est difficile, notamment parce qu'après la première gravure le wafer n'est pas plat. Cette non-planéité conduit à des dépôts métalliques et une couche de résine non-homogènes. L'insolation et le développement peuvent donc poser problème. Par ailleurs, l'étape finale de collage thermique peut conduire au flambage du verre lors du passage de la température de transition vitreuse. Cette méthode de collage ne permet pas de fabriquer des canaux de taille inférieure à 500 nm. Nous avons donc utilisé un collage anodique entre un wafer de verre et un wafer de silicium. Enfin, nous réalisons une double gravure sur des wafers de verre de 300 μm d'épaisseur, qui sont très fins et donc très fragiles.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

1.2.1 Principales étapes de l'élaboration d'un dispositif

Un dispositif micro-nanofluidique en verre ou en verre-silicium est fabriqué en 5 étapes principales : la photolithographie des microcanaux et leur gravure, la photolithographie des nanocanaux et leur gravure, et pour finir le collage du wafer gravé avec un wafer plat, comme schématisé sur la figure 1.3.

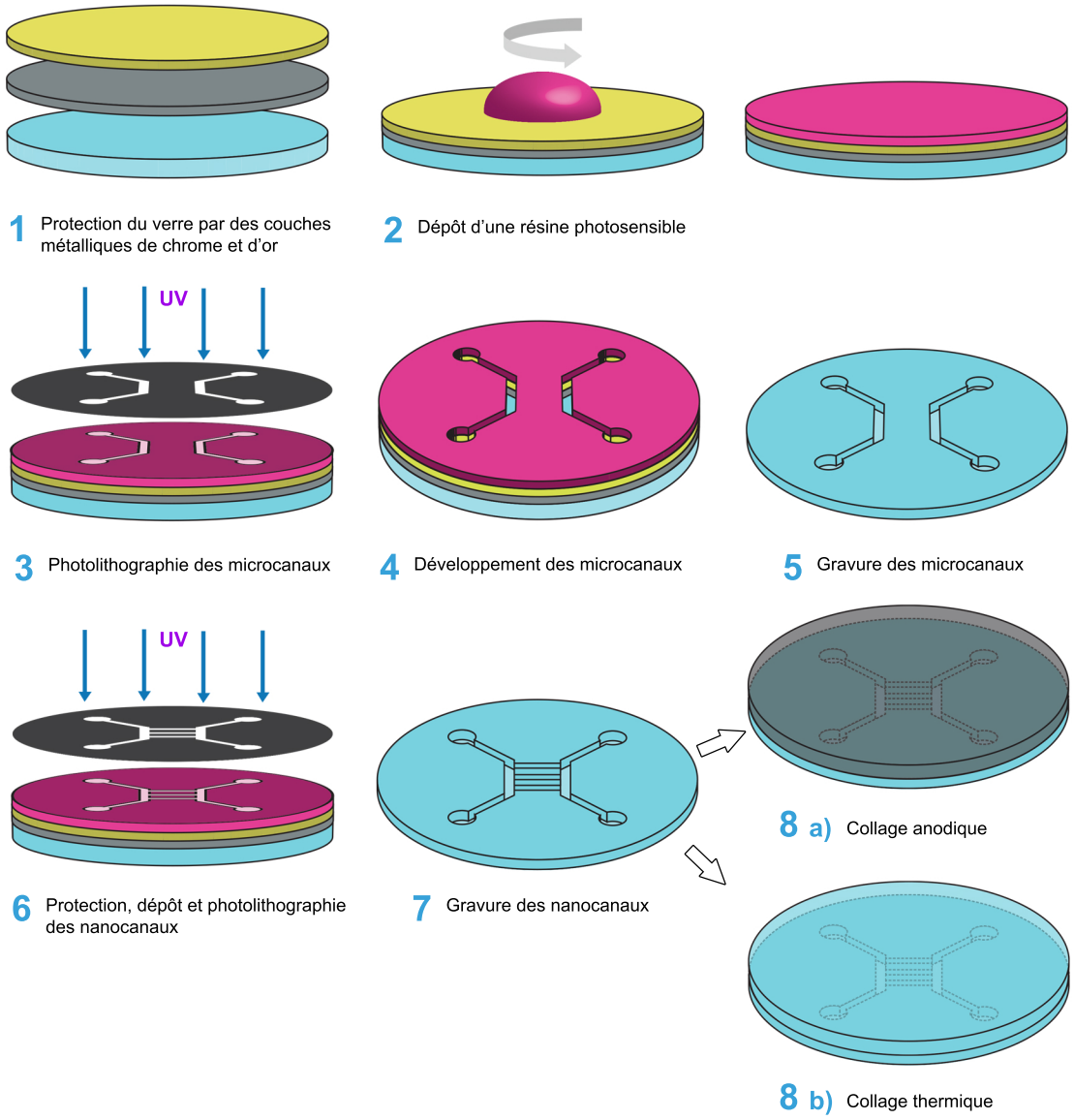

FIGURE 1.3 – Principales étapes de fabrication d'un dispositif micro-nanofluidique

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

1.2.2 Photolithographie et gravure des micro et nanocanaux

Les étapes de photolithographie et de gravure sont réalisées deux fois sur un même wafer pour graver en premier les microcanaux et en second les nanocanaux.

Les canaux sont gravés dans un wafer : lame de verre circulaire de type Borofloat 33 de 500 ou 300 μm d'épaisseur et de diamètre 3 pouces ou 7.62 cm, polis à 15-20 Å(Siegert/Sensor Prep/BT Electronics). Dans le cas d'un dispositif en verre, un wafer gravé de 500 μm d'épaisseur est collé à un wafer plat de 250 μm d'épaisseur. Dans le cas d'un dispositif en verre-silicium, un wafer gravé de 300 μm d'épaisseur est collé à un wafer plat en silicium de 500 μm d'épaisseur. De cette manière, il sera possible d'observer les écoulements avec des objectifs de faible distance de travail.

1.2.2.1 Protection du verre par des couches métalliques

Le wafer de verre est protégé par des couches métalliques sacrificielles. Elles protègent le verre de la gravure à l'acide fluorhydrique. On évapore sous vide (BOC Edward Auto 500) successivement une couche de chrome d'environ 30 nm et une couche d'or d'environ 70 nm sur le wafer. La couche de chrome sert de couche d'accroche pour l'or. La couche d'or n'est pas dégradée par l'acide fluorhydrique.

1.2.2.2 Dépôt d'une résine photosensible

La résine photosensible (Microposit Positive Resin S1818, Rohm and Haas) est étalée uniformément sur le wafer par spin-coating. La rotation du wafer est à l'origine d'une force centrifuge qui induit l'écoulement de la solution en direction des bords. La tension de surface peut être à l'origine d'une surépaisseur au bord, due à l'accumulation de résine. L'accélération, la vitesse de rotation du wafer, entre 1500 et 8000 tours par minute (rpm), et la viscosité de la résine déterminent l'épaisseur du film. La résistance chimique du film de résine dépend de son épaisseur. Pour graver les microcanaux, on dépose 4.5 μm de résine par rotation à 1200 rpm pendant 40 secondes. Le temps de gravure étant beaucoup plus faible pour les nanocanaux, on dépose 3 μm de résine par rotation à 3000 rpm pendant 40 secondes. La couche de résine doit être la plus homogène possible pour assurer l'uniformité de la largeur des canaux et des temps de développement de la résine. Après l'étape de spin-coating, la résine contient encore 15% de solvant ; le wafer est donc chauffé à 105°C pendant 4 minutes. Cette étape d'évaporation du solvant améliore aussi l'adhésion de la résine sur le wafer.

1.2.2.3 Photolithographie

La photolithographie est une technique de transfert du motif d'un masque sur un film photosensible. Une aligneuse permet d'aligner le masque avec le wafer et de les mettre en contact. La résine photosensible est illuminée à travers le masque par une lampe à mercure pendant 2 cycles de 15 secondes. La lampe émet dans le proche UV (λ = 436 nm).

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

L'insolation en deux étapes permet de limiter l'échauffement de la résine, dû au rayonnement. La résine photosensible choisie est une résine positive, qui subit des changements de structure quand elle est exposée au rayonnement UV. L'exposition induit des cassures de liaison chimique dans la chaîne de polymère. Les chaînes plus courtes sont donc plus solubles dans les solvants. La résolution de la photolithographie dépend de la nature du contact entre le masque et le wafer, de la diffraction du rayonnement sur les bords du masque et de la sensibilité de la résine. Il existe une loi empirique (41) pour déterminer la distance minimale résolue sur un masque en fonction de la longueur d'onde d'exposition et de l'épaisseur de la résine. Dans notre configuration, la résolution est de 1.5 μm environ.

1.2.2.4 Développement de la résine et gravure des couches métalliques

Le développement de la résine consiste à la dissolution sélective de la résine insolée, par immersion dans un solvant pendant au plus 30 secondes (Microposit Developer MF319). Les couches de chrome et d'or sont ensuite gravées sur les zones dépourvues de résine, avec une succession de bains de Chrome Etch (CTS) et Or Etch (25 g de KI, 100 g de I_2 dans 1L d'eau) pendant 30 secondes. Après révélation des trois couches protectrices, le verre est mis à nu sur les zones à graver et l'image positive du masque apparaît sur le wafer. Le wafer est recuit à 105°C pendant 12 minutes pour évaporer le solvant résiduel et augmenter la dureté du film.

1.2.2.5 Gravure du verre

Les microcanaux sont gravés en premier, par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique à 20% dans l'eau. L'acide fluorhydrique dissout la silice suivant la réaction $SiO_{2\ (s)} + 6\ HF_{\ (aq)} \rightarrow H_2\ [SiF_6]_{\ (aq)} + 2\ H_2O$. La vitesse de gravure ne varie pas linéairement avec le temps et dépend de la nature chimique du verre. Pour des faibles temps de gravure, on grave environ 1 μm par minute. La gravure est limitée par la diffusion et devrait conduire à des canaux en demi-cercle. Dans notre cas, la gravure est fortement anisotrope : on grave plus vite en largeur qu'en profondeur. Cette sous-gravure conduit à des canaux trapézoïdaux à fond plat (voir figure 1.4) avec des bords irréguliers. Les étapes de protection et de photolithographie précédemment décrites sont renouvelées avant de graver les nanocanaux. Les canaux, dont la profondeur est comprise entre 0.175 et 0.700 μm, sont gravés par immersion dans une solution de Buffer Oxide Etchant (BOE) contenant 7.7 % d'acide fluorhydrique (60 g de NH_4F, 25 mL de HF à 40%, 5 mL de HCl et 100 mL d'eau distillée). Le BOE a une vitesse de gravure d'environ 0.100 μm par minute. La dissolution plus lente de la silice offre un meilleur contrôle des profondeurs gravées. Les mesures au profilomètre mécanique montrent que les canaux ont un profil trapézoïdal, comme le confirme le profil AFM (Atomic Force Microscopy) représenté sur la figure 1.4. L'état de surface du verre est sondé par AFM à la surface du wafer et au fond du canal. Les cartographies de la figure 1.4 montrent que les rugosités du verre non gravé (à gauche) et du verre gravé (à droite) sont similaires. Les différences de hauteur typiquement rencontrées sont de l'ordre de 15 nm. La rugosité moyenne (rms) est de 3 nm.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

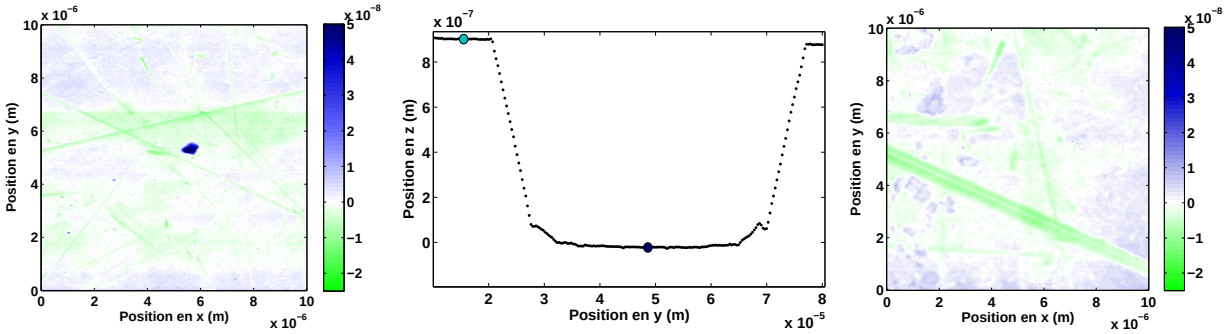

FIGURE 1.4 – Profil d'un nanocanal de profondeur 0.9 μm et de largeur 55 μm (au centre) et cartographies AFM de l'état de surface du verre non gravé à gauche sur la figure (cercle bleu clair sur le profil ●) et gravé, au fond du canal, à droite sur la figure (cercle bleu foncé sur le profil ●). Les mesures AFM ont été réalisées grâce à une collaboration avec Hassan Saadaoui au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal).

1.2.2.6 Nettoyage des wafers

Après gravure, la couche de résine est dissoute dans l'acétone. Les couches sacrificielles d'or et de chrome sont retirées par immersion dans les bains de Or Etch et Chrome Etch. Les dimensions des canaux après gravure sont caractérisées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Un canal faisant 10 μm de large sur le masque, gravé à 35 μm de profondeur, fera environ 250 μm de large après gravure. Le wafer en verre ou en silicium de 500 μm d'épaisseur est ensuite percé à la sableuse au niveau des entrées et sorties des microcanaux. Ces trous permettront ensuite l'injection du fluide dans le dispositif. Leur diamètre doit être le plus petit possible pour assurer une bonne résistance en pression du dispositif. Le wafer gravé et le wafer plat sont ensuite nettoyés dans un bain de piranha pendant 10 minutes, mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (400 mL de H_2SO_4 à 98% et 400 mL de H_2O_2 à 38%). Le nettoyage des wafers est crucial pour éviter que des poussières ou des particules empêchent le contact en tout point des deux wafers. Cela conduirait à un collage incomplet avec des bulles d'air par exemple. Puis, les wafers sont alignés l'un par rapport à l'autre. Cette étape est surtout critique dans le cas d'un dispositif verre-silicium, où le wafer en silicium avec les trous est aligné avec le wafer gravé. Une petite goutte d'eau est déposée sur l'un des wafers, puis ils sont mis en contact. L'étalement de la goutte d'eau est à l'origine d'une force capillaire qui maintient les wafers en contact et empêche leur mouvement relatif.

1.2.3 Collage thermique ou anodique des micro et nanocanaux

Nous avons mis au point deux types de collage : thermique ou anodique. Pour rappel, le collage thermique est utilisé pour les dispositifs en verre dont les canaux font au plus 500 nm de profondeur et le collage anodique permet de fabriquer les dispositifs en verre-silicium pour les profondeurs plus faibles.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

1.2.3.1 Collage thermique

Les dispositifs en verre sont collés thermiquement. Ils sont placés dans un four à moufle (Nabertherm Controller P320) entre deux plaques de céramiques ultraplates. Des poids circulaires viennent appliquer une pression uniforme sur les deux wafers de verre. Un programme de montée en température permet de passer la température de transition vitreuse du verre, de fusionner le verre en surface et d'assembler les wafers. La température de transition vitreuse du verre Borofloat 33 utilisé est de 525°C. Le profil de température est le suivant :

- Température ambiante → 450°C en 2 heures
- 450°C pendant 30 minutes
- 450°C → 550°C en 1 heure
- 550°C pendant 30 minutes
- 550°C → 695°C en 30 minutes
- 695°C pendant 40 minutes
- 695°C → 523°C en 1 heure
- 523°C pendant 6 heures

1.2.3.2 Collage anodique

Les dispositifs en verre-silicium sont collés par collage anodique. Cette technique a été développée en 1968 par Wallis *et al.* (42) pour l'encapsulation de composants électroniques. Le verre borosilicate (isolant) et le silicium (semi-conducteur) sont mis en contact entre deux électrodes sous des poids. L'isolant est en contact avec le pôle négatif et le semi-conducteur avec le pôle positif. Les wafers sont chauffés à 350-400°C pour augmenter la conductivité électrique du verre. Une source de tension est reliée à deux électrodes. On applique successivement des tensions par palier de 200 V, 400 V et 600 V. A chaque palier, un courant de faible intensité (quelques mA) apparaît. Ce courant induit une polarisation du verre. Une possible explication du phénomène a été proposée par différents auteurs (43; 44; 45), toutefois aucun consensus n'existe à ce sujet. Le verre borosilicate contient des groupements Na_2O qui se dissocient suivant la réaction $Na_2O \rightarrow 2Na^+ + O^{2-}$. Les ions Na^+ migrent en direction de l'électrode négative. La région adjacente à l'anode présente un excès de charges négatives dû aux ions O^{2-} dans le verre. La surface du silicium se charge en ions positifs qui sont à l'origine d'une force électrostatique attractive entre les surfaces en regard. Les deux surfaces entrent donc intimement en contact et des liaisons chimiques Si-O-Si se forment à l'interface verre-silicium. L'intensité du courant augmente puis diminue, et l'on passe alors au palier de tension suivant. On reste 10 minutes au palier de tension le plus haut pour coller les deux surfaces. La descente en température doit être lente pour ne pas contraindre brutalement le système. Le verre et le silicium ayant des coefficients de dilatation thermique différents, une descente en température rapide peut fissurer le dispositif. Le collage anodique des dispositifs verre-silicium a été réalisé grâce à une collaboration avec Samuel Marre de l'ICMCB (Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux).

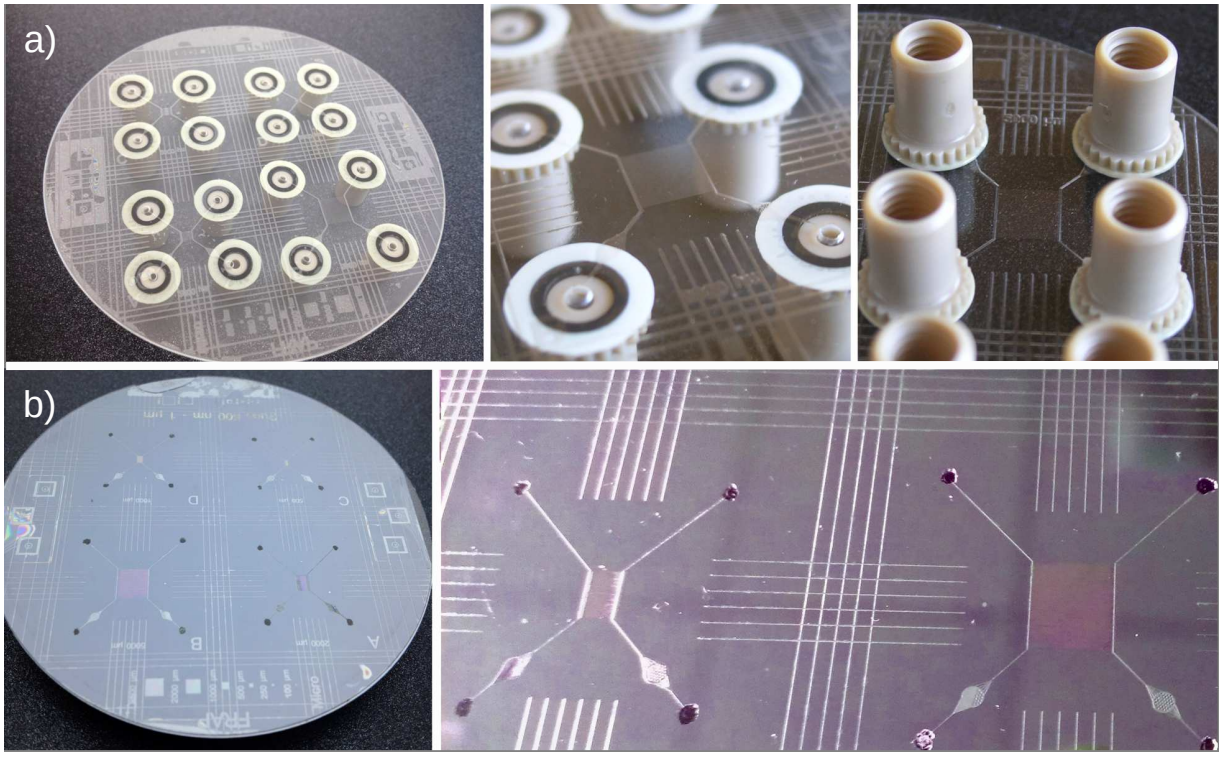

FIGURE 1.5 – Photo d'un dispositif a) en verre b) en verre-silicium comportant 4 motifs.

1.2.4 Mesure de la profondeur des canaux

Les dimensions des canaux après gravure sont caractérisées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Nous obtenons le profil des canaux avant collage. Au vu des températures élevées atteintes lors du collage, le verre peut se déformer et les canaux s'affaisser au point de s'effondrer, modifiant ainsi la hauteur gravée. Le flambage du verre dépend du matériau, de la température, mais aussi du rapport d'aspect du canal (rapport entre la hauteur et la largeur du canal). Il est donc important de vérifier la taille des canaux après collage. Nous proposons deux méthodes, l'une hydrodynamique et l'autre optique.

1.2.4.1 Méthode hydrodynamique

La méthode hydrodynamique consiste à mesurer v_0, la vitesse moyenne d'écoulement d'un fluide de calibration de viscosité connue η, dans un nanocanal aux bornes duquel on impose différents gradients de pression $\Delta P_i/l$. Pour mesurer la vitesse moyenne de l'écoulement, on utilise un mélange d'eau et de glycérol à 50 %, contenant 100 μmol/L de fluorescéine de viscosité, $\eta = 5.74\ 10^{-3}$ Pa.s. Grâce à un pulse laser très intense, il est possible d'endommager la structure moléculaire de la fluorescéine. Elle ne fluoresce alors plus ; ce mécanisme est appelé photoblanchiment. Nous pouvons donc marquer le fluide sur une ligne transversale à l'écoulement et suivre cette ligne au cours du temps. La vitesse de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

cette ligne est notée v_0. La méthode d'extinction de fluorescence sera détaillée et discutée dans le chapitre 2. Une courbe de calibration est obtenue en reportant v_0 en fonction de ΔP_i. On rappelle que la relation entre la vitesse moyenne v_0 et le gradient pression ΔP_i est donnée par

$$v_0 = \alpha \frac{h^2}{\eta} (P_2 - P_1) \frac{L - L_i}{L\ l}. \tag{1.11}$$

La valeur de α dépend de la géométrie du canal et en particulier du rapport entre la hauteur et la largeur. Nous avons réalisé une simulation avec le logiciel Comsol pour déterminer α dans des canaux de différentes sections. Nous avons choisi de comparer trois géométries de hauteur et d'aire de section identiques, représentées sur la figure 1.6 :

- un canal de section rectangulaire,
- un canal de section trapézoïdale, qui correspond au profil de nos canaux, après gravure et,
- un canal en demi-cercle, qui correspond au profil de canaux dans le cas d'une gravure isotrope.

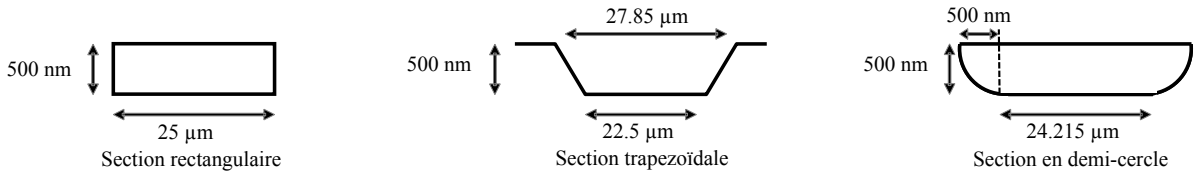

FIGURE 1.6 – Représentation schématique de canaux à section rectangulaire, trapézoïdale et en demi-cercle de même aire et de même hauteur.

TABLE 1.2 – Détermination du préfacteur géométrique α par une simulation sous Comsol

Section du canal	Rectangulaire	Trapézoïdale	Demi-cercle
ΔP_i (Pa)	400 10^2		
Longueur du canal, l (μm)	2500 10^{-6}		
Vitesse moyenne sur la section, $< v >$ (m/s)	3.289 10^{-4}	3.138 10^{-4}	3.287 10^{-4}
Facteur géométrique, α	1/12.161	1/12.747	1/12.169
Vitesse max, v_{max} (m/s)	5.000 10^{-4}	5.000 10^{-4}	5.000 10^{-4}
Vitesse moyenne au centre, $< v >_{centre}$ (m/s)	3.333 10^{-4}	3.333 10^{-4}	3.333 10^{-4}
Facteur géométrique, α	1/12.000	1/12.000	1/12.000

Le résultat de la simulation nous donne la vitesse en tout point de la section du canal. La vitesse au centre correspond à la vitesse maximum v_{max}. On intègre la totalité du profil de vitesse pour déterminer la vitesse moyenne $\langle v \rangle$. Les vitesses moyennes donnent des valeurs de α très proches. Toutefois, la vitesse moyenne mesurée expérimentalement correspond à la moyenne des vitesses au centre du canal, qui vaut $\langle v \rangle_{centre} = 2/3 v_{max}$ et ce quelle que soit la forme du canal. Les valeurs $\langle v \rangle_{centre}$ donnent un préfacteur géométrique $\alpha = 1/12$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

identique pour chaque section. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.2. On prendra donc $\alpha = 1/12$ dans la suite du manuscrit.

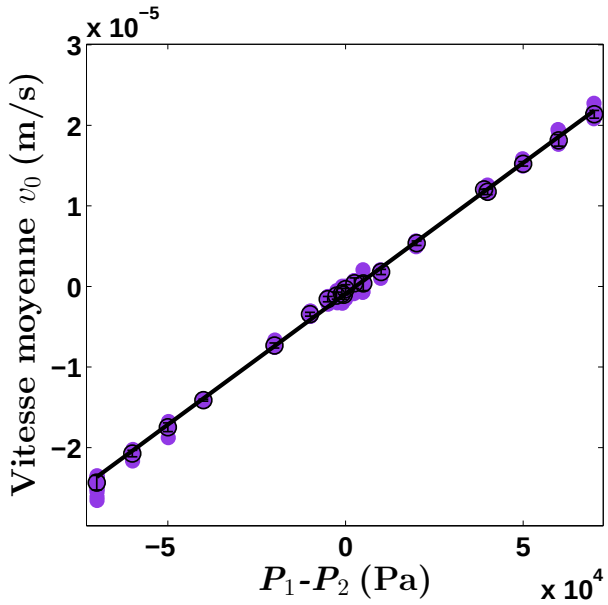

FIGURE 1.7 – Courbe de calibration hydrodynamique d'un canal de hauteur gravée 390 nm. La vitesse moyenne de l'écoulement, v_0 est mesurée par extinction de fluorescence pour des différences de pression ΔP_i. Vitesses mesurées expérimentalement ● , moyennes des vitesses ○ et ajustement linéaire ——. La pente de cette droite vaut 3.249 10^{-10} et permet de calculer la hauteur du canal à partir de l'équation 1.12. Nous obtenons pour cet exemple $h = 268$ nm

L'équation 1.11 devient

$$v_0 = \frac{h^2}{12\ \eta}\,(P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L\ l}. \tag{1.12}$$

La figure 1.7 montre un exemple de calibration hydrodynamique. La mesure de la pente de la droite nous permet d'obtenir la hauteur du nanocanal. L'incertitude sur la mesure de vitesse est de l'ordre de quelques pourcents et v_0 varie avec la hauteur du canal au carré. C'est pourquoi la calibration par la méthode hydrodynamique est très sensible et sera utilisée systématiquement pour calibrer la hauteur des canaux.

1.2.4.2 Méthode par comparaison d'intensité de fluorescence

Nous souhaitons vérifier les mesures de h, obtenues par la méthode hydrodynamique avec une méthode optique. On introduit dans les canaux un mélange d'eau et de glycérol à 50 %, contenant 100 μmol/L de fluorescéine. L'intensité de fluorescence d'un canal est proportionnelle à sa profondeur. On prend pour référence l'intensité de fluorescence du microcanal, en supposant qu'il se déforme peu pendant le collage. On réalise une image des nanocanaux et une image des microcanaux, non saturées. Pour cela, on utilise un

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

objectif au grossissement ×10. On choisit le diamètre du pinhole de telle sorte que la profondeur de champ soit la plus grande possible, soit 119.5 μm. On s'assure ainsi de capter toute la lumière qui provient du microcanal ou du nanocanal. On fait varier le gain pour obtenir deux images non saturées. La figure 1.8 montre que l'intensité de fluorescence varie linéairement avec le gain, tout autre paramètre égal par ailleurs, sur une gamme d'intensités raisonnable, comprises entre 0 et 3000 u.a.. Au-delà de 3000 u.a., le point de saturation du capteur est atteint. Sur chaque image, on moyenne l'intensité de fluorescence dans les canaux et hors des canaux. Cette dernière valeur nous donne le bruit de mesure, qui dépend lui aussi des paramètres d'acquisition. Toute la difficulté est de recueillir l'intensité de fluorescence qui provient de toute la hauteur du microcanal, avec la même précision que celle du nanocanal, c'est-à-dire le même rapport signal sur bruit, en sachant qu'il existe un facteur 100 entre la hauteur des micro et des nanocanaux, et donc entre les intensités. C'est la raison pour laquelle cette méthode optique est moins précise que la méthode hydrodynamique.

Le tableau 1.3 montre un exemple de mesure de la hauteur d'un nanocanal.

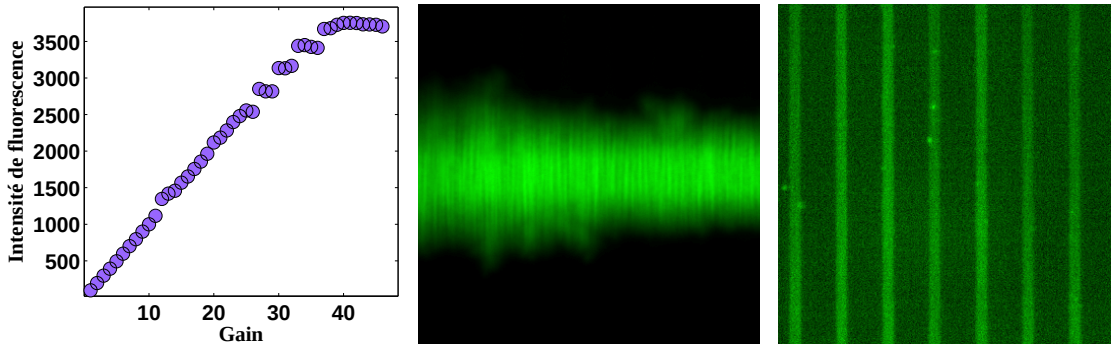

FIGURE 1.8 – Intensité moyenne de fluorescence d'un microcanal pour différents gains (à gauche), tout autre paramètre égal par ailleurs. Image d'un microcanal (au centre) et de 7 nanocanaux (à droite), réalisées avec un microscope confocal avec un gain de 4 et 36 respectivement. Les paramètres d'acquisition des images sont rassemblés dans le tableau 1.3.

On constate que les méthodes optique et hydrodynamique donnent des résultats similaires, respectivement 0.301 μm et 0.268 μm, pour un nanocanal gravé de 0.390 μm de profondeur.

Ce travail de thèse rassemble les résultats obtenus sur 13 dispositifs dont la profondeur des nanocanaux gravés varie entre 0.180 et 5 μm. Les profondeurs des nanocanaux gravés et effectives après collage sont rassemblées dans le tableau 1.4. On distingue en gras les dispositifs en verre-silicium.

Le flambage du verre se produit uniquement avec le collage thermique des dispositifs en verre. Il conduit dans certains cas à l'affaissement des canaux sur quelques micromètres, alors que le protocole utilisé est strictement identique. Il est difficile à prévoir puisqu'aucune relation simple n'existe entre la profondeur gravée, la largeur des canaux et le flambage. Nous avons cherché à diminuer les températures pour éviter le flambage, comme le préconise Mao *et al.* (31), sans succès. Le collage anodique ne présente pas cet inconvénient. Par

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Table 1.3 – Exemple de mesure de la hauteur d'un nanocanal

	Microcanal	Nanocanal
Profondeur de champ (μm)	119.5	
Intensité du laser (%)	30	
Vitesse d'acquisition (im/s)	2	
Gain	4	36
Intensité de fluorescence	2831	199
Hauteur du canal : profilomètre (μm)	38.55	0.390
Hauteur du canal : optique (μm)	38.55	0.301
Hauteur du canal : hydrodynamique (μm)	38.55	0.268

Table 1.4 – Hauteur des nanocanaux avant et après collage des dispositifs fabriqués. Nous avons choisi une méthode hydrodynamique pour calibrer la hauteur des canaux après gravure. Les dispositifs en verre-silicium sont signalés en caractère gras.

Hauteur profilomètre (μm)	Hauteur hydrodynamique (μm)
0.175	**0.180**
0.312	**0.380**
0.400	0.266
0.500	**0.530**
0.710	0.594
0.935	0.600
1.000	0.551
1.225	0.980
1.920	1.590
2.100	1.332
4.200	3.870
4.400	1.527
4.935	4.527

contre, la réussite du collage est très sensible à la présence de poussières et conduit souvent à des bulles d'air piégées. Les valeurs calibrées sont très proches de la hauteur des canaux gravés avant collage et sont même légèrement supérieures. Cependant, les mesures au profilomètre mécanique sont de moins en moins précises quand on se rapproche de la centaine de nanomètres. Il faudrait un plus grand nombre d'échantillons pour en déduire une tendance. Cette méthode a néanmoins permis de fabriquer des canaux de tailles inférieures à 0.250 μm.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Conclusion

Dans ce chapitre, nous proposons une méthode de fabrication de dispositifs en verre ou en verre-silicium comportant des canaux dont une des dimensions est inférieure au micromètre.

Dans une première partie, le dispositif est dimensionné pour pouvoir contrôler les écoulements en pression. Nous passons par deux microcanaux pour injecter les fluides de manière indirecte et limiter le bouchage des nanocanaux. Le gradient de pression dans les nanocanaux est proportionnel à la différence de pression aux entrées des microcanaux.

Dans une seconde partie, nous présentons les principales étapes de fabrication d'un dispositif. La fabrication de dispositifs en verre ou en verre-silicium consiste à reproduire un motif de canaux sur un wafer de verre par photolithographie. Les canaux sont gravés chimiquement par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique. Le wafer gravé est ensuite collé à un wafer plat en verre ou en silicium par collage thermique ou anodique. Au vu des températures élevées atteintes lors du collage thermique, le verre peut se déformer et les canaux s'affaisser modifiant ainsi leur hauteur. En mettant au point une gravure du verre de 100 nm par minute et en développement le collage anodique, nous sommes parvenus à fabriquer des canaux au profil trapézoïdal allant jusqu'à 180 nm de profondeur et 35 μm de largeur. Nous proposons deux méthodes pour mesurer la profondeur des canaux après collage. De cette manière, nous calibrons avec précision la hauteur des canaux.

Le travail présenté dans ce chapitre, nous permet de confiner des fluides dans des canaux sub-microniques. Nous sommes capables de contrôler le gradient de pression aux bornes des nanocanaux et d'en limiter le bouchage par l'injection indirecte des fluides. Grâce à la mise au point d'une méthode de mesure de vitesse adaptée à l'échelle sub-micronique qui sera décrite dans le chapitre suivant, nous pouvons déterminer la viscosité effective des fluides pour une gamme assez large de taux de cisaillement.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 2

Extinction de fluorescence : mesure de vitesse et dispersion hydrodynamique

Resumé

Dans ce chapitre, nous présentons une approche basée sur le photoblanchiment de fluorescence pour mesurer une vitesse d'écoulement à l'échelle sub-micronique par observation directe. Des solutions contenant une molécule fluorescente en faible concentration sont injectées dans des nanofentes. Grâce à une illumination laser de forte puissance, il est possible d'éteindre la fluorescence des molécules et de marquer le fluide sur une ligne dans la direction transversale de l'écoulement. La ligne photoblanchie se déplace à la vitesse de l'écoulement. La vitesse moyenne effective et le coefficient de diffusion effectif sont calculés à partir de la variation temporelle de la position et de la largeur de la ligne respectivement. La gamme de vitesse mesurable s'étend de 10^{-6} m/s à 10^{-3} m/s. Cette gamme est seulement limitée par la vitesse de diffusion du fluorophore pour les basses vitesses et par l'apparition de la dispersion de Taylor à haute vitesse. En contrôlant le gradient de pression et en mesurant la vitesse de l'écoulement, nous déterminons la viscosité effective du fluide à une contrainte donnée.
Ensuite, en prenant en compte l'extension temporelle et spatiale finie de l'extinction de fluorescence, nous déterminons le coefficient de diffusion effectif du fluorophore. La ligne photoblanchie s'élargit dans le temps, du fait de la diffusion moléculaire et de la dispersion hydrodynamique de Taylor. L'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de nombre de Péclet est en bon accord avec l'expression du coefficient de dispersion de Taylor-Aris à deux dimensions.
Enfin, nous analysons et discutons l'influence de la largeur finie du canal rectangulaire sur la dispersion hydrodynamique.

Ce chapitre a pour but de présenter en détail la méthode de mesure de vitesse que nous avons développée et utilisée pour caractériser les écoulements dans des dispositifs micro-nanofluidiques. Cette méthode ayant été récemment publiée (*Lab on a Chip*, 12(9) :1672–1679, 2012) (46), ce chapitre est directement issu de l'article et donc écrit en anglais.

2.1 Introduction

Nanofluidics offers the opportunity to explore the interplay between bulk and interfacial phenomena (11). Interactions between the fluid and the channel walls are prominent in nanofluidic systems because of the large surface-to-volume ratio. The frequency at which a fluid molecule hits a wall by diffusion is greatly increased. Interfacial phenomena, such as adsorption and wall slippage, can influence both fluid diffusion and velocity profiles at nanoscale (47). Therefore, flow detection through velocity measurements at nanoscale is an active research field. Most techniques use fluorescent tracers to overcome the lack of sensitivity of conventional detection techniques.

Two main categories of velocimetry and anemometry techniques emerge in microfluidics, using either fluorescent particles or molecular tracers (48). Downscaling these techniques below the microscale is usually not straightforward, especially when we want to access the velocity profile.

Particle based methods (particle imaging velocimetry or particle tracking velocimetry) are not directly suitable to study nanoflows since the vertical resolution is limited by optical diffraction. However, by taking advantage of evanescent wave illumination, it is possible to overcome this difficulty, and thus acquire velocity profiles with a very good resolution close to the surface(49; 50; 51; 52). This technique requires however an accurate calibration and particle-wall interactions may raise the measurements' uncertainties (53).

On the other hand, methods based on molecular dyes are non-intrusive and are thus well adapted to very small scales. Several approaches have been developed : measuring the displacement of tagged regions (see reference (48) for a review) or using dual-focus fluorescence correlation spectroscopy (54). Nevertheless, up to our knowledge, only one study has been able to acquire three dimensional velocity profiles below the microscale with molecular tracers, using a combination of stimulated emission depletion microscopy and laser-induced fluorescence photobleaching anemometry (55).

When the acquisition of the full velocity profile is not required, simpler methods based on photobleaching have been proposed. Photobleaching offers various strategies to study nanoscale flows. Measuring the fluorescence recovery(56), or measuring the fluorescence decay(57; 58) leads, after calibration, to the determination of the mean velocity in the photobleached region. However the most direct way to take advantage of photobleaching is to measure the displacement of the photobleached region, either by placing a detector at another position(59), or by imaging directly the line displacement in time(60). In this case no calibration is required. Furthermore, the line displacement can be measured with very good precision, in the case where the spreading due to diffusion and hydrodynamic dispersion is small. Mosier *et al.*(60) verified that the stretching of the dye molecules, due

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

to velocity gradients, results in the fast dispersion of the fluorophores and thus a fast reduction of the signal to noise ratio. The authors thus conclude that electrokinetic flows in microchannels are good candidates for the technique.

Here we apply the fluorescence photobleaching technique to submicron flows. Apart from its simplicity, the technique offers a remarkable signal to noise ratio even in pressure driven flows. Indeed, the Peclet number is much lower in nanofluidics, since it is proportional to the characteristic size of the channel cross-section. Hence hydrodynamic dispersion rarely comes into play in nanofluidics, whereas it has been shown to raise measurements uncertainties in microfluidics. Fluorescence photobleaching is an appealing technique to investigate submicron pressure driven flows. However, it has been discussed that velocity gradients in both transversal directions will enhance the dispersion (61) at long times. To minimize the effects of the photobleached line spreading due to both diffusion and hydrodynamic dispersion, one needs to be able to follow the line displacement at small time scales.

The main goal of this work is to apply the photobleaching technique to visualize flows *below the micron scale*. The effect of diffusion and dispersion in pressure driven flows is investigated in a commonly used geometry in nanofluidics : a rectangular channel, also called nanoslit. Measuring the mean velocity in pressure-driven flows gives access to the effective viscosity of complex fluids such as polymer solutions below the micron scale, for which we might expect some deviations from bulk properties (11).

The paper is organized as follow. First, the device used to achieve pressure driven flows in nanoslits is presented, as well as the photobleaching experimental procedure. Then, we recall theoretical considerations to account for concentration profiles under flow at short times. In the light of these predictions, we analyze the experimental intensity profiles in terms of mean flow velocity and effective diffusion coefficient. We discuss the influence of hydrodynamic dispersion in this geometry and experimental time range. Finally, the potential of the technique is demonstrated through its application to a polymer solution.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Chip design and pressure control

The clogging of microfluidic devices is a major hurdle when reducing a channel dimension below one micrometer. In order to prevent flow interruption, one possible strategy is to avoid direct injection into the nanoslits and to use standard microfluidic channels onto which nanoslits are connected (38). Furthemore, it is more convenient to use not only one, but a large number of nanoslits in parallel, so that if one is clogged the others are still usable. Eventually, some of the nanoslits are clogged after a week of use, due to dust, particles or fluorescent dye crystallization. To ensure accurate control of the pressure in the entrance of the nanoslits, we have designed our chips so that the total flow rates in the nanoslits are negligible compared to those in the microchannels.

Our design is sketched in Figure 2.1, where 8 to 115 nanoslits are connected perpendi-

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

cularly to two microchannels. As shown below, such a device leads to an indirect pressure gradient control in the nanoslits. We fabricated four devices, varying the nanoslits' heights, h from 0.27 to 4 μm (0.266, 0.551, 1.59, 3.87 μm). The height of the microchannels is of the order of 40 μm. Due to isotropic glass etching, the channel width, w is much larger than the channel height (see section 2.2.2). The widths of the nanoslits and the microchannels are about 25 μm and 250 μm respectively.

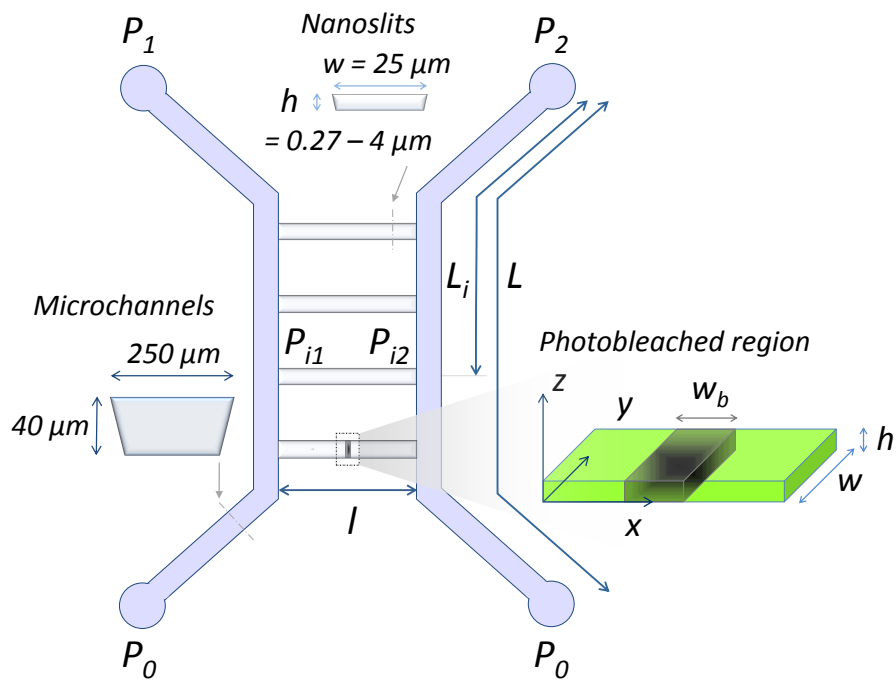

FIGURE 2.1 – Top view of a micro-nano glass chip and schematic representation of a nanoslit with the flow in the x-direction, the height h in z-direction and the width w in the y-direction. Nanoslits are photobleached over a region of width w_b (typically between 5 and 10 μm) for a bleaching time τ_b from 50 to 120 ms.

A pressure-driven flow is established in the nanoslits through a pressure difference in microchannels. Both ends of the microchannels are connected to a pressure-control regulator (MFCS 4C, Fluigent). We apply pressures P_1 and P_2 at the inlet of microchannels 1 and 2 and P_0 at the outlets. The pressure difference $P_1 - P_2$ ranges from 5 mbar to 800 mbar. Since the hydrodynamic resistance of the nanoslits is very high compared to that of the microchannels, the contribution of the nanoslit flows to the microchannel ones is negligible. Thus both the flow rates and the pressure gradients are uniform in the microchannels. The latter is given by $(P_k - P_0)/L$, where L is the microchannel length and $k = 1$ or 2, standing for the two microchannels. Let us consider the nanoslit i, which end pressures are named P_{i1} and P_{i2}. The pressure P_{ik} is simply given by $P_{ik} = P_k - L_i\,(P_k - P_0)\,/L$, where L_i is the distance separating the inlet of a microchannel and the nanoslit i. Therefore, the pressure drop $\Delta P_i = P_{i2} - P_{i1}$ in the nanoslit i is expressed as

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

$$\Delta P_i = (P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L}. \tag{2.1}$$

Thus, the pressure drop applied in the nanoslit i is simply proportional to the applied pressure difference $P_2 - P_1$.

2.2.2 Fabrication details

Standard photolithography and wet etching are used to make micro-nano glass chips. A glass wafer (3 inches Borofloat 33, Sensor Prep) is protected by chromium and gold layers (Vacuum coater, BOC Edward Auto 500) of 30 nm and 70 nm respectively. A positive photoresist (Microdeposit S1818, Rohm and Haas) is then spin-coated on the wafer and insulated with a UV-light (Aligner, Suss Microtec MJB4) through a mask. Two successive etching steps are performed. The protection step is repeated in between. Microchannels are etched first with a solution at 20 % of hydrofluoric acid in DI-water. The etching rate is about 1 μm per minute, depending on the glass properties. Nanoslits are then etched with BOE (Buffer Oxide Etchant) containing about 7.7 % of hydrofluoric acid (60 g of NH_4F, 25 ml of HF 40 %, 5 ml of HCl and 100 ml of DI-water). The BOE has a slower etching rate of about 100 nm per minute, which allows a better control of both channel height and wall flatness. The etched wafer is cleaned of all protective layers. The etched wafer and a flat one are cleaned with a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide (400 ml of H_2SO_4 at 95 % and 400 ml of H_2O_2 at 30 %), prior thermal bonding. In order to control the channel geometry, particular care is given to wet etching and thermal bonding steps. Hydrofluoric acid solutions allow us to etch microchannels and nanoslits with flat walls. Nanoslits have rectangular cross-sections from 0.27 to 4 μm x 25 μm.

2.2.3 Imaging and bleaching

Image acquisition is performed with a confocal microscope (Observer.Z1 LSM 5 Live, Zeiss) and a 63× immersion oil objective at acquisition rates ranging from 10 to 60 images per second. In order to visualize the flow, we use a solution of fluorescein isothiocyanate. This dye is known to be easily photobleached (60). The acquisition procedure consists of two steps. In the first illumination step, a defined region of the channel is exposed to the laser beam at maximum power of 100 mW to cause bleaching of the molecules. We create a 'dark' line in the solution, perpendicular to the flow direction. Typical width of the bleached region is on the order of 7.5 μm, and the bleaching time is less than 120 ms. These two parameters are adjusted to improve the signal to noise ratio of the intensity profile for different flow velocities and diffusion coefficients. The second illumination step corresponds to image acquisition at low laser intensity, so that we follow the progression of the line in the channel over time. The bleaching and imaging procedures are automated together with the pressure control, so that systematic measurements can be easily carried out.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

2.2.4 Fluids

The solutions used for all experiments are water/glycerol mixtures containing fluorescein isothiocyanate (FITC), purchased from Sigma-Aldrich at 0.1×10^{-3} mol/L. However, the fluorescence intensity of FITC is maximum at pH equal to 7 (62), so we add a few drops of NaOH at 2.5×10^{-3} mol/L to reach this pH. Solutions are then filtered through a 0.2 μm pore diameter EKV membrane (Acrodisc, Pall). Table 2.1 reports the viscosity of different solutions. Viscosity measurements are performed on a stress-controlled rheometer (Advanced Rheometer 1000, TA Instruments) with a cone-plate geometry at 22°C.

TABLE 2.1 – Solutions of water/glycerol used and their viscosities.

Water/Glycerol mass ratio	Viscosity (Pa.s)
100 / 0	8.8×10^{-4}
90 / 10	1.2×10^{-3}
75 / 25	2.0×10^{-3}
50 / 50	5.6×10^{-3}
40 / 60	1.0×10^{-2}
25 / 75	3.1×10^{-2}

2.3 Analysis

Let us consider the transport properties of a solute in a pressure driven flow inside a rectangular cross-sectional channel. The solute concentration c (in the dilute limit) follows the convection-diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v(y,z)\frac{\partial c}{\partial x} - D\Delta c = s, \tag{2.2}$$

where D is the molecular diffusion coefficient, v the velocity and s the source term. This equation is greatly simplified thanks to the experimental geometry. Given the small channel height, the characteristic time necessary for a solute molecule to diffuse along the z-direction is rather small compared to the acquisition time scale. The diffusion time is estimated as h^2/D. Thus, for small heights, the condition is always fulfilled, since h^2/D is on the order of a few milliseconds. As a consequence, the concentration is homogeneous throughout the height and it is natural to consider z-averaged quantities. Furthermore, given the aspect ratio of channels - the width is from 6 to 100 times larger than the height - we consider that the problem is invariant in the y-direction. Under these assumptions, the problem reduces to the situation described by Taylor and then refined by Aris (63; 64), who showed that the z-averaged concentration $\bar{c}$ is given by :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + v_0\frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - D_{\text{eff}}\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = s(x,t), \tag{2.3}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

where, in between two infinite plates (65), $D_{\text{eff}} = D\left(1 + \text{Pe}_z^2/210\right)$ and $\text{Pe}_z = hv_0/D$ with v_0 the mean velocity. In the mean velocity frame of reference, this equation reduces to :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{\text{eff}}\frac{\partial^2 c}{\partial x'^2} = s(x' + v_0 t, t) \tag{2.4}$$

where $x' = x - v_0 t$. The impulse response of this equation is expressed as :

$$c^0(x', t) = \frac{H(t)}{\sqrt{4\pi D_{\text{eff}} t}} \exp\left(-\frac{x'^2}{4D_{\text{eff}} t}\right), \tag{2.5}$$

where H is the Heavyside function. It allows to calculate the solution for an arbitrary source using a convolution, which reads

$$c(x', t) = \int c^0(\lambda, \tau) s\left(x' + v_0\left(t - \tau\right) - \lambda, t - \tau\right) d\tau d\lambda, \tag{2.6}$$

Both the bleaching duration τ_b and spatial width w_b can not be neglected since they are of the order of the acquisition time scale. We assume that the source s is given by $s(x, t) = s_0 \sqcap (x/w_b) \sqcap (t/\tau_b)$, where $\sqcap$ is the rectangular function. Finally, we obtain for $t > \tau_b/2$:

$$c(x', t) = \frac{s_0}{2}\int_{t-\tau_b/2}^{t+\tau_b/2} \left[\psi(w_b, \tau) - \psi(-w_b, \tau)\right] d\tau, \tag{2.7}$$

where

$$\psi(w_b, \tau) = \text{erf}\left[\frac{w_b/2 + x' + v_0\left(t - \tau\right)}{\sqrt{4D_{\text{eff}}\tau}}\right]. \tag{2.8}$$

This expression is easily estimated numerically. An example of the resulting concentration profiles, using is typical experimental parameters, is shown in Figure 2.2, in the case where the flow velocity influences the concentration profile. We observe that the concentration profile is symmetric and looks very similar to a Gaussian function. Its standard deviation is higher than for an impulse response, $\sqrt{2D_{\text{eff}} t}$. For small velocities, $v_0 \ll w_b/t_b$, the second moment is of the order of $w_b/2 + \sqrt{2D_{\text{eff}} t}$. For high velocities, the standard deviation increases. Indeed, during the photobleaching step, molecules have time to travel across the bleaching region and even further. The second moment of the distribution is estimated just after the bleaching by $(w_b + v_0 t_b)/2$. We notice that the concentration profiles deviate from a Gaussian shape only at very short times. When high velocity is coupled with fast diffusion, i.e. for intermediate values of $v_0 w_b/D$, the concentration profile could be asymmetric at short time (see the first profile after the bleaching in Figure 2.2). These situations are avoided in the experiments by decreasing the bleaching time, which also raises the contrast of images in this regime.

As soon as the profile is symmetric, the maximum value of the concentration profile simply follows $v_0 t$ and could be used to measure the mean flow velocity. However, it is

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

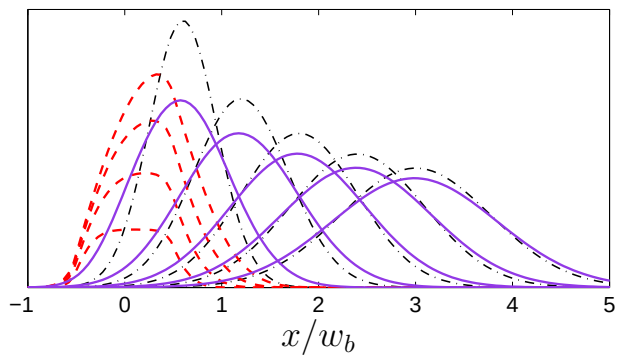

FIGURE 2.2 – Predicted time evolution of the concentration profile under flow (solid lines, equation 2.7), compared with the impulse response (dash-dotted lines, equation 2.5). Concentration profiles during the photobleaching are also shown (dashed lines). The parameters used for this example are : $\tau_b = 60$ ms, $w_b = 10\ \mu$m, $v_0 = 10^{-4}$ m/s, $D = 10^{-10}$ m^2/s. During the bleaching, the successive profiles displayed are calculated for $t/\tau_b = -0.25$, 0, 0.25 and 0.5. After the bleaching, $t/\tau_b = 1$, 2, 3, 4 and 5.

necessary to take into account the width and duration of the bleaching to measure D_{eff}. For the sake of simplicity, the experimental results are fitted with Gaussian functions. The velocity is directly given by the temporal evolution of the Gaussian peak position and the above solution is used to interpret effective diffusion coefficients from Gaussian standard deviations (see sections 2.4.1 and 2.4.2).

Let us now briefly discuss the approximations we have made. In particular, we neglect the dispersion due to velocity gradients in the y-direction. This should come into play at long times (61), when molecules have enough time to diffuse along the width during the experiment. In this regime, the effective diffusion coefficient should be larger than the one predicted by a 2D analysis. Since the experimental times considered in this article are shorter or of the order of the channel width diffusion time, we can neglect the effect of the transverse direction. Furthermore, we show in section 2.4.2 that the experimental standard deviations of the concentration profiles are in very good agreement with 2D predictions, which validates a posteriori the approximation. However, for fluids of low viscosity and for high values of $\text{Pe}_y = \text{Pe}_z w/h = w v_0/D$, we observe that the line starts to bend due to dispersion in the y-direction. This point will be discussed further in section 2.4.3. In all other sections, only the central region of a channel is analyzed.

2.4 Results and discussion

The mean velocity in a nanoslit is determined from the temporal evolution of a photobleached region, as shown in the image sequence in Figure 2.3.

For each photobleaching experiment, the acquisition of two image sequences is required. In the first sequence, a region of the channel is photobleached and its movement is recorded. In the second sequence, no photobleaching is made ; instead, the gradual fluorescence

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

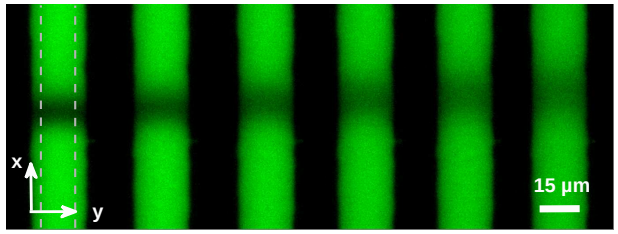

FIGURE 2.3 – Image sequence of a photobleached line in a 266 nm high nanoslit, acquired at 30 images per second. A 7.5 μm wide region is photobleached for 100 ms. The fluorescence intensity is analyzed over a region of interest, which is displayed on the first image of the nanoslit. The mean velocity is $v_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ m/s and $Pe_z = 0.093$.

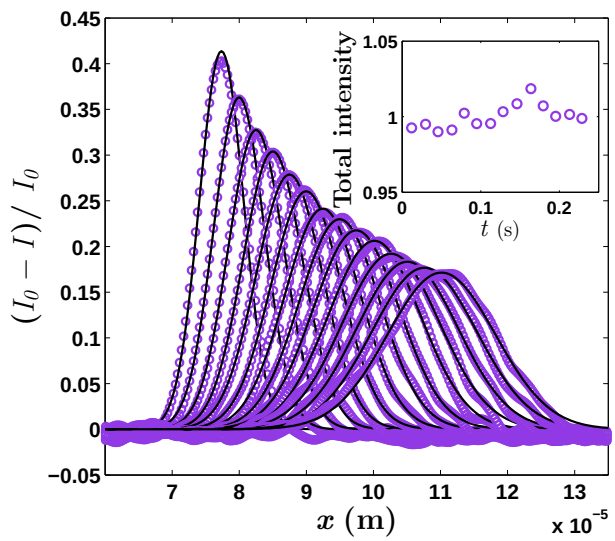

FIGURE 2.4 – Example of fluorescence intensity profiles (filled circles) extracted from a time sequence of 15 images and Gaussian fits to the data (solid lines). Experiment carried out in a 1.59 μm high channel on a 50/50 water/glycerol mixture at the acquisition rate of 60 frames per second. In insert, the corresponding total intensity is plotted as a function of time. It is computed by integrating the fitted profiles $(I_0 - I)/I_0$ over space.

intensity decrease, due to laser exposition during routine image acquisition, is monitored. The latter sequence is used as reference images for the first. Images from the two sequences are subtracted and averaged in the y-direction, transverse to the flow, considering a region of interest as shown in the Figure 2.3. The resulting intensity $I_0 - I$ is then normalized by the reference intensity I_0. Figure 2.4 shows a typical outcome of the experiment. The quantity $(I_0 - I)/I_0$ is plotted as a function of the x-position in the nanochannel for different times in the image sequence.

Each concentration profile is fitted with a Gaussian function, $c(x) = A \exp\left[-(x - x_0)^2 / 2\sigma^2\right]$. As shown in Figure 2.4, the Gaussian functions are in excellent agreement with the data.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

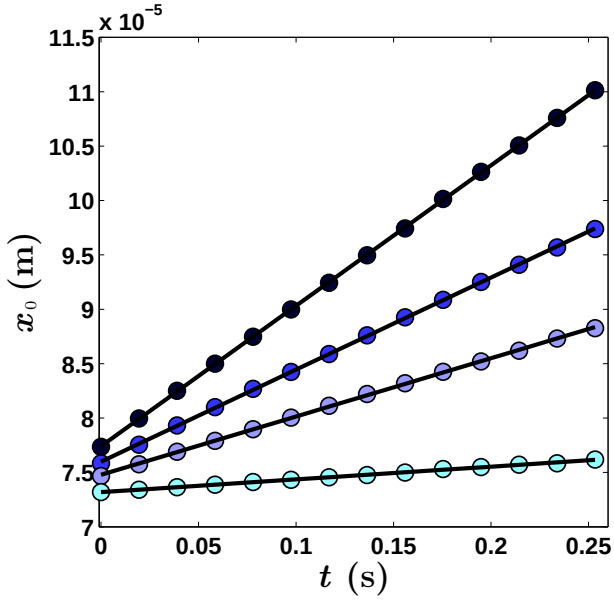

FIGURE 2.5 – Examples of the photobleached line position x_0 variation with time (filled circles). The slope of linear fits (solid lines) gives decreasing velocities from top to bottom with respect to the applied pressure drop.

This is consistent with the analysis presented in the previous section since the theoretical concentration profile (equation 2.7) is at long times well approximated by a Gaussian function. To verify the proportionality between the dye concentration and the fluorescence intensity, we integrate the concentration profiles over space to obtain the total intensity. It remains constant over time (see the insert in the Figure 2.4), which indicates that the fluorescence intensity is proportional to the dye concentration.

In the following, we use the temporal evolution of the fitting parameters : the line mean position x_0 and its characteristic half-width σ.

2.4.1 Velocity

The mean position of the concentration peak x_0 as a function of time is shown in Figure 2.5. The mean line position is perfectly linear with respect to the time, such that $x_0 = v_0 t$, leading to a precise measurement of the mean $z-$averaged velocity, v_0. To increase the precision, we systematically carry out 5 photobleaching experiments and average the resulting velocities. A typical error of 2% is obtained, indicating a good reproducibility of the velocity measurements. We verify the uniformity of the velocity along the nanoslit, i.e. the velocity is independent of the observation location. is simply given by , where

The mean velocity in the central region of the channel is given by the Poiseuille law [1] :

1. Due to isotropic chemical etching, the cross-section of nanoslits is not strictly rectangular. Given the high aspect ratios of nanoslits, the shape of the channel sides will not influence the maximum velocity

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

$$v_0 = \frac{1}{12}\frac{h^2}{\eta}\frac{\Delta P_i}{l}, \tag{2.9}$$

Knowing that $\Delta P_i \propto (P_1 - P_2)$ for a given nanoslit (see equation 2.1 in section 2.2.1), the velocity is proportional to the inlet pressure difference. This is verified in Figure 2.6 a and b with various fluid viscosities. The accessible velocity range is quite large and goes from 10^{-6} to 10^{-3} m/s. Note that the positive and negative displacements align perfectly, which means that there is no effect of the scan direction of the laser. Indeed, we limit our study to small velocities as compared to the scan speed of the confocal microscope, which is about 15 mm/s.

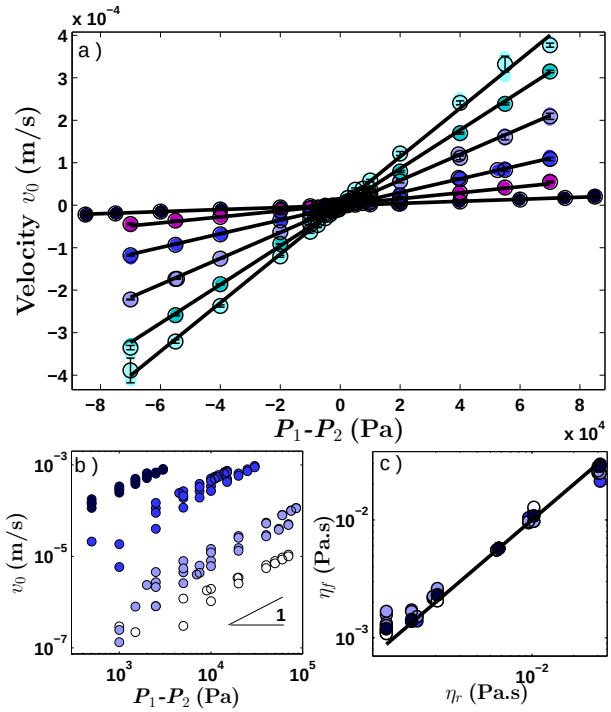

FIGURE 2.6 – a) Velocities versus inlet pressure difference $P_1 - P_2$ for water/glycerol mixtures with decreasing viscosities from dark to light color symbols in a 551 nm high channel. The error bars denote one standard deviation, which represents a maximum error of 2% on the velocity measurement. b) Velocities versus pressure drop in log scale for a 50/50 water/glycerol mixture in 0.266, 0.551, 1.59 and 3.87 μm high channels from light to dark color symbols. c) Viscosities of all water/glycerol mixtures measured with a rheometer, η_r or with fluorescence photobleaching, η_f in 0.27 to 4 μm high channels, from light to dark color symbols.

All parameters in equation 2.9 are known with a good precision a priori, except for the nanoslit height. The channel depth is measured with a stylus profilometer (Veeco Dektak)

of the profile. If we focus on measuring velocities in the central region of the channel, the mean velocity follows the Poiseuille law between two infinite plates, which depends on the channel height.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

just after the etching step, but glass wafers may deform during thermal bonding. The channel height can slightly change. The latter can be precisely determined by fitting the experimental linear relation between the mean velocity and the pressure drop for a reference fluid (50/50 water/glycerol mixture) of known viscosity. Equations 2.1 and 2.9 are then combined to calibrate the channel height. The values obtained are close to the profilometer measurements. A significant decrease is obtained for the smallest channel heights (up to 50% for a 266 nm high channel).

This hydrodynamic determination of the channel height is validated by an optical measurement. Using an objective of small numerical aperture, we integrate the fluorescence intensity in both the micro- and nanoslits. We assume that buckling of the glass during the thermal bonding is negligible in the microchannels and that the fluorescence intensity is proportional to the channel height. So, we calculate the channel height knowing the fluorescence intensity ratio between the microchannel and the nanoslit. This second method is less accurate than the hydrodynamic one, but leads to similar channel heights.

Finally, the height being calibrated with a reference fluid, we validate the viscosity dependence of the velocity-pressure drop relations. Figure 2.6c compares the viscosity determined in the nanoslits with the viscosity of water/glycerol mixtures measured with a rheometer. For every channel height from 0.27 to 4 μm, the correlation is rather satisfying. We conclude that our devices coupled with a fluorescence photobleaching technique are of great use to measure viscosities below the microscale, in pressure-driven flows.

2.4.2 Effective diffusion coefficient

The second parameter we extract from the intensity profiles is the standard deviation σ, i.e. the half width of the photobleached line. As explained in the analysis section 2.3, the relation between standard deviation and effective diffusion coefficient is not simply given by $\sigma = \sqrt{2D_{\text{eff}}t}$. Figure 2.7 shows some examples of the variation of σ versus $\sqrt{t}$, which is obviously not linear, due to the finite size of the bleaching width w_b and duration τ_b. These data are systematically fitted with the second moment of the predicted concentration profile defined in equation 2.7, i.e. $\sigma(t) = \int x'^2 c_0(x', t)dx'$. The only fitting parameter is the effective diffusion coefficient, since w_b and τ_b are experimental parameters and v_0 is estimated from the temporal evolution of the maximum position, as detailed in the previous section. As shown in Figure 2.7, the fitting curves are in reasonable agreement with the data. It validates our approach for a wide range of Peclet numbers Pe_z, from 10^{-3} to 100. If we now compare the curves at different Peclet numbers, i.e. velocities, we observe that the standard deviation increases with the velocity. We see two main reasons. First the initial width of the line is larger for high velocities. Indeed, a larger number of molecules have traveled through the photobleached region during the bleaching step. Second, while increasing the Peclet number, hydrodynamic dispersion comes into play and the effective diffusion coefficient increases. It results in a faster spreading.

For each fluid and channel height, we determine the effective diffusion coefficient as a function of the velocity, i.e. Peclet number, as shown in Figure 2.8. In all cases, D_{eff} is constant for low Peclet numbers and then increases significantly. According to the analy-

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

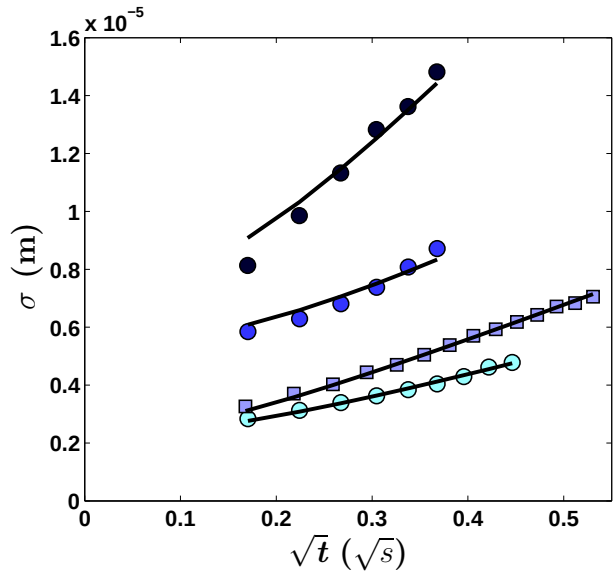

FIGURE 2.7 – Examples of the photobleached line width σ as a function of $\sqrt{t}$. Note that the time origin is taken in the middle of the bleaching step. The experimental data (symbols) are fitted by the predicted standard deviation (solid line, see text for the details) where D_{eff} is the single fitting parameter for different solutions : 40/60 water/glycerol mixture (circles), for which $D = 3.74 \times 10^{-11}$ m^2/s. Peclet numbers Pe_z are from top to bottom 52.3, 17.6 and 0.676. A 50/50 water/glycerol mixture (squares), for which $D = 7.29 \times 10^{-11}$ m^2/s and $\text{Pe}_z = 0.0549$.

sis, we expect the effective diffusion coefficient to be given by $D\left(1 + \text{Pe}_z^2/210\right)$. We take advantage of the low Peclet number regime to determine for each solution the molecular diffusion coefficient D. D is the mean value of D_{eff} for $\text{Pe}_z < 1$. The results are displayed in the insert of Figure 2.8 as a function of the inverse of the viscosity η of the solutions. The values obtained for different heights of nanoslits are similar. The error bars denote one standard deviation and represents a typical error of 20 %. The molecular diffusion coefficient obtained in water is about 3×10^{-10} m^2/s at 22°C, which is in quite reasonable agreement with values published in the literature ($D = 4.17 \times 10^{-10}$ m^2/s at 25°C in reference (66)). Besides, in the insert of Figure 2.8, $D \propto 1/\eta$, which is in agreement with the Stokes-Einstein equation $D = k_B T/6\pi\eta R$. A linear fit to the data leads to an estimation of the hydrodynamic radius R of the fluorescein molecule of 6.9 Å. We can thus conclude that fluorescence photobleaching method also leads to the determination of molecular diffusion coefficients in a flowing fluid.

In Figure 2.8 we report the values of effective diffusion coefficients normalized by the molecular ones as a function of Peclet number. The data for water/glycerol mixtures in 0.27 to 4 μm high channels fall on the same curve and follow the law $D_{\text{eff}}/D = 1 + \text{Pe}_z^2/210$. Our results thus agree well with the predicted evolution of the effective diffusion coefficient, coming from a 2D analysis of the hydrodynamic dispersion, for a wide range of Peclet

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

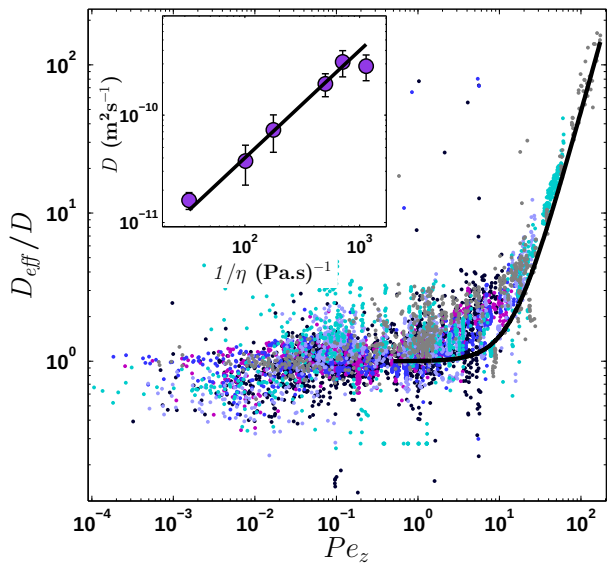

FIGURE 2.8 – Dependence of the effective diffusion coefficient, D_{eff} normalized by the molecular diffusion coefficient D, on Peclet number $\text{Pe}_z = v_0 h/D$. This measurement has been performed on six water/glycerol mixtures of decreasing viscosities (from dark to light color symbols) ranging from 8.8×10^{-4} to 3.1×10^{-2} Pa.s, in 0.27 to 4 μm high nanoslits. Each point corresponds to a single time sequence, without filtering or averaging, which explains the dispersion of the data. For each set of parameters h, v_0, D, at least five time sequences are acquired. Thanks to automation, more that 10000 data points are displayed on the Figure. The solid line represents Taylor-Aris dispersion coefficients as a function of Peclet Number in a rectangular cross-sectional channel. Insert : Measured molecular diffusion coefficient versus the inverse of the viscosity for the water/glycerol mixtures. From the linear fit (solid line), we determine the hydrodynamic radius of fluorescein using Stokes-Einstein equation (see text). The error bars denote one standard deviation and represents a typical error of 20 %.

numbers. It validates the assumption that the diffusion in the $y-$direction is negligible for the time range accessible in our experiments, which lies between h^2/D and w^2/D. Besides, we limit the intensity measurement to the central region of the channel.

2.4.3 Lateral dispersion

Until now, we quantified the contribution of Taylor hydrodynamic dispersion in z-direction to the spreading of the photobleached line. We have shown that a 2D analysis accounts for D_{eff} variations in the time range investigated. Ajdari *et al.* (61) argue that Taylor dispersion in y-direction also comes into play at long times. In fact, for the lowest viscosities studied, the diffusion time scale w^2/D is on the order of the acquisition time scale (0.1-1s). In this case, a curvature of the photobleached line is observed, as shown in

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Figure 2.9. This curvature is a signature of the hydrodynamic dispersion in the y-direction. Dutta *et al.* (67) considered a pressure-driven flow of a solute through an isotropically etched channel. They demonstrated with numerical simulations the apparition of non-Gaussian tails at the side of the channel at short times ($t << w^2/D$), which should evolve toward a Gaussian distribution at long times.

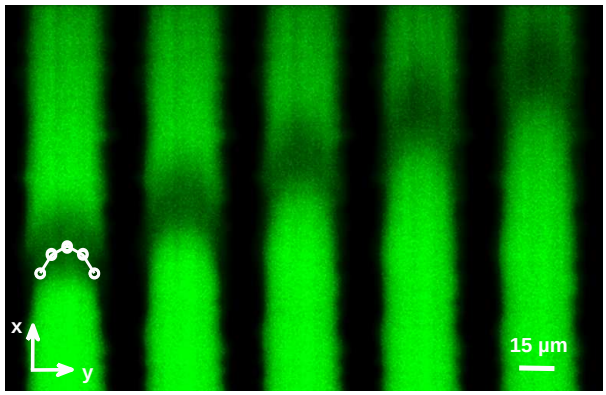

FIGURE 2.9 – a) Image sequence of a curved photobleached line in a 30 μm wide $\times$ 1.59 μm high channel, acquired at 60 images per second. A 7.5 μm wide region is photobleached with a 488 nm wavelength laser at maximum power of 100 mW for 73 ms. The mean velocity is $v_0 = 5.13 \times 10^{-4}$ m/s and $\mathrm{Pe}_y = 176$. On the first image of the nanoslit, we display the position of the line (circles) as a function of y and its adjustment with a parabolic function (solid line).

In order to discuss this observation, the line curvature is recorded during its progression in the channel for each experiment. For every image, the channel width is divided into 5 zones as a function of y. For each zone, we determine the intensity profile and use Gaussian fits to measure the line position x_0 as a function of the y-position (see first image in Figure 2.9). Then a parabolic fit of these data leads to an estimation of the line curvature $1/R_c$. This quantity reflects the importance of the hydrodynamic dispersion in the y-direction in the experimental time range investigated. At longer times, we expect that the diffusion would homogenize the concentration along the channel width, but our set up does not allow the exploration of this long time regime since it requires a larger observation window.

The logarithm of the normalized curvature w/R_c is displayed in Figure 2.10 as a function of $\mathrm{Pe}_y = \mathrm{Pe}_z w/h$ and $\tilde{x} = x/w$, and exhibits a regime at high Pe_y and $\tilde{x}$ where the photobleached line is curved. Let us interpret this observation by considering the three necessary conditions for the lateral dispersion to be efficient.

i) The line curves only if convection dominates the diffusion process in the lateral direction. Thus, $\mathrm{Pe}_y > 1$.

ii) At long times, the diffusion should homogenize the concentration and the curvature of the line should disappear for $t > w^2/D$. Since $x_0 = v_0 t$, this condition reads $\mathrm{Pe}_y < \tilde{x}$.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

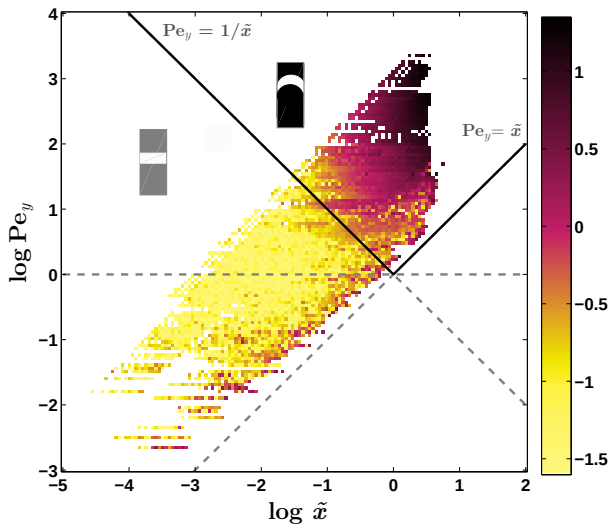

FIGURE 2.10 – The diagram describes the evolution of the logarithm of the ratio w/R_c as a function of $\mathrm{Pe}_y = \mathrm{Pe}_z w/h$ and $\tilde{x}$. We define R_c as the radius of curvature of the photobleached line, w the channel width and $\tilde{x} = x/w$ with x, the position of the line in the channel. The solid lines defines a region in this diagram for $\mathrm{Pe}_y > 1/\tilde{x}$ and $\mathrm{Pe}_y > \tilde{x}$, where a curvature of the line is predicted due to lateral dispersion (see text).

iii) At short times and for low Pe_z, the increase of the profile width is of the order of $\sqrt{Dt}$. $v_0 t$ is an estimation of the dispersion of velocities in the y-direction. Thus the curvature of the bleached line is only significant for $v_0 t > \sqrt{Dt}$, equivalent to $\tilde{x} > 1/\mathrm{Pe}_y$.

In fact the two last conditions contain the first one. They define a region in the diagram $\tilde{x} - \mathrm{Pe}_y$ that is drawn in Figure 2.10. The region agrees remarkably well with the diagram domain, where $w/R_c \gtrsim 1$, i.e. the curvature of the line is significant.

2.4.4 Application to a polymer solution

One of the interesting applications of the technique is the study of the flow properties of complex fluids below the micron scale. To give an example of the possibilities offered by this technique, we measure the viscosity of a solution of a 2×10^5 g/mol molecular weight polyacrylamide (Acros Organics) at 5 wt % in water in our nanofluidic devices and on a stress-controlled rheometer. In both cases, we scan a range of shear rates from 10 to 250 s^{-1}, for which the viscosity remains constant. Thus, the polymer solution does not exhibit any shear-thinning in the bulk or in confinement.

As shown in Figure 2.11, we notice however a significant decrease of the effective viscosity with confinement, which may involve slippage at the wall. Indeed, polymer solutions are well known to exhibit large slip length (68). Further interpretations will be the object of a future publication.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

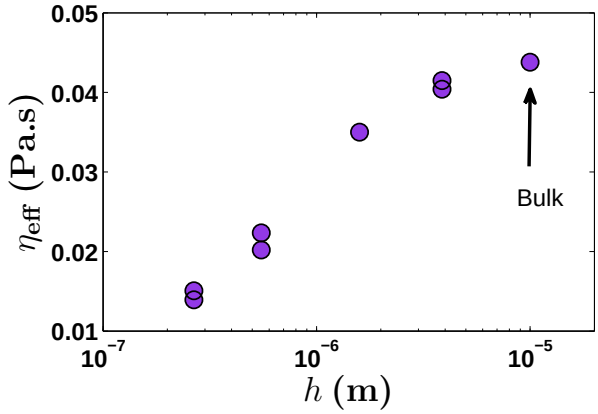

FIGURE 2.11 – Viscosity of a 2×10^5 g/mol molecular weight polyacrylamide solution at 5 wt % in water as a function of the channel height h for a given shear rate of 100 s^{-1}, estimated by $\dot{\gamma} = 2.v_0/h$. The bulk viscosity, measured on a stress-controlled rheometer is given for a shear rate of 100 s^{-1}.

Conclusions

This work lays the foundation for the study of nanoscale flows using fluorescence photobleaching. A wide range of mean velocity measurements are obtained, together with an evaluation of diffusion coefficients. Considering fluorescein in water/glycerol mixtures, the accessible velocity range goes from 10^{-6} to 10^{-3} m/s. The temporal evolution of the signal to noise ratio determines the measurement accuracy. As a result, the measurement of low velocities is limited by molecular diffusion. The minimum velocity for a small dye molecule in water is about $v = 10^{-6}$ m/s, which corresponds to Pe $\approx 10^{-3}$. To measure high velocities, the limiting factor is the apparition of Taylor dispersion for Pe $> 10^2$, which corresponds to $v = 10^{-3}$ m/s in our experimental conditions. Interestingly, by reducing the channel height, we push back the highest limit of the velocity range as compared to the one in the microchannels. Furthermore, 3D effects of the hydrodynamic dispersion are small as long as we focus on short times. Thus, fluorescence photobleaching benefits from excellent sensitivity below the micron scale. As the signal to noise ratio remains very good at a few hundreds of nanometers, we can reasonably hope that the technique is still usable with smaller channel heights. We noticed that thermal bonding of glass wafers often induces a buckling of the channel walls. Decreasing the channel height will require other bonding methods, such as anodic bonding. Our setup brings accurate measurements of fluid viscosities in nanoslits. Future work will deal with fluorescence photobleaching technique to the study of complex fluid flows in nanoslits.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 3

Rhéologie volumique des solutions de polymères

Résumé

Dans ce chapitre, une première partie est dédiée à la description des solutions de polymères, neutres ou chargés. Dans une seconde partie, les propriétés rhéologiques volumique de solutions de polyacrylamides et de polystyrènes sont présentées. À partir des courbes d'écoulement, et en particulier de la variation de la viscosité spécifique avec la concentration en polymères et en sel, nous déterminons les régimes de concentration des différentes solutions. Nous proposons ensuite une estimation des tailles caractéristiques des objets en solution, à savoir le rayon de giration R_g en régime dilué et la longueur de corrélation en régime semi-dilué ξ, et le rayon des chaînes R_{sd} en régime semi-dilué.

Le polystyrène de masse molaire :

- 7.5×10^5 g/mol, pour lequel R_g vaut 24 nm en régime dilué (C $< C^*$) (solutions à 10000 et 20000 ppm) ; ξ vaut 14 nm et R_{sd} vaut 16 nm en régime semi-dilué (C $> C^*$) (solution à 32000 ppm) a un comportement newtonien.
- 2.8×10^5 g/mol, pour lequel R_g vaut 53 nm en régime dilué (solutions à 2500 et 5000 ppm) ; ξ vaut 30 nm et R_{sd} vaut 36 nm en régime semi-dilué (solution à 12500 ppm) a un comportement rhéofluidifiant.

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé de masse molaire :

- 2×10^5 g/mol, pour lequel ξ varie entre 7 et 22 nm et R_{sd} varie entre 30 et 55 nm, a un comportement newtonien. Les solutions à 5000 ppm et 10000 ppm, avec ou sans NaCl, sont dans le régime semi-dilué non enchevêtré (C^* < C < C_e) alors que la solution à 50000 ppm est dans le régime semi-dilué enchevêtré (C > C_e).
- 8×10^6 g/mol, pour lequel ξ varie entre 14 et 44 nm et R_{sd} varie entre 340 et 780 nm, a un comportement rhéofluidifiant. Les solutions à 500 ppm et 1000 ppm, avec ou sans NaCl, sont dans le régime semi-dilué non enchevêtré alors que la solution à 2000 ppm est dans le régime semi-dilué enchevêtré.

Une comparaison de la hauteur des canaux sub-microniques (h=180 et 5000 nm) avec la taille des objets en solution est alors possible. La taille des canaux représente entre 200 et 0.25 tailles de chaînes. L'échelle sub-micronique permet de sonder l'écoulement de solutions de polymères confinées dans une direction.

Les solutions de polymères ont des propriétés rhéologiques spécifiques du fait de la présence d'objets déformables en solution. Nous avons choisi d'étudier les écoulements submicroniques de deux familles de solutions de polymères : l'un est neutre, le polystyrène (PS), et l'autre, le polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) est un polyélectrolyte. Le polyacrylamide présente des charges négatives le long de ses chaînes et il est très soluble dans l'eau. Il est connu pour ses propriétés viscosifiantes à faible concentration et il est largement utilisé dans le domaine de la récupération assistée du pétrole (69). Un certain nombre d'études portent sur la rhéologie de ces polymères (70; 71; 72; 73; 74; 75; 76; 77; 78). Le polystyrène est un polymère modèle, neutre et flexible. Il résulte d'une polymérisation radicalaire du styrène, parfaitement maîtrisée, qui permet la synthèse de différentes masses molaires avec un faible indice de polydispersité des chaînes. Il est par exemple utilisé en analyse chimique pour étalonner les colonnes de chromatographie d'exclusion stérique. Nous centrons notre étude sur ces deux polymères, l'un étant chargé et l'autre étant neutre.

Une connaissance approfondie du comportement rhéologique des solutions de HPAM et de PS en volume est nécessaire pour pouvoir étudier l'effet du confinement. Nous avons en effet pour ambition de comparer les propriétés d'écoulement en volume et en confiné des solutions de polymères. Les solutions de polymères présentent des tailles caractéristiques qui dépendent du régime de concentration. En régime dilué, les chaînes de polymère sont sous forme de pelotes statistiques dont la taille caractéristique est le rayon de giration. En régime semi-dilué, les pelotes interagissent entre elles et la taille caractéristique est la distance moyenne entre enchevêtrements. Une comparaison de la taille des canaux avec la taille des pelotes ou la distance entre enchevêtrements nous donne une idée du confinement imposé aux chaînes de polymère et constitue un premier pas vers la compréhension des écoulements aux petites échelles.

Dans ce chapitre, la rhéologie volumique des solutions de polystyrènes et de polyacrylamides est décrite. Dans une première partie, les résultats théoriques permettant de décrire les solutions de polymères sont rappelés. Comme le HPAM est chargé, nous insistons sur le cas des polyélectrolytes. Ensuite, une caractérisation expérimentale de la rhéologie volumique des solutions choisies est réalisée par des mesures de courbes d'écoulement en rhéométrie classique. Enfin, nous nous attachons à déterminer les concentrations critiques de recouvrement et d'enchevêtrements qui délimitent les régimes de concentration : dilué, semi-dilué non-enchevêtré et semi-dilué enchevêtré dans les solutions de polyélectrolytes. Pour finir, nous estimons les échelles de tailles caractéristiques mises en jeu dans les solutions de polymères choisies.

3.1 Les systèmes polymère/solvant utilisés

Les polymères sont des macromolécules, issues de l'assemblage covalent d'unités monomères. Nous nous intéressons à deux familles de polymères linéaires : un polymère neutre, le polystyrène et un polymère chargé, le polyacrylamide partiellement hydrolysé HPAM.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

3.1.1 Le polystyrène dans le DCB/DMSO en présence de résorufine

Le polystyrène est un polymère modèle qui a une structure moléculaire simple, flexible et neutre, dont on maîtrise très bien la synthèse à de grandes masses molaires. Il existe commercialement sous forme fluorescente : des groupements anthracènes sont fixés en bouts de chaîne. Plusieurs solvants du polystyrène sont testés, accompagnés de plusieurs fluorophores. L'objectif est de trouver un solvant qui solubilise à la fois le polystyrène et le fluorophore. Le fluorophore doit être facilement photoblanchi pour permettre une mesure de vitesse sur une grande gamme. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des solutions de polystyrènes dans un mélange d'ortho-dichlorobenzène (DCB) et de dimethylsulfoxyde (DMSO) en proportion massique 90/10, contenant 100 μmol/L de résorufine. Le DCB est un bon solvant du polystyrène, peu volatile, comparé aux solvants usuels comme le THF. Le DMSO est un bon solvant de la résorufine et un co-solvant du système polystyrène dichlorobenzène. Un mélange DCB/DMSO, en proportion massique de 90/10, solubilise parfaitement le polystyrène et la résorufine. Les solutions de polystyrènes sont filtrées à travers une membrane de taille moyenne de pores de 0.2 μm en polyfluorure de vinylidène (Whatman Filter PVDF 0.2 μm) à un débit d'environ 0.5 mL/min.

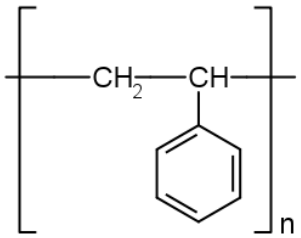

FIGURE 3.1 – Formule chimique du polystyrène

(Nous comparons les comportements de deux polystyrènes de grande masse molaire moyenne en masse : 7.5×10^5 g/mol et 2.8×10^6 g/mol, achetés à Polymer Source Inc. Ces polymères sont très monodisperses ($M_n/M_w = 1.02$). Ils sont solubilisés dans un mélange d'ortho-dichlorobenzène (DCB) et de dimethylsulfoxyde (DMSO) en proportion massique 90/10 et contenant 100 μmol/L de résorufine.

3.1.2 Le polyacrylamide dans l'eau en présence de fluorescéine

Le polyacrylamide est une succession d'acrylamides et forme une chaîne linéaire. Dans notre cas, il est partiellement hydrolysé et présente donc un groupement carboxyle (COOH) ou carboxylate (COO^-) en fonction du pH le long de la chaîne. Sachant que le pKa du groupement carboxyle est généralement compris entre 3 et 4, la fonction est majoritairement chargée dans l'eau à pH = 7. Le polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) est représenté sur la figure 3.2. Le taux de charges f est d'environ 10% pour le polymère de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

masse molaire 2×10^5 g/mol et 25% pour le polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol. Le polyacrylamide est soluble dans l'eau.

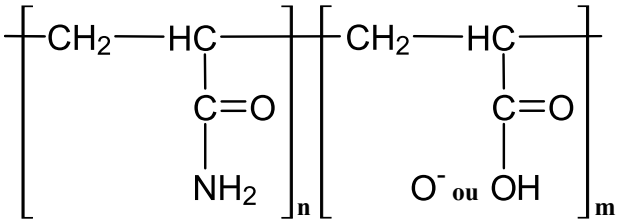

FIGURE 3.2 – Formule chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé. Le taux de charges f = m /(n+m) est d'environ 10% pour le polymère de masse molaire 2×10^5 et 25% pour le polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol.

Nous nous intéressons à deux polyacrylamides de grande masse molaire moyenne en masse : 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol, solubilisés dans l'eau distillée et contenant 100 μmol/L de fluorescéine. Le polymère de forte masse molaire nous a été fourni par SNF. Le polymère de faible masse molaire a été acheté chez Sigma Aldrich. L'indice de polydispersité de ces polymères est vraisemblablement assez grand.

3.2 Rappels théoriques sur les solutions de polymères neutres

Dans cette partie, nous décrivons les solutions de polymères en nous appuyant sur quelques résultats théoriques, issus pour l'essentiel de la référence (79).

Une chaîne de polymère résulte de l'assemblage covalent d'unités monomères. La longueur moyenne d'une chaîne est reliée à sa masse molaire moyenne en masse par la relation, $M_w = M_0\ N$, avec M_0 la masse molaire d'un monomère et N le degré de polymérisation moyen ou nombre moyen d'unités monomères formant une chaîne. De façon très générale, les chaînes de polymères en solution peuvent prendre différentes conformations : pelotes statistique ou bâtonnets, étendues ou compactes. La conformation dépend de la structure chimique de la chaîne (nature des groupements latéraux, contraintes stériques), des interactions inter- et intramoléculaires, des interactions avec le solvant, de la température, etc.

3.2.1 Rayon de giration

Dans le modèle de la chaîne idéale, N unités monomères de longueur a sont orientées aléatoirement dans les trois directions de l'espace et soumises à l'agitation thermique. Dans ce système sans interactions avec le solvant et sans orientations privilégiées des liaisons chimiques de la chaîne carbonée, la chaîne adopte une conformation favorable entropiquement, appelée pelote statistique. La taille de la pelote est caractérisée par son rayon de giration : le rayon de la sphère qui contient la pelote. Ce modèle donne une indication

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

qualitative des dimensions des chaînes de polymères réelles en solution. Dans le cadre du modèle de la chaîne idéale, $\langle R^2 \rangle_0 = Na^2$, avec $\langle R^2 \rangle_0$ la distance quadratique moyenne qui sépare les deux extrémités de la chaîne. $\langle R^2 \rangle_0$ est reliée au rayon de giration par la relation $\langle R_g^2 \rangle_0 = \langle R^2 \rangle_0 /6$.

Pour tenir compte de la flexibilité finie de la chaîne, Kuhn (80) propose un modèle de chaîne équivalente de Kuhn. En définissant la chaîne comme un assemblage de N_k segments de longueur L_k, avec L_k la longueur de Kuhn, supérieure à la longueur d'un monomère, a, on prend en compte la rigidité de la chaîne due aux angles de valence et aux rotations privilégiées des liaisons chimiques ainsi qu'à l'encombrement stérique. On définit le facteur C_N comme le rapport entre L_k et a ; ce facteur tend rapidement vers une valeur fixe C_∞ lorsque N augmente. La taille de la chaîne est alors simplement donnée par $R = C_\infty \sqrt{N}$.

Dans le cas d'une chaîne réelle en solution, on doit par ailleurs considérer les interactions polymère-solvant. Au sein d'une chaîne, la distance moyenne entre deux monomères dépend des interactions polymère-solvant, solvant-solvant et polymère-polymère. De plus, deux segments de chaînes ne peuvent pas entrer en contact. La notion de volume exclu permet de considérer les interactions entre monomères à longue distance. Le coefficient d'expansion de Flory (81) α, rend compte du gonflement de la pelote en bon solvant ($\alpha > 1$) ou de la contraction de la pelote en mauvais solvant ($\alpha < 1$). Le cas $\alpha = 1$ correspond aux conditions θ pour lesquelles l'énergie d'interaction attractive polymère-solvant compense l'interaction répulsive polymère-polymère liée au volume exclu intramoléculaire. En condition θ, solvant ou température θ, on se retrouve dans le cas de la chaîne, dite idéale. Le coefficient d'expansion α pour chaque couple polymère-solvant dépend de N, de la température, etc. Une chaîne réelle a donc une dimension caractéristique $\langle R^2 \rangle = N\ a^2\ C_N\ \alpha^2$. En solvant θ, le rayon de giration varie donc comme $R_g \propto aN^{1/2}$. En bon solvant, la théorie de Flory prédit que le rayon de giration varie comme $R_g \propto v^{2/5} a N^{3/5}$, où v est le paramètre de volume exclu.

3.2.2 Régimes de concentration et dimensions caractéristiques

Pour les polymères neutres, on considère deux régimes distincts en fonction de la concentration. A basse concentration, en régime dilué, les pelotes sont isolées les unes des autres, alors qu'en régime semi-dilué à plus forte concentration, elles sont enchevêtrées (voir fig. 3.3).

3.2.2.1 Le régime dilué

En régime dilué, les pelotes sont séparées les unes des autres et se comportent sans interactions mutuelles. La taille caractéristique du système est le rayon de giration. Quand la concentration augmente, les pelotes commencent à interagir et à s'enchevêtrer. On parle de concentration critique de recouvrement C^* quand la concentration en polymères dans la solution C est égale à celle dans une pelote. Quand $C > C^*$, on passe en régime semi-dilué. La définition de C^* permet d'écrire que

$$R_g \ = \ (M_w/(4/3\pi C^* N_A))^{1/3}, \tag{3.1}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

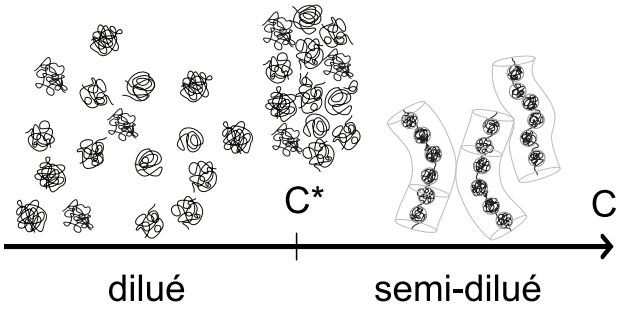

FIGURE 3.3 – Régime de concentration des solutions de polymères neutres

où N_A la constante d'Avogadro. En bon solvant, on a $R_g \propto aN^{3/5}$. Une combinaison de ces deux équations donne donc $C^* = (M_0/N_A)\ (N/(aN^{3/5})^3)$, d'où

$$C^* \propto (M_w^{-4/5} M_0^{9/5})/(N_A a^3). \tag{3.2}$$

Les expressions de C^* et R_g sont valables pour un polymère en bon solvant qui ne présente pas de charges sur sa chaîne.

A partir des résultats expérimentaux qui seront présentés dans le paragraphe 3.4.5.1 de ce chapitre, nous pouvons déterminer empiriquement le préfacteur v et en déduire les valeurs de R_g. Le détail des paramètres est présenté dans le tableau 3.1 pour les solutions de polystyrènes. Nous obtenons des rayons de giration de 24 nm et 53 nm pour les deux polystyrènes utilisés (de masse molaire respectives 7.5×10^5 et 2.8×10^6 g/mol).

3.2.2.2 Le régime semi-dilué

En régime semi-dilué, la longueur caractéristique appropriée du système est la distance moyenne entre enchevêtrements, ξ. Par un raisonnement en loi d'échelle, P.-G. de Gennes (82) propose une expression de ξ telle que :

$$\xi = R_g \left(\frac{C^*}{C}\right)^{3/4}. \tag{3.3}$$

D'après P.-G. de Gennes, une chaîne polymère en régime semi-dilué peut être vue comme l'enchaînement de x « blobs » de taille ξ. Dans chaque blob, la chaîne se comporte comme une chaîne réelle en bon solvant, donc $\xi \propto a g_{blob}^{3/5}$, avec g_{blob} le nombre de monomères dans un blob. Nous obtenons

$$g_{blob} = \left(\frac{\xi}{a}\right)^{5/3}. \tag{3.4}$$

À l'échelle de la chaîne complète, la pelote se comporte comme une chaîne idéale, avec R_{sd} le rayon moyen de chaque pelote en régime semi-dilué et avec $x_{blobs} = N/g_{blob}$:

$$R_{sd} = \sqrt{x_{blobs}}\xi. \tag{3.5}$$

Une application numérique pour C^*, R_g, ξ et R_{sd} est proposée dans le tableau 3.1.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 3.1 – Longueur de corrélation et rayon des pelotes en régime semi-dilué pour un polymère neutre en bon solvant

Masse molaire M_w (g/mol)	7.5×10^5	2.8×10^6
Masse molaire d'un monomère M_0 (g/mol)	104	
Longueur d'un monomère a (m)	5.9×10^{-10}	
Longueur de Kuhn L_k (m)	10×a	
Paramètre de volume exclu v	0.125	
Concentration critique de recouvrement C^* (g/L)	22	7.6
Rayon de giration R_g (m)	24×10^{-9}	53×10^{-9}
Concentration C, telle que $C > C^*$ (g/L)	44.8 (35000 ppm)	16 (12500 ppm)
Longueur de corrélation pour $C > C^*$, ξ (m)	13.9×10^{-9}	30.2×10^{-9}
Nombre de monomères par blob g_{blob}	193	700
Rayon des pelotes pour $C > C^*$, R_{sd} (m)	16×10^{-9}	36×10^{-9}

3.2.2.3 Viscosité des solutions de polymères neutres

L'évolution de la viscosité d'une solution de polymères neutres en fonction de la concentration en polymères suit différentes lois d'échelle en fonction du régime de concentration. La viscosité spécifique varie avec C_p dans le régime dilué et avec $C_p^{15/4}$ dans le régime semi-dilué.

Pour comprendre d'où viennent ces prédictions rhéologiques, nous nous intéressons à la dynamique d'une chaîne de polymère.

Le modèle de Rouse dans un fondu de polymères non enchevêtrés (83) en régime linéaire On se place tout d'abord dans le cas d'un fondu de polymère, sans interactions avec le solvant. Une chaîne est schématisée par un assemblage de N billes et de ressorts. Chaque bille de rang n est reliée à deux voisines, de rang $n-1$ et $n+1$ par deux ressorts et elle est soumise :

- au mouvement brownien,
- à une force de rappel élastique des ressorts de la chaîne de constante de rappel K, avec $K = 3k_BT/a^2$,
- et à une force de frottement entre le fluide et la bille, qui est proportionnelle à la différence de vitesse entre le fluide et la bille, dont le coefficient de friction est noté ζ,
- à une force aléatoire $\vec{f_n}$.

Le bilan des forces est donné par :

$$\zeta\left(\frac{\mathrm{d}\vec{R_n}}{\mathrm{d}t} - \vec{v_{fluide}}\right) + K\left(\vec{R_n} - \vec{R_{n+1}}\right) + K\left(\vec{R_n} - \vec{R_{n-1}}\right) + \vec{f_n} = 0. \tag{3.6}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Nous obtenons l'équation générale :

$$\zeta\left(\frac{\partial\vec{R_n}}{\partial t}\right) = K\left(\frac{\partial^2\vec{R_n}}{\partial n^2}\right) + \vec{f_n}. \tag{3.7}$$

Lorsqu'on applique une contrainte sur des chaînes, elles relaxent par diffusion. Rouse a décomposé les équations du mouvement d'une chaîne suivant les modes propres p de diffusion de la chaîne. Il apparaît un spectre de temps caractéristiques τ_p associés à chaque mode p de diffusion et donnés par :

$$\tau_p = \frac{\zeta_p}{K_p}. \tag{3.8}$$

En posant $\zeta_p = 2N\zeta$ et $K_p = (2\pi^2 Kp^2)/N$, nous obtenons

$$\tau_p = \frac{\zeta a^2 N^2}{3\pi^2 k_b T p^2}. \tag{3.9}$$

Lorsque $p = 1$, on fait bouger la chaîne en entier. Le temps caractéristique de la diffusion de la chaîne est donné par :

$$\tau_R = \frac{\zeta a^2 N^2}{3\pi^2 k_b T}. \tag{3.10}$$

A partir de l'expression du tenseur microscopique des contraintes, on peut montrer que le module de relaxation $G(t)$ est donné par :

$$G(t) = \frac{k_B T C}{N}\sum_p \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \tag{3.11}$$

où C est le nombre de segments de Kuhn par unité de volume.

Le module élastique G' et le module visqueux G'' sont donnés par :

$$G' = G_R\sum_{p=1}^{\infty}\frac{w^2\tau_p^2}{1+w^2\tau_p^2}, \tag{3.12}$$

et

$$G'' = G_R\sum_{p=1}^{\infty}\frac{w\tau_p}{1+w^2\tau_p^2}. \tag{3.13}$$

Enfin, la viscosité dans le domaine linéaire η_0, s'obtient directement à partir de $\eta_0 = \int G(t)dt$ et s'exprime comme

$$\eta_0 = \frac{C}{36}\zeta N a^2. \tag{3.14}$$

La viscosité du fluide η_0 est proportionnelle à C dans un fondu de polymères et pour des chaînes courtes.

Pour les solutions de polymères diluées, le modèle de Zimm poursuit un raisonnement identique au modèle de Rouse, en tenant compte en plus des interactions hydrodynamiques

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

entre toutes les billes. Ce modèle, valable pour le régime dilué, ne modifie pas significativement les résultats, sauf pour la viscosité de la solution qui dépend de la viscosité du solvant η_s. La viscosité d'une solution diluée peut s'exprimer par :

$$\eta_0 = \eta_s + \alpha C. \tag{3.15}$$

Le coefficient α dépend essentiellement du couple polymère-solvant. On retiendra que la viscosité relative $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ est proportionnelle à la concentration.

Le modèle de Doi-Edwards dans un fondu de polymères enchevêtrés (84) en régime linéaire Le modèle de Doi-Edwards permet de savoir comment relaxe une chaîne de polymères enchevêtrés au cours du temps et pour une déformation en régime linéaire. Il s'applique aux chaînes longues dans les fondus de polymères, et par extension au régime semi-dilué dans les solutions de polymères. Lorsque le polymère est de grande masse molaire, les chaînes du fondu de polymères sont enchévêtrées. Une chaîne subit les interactions des chaînes voisines via les enchevêtrements. Une chaîne relaxe une contraînte en diffusant à l'intérieur d'un tube dont les bords sont fixés par les points d'enchevêtrement avec les chaînes adjacentes. Il s'agit du mouvement de reptation, concept inventé par P.-G. De Gennes (82), qui intervient aux temps longs.

Désignons N_e, le nombre moyen de monomères de longueur a entre deux enchevêtrements et b, le diamètre du cylindre. Entre deux enchevêtrements, la chaîne reste localement à l'équilibre thermodynamique et se comporte comme une chaîne gaussienne : $b = \sqrt{N_e}a$ et $L = bN/N_e$. Une chaîne relaxe une contrainte par diffusion à l'intérieur d'un tube. Le coefficient de diffusion curviligne D_c de la chaîne le long du tube s'exprime comme :

$$D_c = \frac{k_B T}{N\zeta} \tag{3.16}$$

avec ζ le coefficient de friction d'un monomère. Le temps caractéristique de diffusion τ_{rep} est donné par :

$$\tau_{rep} = \frac{L^2}{\pi^2 D_c} = \frac{N^3 b^2 \zeta}{N_e \pi^2 k_b T}. \tag{3.17}$$

En intégrant le module de relaxation $G(t)$ de la chaîne aux temps longs, nous obtenons l'expression de la viscosité η_0 :

$$\eta_0 = \frac{\pi}{12} G_N^0 \tau_{rep} = \frac{1}{24} c a^2 \zeta \frac{N^3}{N_e^2} \tag{3.18}$$

en prenant G_N^0, le module élastique tel que $G_N^0 = k_B TC/(2N_e)$ et τ_{rep} comme dans l'équation 3.17.

Pour prédire le comportement rhéologique d'une solution de polymères en régime semi-dilué, il suffit de faire la correspondance entre la chaîne idéale d'un polymère fondu et la chaîne effective d'une solution dans le régime semi-dilué. La chaîne est vue comme un enchaînement de N_{blob} blobs de taille ξ, comportant chacun g_{blob} monomères.

Dans ce cas :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

– C/g_{blob} se substitue à C
– N_{blob}/g_{blob} se substitue à N
– ξ se substitue à a
– ζ_{blob} se substitue à ζ, avec $\zeta_{blob} = 6\pi\eta_s\xi$

Nous obtenons une expression de η_0 pour une solution de polymères en régime semi-dilué :

$$\eta_0 \approx \frac{\eta_s}{N_e^2}\frac{CN^3\xi^3}{g_{blog}^4}. \tag{3.19}$$

Or d'après 3.3 et 3.4, $g_{blob} \propto C^{-5/4}$ et $\xi \propto C^{-3/4}$. η_0 s'écrit alors

$$\eta_0 \approx \frac{\eta_s}{N_e^2}N^3C^{15/4}. \tag{3.20}$$

En régime dilué, la viscosité varie linéairement avec la concentration, alors qu'en régime semi-dilué, la viscosité varie comme $C^{15/4}$.

3.3 Rappels théoriques sur les solutions de polyélectrolytes

Dans cette partie, nous rassemblons quelques résultats théoriques permettant de décrire les solutions de polymères chargés. Les propriétés des polyélectrolytes sont moins bien établies que celles des polymères neutres. L'ajout de charges fixes sur les chaînes complique les interactions du couple polymère-solvant. Néanmoins, de nombreux travaux s'attachent à décrire les propriétés des polyélectrolytes. Sans chercher à être exhaustif, nous nous limitons ici à en résumer les principaux résultats et renvoyons le lecteur à la revue de Dobrynin *et al.* (85). L'ensemble de ces travaux permettent de prédire les tailles d'objets en solution, les concentrations critiques de recouvrement et d'enchevêtrement, en présence ou non de charges libres en solution, ainsi que les lois d'échelle qui prédisent l'évolution de la viscosité dans les différents régimes de concentration : dilué, semi-dilué non-enchevêtré et semi-dilué enchevêtré.

Les interactions électrostatiques entre charges mènent à un comportement riche et différent des solutions de polymères non-chargés. On comprend aisément qu'une faible quantité de charges sur la chaîne suffit à modifier fortement sa conformation. La présence de charges induit un gonflement des pelotes dû aux répulsions électrostatiques entre monomères chargés. On s'attend à avoir un rayon de giration plus grand et une concentration critique de recouvrement plus petite que ceux calculés pour un polymère neutre.

3.3.1 Condensation des contre-ions sur la chaîne : théorie de Manning (1)

La conformation des chaînes résulte de la minimisation de l'énergie d'interaction entre les monomères, qui sont soumis à l'agitation thermique et aux répulsions électrostatiques

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

entre monomères chargés. Du fait de la forte répulsion intramoléculaire entre les charges, les chaînes devraient prendre une conformation globalement étirée. Cependant, cette conformation a un coût entropique important et n'est donc pas favorisée. Lorsque le taux de charge est élevé, en d'autres termes que la distance entre charges b est inférieure à la longueur de Bjerrum, l_B, les contre-ions se condensent sur la chaîne pour former des paires d'ions. La longueur de Bjerrum $l_B = e^2/(4\pi\epsilon k_B T)$ correspond à la distance à laquelle l'interaction électrostatique entre charges est égale à l'agitation thermique $k_B T$ dans un milieu de perméabilité ϵ. Dans l'eau, on a $l_B \approx 7$ Å. On assiste à la condensation des contre-ions si le gain d'énergie est plus important que la perte d'entropie associée aux contre-ions condensés. Manning introduit le paramètre d'interaction u tel que $u = l_B/b$ avec b, la distance entre deux charges voisines, $b = a/f$:

$$u = \frac{l_B\ f}{a}. \tag{3.21}$$

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé est un polyélectrolyte. Nous nous intéressons à deux polyacrylamides de grande masse molaire moyenne en masse : 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol. Il contient une fraction f de groupements ioniques d'environ 10% pour le polymère de masse molaire 2×10^5 g/mol et 25% pour le polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol. Nous obtenons u=0.18 et 0.44 pour des polymères de masse molaire respectives 2×10^5 et 8×10^6 g/mol. Dans les deux cas, u est inférieur à 1. Les chaînes sont dites faiblement chargées et les contre-ions restent libres en solution. Il n'est pas nécessaire de définir une fraction de monomères chargés effective f^*, qui prenne en compte la condensation des contre-ions.

3.3.2 Régimes de concentration

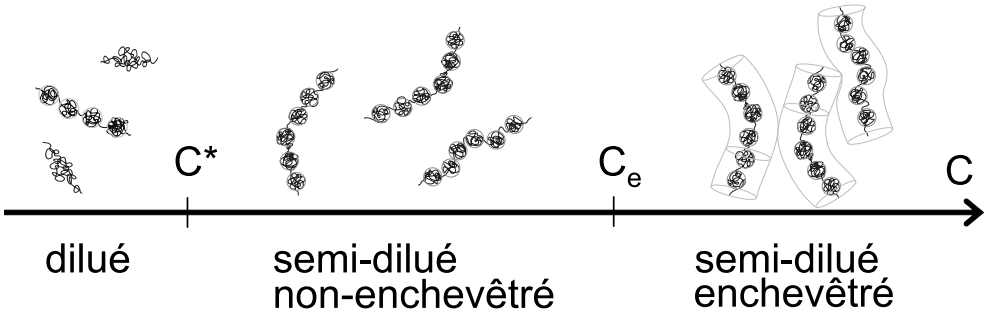

FIGURE 3.4 – Régime de concentration des solutions de polyélectrolytes

Dans les solutions de polyélectrolytes, on définit la concentration critique de recouvrement C^* et la concentration d'enchevêtrement C_e qui délimitent le régime dilué du régime semi-dilué non-enchevêtré et semi-dilué enchevêtré, comme schématisé sur la figure 3.4. Du fait d'une forte extension spatiale des chaînes, C^* est très faible. Pour $C > C^*$, les pelotes se recouvrent mais la concentration à l'intérieur des pelotes est trop faible pour

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

que les chaînes s'enchevêtrent. En régime semi-dilué, les chaînes suivent une dynamique non-enchevêtrée sur une grande gamme de concentration. Dans les solutions de polyélectrolytes, la frontière entre le régime dilué et semi-dilué enchevêtré s'étend sur plusieurs ordres de grandeur en concentration (85). La description en termes de chaîne de blobs est valable pour $C > C^*$ dans les solutions de polymères neutres. Enfin, les chaînes de polyélectrolytes peuvent être décrites comme des chaînes de blobs électrostatiques en régime dilué, pour des concentrations largement plus faibles, i.e. pour $C < C^* < C_e$. On introduit donc C_e, la concentration d'enchevêtrement.

3.3.3 Le régime dilué

Deux types de comportements sont à distinguer en fonction de la longueur de la chaîne (voir figure 3.5).

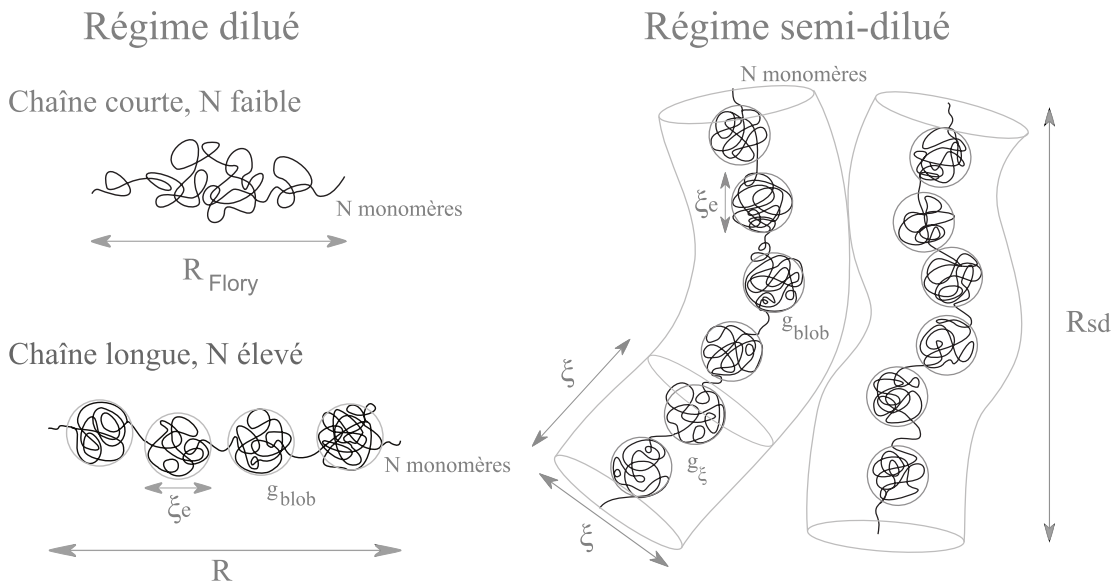

FIGURE 3.5 – Représentation schématique de pelotes de polyélectrolytes en régime dilué et semi-dilué et leurs dimensions caractéristiques

3.3.3.1 Le cas des chaînes courtes

En régime dilué, P.-G. de Gennes (86) propose une loi d'échelle pour une chaîne de polyélectrolytes, à partir du modèle de Flory. On considère une chaîne isolée de N monomères avec f la fraction de monomères chargés, entourée par ses contre-ions. La chaîne polyélectrolyte a une conformation étirée longitudinalement sur une distance R_{Flory} et transversalement sur $R = aN^{1/2}$, comme dans le cas d'une chaîne idéale. On a :

$$R_{Flory} \approx aN(uf^2)^{1/3} \left[\ln\left(N(uf^2)^{2/3}\right)\right]^{1/3} \tag{3.22}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Cette formule est valable si le nombre de monomères par chaîne n'est pas trop grand, i.e. la condition $N < N_{max} = u^{-2/3}f^{-4/3}exp(u^{-1/3}f^{-2/3})$ avec N_{max}, le nombre de monomères maximum par chaîne, doit être respectée. Nous obtenons $N < N_{max}$=2.65×10^5, d'où R_{Flory}= 212×10^{-9} m et $N > N_{max}$=2.98×10^2 monomères par chaîne pour les HPAM de masse molaire respective 2×10^5 et 8×10^6 g/mol.

3.3.3.2 Le cas des chaînes longues

Lorsque les chaînes sont longues et ne respectent pas le critère précédent, elles prennent une conformation locale en blobs électrostatiques. Dans chaque blob de taille ξ_e, l'énergie d'interaction entre les monomères est minimisée et l'agitation thermique est égale à la répulsion électrostatique entre monomères chargés. On peut prendre $\xi_e \propto a g_{blob}^{1/2}$ pour un polymère en solvant θ, avec g_{blob} le nombre de monomères dans un blob tel que :

$$g_{blob} \approx (uf^2)^{-2/3}. \tag{3.23}$$

Nous obtenons :

$$\xi_e \approx a(uf^2)^{-1/3}. \tag{3.24}$$

À l'échelle globale, les répulsions électrostatiques l'emportent, les blobs s'alignent et la chaîne prend une conformation étirée de taille R_{Flory} telle que :

$$R_{Flory} \approx \frac{N}{g_{blob}}\xi_e \approx aN(uf^2)^{1/3}. \tag{3.25}$$

Nous obtenons R= 13.6×10^{-6} m pour un polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol en régime dilué. Le rayon des chaînes obtenu étant très grand, les chaînes se recouvrent des concentrations extrêmement faibles, un régime que nous n'avons étudié expérimentalement. Le rayon à prendre en compte dans notre cas est donc celui associé au régime semi-dilué.

3.3.4 Concentration critique de recouvrement

Les chaînes de polyélectrolytes commencent à interagir quand la distance entre les chaînes devient de l'ordre de leur taille. On a donc :

$$C^* \propto \frac{N}{R^3}. \tag{3.26}$$

Le tableau 3.2 rassemble les valeurs ou les estimations des différents paramètres introduits pour les deux HPAM que nous avons étudiés.

Nous obtenons en particulier C^*=3.51×10^{-2} g/L avec R_{Flory}= 212×10^{-9}m pour le HPAM de masse molaire 2×10^5 g/mol et C^*=5.24×10^{-6} g/L avec R_{Flory}= 13.6×10^{-6} m pour celui de masse 8×10^6 g/mol.

Les concentrations critiques de recouvrement ainsi obtenues montrent que la gamme de concentration considérée dans le cadre de cette étude est bien supérieure à C^*. On est donc dans le régime semi-dilué.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 3.2 – Taille des chaînes ou longueur de corrélation, concentration critique de recouvrement en régime dilué pour deux polyacrylamides chargés en bon solvant

Masse molaire M_w (g/mol)	2×10^5	8×10^6
Masse molaire d'un monomère M_0 (g/mol)	71	
Longueur d'un monomère a (m)	$4\ 10^{-10}$	
Nombre de monomères par chaîne N	2.82×10^3	1.127×10^5
Taux de charges f	0.1	0.25
Distance maximale entre charges b (m)	4.0×10^{-9}	1.6×10^{-9}
Longueur de Bjerrum l_B (m)	$7.1\ 10^{-10}$	
Paramètre d'interaction de Manning u	0.18 (< 1)	0.44 (< 1)
Rayon de Flory : régime dilué pour N faible R_{Flory} (m)	212×10^{-9}	-
Nombre de monomères par blob électrostatique g_{blob}	68.3	10.924
Taille d'un blob électrostatique ξ_e (m)	3.30×10^{-9}	1.32×10^{-9}
Longueur d'une chaîne : régime dilué pour N élevé R (m)	136.5×10^{-9}	13.6×10^{-6}
Concentration critique de recouvrement, C^* (g/L)	3.51×10^{-2}	5.24×10^{-6}

3.3.5 Concentration critique d'enchevêtrement

Comme évoqué page 66, le régime semi-dilué non-enchevêtré existe au delà de C^* dans les solutions de polyélectrolytes. La présence de charges le long de la chaîne induit un gonflement des pelotes, qui interagissent pour de faibles concentrations C^*. On définit C_e, la concentration d'enchevêtrement qui délimite le passage d'un régime semi-dilué non-enchevêtré à un régime semi-dilué enchevêtré. On a C^*=3.51×10^{-2} et 5.24×10^{-6} g/L pour les polymères de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol. Une chaîne est dite enchevêtrée lorsqu'on trouve n autres chaînes dans le cylindre de diamètre ξ qui contraint le mouvement de la chaîne. La concentration d'enchevêtrement s'exprime comme

$$C_e \approx n^4 C^*. \tag{3.27}$$

En général, la valeur de n est comprise entre 5 et 10 (85). Cette formule ne donnera qu'une estimation très approximative de C_e, puisque n est mal connu et qu'il est élevé à la puissance 4 dans l'expression de C_e. Au regard des résultats expérimentaux que nous avons obtenus, à savoir $C_e \approx 22$ g/L pour le HPAM de 2×10^5 g/mol et $C_e \approx 5.24\ 10^{-2}$ g/L pour celui de 8×10^6 g/mol, nous obtenons des valeurs de n valant respectivement 5 et 10. Ces valeurs sont donc en accord avec les prédictions.

3.3.6 Le régime semi-dilué

L'échelle de longueur d'intérêt pour $C > C^*$ est la longueur de corrélation ξ. On considère un cylindre de diamètre et de longueur ξ dans lequel évolue la chaîne. Le cylindre

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

contient X_ξ blobs électrostatiques de taille ξ_e, avec $X_\xi = \xi/\xi_e$. On utilise ici l'argument que la concentration en monomères dans un cylindre est également celle de la solution, donc $g_\xi \approx C_p\xi^3 \approx X_\xi\ g_{blob} \approx \xi/\xi_e(uf^2)^{-2/3}$, avec g_ξ le nombre de monomères par cylindre. Avec les formules $g_{blob} \approx (uf^2)^{-2/3}$ et $\xi_e \approx a(uf^2)^{-1/3}$, nous obtenons :

$$\xi \approx C_p^{-1/2} a^{-1} (\xi_e)^{1/2}. \tag{3.28}$$

ξ est donc proportionnel à $C_p^{-1/2}$.

D'autre part, on considère que la chaîne de polyélectrolyte, composée d'un assemblage de $X_{cylindres}$ de longueur ξ, se comporte comme une chaîne gaussienne. La taille d'une chaîne en régime semi-dilué R_{sd} s'exprime comme $R_{sd} \approx \xi X_{cylindres}^{1/2} = \xi(N/g_\xi)^{1/2}$ avec $g_\xi \approx C_p\xi^3$ et $\xi \approx C_p^{-1/2}a^{-1}(\xi_e)^{1/2}$.

Nous obtenons

$$R_{sd} \approx C_p^{-1/4} N^{1/2} a^{-1/2} (\xi_e)^{-1/4}. \tag{3.29}$$

R_{sd} est donc proportionnel à $C_p^{-1/4}$.

Le tableau 3.3 rassemble les estimations des grandeurs ci-dessus pour les deux HPAM que nous avons étudiés.

TABLE 3.3 – Taille des chaînes ou longueur de corrélation en régime semi-dilué pour un polymère chargé en bon solvant

Masse molaire, M_w (g/mol)	2×10^5			8×10^6		
Longueur d'un monomère, a (m)	4×10^{-10}					
Nb de monomères par chaîne, N	2.82×10^3			1.127×10^5		
Taux de charge, f	0.1			0.25		
Paramètre d'interaction, u	0.18 (<1)			0.44 (<1)		
Nb de monomères par blob, g_{blob}	68.3			10.9		
Taille d'un blob, ξ_e (m)	3.30×10^{-9}			1.32×10^{-9}		
[Polymère], C_p (g/L)	5	10	50	0.5	1	2
Longueur de corrélation, ξ (m)	22.1×10^{-9}	15.6×10^{-9}	6.98×10^{-9}	44.1×10^{-9}	31.2×10^{-9}	22.1×10^{-9}
Longueur d'une chaîne, R_{sd} (m)	54.9×10^{-9}	46.2×10^{-9}	30.9×10^{-9}	776×10^{-9}	653×10^{-9}	549×10^{-9}

3.3.6.1 Viscosité des solutions de polyélectrolytes

L'évolution de la viscosité d'une solution de polyélectrolytes en fonction de la concentration en polymères suit différentes lois d'échelle (85) en fonction du régime de concentration. La viscosité d'une solution de polyélectrolytes s'exprime en régime semi-dilué non-enchevêtré comme :

$$\eta = \eta_s C_p^{1/2} N a^{3/2} (uf^2)^{1/2}, \tag{3.30}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

et en régime semi-dilué enchevêtré comme :

$$\eta = \eta_s C_p^{3/2} N a^{3/2} (u f^2)^{1/2}, \tag{3.31}$$

avec η_s la viscosité du solvant.

Ainsi, la viscosité varie avec $C_p^{1/2}$ dans le régime semi-dilué non-enchevêtré et avec $C_p^{3/2}$ dans le régime semi-dilué enchevêtré.

3.3.7 Effet de la modification de la force ionique par ajout de sel

La force des interactions électrostatiques décroît avec la distance entre charges. La portée des interactions électrostatiques est fixée par la longueur de Debye. L'ajout d'espèces chargées libres en solution conduit à l'écrantage des interactions entre les charges présentes sur la chaîne polymère lorsque la distance entre charges est supérieure à une longueur caractéristique qui est la longueur de Debye-Hückel. La longueur de Debye-Hückel λ_D dépend de la force ionique I de la solution et vaut $\lambda_D = 1/\sqrt{8\pi\ l_B\ I}$ avec $I = 1/2 \sum_i z_i^2\ C_i$, z_i étant la charge de l'ion i et C_i sa concentration. Quand la distance entre charges est inférieure à la longueur de Debye, les charges interagissent électrostatiquement. Au-delà, les charges sont écrantées et n'interagissent plus ; les chaînes polymères ont un comportement assimilable à celui d'un polymère non-chargé. Les solutions de polyacrylamides étudiées en géométrie confinée contiennent de la fluorescéine à une concentration de 100×10^{-6}mol/L et de la soude à une concentration de 13.3×10^{-3}mol/L, ce qui correspond à une concentration équivalente, en nombre de charges par litre, de 0.7831 g/L en NaCl. Pour étudier l'effet du sel, nous préparons des solutions à 0, 0.7831, 10, 20 et 32 g/L de NaCl. La force ionique d'une solution vaut $I = 0.5(2C_s + fC_p)$, avec C_s et fC_p les concentrations en sel NaCl et en contre-ions par unité de volume (nombre d'ions par m^3). Les valeurs de la force ionique I pour les solutions salines précédentes varient d'environ 0.25×10^{26}molécules/m^3 à 3.5×10^{26}molécules/m^3. La longueur de Debye λ_D dans ces solutions décroît très rapidement lorsque la concentration en sel augmente. λ_D vaut environ 2 nm pour une solution ne contenant pas de sel NaCl et chute à environ 0.25 nm pour une concentration en sel NaCl de 10 à 32 g/L.

Pour connaître l'influence des charges sur la conformation d'une chaîne, on compare généralement la longueur de Debye λ_D de la solution et la taille d'un blob électrostatique ξ_e. Le détail des calculs de ξ_e est présenté dans le paragraphe précédent : $\xi_e \approx 3.30\times10^{-9}$ m et 1.32×10^{-9} m pour les polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol respectivement. A partir d'une concentration en NaCl de 10 g/L, on a $\lambda_D << \xi_e$. Les charges du blob électrostatique sont écrantées par les ions libres en solution. La chaîne de polyélectrolyte a un comportement comparable à celui d'un polymère non-chargé.

Le paramètre qui commande l'effet de l'ajout de sel (85) est le rapport du nombre de charges fixes fC_p sur les chaînes avec le nombre de charges libres en solution I. Les longueurs caractéristiques d'une solution de polyélectrolytes sont modifiées par la présence de charges libres en solution. Chaque grandeur caractéristique du système, en présence de charges libres en solution, s'exprime comme le produit de cette grandeur caractéristique

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

sans ajout de charges libres avec le terme $(1 + 2C_s/(fC_p))^\alpha$, avec C_p la concentration en polymères et C_s la concentration en sel monovalent, comme NaCl et α un exposant à déterminer.

Dans ce cadre, nous obtenons une expression de ξ en présence de charges libres (85) :

$$\xi \approx \xi_0(1 + 2C_s/(fC_p))^{1/4} \tag{3.32}$$

avec ξ_0 la longueur de corrélation des chaînes de polymères sans ajout de charges libres, décrite par l'équation 3.28.

Comparons les valeurs ξ obtenues avec un polyélectrolyte en présence de sel ou avec un polymère neutre de même masse molaire :

- Pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à C_p=10 g/L et C_s=10 g/L, on a $\xi \approx 10.4\ 10^{-9}$ m.
- Pour un polymère neutre de même masse molaire, on obtiendrait ξ= 14.9 10^{-9}m.

Les valeurs de ξ sont proches. Le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol en présence de charges libres a un comportement proche d'un polymère neutre.

- Pour une solution du polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol à C_p=1 g/L et C_s=10 g/L, on a $\xi \approx 13.6\ 10^{-9}$ m.
- Pour un polymère neutre de même masse molaire, nous obtenons ξ= 81.2 10^{-9} m.

En présence de 10 g/L de sel, le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol à C_p=1 g/L est toujours considéré comme un polyélectrolyte.

La taille d'une chaîne en régime semi-dilué R_{sd} en présence de charges libres est exprimée comme :

$$R_{sd} \approx R_{sd0}(1 + 2C_s/(fC_p))^{-1/8}, \tag{3.33}$$

avec R_{sd0} la taille des chaînes de polymères sans ajout de charges libres, décrite par l'équation 3.29. Comparons les valeurs R_{sd} obtenues avec un polyélectrolyte en présence de sel ou avec un polymère neutre de même masse molaire :

- Pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à C_p=10 g/L et C_s=10 g/L, on a $R_{sd} \approx 30.8\ 10^{-9}$ m.
- Pour un polymère neutre de même masse molaire, nous obtenons $R_{sd} \approx 38.8\ 10^{-9}$m.
- Pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à C_p=1 g/L et C_s=10 g/L, on a $R_{sd} \approx 337\ 10^{-9}$.
- Pour un polymère neutre de même masse molaire, nous obtenons $R_{sd} \approx 325.5\ 10^{-9}$ m.

Dans les deux cas les tailles des chaînes de polyélectrolytes en présence de charges libres sont proches de celles obtenues pour un polymère neutre de même masse molaire.

3.3.7.1 Viscosité des solutions de polyélectrolytes en présence de sel (NaCl)

Des lois d'échelle (85) permettent de prédire l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en polyélectrolytes et de la force ionique de la solution dans les différents

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

régimes dilué, semi-dilué non-enchevêtré et semi-dilué enchevêtré avec ou sans ajout de charges libres en solution. On peut montrer que la viscosité spécifique varie avec $C_p^{5/4}$ dans le régime semi-dilué non-enchevêtré en présence de sel, suivant l'expression :

$$\eta \approx \eta_0(1 + 2C_s/(fC_p))^{-3/4}, \tag{3.34}$$

avec $\eta_0 = \eta_s C_p^{1/2} N a^{3/2} (uf^2)^{1/2}$ la viscosité de la solution sans ajout de charges libres. η_s est la viscosité du solvant. Nous obtenons donc

$$\frac{\eta}{\eta_s} \approx N a^{3/2} (uf^2)^{1/2} \frac{C_p^{5/4} f^{3/4}}{(fC_p + 2C_s)^{3/4}}. \tag{3.35}$$

Dans le régime semi-dilué enchevêtré en présence de sel, la viscosité spécifique varie avec $C_p^{9/4}$ suivant l'expression :

$$\frac{\eta}{\eta_s} \approx N a^{3/2} (uf^2)^{1/2} \frac{C_p^{9/4} f^{3/4}}{(fC_p + 2C_s)^{3/4}}. \tag{3.36}$$

En prenant $C_s = 0$ dans les expressions précédentes, on retrouve les lois d'échelle pour des solutions de polyélectrolytes sans ajout de sel du paragraphe 3.3.6.1 page 70 de ce chapitre.

Un bilan des différentes lois d'échelle est représenté sur la figure 3.6.

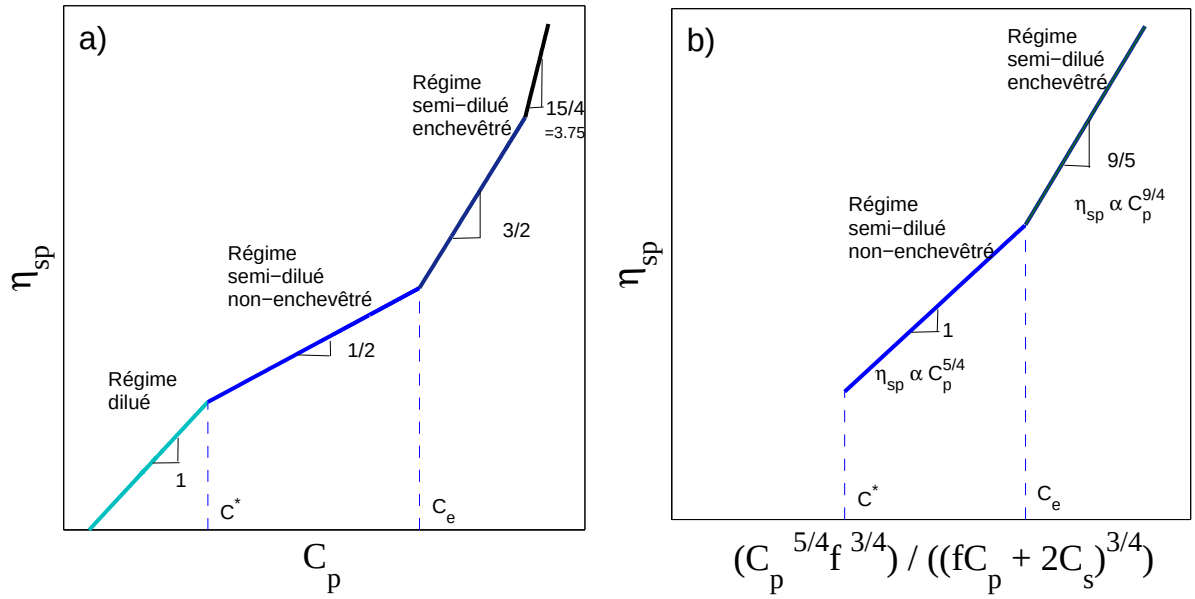

FIGURE 3.6 – Schéma représentant les lois d'échelle qui prédisent l'évolution de la viscosité spécifique $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ en fonction de la concentration en polyélectrolytes C_p a) sans ajout de charges libres en solution b) avec ajout de charges libres en solution à une concentration C_s en sel NaCl.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Nous reviendrons dans le paragraphe 3.4.5 de ce chapitre sur la détermination expérimentale de la concentration critique de recouvrement et d'enchevêtrement, ainsi que sur l'estimation du rayon de giration ou de la distance moyenne entre enchevêtrements par une méthode de mesure de viscosité à taux de cisaillement nul.

3.4 Caractérisation de la rhéologie volumique des solutions de polymères

Le deuxième point clef pour comprendre l'effet du confinement sur les propriétés rhéologiques des solutions de polyacrylamides est de caractériser leur rhéologie volumique. Nous établissons tout d'abord la courbe d'écoulement en rhéométrie classique des solutions, puis nous déterminons expérimentalement la concentration critique d'enchevêtrement, par une méthode de mesure de viscosité à taux de cisaillement nul. Enfin, nous nous appuyons sur la théorie précédemment présentée pour estimer les rayons de giration ou la distance moyenne entre enchevêtrements.

3.4.1 Quelques rappels de rhéologie

Nous nous sommes limités expérimentalement à deux types de caractérisation rhéométrique, parmi les plus classiques : des expériences dans le domaine linéaire à fréquence variable et des courbes d'écoulement en régime permanent.

3.4.1.1 Viscoélasticité linéaire

Dans le régime linéaire nous avons utilisé des expériences à fréquence imposées. Un cisaillement de faible amplitude $\gamma = \gamma_0 \exp i\omega t$ est imposé. L'hypothèse de linéarité, facilement vérifiable expérimentalement permet d'écrire que la contrainte de cisaillement σ se met sous la forme $\sigma = \gamma_0 G^* \exp i\omega t$, où $G^* = G' + iG''$. G' et G'' sont généralement appelés respectivement module de stockage et de perte. Leur dépendance en fréquence et leur amplitude permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques des fluides.

Pour des solutions de polymères, on s'attend en effet à observer des comportements élastiques pour des fréquences élevées, puisque la relaxation des contraintes fait intervenir des temps caractéristiques finis et éventuellement élevés pour des chaînes longues. Le modèle de Zimm prédit un ensemble de temps caractéristiques pour des chaînes isolées ($C < C^*$), permettant de décrire le système comme un système de Maxwell généralisé. Pour des chaînes enchevêtrées le phénomène de reptation apporte des temps caractéristiques plus longs.

Ayant pour objectif de caractériser le régime stationnaire des écoulements, nous nous limitons au comportement à basse fréquence des solutions étudiées. Le module de relaxation suit alors un comportement générique, pour des fréquences inférieures à l'inverse du temps caractéristique le plus long, noté τ ci-dessous. En effet, la relaxation des contraintes est alors limitée par ce temps caractéristique. Aussi on s'attend à ce qu'à basse fréquence G^* tende asymptotiquement vers le module d'un système de Maxwell à un seul temps

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

de relaxation. Ce modèle très simple considère un unique temps τ et relie contrainte et cisaillement par : $G_0\dot{\gamma} = \sigma/\tau + \dot{\sigma}$. Il décrit ainsi un comportement élastique aux fréquences élevées et visqueux aux fréquences faibles. Il conduit pour les modules élastique et visqueux aux expressions suivantes :

$$G' = \frac{G_0\tau^2\omega^2}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{3.37}$$

et

$$G'' = \frac{G_0\tau\omega}{1+\omega^2\tau^2}. \tag{3.38}$$

Seul le comportement asymptotique aux basses fréquences peut a priori être appliqué aux solutions de polymères : $G' \sim G_0\omega^2\tau^2$ et $G'' \sim G_0\omega\tau$. Par définition, la viscosité à taux de cisaillement nul η_0, est directement reliée au comportement asymptotique de G'' aux basses fréquences, puisque pour un fluide newtonien $G'' = \eta_0\omega$.

3.4.1.2 Courbes d'écoulement

On appelle communément courbe d'écoulement la relation entre contrainte et taux de cisaillement, *en régime permanent*. A très faible contrainte, on doit retrouver le régime détaillé dans la section précédente et donc obtenir une relation linéaire entre contrainte et taux de cisaillement. Ainsi, pour des faibles contraintes, un comportement newtonien est attendu et permet de définir la viscosité à taux de cisaillement nul η_0 par $\eta_0 = \sigma/\dot{\gamma}$.

Ce régime linéaire est valable dans les solutions de polymères tant que les chaînes restent peu déformées, c'est-à-dire lorsque $\sigma \ll G_0$, c'est-à-dire pour $\dot{\gamma} \ll 1/\tau$, où τ est le temps caractéristique le plus long. Par extension, on continue de définir une viscosité dans le régime non-linéaire par

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}\ . \tag{3.39}$$

Suivant les systèmes, cette viscosité peut augmenter (comportement rhéoépaississant) ou diminuer (comportement rhéofluidifiant) avec le taux de cisaillement. Les solutions de polymères ont généralement un comportement rhéofluidifiant lorsqu'elles sont fortement cisaillées. Une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement est associée au désenchevêtrement des chaînes. Dans le régime de rhéofluidification, la viscosité, η décroît en loi de puissance avec le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ et suit la loi de Ostwald de Waehle (87) :

$$\eta = A\dot{\gamma}^{n-1} \tag{3.40}$$

où l'exposant n est compris entre 0 et 1 pour un fluide rhéofluidifiant.

Cette loi n'est valable que dans une gamme intermédiaire de taux de cisaillement, puisqu'aux faibles taux de cisaillement on doit retrouver un comportement newtonien, et qu'aux taux de cisaillement très élevés, la décroissance de la viscosité est limitée par celle du solvant et tend vers une valeur finie notée η_∞. Il existe des relations empiriques qui permettent de décrire la viscosité non-linéaire sur une plus grande gamme de taux de cisaillement, comme la loi de Cross (88), qui s'écrit :

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1+(k\dot{\gamma})^{n-1}}, \tag{3.41}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

où k est un temps caractéristique généralement de l'ordre de τ.

3.4.2 Préparation des solutions

3.4.2.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange de dichlorobenzène et de diméthylsulfoxyde en proportion massique 90/10

Le polystyrène est un polymère modèle qui a une structure moléculaire simple, flexible et neutre, dont on maîtrise très bien la synthèse à de grandes masses molaires. Il existe commercialement sous forme fluorescente : des groupements anthracènes sont fixés en bout de chaîne. Plusieurs solvants du polystyrène sont testés, accompagnés de plusieurs fluorophores. L'objectif est de trouver un solvant qui solubilise à la fois le polystyrène et le fluorophore. Le fluorophore doit être facilement photoblanchi pour permettre une mesure de vitesse sur une grande gamme. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des solutions de polystyrènes dans un mélange de ortho-dichlorobenzène (DCB) et de dimethylsulfoxyde (DMSO) en proportion massique 90/10, contenant 100 μmol/L de résorufine. Le DCB est un bon solvant du polystyrène, peu volatile, comparé aux solvants usuels comme le THF. Le DMSO est un bon solvant de la résorufine et un co-solvant du système polystyrène dichlorobenzène. Un mélange DCB/DMSO, en proportion massique de 90/10, solubilise parfaitement le polystyrène et la résorufine. Les solutions de polystyrènes sont filtrées à travers une membrane de taille moyenne de pores de 0.2 μm en polyfluorure de vinylidène (Whatman Filter PVDF 0.2 μm) à un débit d'environ 0.5 mL/min. Une série de solutions à différentes concentrations est préparée :

- 2500, 5000, 7500, **10000**, 15000, **20000**, 25000, **35000** ppm pour le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol et à
- 500, 750, 1250, **2500**, 3500, 5000, **7500**, 10000 et **12500** ppm pour le polystyrène de masse molaire 2.8×10^6 g/mol.

Seules les solutions en gras dans la liste précédente feront l'objet d'une étude en géométrie confinée dans les chapitres suivants.

3.4.2.2 Solutions de polyacrylamides dans l'eau DI

Nous travaillons avec des solutions de polyacrylamides de deux masses molaires :

- 2×10^5 g/mol (Acros-Organics), ayant un taux de charges d'environ 10%,
- 8×10^6 g/mol (SNF), ayant un taux de charges d'environ 25% à différentes concentrations.

Pour l'étude présentée ci-après, des solutions mères sont préparées, puis diluées. Le polymère sous forme de poudre est pesé et introduit grain par grain sous vive agitation dans l'eau DI millipore. L'agitation est maintenue pendant 24h pour s'assurer que toute la masse de polymère est bien dissoute dans l'eau et qu'aucun agrégat ne subsiste. On distingue trois séries de solutions : 1) sans espèces chargées, 2) avec fluorophore et NaOH et 3) avec NaCl.

1) Une première série de solutions sans ajout d'espèces chargées est préparée à :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

- 1000, 2500, 5000, 7500, 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 et 75000 ppm pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et à
- 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250 et 2500 ppm pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

La rhéologie de ces solutions est décrite dans le paragraphe 3.4.3 page 78 dans le but de déterminer les frontières des différents régimes de concentration. Les viscosités au niveau du plateau à faible taux de cisaillement, η_0, sont déterminées et tracées pour chaque concentration.

2) Une deuxième série de solutions aqueuses de polyacrylamides est préparée, contenant une concentration fixée de fluorophore et NaOH pour différentes concentrations en polymères. En effet, pour réaliser les expériences de mesure de vitesse en géométrie confinée par extinction de fluorescence, un fluorophore est introduit dans les solutions : la fluorescéine isothiocyanate (FITC) (Sigma-Aldrich). Une concentration de 100 μ mol/L de FITC est introduite en solution. La FITC présente une fonction acide carboxylique, qui acidifie la solution. De plus, elle a une fluorescence plus intense à pH=7 (62), c'est pourquoi une concentration de 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH est ajoutée. La rhéologie volumique de ces solutions est caractérisée dans ce chapitre et leur rhéologie en géométrie confinée est décrite au chapitre suivant. Les solutions préparées sont les suivantes :

- 5000 ppm, 10000 ppm à 10 g/L de NaCl et sans NaCl et 50000 ppm avec 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et
- 500 ppm, 1000 ppm à 10 g/L de NaCl et sans NaCl et 2000 ppm avec 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

3) Enfin, dans le but d'étudier l'effet de l'ajout d'espèces chargées, sur la rhéologie de solutions de polyacrylamides, différentes concentrations en sel (NaCl) sont testées :

- 10000 ppm et 50000 ppm à 0.7831 g/L, 10 g/L, 20 g/L et 32 g/L de NaCl pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et
- 1000 ppm et 2000 ppm à 0.7831 g/L, 10 g/L, 20 g/L et 32 g/L de NaCl pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

La première concentration de 0.7831 g/L en NaCl est équivalente à l'ajout de FITC et NaOH en termes de force ionique. La concentration de 32 g/L correspond à celle de l'eau de mer, généralement utilisée en récupération assistée du pétrole.

Avant injection en géométrie confinée, les solutions de polymères sont filtrées à travers un filtre de membrane en polyethersulfone (Pall Acrodisk EKV) de diamètre de pore moyen 0.2 μm. On vérifie par des mesures de viscosité que la concentration en polymères est identique avant et après filtration à 5% près. Cette filtration est nécessaire pour que les poussières ou les cristaux de fluorophore de plus de 0.2 μm ne soient pas injectés dans le dispositif micro- nanofluidique.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

3.4.3 Courbes d'écoulement au rhéomètre : viscosité, η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$

Les courbes d'écoulement sont obtenues avec un rhéomètre ARG2 (Advanced Rheometer 1000 G2, TA Instruments) en géométrie cône-plan à une température de 22°C. Le cône de diamètre 4 cm est sablé pour limiter le glissement des solutions de polymères et forme un angle de 2° avec le plan. L'avantage d'une telle géométrie est que le taux de cisaillement imposé par la rotation du cône est constant, quelle que soit la distance à l'axe de rotation. Il s'agit d'un rhéomètre à contrainte imposée, de contrainte minimale imposable 10^{-2} Pa. Ainsi, pour l'eau de viscosité 10^{-3} Pa.s à 20°C, le taux de cisaillement minimum est de 10 s^{-1}. Pour une solution de viscosité 10^{-1} Pa.s, le taux de cisaillement minimum est 10^{-1} s^{-1}.

3.4.3.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange DCB/DMSO

Une description des propriétés rhéologiques de volume des solutions de polystyrènes est proposée.

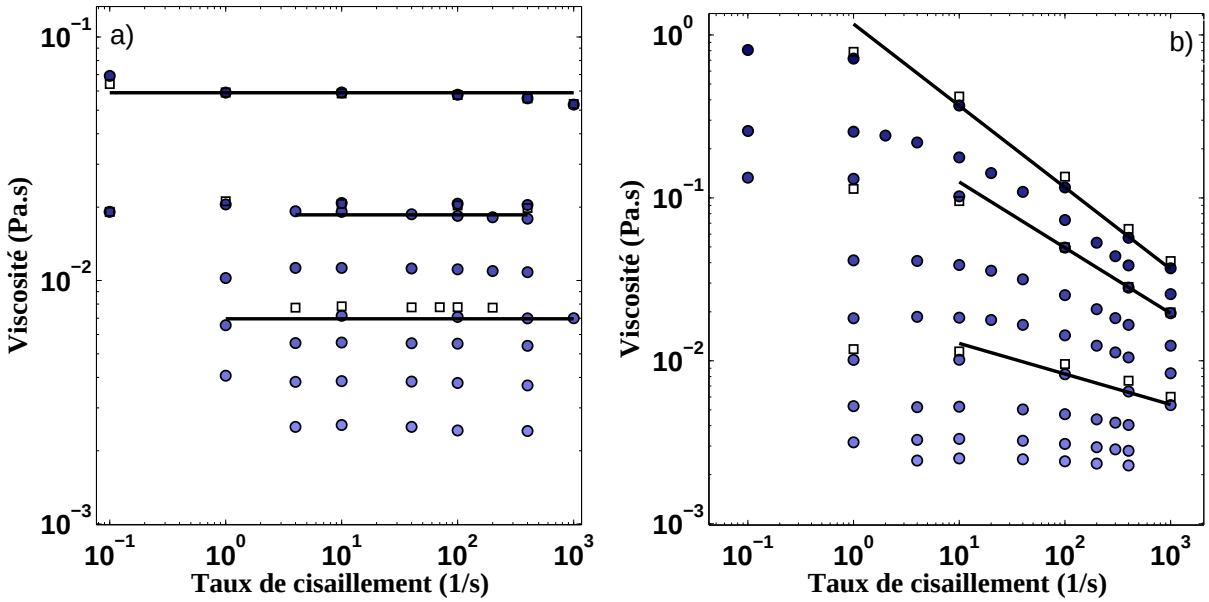

FIGURE 3.7 – Viscosité de solutions de polystyrènes dans un mélange DCB/DMSO en fonction du taux de cisaillement en présence de 100 μ mol/L de résorufine avant filtration □ et ● après filtration à travers une membrane PVDF de taille moyenne de pores de 0.2 μm
a) pour le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol à des concentrations croissantes de 2500 ppm à 35000 ppm (2500 •, 5000 •, 7500 •, **10000** •, 15000 •, **20000** •, 25000 •, **35000** •)
b) pour le polystyrène de masse molaire 2.8×10^6 g/mol à des concentrations croissantes de 500 ppm à 12500 ppm (500 •, 750 •, 1250 •, **2500** •, 3500 •, 5000 •, **7500** •, 10000 •, **12500** •)

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol a un comportement newtonien, quelle que soit la concentration de 2500 à 35000 ppm. Le polystyrène de masse molaire 2.8×10^6 g/mol a un comportement newtonien aux faibles concentrations : de 500 à 1250 ppm, puis rhéofluidifiant pour des concentrations de 2500 ppm à 12500 ppm. La figure 3.7 montre que les courbes d'écoulement des solutions filtrées (symboles ronds) et non filtrées (symboles carrés) sont très similaires. La filtration des solutions ne modifie pas ou très peu leur viscosité.

La moyenne des viscosités mesurées, nous donne η_0. Les valeurs de η_0 des solutions newtoniennes et les lois de puissance des solutions rhéofluidfiantes, qui feront l'objet d'une étude de la rhéologie en géométrie confinée, sont représentées en trait plein sur le graphique et rassemblées dans les tableaux 3.4 et 3.5.

TABLE 3.4 – Viscosité à taux de cisaillement nul, η_0 des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol

Solution	Viscosité, η (Pa.s)
DCB PS 750K 10000 ppm Résorufine DMSO	7.16×10^{-3}
DCB PS 750K 20000 ppm Résorufine DMSO	1.86×10^{-2}
DCB PS 750K 35000 ppm Résorufine DMSO	5.9×10^{-2}

TABLE 3.5 – Viscosité à taux de cisaillement nul, η_0 et loi de puissance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des solutions de polystyrènes de masse molaire 2.8×10^6 g/mol

Solution	Viscosité, η_0 (Pa.s)	Loi puissance, $\eta = A\dot{\gamma}^{n-1}$
DCB PS 2.8M 2500 ppm Résorufine DMSO	1.01×10^{-2}	$\eta = A\dot{\gamma}^{-0.19}$
DCB PS 2.8M 7500 ppm Résorufine DMSO	1.32×10^{-1}	$\eta = A\dot{\gamma}^{-0.4}$
DCB PS 2.8M 12500 ppm Résorufine DMSO	7.62×10^{-1}	$\eta = A\dot{\gamma}^{-0.5}$

3.4.3.2 Solutions aqueuses de polyacrylamides sans ajout d'espèces chargées

Les courbes d'écoulement obtenues pour les solutions de la série 1) sont représentées sur les graphiques 3.8.

Le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol présente un comportement newtonien sur une série de cisaillement allant de 10^{-1} à 1000 s^{-1}. La moyenne des viscosités mesurées nous donne η_0. η_0 varie de 2.46×10^{-3} Pa.s pour 1000 ppm à 1.00×10^{-1} Pa.s pour 75000 ppm.

Le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol présente un comportement rhéofluidifiant sur une série de cisaillement allant de 10^{-3} à 1000 s^{-1}. Un temps caractéristique de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

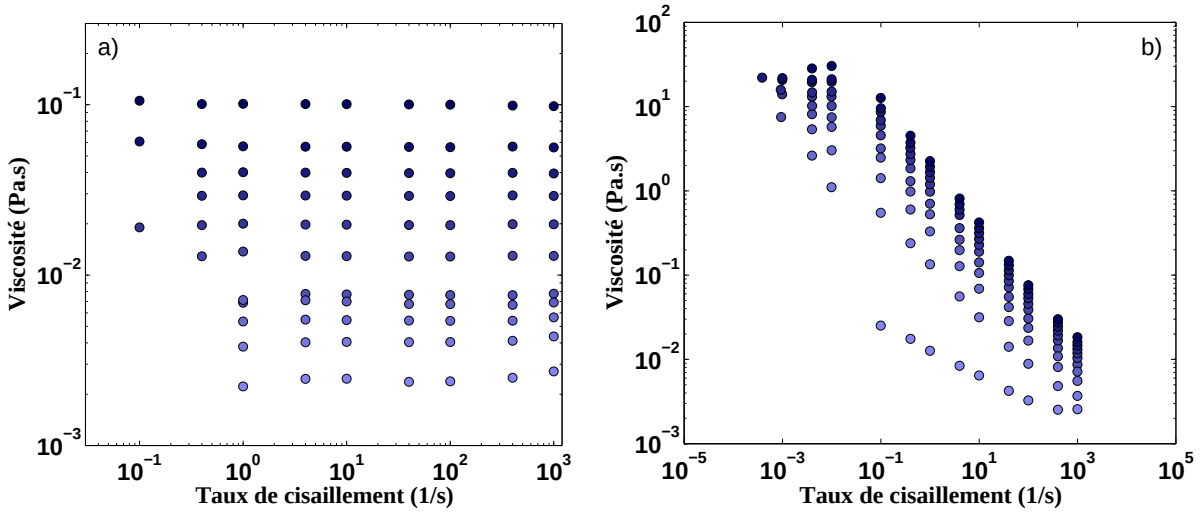

FIGURE 3.8 – Viscosité de cisaillement η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des solutions de polyacrylamides
a) de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations croissantes de 1000 ppm à 75000 ppm (1000 •, 2500 •, 5000 •, 7500 •, 10000 •, 20000 •, 30000 •, 40000 •, 50000 •, 60000 • et 75000 • ppm)
b) de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations croissantes de 100 ppm à 2500 ppm (100 •, 250 •, 500 •, 750 •, 1000 •, 1250 •, 1500 •, 1750 •, 2000 •, 2250 • et 2500 • ppm).

relaxation d'au moins 100 s est obtenu pour ce polymère. La viscosité au plateau newtonien à taux de cisaillement nul η_0 est obtenue à partir des courbes d'écoulement en prenant la viscosité au taux de cisaillement critique de 10^{-2} s^{-1}. η_0 varie de 1.11 Pa.s pour 250 ppm à 30.4 Pa.s pour 2500 ppm.

Les mesures de η_0 sont délicates, puisqu'il faut être capable d'imposer de petites déformations. La difficulté est d'atteindre le régime linéaire. Nous aurions pu réaliser les mesures en géométrie couette. On aurait ainsi diminué d'un facteur 4 le taux de cisaillement minimum imposable par le rhéomètre pour augmenter le nombre de points sur le plateau newtonien à taux de cisaillement nul. En effet, la contrainte de cisaillement est inversement proportionnelle à la surface.

Une autre possibilité est de réaliser des mesures dynamiques de module élastique G' et module visqueux G'' à fréquence de cisaillement imposée. De cette manière, nous pouvons diminuer d'un facteur 10 le taux de cisaillement minimum imposable par le rhéomètre. La viscosité au plateau newtonien à taux de cisaillement nul, η_0 est obtenu à partir de la pente G''/ω lorsque ω tend vers 0, avec ω la fréquence de cisaillement. Nous choisissons cette deuxième option pour augmenter la précision des mesures de η_0. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 3.4.4 page 83.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

3.4.3.3 Solutions aqueuses de polyacrylamides : augmentation de la force ionique par ajout de sel, NaCl

Les courbes d'écoulement obtenues pour les solutions des séries 2) et 3) sont représentées sur les graphiques 3.9.

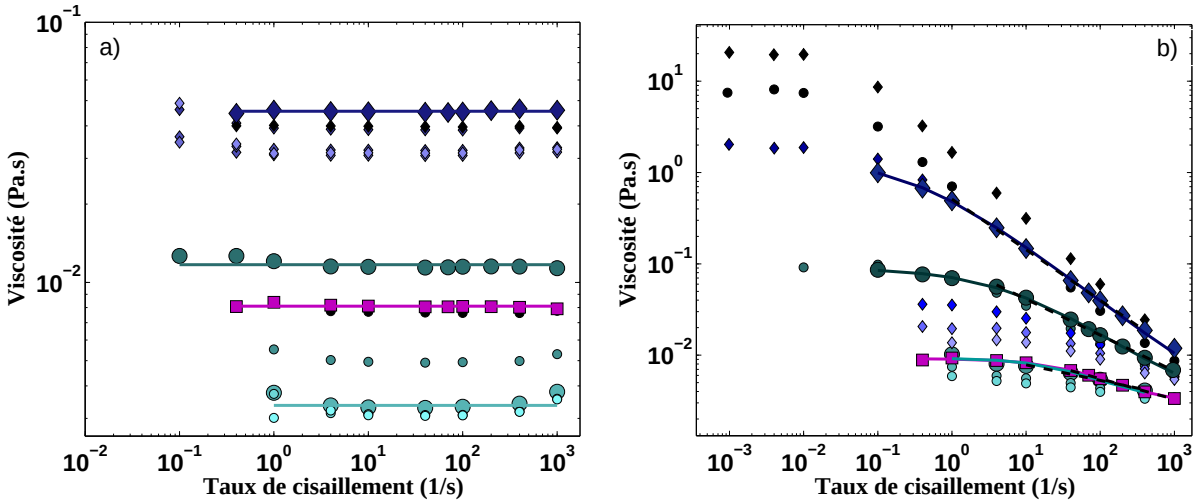

FIGURE 3.9 – Viscosité de cisaillement η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour des solutions de polyacrylamides
a) de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations croissantes en polymères 5000 ppm, 10000 ppm et 50000 ppm, (5000 ppm : ■ avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH) (10000 ppm : ● sans sel, ● avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH, ● avec 0.7831 g/L de NaCl, ● avec 10 g/L de NaCl, ● avec 20 g/L de NaCl, ● avec 32 g/L de NaCl) (50000 ppm : ♦ sans sel, ♦ avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH, ♦ avec 0.7831 g/L de NaCl, ♦ avec 10 g/L de NaCl, ♦ avec 20 g/L de NaCl, ♦ avec 32 g/L de NaCl). Ajustements avec une loi de viscosité newtonienne (——).
b) de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations croissantes de 500 ppm, 1000 ppm et 2500 ppm, (500 ppm : ■ avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH) (1000 ppm : ● sans sel, ● avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH, ● avec 0.7831 g/L de NaCl, ● avec 10 g/L de NaCl, ● avec 20 g/L de NaCl, ● avec 32 g/L de NaCl) (2000 ppm : ♦ sans sel, ♦ avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH, ♦ avec 0.7831 g/L de NaCl, ♦ avec 10 g/L de NaCl, ♦ avec 20 g/L de NaCl, ♦ avec 32 g/L de NaCl). Ajustements avec une loi de Cross (——) ou une loi de Ostwald de Waehle (- - -) pour les solutions au comportement rhéofluidifiant.

Le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol présente un comportement newtonien pour toutes les concentrations en polymères et en sel NaCl sur une série de cisaillement allant de 10^{-1} à 1000 s^{-1}.

La moyenne des viscosités mesurées nous donne η_0. Les valeurs de η_0 des solutions, qui feront l'objet d'une étude de l'écoulement en géométrie confinée, sont représentées en trait plein sur le graphique 3.9 et rassemblées dans le tableau 3.6.

On observe que pour cette masse molaire, les viscosités des solutions à 10000 ppm et à 50000 ppm, à des concentrations de 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 3.6 – Viscosité à taux de cisaillement nul, η_0 des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol

Solution	Viscosité, η_0 (Pa.s)
eau HPAM 200K 5000 ppm FITC NaOH	8.11×10^{-3}
eau HPAM 200K 10000 ppm FITC NaOH	1.17×10^{-2}
eau HPAM 200K 10000 ppm 10 g/L NaCl	3.36×10^{-3}
eau HPAM 200K 50000 ppm FITC NaOH	4.55×10^{-2}

sont légèrement supérieures à celles des solutions à 0.7831 g/L de NaCl. Les forces ioniques des solutions sont a priori identiques, mais on peut penser que la modification du pH par l'ajout de FITC puis de NaOH a pu augmenter le taux de charges sur la chaîne et donc la viscosité.

Le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol présente un comportement rhéofluidifiant pour toutes les concentrations en polymères et en sel NaCl sur une série de cisaillement allant de 10^{-3} à 1000 s^{-1}. On observe pour les deux concentrations en polymères : 1000 ppm et 2000 ppm une diminution de la viscosité η_0 avec l'augmentation de la concentration en sel, du plus foncé au plus clair. Ce résultat est en accord avec la théorie exposée précédemment : en présence de sel NaCl, les charges fixes présentes sur la chaîne polymère sont écrantées. La portée des interactions répulsives entre monomères chargés diminue, tout comme la taille des objets en solution, ce qui explique la réduction de viscosité. Le temps caractéristique de relaxation d'environ 100 s, obtenu pour les plus fortes concentrations, diminue à environ 1 s quand la concentration en polymères diminue et que la concentration en sel NaCl augmente. Cette observation est en accord avec une taille d'objet en solution plus faible. La viscosité au plateau newtonien à taux de cisaillement nul η_0, est obtenue à partir des courbes d'écoulement en prenant la viscosité au plus bas taux de cisaillement mesurable. Les courbes sont ajustées avec une loi de Cross ou une loi de puissance pour les solutions qui feront l'objet d'une étude de la rhéologie en géométrie confinée. Les lois de viscosité en fonction du taux de cisaillement et les valeurs de η_0 sont rassemblées dans le tableau 3.7 :

TABLE 3.7 – Viscosité à taux de cisaillement nul η_0 et loi de puissance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol

Solution	Viscosité, η_0 (Pa.s)	Loi de puissance, $\eta = A\dot{\gamma}^{n-1}$
eau HPAM 8M 500 ppm FITC NaOH	9.31×10^{-3}	$\eta = 1.55\times10^{-2}\dot{\gamma}^{-0.22}$
eau HPAM 8M 1000 ppm FITC NaOH	8.60×10^{-2}	$\eta = 1.02\times10^{-1}\dot{\gamma}^{-0.39}$
eau HPAM 8M 1000 ppm 10 g/L NaCl	1.02×10^{-2}	$\eta = 1.16\times10^{-2}\dot{\gamma}^{-0.17}$
eau HPAM 8M 2000 ppm FITC NaOH	9.93×10^{-1}	$\eta = 5.12\times10^{-1}\dot{\gamma}^{-0.55}$

On observe que pour cette masse molaire, les viscosités des solutions à 1000 ppm et à 2000 ppm, à des concentrations de 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH, sont identiques à celles des solutions à 0.7831 g/L de NaCl. D'autre part, la réduction de viscosité observée pour le polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol est plus grande que pour celui de masse molaire 2×10^5 g/mol, ce qui est probablement relié au plus grand nombre de charges sur les chaînes du polymère de masse molaire 8×10^6 g/mol dont le taux de charges atteint 25%.

3.4.4 Module élastique, G' et module visqueux G'' en fonction de la fréquence de cisaillement ω

Solutions aqueuses de polyacrylamides : séries 1) et 2) Nous réalisons des mesures dynamiques de module élastique G' et module visqueux G'' dans le régime linéaire à fréquence de cisaillement imposée dans le but de déterminer η_0, la viscosité au plateau newtonien à taux de cisaillement nul. η_0 est obtenu à partir de la pente G''/ω lorsque ω tend vers 0, avec ω la fréquence de cisaillement. Les mesures réalisées sur les séries de solutions 1) et 2), telles que décrites à la page 76, sont représentées sur les graphiques 3.10 et 3.11 respectivement.

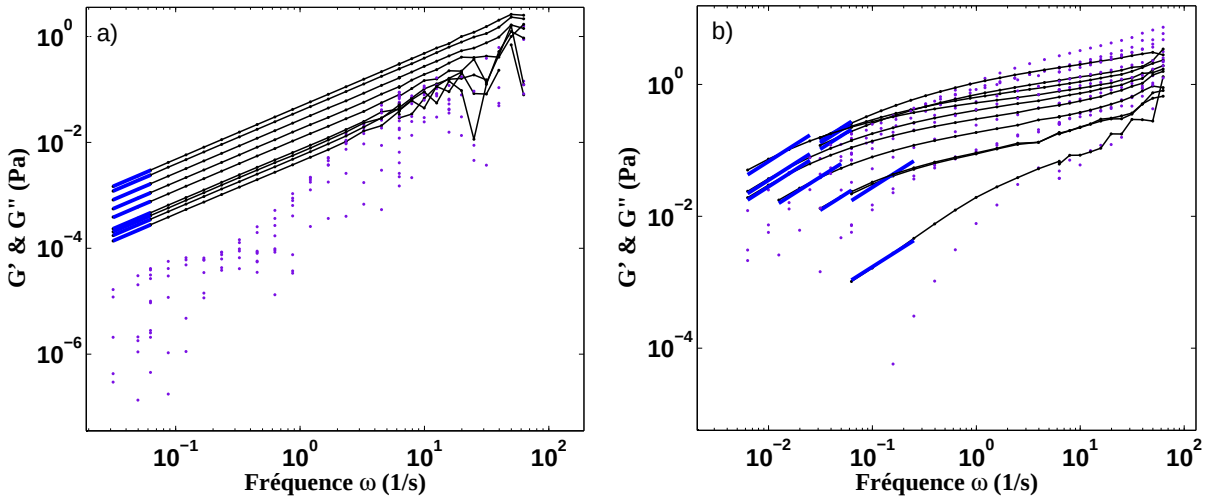

FIGURE 3.10 – Module élastique G' (• • •) et module de perte G'' (—) en fonction de la fréquence du cisaillement ω pour des solutions de polyacrylamides
a) de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations croissantes de 1000 ppm à 75000 ppm (1000, 2500, 5000, 7500, 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 et 75000 ppm) de bas en haut
b) de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations croissantes de 250 ppm à 2500 ppm (250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250 et 2500 ppm) de bas en haut. Ajustements linéaires (——) des courbes G'' pour les faibles fréquences afin de déterminer la viscosité à taux de cisaillement nul.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

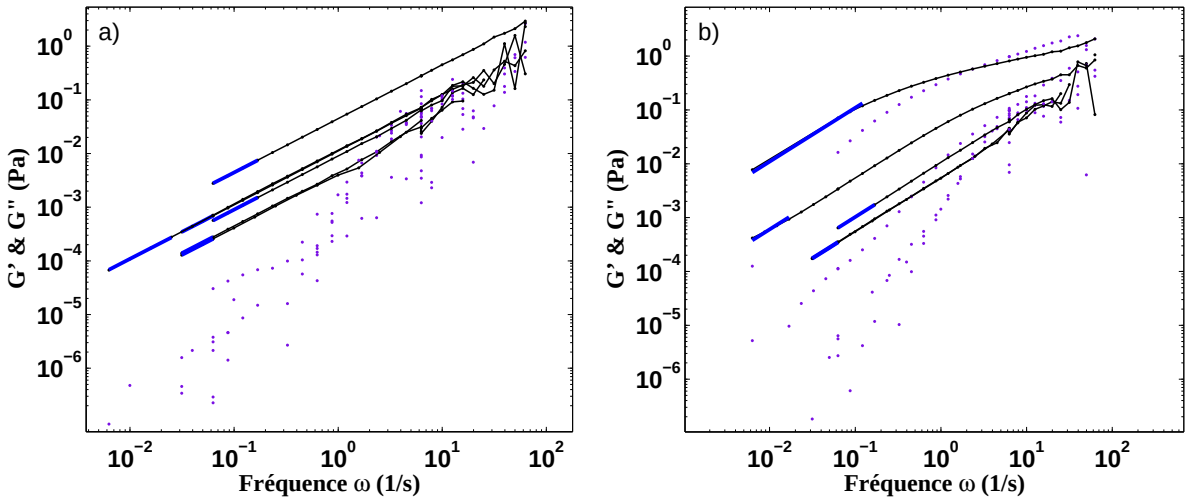

FIGURE 3.11 – Module élastique G' (• • •) et module de perte G'' (—) en fonction de la fréquence du cisaillement ω pour des solutions de polyacrylamides
a) de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations en polymères de 5000 ppm, 10000 ppm et 50000 ppm à 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH et 10000 ppm à 10 g/L de NaCl.
b) de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de 500 ppm, 1000 ppm et 2000 ppm à 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH et 1000 ppm à 10 g/L de NaCl. Ajustements linéaires (——) des courbes G'' pour les faibles fréquences afin de déterminer la viscosité à taux de cisaillement nul.

Solutions aqueuses de polyacrylamides, série 3) On vérifie que G' varie avec ω^2 et G'' varie avec ω lorsque ω tend vers 0. Cette condition est respectée pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol pour les séries de solutions 1) et 2) et pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol pour la série de solution 2), qui feront l'objet d'une étude en géométrie confinée.

On remarque cependant que pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol sans ajout d'espèces chargées (série de solution 1)), G'' ne varie pas linéairement avec ω. Les pentes sont tout de même fixées à 1 pour déterminer une viscosité η, proche de η_0. Il aurait fallu être capable de mesurer les modules à plus faible fréquence de cisaillement pour obtenir η_0.

Les mesures de η_0 nous permettent de déterminer dans quel régime de concentration se trouvent les solutions. Elles sont reportées en fonction de la concentration en polymères C_p et en sel C_s dans la section 3.4.5.2 sur les figures 3.12, 3.13 et 3.14.

3.4.5 Détermination de C^* ou C_e et des tailles d'objets en solution

Les mesures de η_0, par la détermination des courbes d'écoulement ou du module visqueux en fonction de la fréquence de cisaillement, nous permettent de calculer la viscosité spécifique du polymère, $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

3.4.5.1 Solutions de polystyrènes dans un mélange de DCB/DMSO

Sur la figure 3.13, sont reportées les valeurs de viscosité spécifique η_{sp} en fonction de la concentration en polymères, C_p. Dans les solutions de polymères neutres, comme le polystyrène, les lois d'échelle de la viscosité spécifique diffèrent d'un régime de concentration à un autre. Elles sont donc très utiles pour déterminer le régime de concentration pour chaque solution et les concentrations critiques de recouvrement C^*. A partir des valeurs de C^*, il est possible d'estimer la taille des objets en solution.

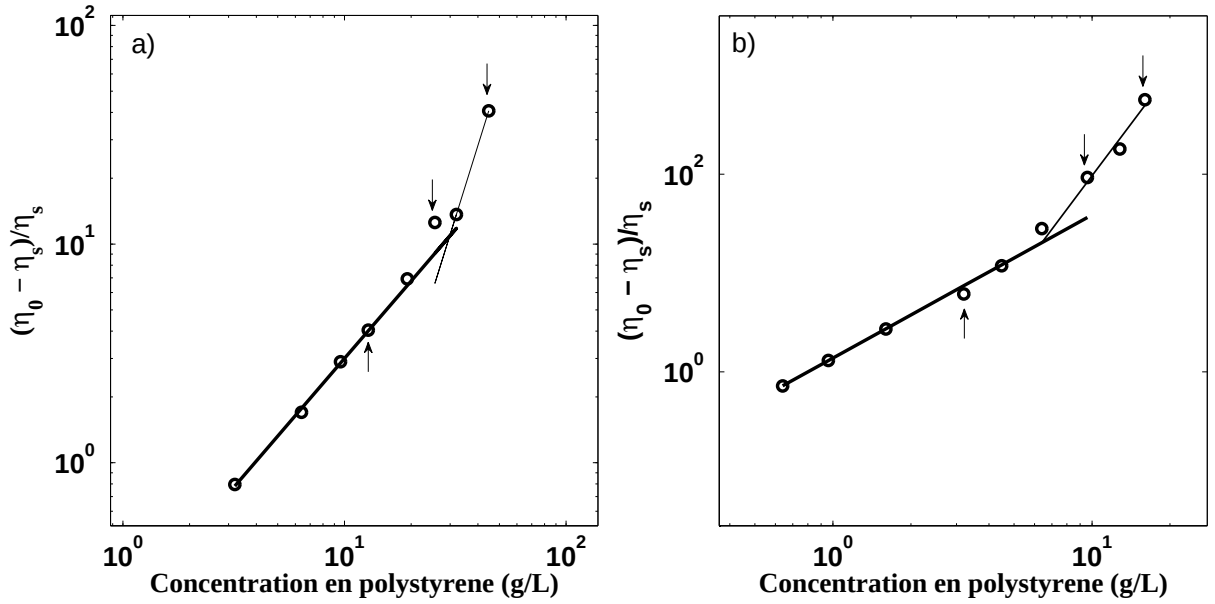

FIGURE 3.12 – Viscosité spécifique $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ en fonction de la concentration en polymères C_p en g/L pour des solutions de polystyrènes
a) de masse molaire 7.5×10^5 g/mol •. Ajustement linéaire des viscosités spécifiques (——). Intersection des droites pour $C_p \approx 22700$ ppm = 29 g/L.
b) de masse molaire 2.8×10^6 g/mol •. Ajustement linéaire des viscosités spécifiques (——). Intersection des droites pour $C_p \approx 5000$ ppm = 6.4 g/L. Les solutions utilisées dans la suite de l'étude sont signalées par une flèche.

Pour le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol, (Courbe 3.12 a)) la viscosité spécifique augmente avec la concentration en polymères, suivant deux droites de pente 1.18 puis 3.24. Cette transition entre une loi d'échelle $\eta_{sp} \propto C_p^1$ et $\eta_{sp} \propto C_p^{15/4}$ est caractéristique du passage entre un régime dilué et semi-dilué pour des solutions de polymères neutres. Les résultats théoriques présentés au paragraphe 3.2.2.3 page 62 de ce chapitre s'appliquent donc très bien. L'intersection des droites nous donne $C^* \approx 29$ g/L, la concentration critique de recouvrement. Pour le polystyrène de masse molaire 2.8×10^6 g/mol, (Courbe 3.12 b)) la viscosité spécifique suit également des lois d'échelle en $\eta_{sp} \propto C_p^{1.45}$ dans le régime dilué et $\eta_{sp} \propto C_p^{3.49}$ dans le régime semi-dilué. L'intersection des droites nous donne $C^* \approx 6.4$ g/L, la concentration critique de recouvrement. Connaissant C^*, nous obtenons $R_g = 55$ nm

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

et $R_g = 78$ nm, respectivement pour les polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol et 2.8×10^6 g/mol.

Le tableau 3.8 rassemble les régimes de concentrations et les tailles caractéristiques des objets en solution pour les solutions de polystyrènes qui feront l'objet de l'étude de la rhéologie en géométrie confinée, signalées par des flèches sur la figure 3.12. La plupart des concentrations étudiées sont dans le régime dilué. Pour les concentrations les plus élevées, légèrement au-dessus de C^*, la description en termes de chaîne de blobs est discutable.

TABLE 3.8 – Régimes de concentration et tailles caractéristiques des objets pour les solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol et 2.8×10^6 g/mol.

Solution	Régime de concentration	Rg (nm)	ξ (nm)	R_{sd} (nm)
DCB PS 750K 10000 ppm Résorufine DMSO	Dilué	24	-	-
DCB PS 750K 20000 ppm Résorufine DMSO	Dilué	24	-	-
DCB PS 750K 35000 ppm Résorufine DMSO	Semi-dilué	-	14	16
DCB PS 2.8M 2500 ppm Résorufine DMSO	Dilué	53	-	-
DCB PS 2.8M 7500 ppm Résorufine DMSO	Dilué	53	-	-
DCB PS 2.8M 12500 ppm Résorufine DMSO	Semi-dilué	-	30	36

3.4.5.2 Solutions aqueuses de polyacrylamides

L'évolution de la viscosité spécifique, η_{sp} en fonction de la concentration en polymères, C_p et en sel, C_s est reportée sur la figure 3.13. Dans les solutions de polyélectrolytes, deux paramètres sont responsables du passage du régime dilué à semi-dilué non-enchevêtré à semi-dilué enchevêtré : la concentration en polymères, C_p qui modifie le nombre d'objets en solution, et la force ionique de la solution, qui modifie la taille des objets. On distingue donc les cas où aucune espèce chargée n'est ajoutée au solvant et le cas où la force ionique de la solution est modifiée par ajout de sel. On a vu dans la partie théorique précédemment présentée que les lois d'échelle de la viscosité spécifique sont différentes en fonction du régime de concentration et de la présence ou non d'espèces chargées libres en solution. Nous nous appuyons sur les lois d'échelle pour déterminer le régime de concentration pour chaque solution et les concentrations critiques d'enchevêtrement et de recouvrement. Nous déduisons de ces mesures de C_e et C^*, une estimation de la taille des objets en solution.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

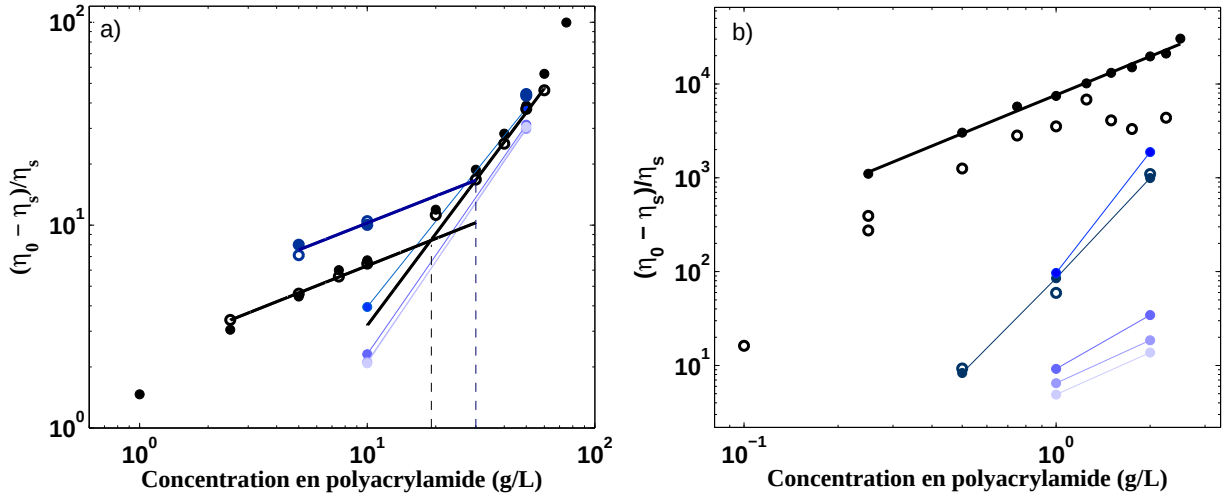

FIGURE 3.13 – Viscosité spécifique $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ en fonction de la concentration en polymères C_p en g/L pour des solutions de polyacrylamides
a) de masse molaire 2×10^5 g/mol • sans sel, • avec 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH, • avec 0.7831 g/L de NaCl, • avec 10 g/L de NaCl, • avec 20 g/L de NaCl, • avec 32 g/L de NaCl. Ajustement linéaire des viscosités spécifiques sans sel (——) et avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH (——). Intersection des droites pour $C_p \approx 20$ g/L et 30 g/L.
b) de masse molaire 8×10^6 g/mol • sans sel, • avec 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH, • avec 0.7831 g/L de NaCl, • avec 10 g/L de NaCl, • avec 20 g/L de NaCl, • avec 32 g/L de NaCl. Ajustement linéaire des viscosités spécifiques sans sel (——). Viscosité à taux de cisaillement nul η_0 mesurée à partir de la courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement • et à partir de la courbe de module de perte en fonction de la fréquence ∘.

Pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol, (Courbe 3.13 a)) la viscosité spécifique augmente avec la concentration en polymères, suivant deux droites de pente 0.44 puis 1.50 sans ajout de charges libres. Cette transition entre une loi d'échelle $\eta_{sp} \propto C_p^{1/2}$ et $\eta_{sp} \propto C_p^{3/2}$ est caractéristique du passage entre un régime semi-dilué non-enchevêtré et semi-dilué enchevêtré. Les résultats théoriques détaillés au paragraphe 3.3.6.1 page 70 s'appliquent donc très bien. L'intersection des droites nous donne $C_e \approx 20$ g/L, la concentration critique d'enchevêtrement.

L'ajout de sel à des concentrations croissantes, de 0.7831, 10, 20 et 32 g/L de NaCl, du plus foncé au plus clair dans la solution de polymères induit une faible diminution de la viscosité spécifique η_{sp} et une légère augmentation sous l'effet de l'ajout de 100 μmol/L de FITC et 13.3×10^{-3} mol/L de NaOH. Bien que les forces ioniques des solutions à 0.7831 g/L de NaCl et de FITC et NaOH soient a priori identiques, on peut penser que cette augmentation est due à une modification du pH par l'ajout de FITC puis de NaOH, qui a pu augmenter le taux de charges sur la chaîne et donc la viscosité. Les points expérimentaux obtenus pour un ajout de 100 μ mol/L de FITC et 13.3×10^{-3} mol/L de NaOH s'alignent également sur une droite de pente 0.44. On peut lire graphiquement la valeur de C_e, la

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

concentration critique d'enchevêtrement pour les fluides de la série 2), qui vaut environ 26 g/L. Pour les autres concentrations en sel (NaCl) les droites suivent la loi d'échelle $\eta_{sp} \propto C_p^{3/2}$, caractéristique du régime semi-dilué enchevêtré.

D'autre part, nous avons vu dans la partie théorique précédente qu'une concentration critique d'enchevêtrement C_e d'environ 22 g/L conduit à une concentration de recouvrement C^* d'environ 3.5×10^{-2} g/L, en prenant un nombre d'enchevêtrements $n = 5$ (voir équation 3.27 page 69). 5 enchevêtrements par chaîne est une valeur couramment choisie pour des solutions de polyélectrolytes (85). De cette manière, on peut appliquer les résultats théoriques présentés dans la première partie de ce chapitre. Ils sont rassemblés dans le tableau 3.9, à savoir les régimes de concentrations et les tailles caractéristiques des objets en solution. Les solutions du tableau correspondent au polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et feront l'objet d'une étude en géométrie confinée.

TABLE 3.9 – Régimes de concentration et tailles caractéristiques des objets pour les solutions de la série 2) de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol

Solution	Régime de concentration	ξ (nm)	R_{sd} (nm)
eau HPAM 200K 5000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	22	55
eau HPAM 200K 10000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	16	46
eau HPAM 200K 10000 ppm 10 g/L NaCl	Semi-dilué non-enchevêtré	10	31
eau HPAM 200K 50000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué enchevêtré	7	31

Pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol, (voir figure 3.13 b)) la viscosité spécifique augmente avec la concentration en polymères, suivant des droites de pente différentes en fonction de la concentration en espèces chargées. Sans espèce chargée en solution, la viscosité spécifique varie comme $C_p^{1.37}$, proche de la loi d'échelle $\eta_{sp} \propto C_p^{3/2}$ qui caractérise le régime semi-dilué enchevêtré. Pour les solutions qui présentent des charges libres en solution, cette représentation ne nous permet pas de conclure sur la nature du régime de concentration. On note cependant que le comportement du polyacrylamide à 1000 ppm, en présence de 0.7831 g/L de NaCl a le même comportement que celui en présence de 100 μ mol/L de FITC et 13.3 10^{-3}mol/L de NaOH. Les forces ioniques des solutions étant a priori égales. D'autre part, la théorie des solutions de polyélectrolytes prévoit que la viscosité spécifique du polymère suit une loi d'échelle : $\eta \propto (C_p^{5/4} f^{3/4})/((fC_p+2C_s)^{3/4})$ en présence de sel, dans le régime semi-dilué non-enchevêtré et une loi d'échelle : $\eta \propto (C_p^{9/4} f^{3/4})/((fC_p+2C_s)^{3/4})$ en présence de sel, dans le régime semi-dilué enchevêtré. On retrace donc les données en fonction de la variable $x = (C_p^{5/4} f^{3/4})/((fC_p+2C_s)^{3/4})$ sur la figure 3.14.

Nous observons que la plupart des points se rassemblent sur une courbe unique. Le rapport du nombre de charges fixes sur les chaînes sur le nombre de charges libres en solution (contre-ions + espèces chargées ajoutées) semble piloter l'évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymères C_p et de la concentration en sel C_s.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

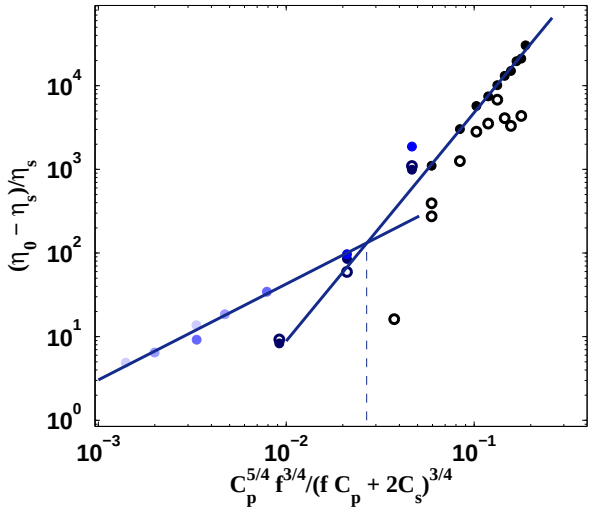

FIGURE 3.14 – Viscosité spécifique $(\eta_0 - \eta_s)/\eta_s$ en fonction de $x = C_p^{5/4} f^{3/4}/(fC_p + 2C_s)^{3/4}$ avec C_p, la concentration en polymères (en mol de monomères/L) et C_s, la concentration en sel (en mol/L) pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol • sans sel, • avec 0.7831 g/L de fluorescéine et NaOH, • avec 0.7831 g/L de NaCl, • avec 10 g/L de NaCl, • avec 20 g/L de NaCl, • avec 32 g/L de NaCl. Viscosité à taux de cisaillement nul η_0 mesurée à partir de la courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement • et à partir de la courbe de module de perte en fonction de la fréquence ∘. Ajustement linéaire des viscosités spécifiques sans sel (——) et avec 10, 20 et 30 g/L de NaCl (——). Intersection des droites pour $x \approx 0.02679$.

On distingue deux droites de pente 1.1 et 2.7 dont l'intersection caractérise le passage d'un régime semi-dilué non-enchevêtré en $\eta_{sp} \propto x$ à un régime semi-dilué enchevêtré sans sel en $\eta_{sp} \propto x^3 \propto C_p^{3/2}$. Les droites se croisent pour x=0.02679, ce qui correspond à $C_p = 5\times10^{-2}$ g/L pour $C_s = 0$ et à $C_p = 1.23\ g/L$ pour $C_s = 0.7831 g/L$ de sel NaCl. D'autre part, nous avons vu dans la partie théorique précédente qu'une concentration critique d'enchevêtrements, C_e d'environ 5×10^{-2} g/L, conduit à une concentration de recouvrement C^* d'environ 5.24×10^{-6} g/L, en prenant un nombre d'enchevêtrements $n = 10$ (voir équation 3.27 page 69). 10 enchevêtrements par chaîne est une valeur couramment choisie pour des solutions de polyélectrolytes (85). On avait choisi 5 enchevêtrements par chaîne pour le polyacrylamide de plus faible masse. La chaîne étant plus longue, il paraît logique de considérer un nombre d'enchevêtrements plus important. De cette manière, on peut appliquer les résultats théoriques présentés dans la première partie de ce chapitre. Ils sont rassemblés dans le tableau 3.10, à savoir les régimes de concentrations et les tailles caractéristiques des objets en solution. Les solutions du tableau correspondent au polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol et feront l'objet d'une étude en géométrie confinée.

Pour résumer, deux tableaux 3.11 et 3.12 répertorient le comportement rhéologique, le régime de concentration et les tailles d'objets pour chaque solution de polystyrènes ou de polyacrylamides.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 3.10 – Régimes de concentration et tailles caractéristiques des objets pour les solutions de la série 2) de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol

Solution	Régime de concentration	ξ (nm)	R_{sd} (nm)
eau HPAM 8M 500 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	44	776
eau HPAM 8M 1000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	31	653
eau HPAM 8M 1000 ppm 10 g/L NaCl	Semi-dilué non-enchevêtré	14	337
eau HPAM 8M 2000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué enchevêtré	22	549

TABLE 3.11 – Comportement rhéologique, régime de concentration et tailles caractéristiques des objets, ξ et R_{sd} pour les solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 et 2.8×10^6 g/mol, utilisées dans l'étude des écoulements en géométrie confinée

Solution	Viscosité (Pa.s) η (Pa.s)	Régime de concentration	Rg (nm)	ξ (nm)	R_{sd} (nm)
DCB PS 750K 10000 ppm Résorufine DMSO	Newtonien η=7.16×10^{-3}	Dilué	24	-	-
DCB PS 750K 20000 ppm Résorufine DMSO	Newtonien η=1.86×10^{-2}	Dilué	24	-	-
DCB PS 750K 35000 ppm Résorufine DMSO	Newtonien η=5.90×10^{-2}	Semi-dilué	-	14	16
DCB PS 2.8M 2500 ppm Résorufine DMSO	Rhéofluidifiant η=1.02×10^{-2} à 10 s^{-1} η= $A\dot{\gamma}^{-0.19}$	Dilué	53	-	-
DCB PS 2.8M 7500 ppm Résorufine DMSO	Rhéofluidifiant η=1.02×10^{-1} à 10 s^{-1} η= $A\dot{\gamma}^{-0.4}$	Dilué	53	-	-
DCB PS 2.8M 12500 ppm Résorufine DMSO	Rhéofluidifiant η=3.68×10^{-3} à 10 s^{-1} η= $A\dot{\gamma}^{-0.5}$	Semi-dilué	-	30	36

Conclusion

Dans ce chapitre, nous caractérisons les solutions de polystyrènes et de polyacrylamides, en termes de comportement rhéologique et de tailles d'objets en solution.

Dans une première partie, nous présentons les solutions de polymères neutres et de polyélectrolytes, en prenant l'exemple du polystyrène et du polyacrylamide. Les solutions de polyélectrolytes présentent des caractéristiques bien particulières. Du fait de la présence de charges fixes sur la chaîne ; elles ont une viscosité plus grande que les polymères neutres

TABLE 3.12 – Comportement rhéologique, régime de concentration et tailles caractéristiques des objets, ξ et R_{sd} pour les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 et 8×10^6 g/mol, utilisées dans l'étude des écoulements en géométrie confinée

Solution	Viscosité (Pa.s) η (Pa.s)	Régime de concentration	ξ (nm)	R_{sd} (nm)
eau HPAM 200K 5000 ppm FITC NaOH	Newtonien η=8.11×10^{-3}	Semi-dilué non-enchevêtré	22	55
eau HPAM 200K 10000 ppm FITC NaOH	Newtonien η=1.17×10^{-2}	Semi-dilué non-enchevêtré	16	46
eau HPAM 200K 10000 ppm FITC NaOH 10 g/L NaCl	Newtonien η=3.36×10^{-3}	Semi-dilué non-enchevêtré	10	31
eau HPAM 200K 50000 ppm FITC NaOH	Newtonien η=4.55×10^{-2}	Semi-dilué enchevêtré	7	31
eau HPAM 8M 500 ppm FITC NaOH	Rhéofluidifiant η=8.25×10^{-3} à 10 s^{-1} η= 1.55×10$^{-2}\dot{\gamma}^{0.78-1}$	Semi-dilué non-enchevêtré	44	776
eau HPAM 8M 1000 ppm FITC NaOH	Rhéofluidifiant η=4.26×10^{-2} à 10 s^{-1} η= 1.02×10$^{-1}\dot{\gamma}^{0.61-1}$	Semi-dilué non-enchevêtré	31	653
eau HPAM 8M 1000 ppm FITC NaOH 10 g/L NaCl	Rhéofluidifiant η=5.83×10^{-3} à 10 s^{-1} η= 1.16×10$^{-2}\dot{\gamma}^{0.83-1}$	Semi-dilué non-enchevêtré	14	337
eau HPAM 8M 2000 ppm FITC NaOH	Rhéofluidifiant η=1.47×10^{-1} à 10 s^{-1} η= 5.12×10$^{-1}\dot{\gamma}^{0.45-1}$	Semi-dilué enchevêtré	22	549

à basse concentration. En effet, les interactions répulsives entre monomères chargés induit un gonflement des chaînes. Les objets en solutions occupent un plus grand volume et interagissent donc à plus faible concentration que pour les polymères neutres. On comprend donc que les concentrations critiques de recouvrement soient plus faibles. D'autre part, la limite entre un régime non-enchevêtré et enchevêtré s'étend également sur un ou deux ordres de grandeur de concentration. On introduit donc une concentration critique d'enchevêtrements C_e pour caractériser le passage d'un régime semi-dilué non-enchevêtré à semi-dilué enchevêtré. Enfin, la taille des objets en solution est très sensible à la concentration en espèces chargées libres en solution, comme du sel, NaCl, ce qui va également modifier la taille des objets en écrantant les interactions répulsives entre monomères chargés et donc diminuer la viscosité de la solution.

Dans une seconde partie, nous caractérisons la rhéologie volumique des solutions de polystyrènes et de polyacrylamides. Le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol a un

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

comportement newtonien, alors que celui à 2.8×10^6 g/mol a un comportement rhéofluidifiant. L'évolution de la viscosité spécifique du polymère η_{sp} en fonction de la concentration en polymères C_p permet de déterminer la concentration critique de recouvrement C^* de chaque polystyrène. Nous estimons enfin le rayon de giration R_g des chaînes en régime dilué ou de la longueur de corrélation ξ et de la taille des chaînes R_{sd} en régime semi-dilué. Pour la série de solutions étudiée en géométrie confinée, le polystyrène de masse molaire :

- 7.5×10^5 g/mol a un rayon de giration R_g de 24 nm en régime dilué (solutions à 10000 et 20000 ppm) ; ξ vaut 14 nm et R_{sd} vaut 16 nm en régime semi-dilué (solution à 32000 ppm),
- 2.8×10^5 g/mol a un rayon de giration R_g de 53 nm en régime dilué (solutions à 2500 et 5000 ppm) ; à 12500 ppm en régime semi-dilué, ξ vaut 30 nm et R_{sd} vaut 36 nm.

Le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol a un comportement newtonien, alors que celui à 8×10^6 g/mol a un comportement rhéofluidifiant. L'ajout de sel, NaCl, en solution induit une diminution de la viscosité. D'autre part, nous nous attachons à déterminer les viscosités à taux de cisaillement nul η_0 des solutions de polymères par deux méthodes différentes. En nous appuyant sur les lois d'échelle théoriques qui prédisent l'évolution de la viscosité η_0 en fonction de la concentration en polymères C_p et la concentration en sel C_s, nous déterminons expérimentalement les concentrations critiques d'enchevêtrements C_e. À partir de C_e, il est possible d'estimer la concentration critique de recouvrement des chaînes, C^*, la longueur de corrélation, ξ et la taille des chaînes, R_{sd} en solution. Les polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol se trouvent dans le régime semi-dilué non-enchevêtré jusqu'à la plus forte concentration qui elle, est dans le régime semi-dilué enchevêtré. Dans la gamme de concentration étudiée, la longueur de corrélation ξ varie entre :

- 7 et 22 nm pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol,
- 14 et 44 nm pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol,

et la taille des chaînes R_{sd} varie entre :

- 30 et 55 nm pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol,
- 340 et 780 nm pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

Les différentes tailles caractéristiques sont obtenues essentiellement en combinant une mesure expérimentale de C^* et des arguments théoriques. Il serait intéressant de les confirmer avec des expériences de diffusion du rayonnement par exemple. Les quelques essais que nous avons effectués en diffusion dynamique de la lumière sur le HPAM en régime dilué n'ont pas été concluant, ce qui n'est pas étonnant vu l'échelle de tailles des pelotes. Les concentrations extrêmement faibles nécessaires pour rester en régime dilué conduisent à un signal très faible. Des mesures sur les solutions de polystyrènes seraient par contre à envisager pour confirmer ces résultats.

Le travail présenté dans ce chapitre permet de comparer la taille des canaux avec la taille des objets. On peut d'ores et déjà affirmer qu'en injectant les solutions de polyacrylamides dans des canaux de 4500 à 180 nm de hauteur, le confinement imposé aux chaînes de polymères sera relativement fort pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol et faible pour tous les autres systèmes, où le rayon de giration est plus petit que la hauteur du canal. Dans tous les cas, la hauteur du canal est au moins trois fois supérieure à la distance

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

entre deux enchevêtrements. On ne s'attend donc pas à observer d'effets de filtration aux échelles où nous avons travaillé (19), sauf éventuellement pour le HPAM de forte masse molaire.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 4

Glissement des solutions de polymères aux parois

Résumé

Dans ce chapitre, nous caractérisons le glissement des solutions de polyacrylamides et de polystyrènes dans des microcanaux par deux méthodes, l'une directe et l'autre indirecte :

- solutions aqueuses de polyacrylamides : méthode de suivi de particules résolue verticalement,
- solutions de polystyrènes dans un mélange DCB/DMSO : méthode du rhéomètre capillaire basée sur l'analyse de Rabinowitsch.

Longueurs de glissement de quelques micromètres, reliées à la présence d'une couche de déplétion sur les surfaces dont l'épaisseur dépend du régime de concentration et peut augmenter du fait de la migration des chaînes vers le centre du canal.

- polymère neutre $C < C^*$ ou polyélectrolyte $C < C_e$: longueurs de déplétion $> 5R_g$ ou R_{sd},
- polymère neutre $C > C^*$ ou polyélectrolyte $C > C_e$: longueurs de déplétion $> 5\xi$.

Les épaisseurs importantes des couches de déplétion sont interprétées en termes de migration.

La compréhension des effets du confinement passe par une caractérisation fine du comportement volumique des fluides : de leur rhéologie décrite au chapitre 3, aux phénomènes de surface, comme le glissement étudié dans ce chapitre. Dans les chapitres précédents, nous avons mis au point une méthode basée sur l'extinction de fluorescence, permettant de déterminer la viscosité effective des fluides à différents taux de cisaillement dans des canaux sub-microniques. Á ces échelles, le glissement joue un rôle majeur. La vitesse de glissement d'une solution est définie comme la vitesse tangentielle du fluide à la paroi. De manière classique, on fait l'hypothèse de non-glissement à la paroi. Cette hypothèse est vérifiée dans les fluides simples (i.e. qui ne contiennent pas de solutés) à l'échelle macroscopique. Par contre, à l'échelle microscopique cette hypothèse est erronée et donc remplacée par une vitesse de glissement à la paroi v_g. Celle-ci est proportionnelle au taux de cisaillement, ce qui revient à introduire une longueur de glissement b. Cette grandeur peut être déterminée expérimentalement à partir des profils de vitesse. Elle correspond à la distance pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse donne une vitesse nulle.

Le glissement des fluides simples (23) est généralement associé au mouvement relatif des couches de molécules de fluide aux parois. Les vitesses de glissement sont très faibles et la longueur de glissement est de l'ordre de quelques couches de molécules à la vingtaine de nanomètres. Le développement des appareils à force de surface a permis de sonder la structure et la dynamique des fluides sur des surfaces de mica à l'échelle du nanomètre (23).

Plusieurs études (68) montrent que les solutions de polymères présentent des longueurs de glissement de plusieurs micromètres.

Barnes *et al.* (25) expliquent que le glissement des solutions de polymères est d'autant plus important que :

- la viscosité du fluide est fortement dépendante de la concentration,
- les parois des canaux sont lisses,
- le fluide s'écoule dans un canal de petite dimension. Les écoulements de HPAM dans des nanofentes rassemblent toutes ces conditions.

Il convient de comparer la taille caractéristique du canal h avec la longueur de glissement b. Le rapport b/h donne la proportion du profil de vitesse qui est pilotée par le glissement. La vitesse de glissement joue donc un rôle de plus en plus important au fur et à mesure que la hauteur du canal diminue. Comme schématisé sur la figure 4.1, le glissement domine l'écoulement quand la longueur de glissement devient proche ou supérieure à la taille caractéristique du canal. Nous allons donc caractériser le glissement des solutions de polyacrylamides et de polystyrènes dans un canal microfluidique, dans le but, ensuite ,de décorréler les phénomènes de glissement aux surfaces, de la rhéologie du fluide en géométrie confinée.

Les mécanismes du glissement dans les solutions de polymères Les mécanismes de glissement dans les solutions de polymères suscitent aujourd'hui encore l'engouement de la communauté scientifique. De nombreuses questions restent ouvertes. Le glissement est un phénomène complexe à l'interface liquide-solide qui fait intervenir un grand nombre de paramètres physico-chimiques. Plusieurs descriptions physiques du glissement émergent.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

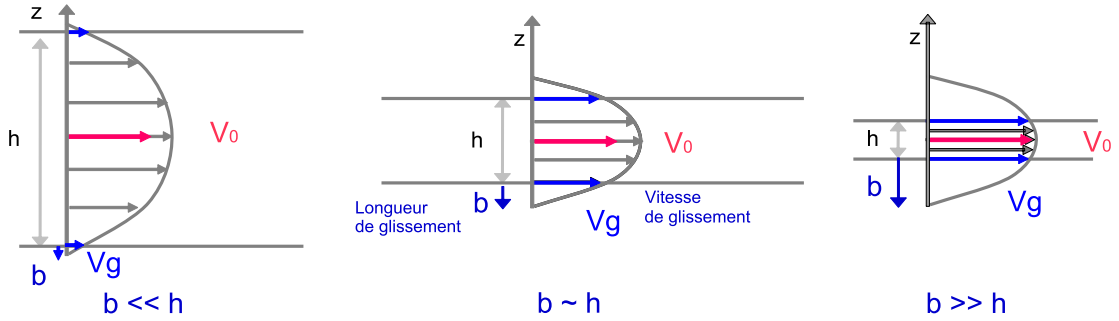

FIGURE 4.1 – Représentation schématique du profil de vitesse d'un fluide qui s'écoule dans des canaux de hauteur h de plus en plus faible et qui présente une vitesse non-nulle à la paroi.

Le glissement aux surfaces dans les fluides complexes est un glissement apparent du fluide dans la plupart des cas. Précisons dès à présent que les vitesses de glissement v_g mesurées lors d'un écoulement de fluide complexe ne correspondent pas à la vitesse des molécules du fluide sur les surfaces, mais à une extrapolation de la vitesse à faible distance de la paroi.

Dans le cas des solutions de polymères, il apparaît clairement que le mécanisme de glissement et l'ordre de grandeur de la longueur de glissement vont dépendre du régime de concentration de la solution.

Le régime dilué En régime dilué, le glissement est associé à la présence d'une couche de déplétion aux surfaces. Elle est due à la présence d'une fine couche de solvant proche des surfaces, de viscosité inférieure à la viscosité volumique de la solution. Cette couche est nommée couche de déplétion et s'étend sur une épaisseur δ. Elle subit un cisaillement très important, comme schématisé sur la figure 4.2.

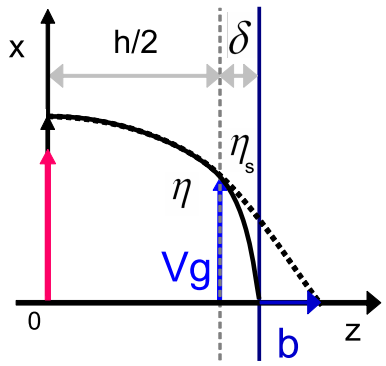

FIGURE 4.2 – Représentation schématique du glissement apparent d'un fluide en raison d'une couche de déplétion d'épaisseur δ. v_g est la vitesse de glissement du fluide.

A l'équilibre, i.e. au repos, l'épaisseur de la couche de déplétion est de l'ordre du rayon de giration des chaînes R_g en régime dilué et de la longueur de corrélation ξ en régime semi-dilué. Pour des raisons essentiellement entropiques, les chaînes de polymères restent à

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

une distance finie des surfaces. En dynamique, i.e. sous écoulement, l'épaisseur de la couche de déplétion peut augmenter par migration des chaînes des zones de fort cisaillement vers les zones de faible cisaillement, donc loin des surfaces (25). Dans les systèmes dilués, un gradient de concentration peut apparaître sur une distance relativement grande comparée à la taille d'une chaîne. Cet effet est généralement localisé dans une couche d'épaisseur comprise entre 100 nm et 10 μm dans les solutions de polymères (25). La migration est un phénomène compliqué qui fait intervenir différents mécanismes (28) :

- les interactions hydrodynamiques entre les chaînes et la paroi des canaux : la contribution des parois aux interactions hydrodynamiques conduisent à la migration des macromolécules loin des parois,
- la diffusion liée à l'agitation thermique : la diffusion brownienne s'oppose à la migration,
- le gradient de mobilité des chaînes : dans un écoulement inhomogène, la diffusivité d'une chaîne change avec sa position dans le canal. C'est le cas d'un écoulement de Poiseuille, puisqu'il présente des gradients de taux de cisaillement. Les chaînes dans les régions fortement cisaillées sont contraintes de s'étirer. Pour maximiser leur entropie de conformation, elles migrent vers les régions de plus faible cisaillement. Cette variation de diffusivité provoque une migration des chaînes dans la direction transversale de l'écoulement.

Dans la plupart des cas, une description à deux couches : une couche de déplétion à la surface et le volume, suffit pour décrire le glissement (25). Dans des géométries confinées, il convient de raffiner cette vision en supposant un profil de concentration.

Par ailleurs, l'établissement d'une couche de déplétion est un phénomène assez lent (25; 28). Dans un écoulement, le temps τ_{depl} nécessaire pour atteindre une couche de déplétion stationnaire correspond grossièrement au temps de diffusion d'une chaîne sur la longueur de déplétion b.

Le régime semi-dilué En régime semi-dilué, le glissement semble être relié au désenchevêtrement des chaînes de polymère près des surfaces (29). Le polymère adsorbé aux surfaces subit une transition de conformation d'une pelote à une chaîne étirée à une contrainte critique. Les molécules étirées ne peuvent pas s'enchevêtrer avec les molécules du volume qui glissent sur les chaînes adsorbées. Ce mécanisme de glissement a également été observé dans les fondus de polymères (26; 27). Il résulte d'un découplage entre les chaînes de la surface et les chaînes du volume. Ce découplage provient de la compétition entre la force de friction entre chaînes, qui dépend de l'enchevêtrement et la force entropique élastique qui tend à repeloter les chaînes. Sanchez-Reyes *et al.* (68) s'intéressent au glissement de solutions de polystyrènes dans le régime semi-dilué. Pour des solutions dont les chaînes de polymères sont faiblement enchevêtrées les longueurs de glissement varient entre 5 et 25 μm et varient peu avec la contrainte à la paroi σ_p. D'autre part, ils montrent que pour des solutions fortement enchevêtrées, la longueur de glissement b passe par un maximum qui marque la présence d'un glissement par désenchevêtrement des chaînes. Prenons l'exemple d'une solution de polystyrènes de masse molaire 20×10^6 g/mol de concentration

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

40000 ppm. Dans une première phase, pour des contraintes σ_p comprises entre 1 et 15 Pa, b augmente de 5 à 70 μm, puis rediminue. Par un raisonnement en ordre de grandeur sur la longueur de glissement, ils parviennent à montrer que le glissement des solutions de polystyrènes dans le régime semi-dilué est dû à un mécanisme de désenchevêtrement. Ce mécanisme est appelé mécanisme de rupture de cohésion entre les chaînes de polymères adsorbées et les chaînes du volume de la solution. Dans le cas d'un mécanisme de glissement par désenchevêtrement, la longueur de glissement b peut s'écrire comme (29; 68) :

$$b_{sd} = \frac{\eta}{\eta_s} a, \tag{4.1}$$

avec la viscosité volumique du fluide η, la viscosité du solvant η_s et la taille d'un monomère a. Dans le régime semi-dilué, le mécanisme de glissement à la paroi dépend de la nature des interactions entre le polymère et les parois. Pour des interactions attractives, un mécanisme de glissement par désenchevêtrement est préféré (68). Pour une interaction neutre ou répulsive, une couche de déplétion peut apparaître aux surfaces

Nous nous proposons de mesurer les vitesses de glissement dans un canal microfluidique, dont l'état de surface est identique à celui des canaux submicroniques. Une méthode directe est applicable pour les solutions aqueuses de polyacrylamides : nous mesurons le profil de vitesse du fluide dans un canal microfluidique droit en réponse à un gradient de pression par une méthode de vélocimétrie par suivi de particules. Dans le cas des solutions de polystyrènes dans un solvant organique, comme le dichlorobenzène, on se heurte à la difficulté de trouver des particules qui ne sont pas solubilisées par le solvant organique et qui sont facilement dispersées. Nous passons donc par une mesure indirecte des vitesses de glissement, basée sur l'analyse de Rabinowitsch (89). Á partir de mesures de vitesses moyennes dans des canaux de différentes hauteurs en réponse à divers gradients de pression, il est possible de calculer des vitesses de glissement.

4.1 Le glissement des solutions de polyacrylamides

Les solutions de polyacrylamides sont des solutions aqueuses. L'application d'une méthode de suivi de particules fluorescentes est donc envisagée.

4.1.1 Dispositif expérimental pour l'acquisition de profils de vitesse par suivi de particules

La vitesse de glissement v_g est définie comme la vitesse apparente du fluide à la paroi. Une détermination des profils de vitesse dans des canaux de géométrie « fente » permet de mesurer les vitesses de glissement pour une contrainte à la paroi σ_p donnée. La longueur de glissement b est également obtenue à partir du profil de vitesse. Il s'agit de la distance pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse donne une vitesse nulle, comme schématisée sur la figure 4.2.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Le choix d'un microcanal droit à fort rapport d'aspect est motivé par la simplicité des champs de contrainte et de vitesse qui s'établissent dans le fluide en réponse au gradient de pression. Une différence de pression est imposée entre l'entrée et la sortie du canal. Le glissement est fortement dépendant de la nature des surfaces, telle que la rugosité. Un microcanal droit gravé dans un wafer de verre est fabriqué. L'état de surface des canaux est identique dans la série d'expériences décrite ci-après et dans les expériences en géométrie confinée.

Le microcanal a pour dimensions 4.85 cm $\times$ 520 μm $\times$ 43 μm. La largeur du microcanal est au moins 10 fois plus grande que sa hauteur. Or, dans un canal droit à fort rapport d'aspect, dès lors qu'on se place loin des parois latérales, l'écoulement peut être assimilé à un écoulement unidirectionnel entre deux plans infinis. La zone d'observation est choisie au centre du canal, i.e. à 2.4 cm de l'entrée et de la sortie, pour nous assurer que le profil de vitesse est établi. La vitesse du fluide ne varie plus qu'avec la position dans le canal dans une seule direction : la direction verticale. On mesure donc la vitesse du fluide en différents points de la hauteur du canal pour une contrainte à la paroi donnée.

Nous choisissons une méthode de suivi de particules résolu verticalement pour établir les profils de vitesse. La mesure de vitesse proche des parois n'est pas triviale puisqu'il y a un biais systématique lié à l'optique et à la position du plan focal proche d'une paroi. La méthode consiste à mesurer simultanément la vitesse des traceurs et leur distance à la paroi (position verticale). Les solutions contiennent à la fois une faible concentration de fluorescéine et des particules fluorescentes en faible fraction volumique (24 ppm) qui n'ont pas d'influence sur leur comportement rhéologique. De plus, les particules restent à une distance finie des parois. La position exacte d'un traceur fluorescent est déterminée grâce à la position de son maximum d'intensité. La position exacte de la paroi est obtenue grâce au profil d'intensité de fluorescence d'un canal.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 4.3.

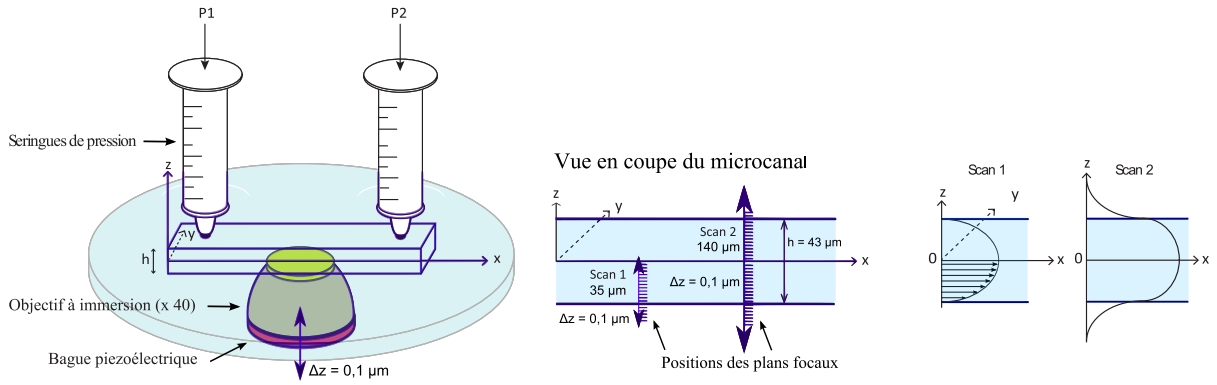

FIGURE 4.3 – Représentation schématique du dispositif expérimental associé à la mesure de profils de vitesse par PTV dans un canal microfluidique.

Une faible quantité de traceurs fluorescents est ajoutée aux solutions de polyacrylamides. Ce sont des particules de polystyrène de diamètre 1 μm sur lesquelles des molécules

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

de fluorescéine sont greffées. Les particules sont stabilisées électrostatiquement. Les solutions de polymères sont injectées dans le microcanal grâce à deux seringues reliées à un contrôleur de pression MFCS 4F Fluigent. Un suivi des particules fluorescentes permet d'évaluer la vitesse de l'écoulement en chaque point du canal dans la direction verticale. Les molécules de fluorescéine nous permettent de déterminer la position des parois du canal et donc de positionner le profil de vitesse.

L'acquisition d'images est réalisée via un microscope confocal, avec un objectif à immersion à huile de grossissement $\times 40$. Une bague piézoélectrique permet le déplacement de l'objectif et donc du plan focal d'observation sur la hauteur du canal, avec une précision de l'ordre de 10 nm. Les distances parcourues par l'objectif sont ensuite corrigées par le rapport d'indice optique de la solution et de l'huile. A chaque gradient de pression, ou contrainte σ_p, sont associées deux séries de mesure Scan 1 et Scan 2 : la première permet de déterminer la vitesse du fluide en différentes positions dans le canal suivant l'axe z et la deuxième permet de déterminer la position des parois inférieure et supérieure du canal microfluidique. Les positions des plans focaux pour les deux séries de mesure : Scan 1 et 2 sont représentées sur le schéma 4.3.

4.1.1.1 Scan 1 : détermination du profil de vitesse

Une première série d'images est acquise au cours du déplacement de la position du plan focal sur une distance de 35 μm, soit 350 coupes avec un pas de 0.1 μm. Une image est prise dans chaque plan focal. La vitesse d'acquisition des images est réglée de telle sorte qu'une particule apparaisse au moins sur 4 images successives, correspondant donc à 4 plans focaux successifs.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants : la vitesse d'acquisition est ajustable entre 5 et 250 images par seconde, ce qui permet de mesurer des vitesses d'écoulement comprises entre 1×10^{-6} et 5×10^{-2} m/s. La limite supérieure de la gamme de vitesses mesurables est limitée par la vitesse d'acquisition des images au microscope. Ce n'est pas un facteur limitant dans notre cas, puisque nous cherchons à mesurer précisément des vitesses de glissement proches des parois. Une faible intensité laser à 2% de la puissance maximum est suffisante pour imager les particules fluorescentes. Le pinhole du microscope est réglé de telle sorte que l'épaisseur du plan focal imagé soit de 0.8 μm. Une série d'images issues d'un Scan 1 nous permet de retirer deux informations pour chaque particule : sa vitesse et sa position dans la direction z.

La vitesse d'une particule est obtenue en déterminant sa position dans le plan (x,y) sur quelques images successives. La vitesse d'acquisition des images donne le temps associé au déplacement d'une particule entre deux images successives.

La position suivant l'axe z d'une particule est déterminée en traçant l'intensité de la particule en fonction de la position du plan focal. L'intensité de fluorescence de la particule est maximum si le plan focal coïncide avec le plan de la particule. Un ajustement parabolique permet de déterminer la position de la particule dans le canal, avec une meilleure précision que le pas de déplacement du plan focal de 0.1 μm.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Les images sont analysées grâce à un algorithme implémenté sous Matlab.

Une série d'opérations nous permet de suivre la position d'une particule sur n images successives.
La trajectoire des particules est déterminée en utilisant l'algorithme de Crocker (90), qui requiert de faibles déplacements de particule. Le déplacement moyen des particules entre deux images est donc soustrait avant de déterminer la trajectoire.

– **Déplacement moyen des particules**

  Le déplacement moyen des particules entre deux images successives est tout d'abord évalué grâce à une opération de corrélation d'intensité des deux images. Le déplacement moyen des particules est donné par le maximum de l'image de corrélation.

– **Préparation des images au suivi de particules**

  La position de chaque particule sur chaque image est déterminée. Pour être en mesure d'appliquer l'algorithme de Crocker, la distance parcourue par les particules doit être faible. On réalise donc une opération de soustraction du déplacement moyen des particules sur les positions de la seconde image.

– **Suivi de particules par l'algorithme de Crocker**

  L'algorithme de Crocker renvoie la trajectoire de chaque particule auquel on ajoute le déplacement moyen qu'on a soustrait à l'étape précédente. La longueur de la trajectoire correspond au déplacement d'une particule dans les différentes directions au cours de l'acquisition de 4 à 100 images.

  La figure 4.4 présente deux images successives acquises dans deux plans focaux distants de 0.1 μm dans la direction z.

La figure 4.5 présente un exemple de variation de la position dans les directions x et y en fonction de la position du plan focal dans la direction z, donc du temps. A partir de cette trajectoire, on remonte à la vitesse de la particule par un ajustement affine des positions dans les directions x et y en fonction du temps, respectivement pour v_x et v_y.

La position suivant l'axe z d'une particule est déterminée grâce à son intensité de fluorescence. On reporte l'intensité de la particule en fonction de la position du plan focal, comme le montre la figure 4.5. Un ajustement parabolique permet de déterminer la position du maximum d'intensité et donc la position de la particule dans le canal, avec une précision supérieure au pas de déplacement du plan focal de 0.1 μm.

Pour pouvoir négliger le mouvement de la particule suivant la direction z par diffusion, on choisit des particules de diamètre élevé, i.e. 1 μm. La distance parcourue par diffusion par une particule est de l'ordre de 0.1 μm en 0.1 s.

Pour chaque particule, nous connaissons donc sa vitesse et sa position.

Souhaitant mesurer une vitesse de glissement, l'acquisition d'images commence bien

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

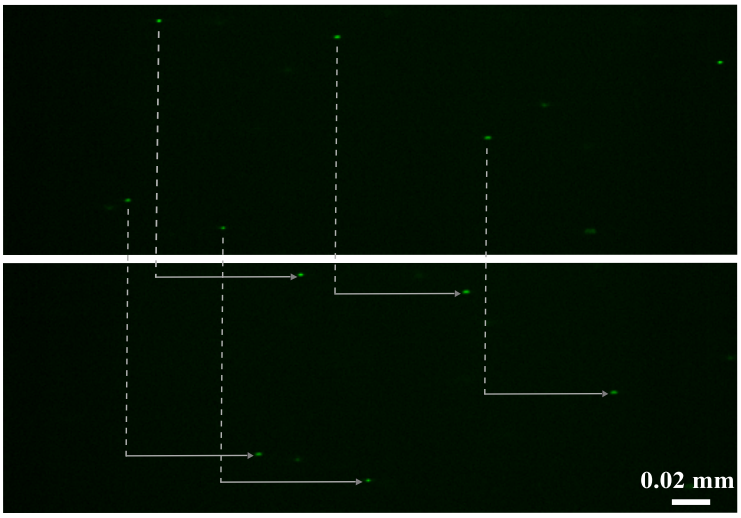

FIGURE 4.4 – Exemple de deux images successives issues des expériences de PTV, dans un canal microfluidique droit pour un gradient de pression de 500 mBar à une vitesse d'acquisition de 175 images par seconde. Une solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol de concentration 10000 ppm s'écoule de gauche à droite, suivant l'axe x. Le déplacement des particules entre les deux images est schématisé par une flèche.

en-dessous de la paroi. Pour avoir une statistique satisfaisante sur les profils de vitesse, l'acquisition de 25 à 50 séries d'images issues d'un Scan 1 est requis. Le grand nombre de particules permet d'obtenir un profil de vitesse « continu ». L'intérêt de la méthode réside dans le fait que nous pouvons facilement supprimer les particules hors champ. Toutes les particules dont l'intensité maximum est inférieure à une valeur seuil ne sont pas considérées, de même que celles qui ne présentent pas de maximum d'intensité de fluorescence.

La barre d'erreur associée à la vitesse de chaque particule est déterminée à partir de l'écart-type du déplacement moyen de la particule entre les différentes images. Si l'écart-type est trop important, la particule est écartée, i.e. le déplacement de cette particule n'est pas considéré, car il résulte d'une erreur de tracking. Les principaux avantages liés à cette méthode sont la continuité du profil de vitesse, en particulier proche des surfaces, et une filtration des points expérimentaux basés sur une série de critères qui ont chacun un sens physique.

4.1.1.2 Scan 2 : détermination de la position de la paroi

Le second scan permet de déterminer la position exacte de la paroi du canal. Une deuxième série d'images est générée au cours du déplacement de la position du plan focal sur une distance de 140 μm, soit 1400 coupes avec un pas de 0.1 μm. Une image est prise dans chaque plan focal. Un exemple d'image est montré sur la figure 4.6. Les paramètres d'acquisition du Scan 1 sont conservés, mise à part l'intensité du laser, qui doit être de 50% pour imager la fluorescéine.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

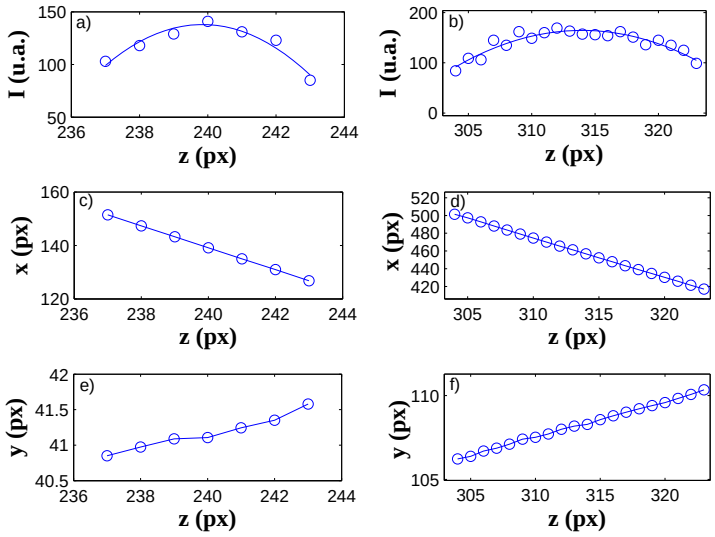

FIGURE 4.5 – Deux exemples de détermination de la position en z a) et b) d'une particule, de sa vitesse suivant x c) et d) et de sa vitesse suivant y e) et f). a) et b) Intensité d'une particule fluorescente en fonction de la position du plan focal suivant z. Ajustement du profil de l'intensité avec une parabole. La position du maximum de la parabole permet de déterminer la position de la particule dans le canal. c) et d) Position de la particule suivant l'axe x en fonction de la position du plan focal z, donc du temps. La pente de cette droite donne la vitesse de la particule suivant l'axe x. e) et f) Position de la particule suivant l'axe y en fonction de la position du plan focal z, donc du temps. La pente de cette droite donne la vitesse de la particule suivant l'axe y. Une solution de polyacrylamides de masse molaire $2{\times}10^5$ g/mol de concentration 10000 ppm s'écoule suivant l'axe x dans un canal microfluidique. Chaque colonne de graphiques correspond à une vitesse différente. L'une est rapide et l'autre lente, puisque ces deux profils sont acquis à des positions différentes dans le canal, pour un gradient de pression de 100 mbar.

L'analyse d'image vise à calculer l'intensité moyenne de l'image pour chaque position du plan focal suivant la direction z, en excluant l'intensité des particules. On réalise cela par une opération de seuillage.

Ce filtrage est déterminant pour obtenir une mesure précise de la position des parois du microcanal. Un exemple de profil est proposé sur la figure 4.7.

Un balayage des différentes positions du plan focal est réitéré une dixaine de fois pour avoir un profil d'intensité du microcanal mesuré avec précision. Le centre du canal est déterminé grâce à un ajustement du profil d'intensité avec une fonction gaussienne. Chacun des demi-profils est ensuite ajusté avec une fonction erreur. La position du point d'inflexion correspond à la position de la paroi du microcanal. Les parois inférieure et supérieure du canal sont respectivement positionnées à 62,2 μm et 104,9 μm. Par conséquent, la hauteur h du microcanal est de 42.7 μm $\pm$ 1 μm. Cette valeur correspond exactement à la hauteur du canal.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

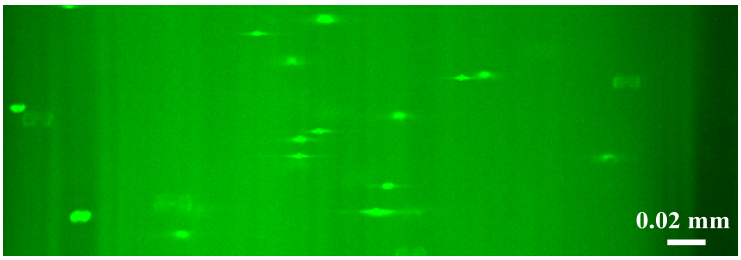

FIGURE 4.6 – Exemple d'image, issue d'un scan de type 2 dans une expérience de PTV. Ecoulement d'une solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à 10000 ppm dans canal microfluidique droit pour un gradient de pression de 500 mBar à une vitesse d'acquisition de 175 images par seconde.

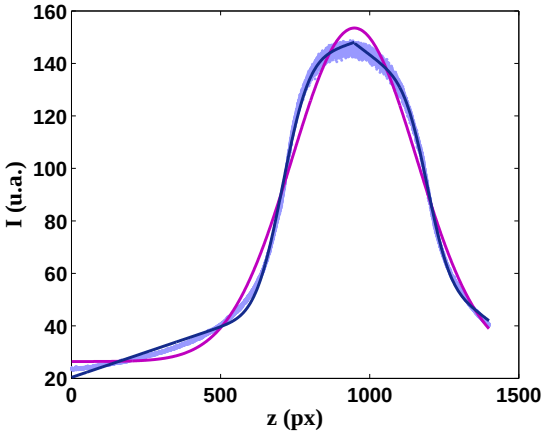

FIGURE 4.7 – a) Intensité de fluorescence des molécules de fluorescéine en fonction de la position du plan focal dans la direction z, moyennée sur chaque image, après avoir masqué les particules. Ajustement avec une fonction erreur des demi-profils en trait plein bleu. Les parois inférieure et supérieure du canal sont respectivement positionnées à 707.7 et 1193.4 pixels. La distance entre les deux parois donne une hauteur h du microcanal de 42.7 μm $\pm$ 1 μm.

4.1.2 Expression du profil de vitesse dans un canal droit, en présence d'un glissement

Considérons l'écoulement d'un fluide quelconque entre deux plans infinis. La conservation de la quantité de mouvement nous donne l'équation de Navier-Stokes généralisée :

$$\rho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+\vec{v}.\vec{\text{grad}}(\vec{v})\right)=\text{div}\bar{\bar{\sigma}}-\vec{\text{grad}}(P). \tag{4.2}$$

Dans le cas de l'écoulement stationnaire, unidirectionnel d'un fluide incompressible et à bas nombre de Reynolds, l'équation devient :

$$\text{div}\bar{\bar{\sigma}}=\vec{\text{grad}}(P). \tag{4.3}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

D'après les symétries du système, la vitesse ne dépend que de z et est dirigée suivant l'axe x :

$$\vec{v} = v_x(z)\vec{x}. \tag{4.4}$$

Les symétries de σ sont les symétries de v, on a donc

$$\mathrm{div}\bar{\bar{\sigma}} = \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z}\vec{x} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x}\vec{z} = \vec{\mathrm{grad}}(P) = \frac{\partial p}{\partial x}\vec{x} + \frac{\partial p}{\partial y}\vec{y} + \frac{\partial p}{\partial z}\vec{z}. \tag{4.5}$$

Par projection sur l'axe x et intégration sur z, on obtient l'expression de la contrainte en fonction du gradient de pression :

$$\sigma_{xz} = \frac{\partial p}{\partial x} z, \tag{4.6}$$

en prenant l'origine au centre du canal.

On suppose qu'il existe une unique fonction f qui relie la contrainte au taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = f(\sigma). \tag{4.7}$$

f est la loi rhéologique du fluide. On pourra prendre $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ pour un fluide newtonien ou $\sigma = A\dot{\gamma}^n$ pour un fluide rhéofluidifiant, avec n < 1.

L'équation 4.6 devient donc :

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = f\left(\frac{\partial p}{\partial x} z\right). \tag{4.8}$$

L'équation 4.8 intégré entre $h/2$ et z revient à

$$v_x(z) - v_x(h/2) = \int_{u=h/2}^{u=z} f\left(\frac{\partial p}{\partial x} u\right) \mathrm{d}u. \tag{4.9}$$

L'expression des profils de vitesse dans un canal droit est déduite à partir d'une loi rhéologique du fluide présupposée pour un fluide rhéofluidifiant, $\sigma = A\dot{\gamma}^n$. En prenant l'origine du repère à la paroi du canal et en supposant que le gradient de pression est constant, l'équation 4.17 devient :

$$v_x(z) \;=\; v_g \;-\; \left(\frac{\Delta P}{LA}\right)^{1/n} \frac{n}{n+1}\left(\left|\frac{h}{2} - z\right|^{\frac{n+1}{n}} - \left(\frac{h}{2}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right). \tag{4.10}$$

Pour un fluide newtonien, on a $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ et

$$v_x(z) \;=\; v_g \;-\; \frac{1}{\eta}\frac{\Delta P}{L}\,\frac{1}{2}\left(z(z-h)\right). \tag{4.11}$$

Il apparaît que le profil de vitesse d'un fluide qui glisse aux parois correspond à un profil de Poiseuille translaté de la vitesse de glissement v_g. Les expressions 4.10 et 4.11

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

permettent d'ajuster les profils de vitesse mesurés au microscope, avec deux paramètres ajustables : la viscosité du fluide, dans le cas des fluides newtoniens ou A dans le cas des fluides rhéofluidifiants et la vitesse de glissement v_g. Notons ici qu'une pondération des points expérimentaux, égale à l'inverse de la vitesse, est nécessaire pour obtenir un bon ajustement des profils de vitesse par une méthode des moindres carrés. En donnant plus de poids aux faibles vitesses, la détermination de la vitesse de glissement est plus précise.

4.1.3 Validation des mesures de profils de vitesse avec des fluides simples

La méthode est appliquée à des fluides simples newtoniens : une solution de fluorescéine dans l'eau distillée et un mélange d'eau et de glycérol en proportion massique 50/50. Un profil de vitesse est obtenu pour chaque gradient de pression, correspondant à une contrainte à la paroi. Notons que seul 1/3 ou 1/4 des profils sont déterminés expérimentalement, pour des raisons de temps d'expérience et de limitation du volume de donnée. Avant chaque expérience, nous vérifions que la hauteur de fluide dans les seringues d'entrée et de sortie est identique. Ainsi, la différence des pressions hydrostatiques ne vient pas s'ajouter au gradient de pression imposé par le contrôleur. L'ajustement des profils de vitesse donne une viscosité ajustée identique à la viscosité mesurée au rhéomètre et une vitesse de glissement nulle, ce qui est attendu pour des fluides simples à cette échelle. Ceci atteste de la validité de la mesure de vitesse de glissement.

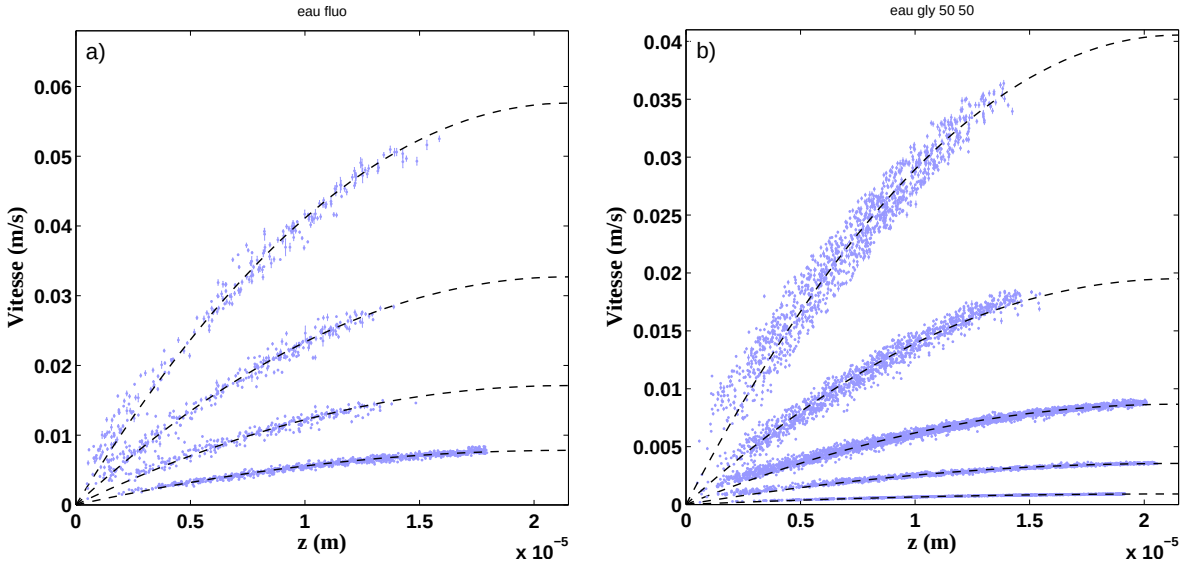

FIGURE 4.8 – Vitesse du fluide v . en fonction de la position z dans le canal a) pour de l'eau et b) pour un mélange d'eau et de glycérol en proportion massique 50/50 pour des gradients de pression croissants dans le microcanal. Ajustements (– – –) avec l'équation 4.11 en prenant $v_g = 0$, qui prédit le profil de vitesse sans glissement.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

4.1.4 Solutions de polyacrylamides

Nous poursuivons la démarche suivante : le glissement des solutions de polymères est déterminé en mesurant le profil de vitesse des écoulements par la méthode de suivi de particules présentée ci-dessus. Les vitesses de glissement sont mesurées pour différentes contraintes à la paroi. Une estimation des longueurs de glissement et des épaisseurs de couche de déplétion est ensuite proposée.

Les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol (comportement newtonien) et 8×10^6 g/mol (comportement rhéofluidifiant) sont injectées par ordre croissant de viscosité dans le microcanal. Pour chaque fluide, un profil de vitesse est déterminé pour différents gradients de pression imposés qui correspondent à des contraintes à la paroi comprises entre 0.4 et 30 Pa.

4.1.4.1 Profils de vitesse dans un canal microfluidique par PTV

Pour les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol, les profils ont une forme parabolique. Les solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol sont rhéofluidifiantes. Les figures 4.9 et 4.10 montrent des exemples de profils de vitesse obtenus.

La dispersion des points expérimentaux donne une indication de la barre d'erreur associée à la mesure de vitesse. Les profils sans glissement apparaissent également sur les graphiques. Les données sont ajustées à partir des équations 4.10 et 4.11. Seuls la vitesse de glissement v_g, la viscosité de la solution η pour les fluides newtoniens et le coefficient A dans la loi de puissance $\eta = A\dot{\gamma}^{n-1}$ présupposée pour les fluides rhéofluidifiants sont choisis en paramètres ajustables. Les équations 4.11 pour un fluide newtonien et 4.10 pour un fluide rhéofluidifiant rendent bien compte du champ de vitesse. Nous vérifions que les contraintes imposées aux fluides rhéofluidifiants (entre 0.4 et 35 Pa) se trouvent en majeur partie dans le régime de rhéofluidification de la courbe d'écoulement, qui s'étend de $\dot{\gamma} = 1$ à 1000 s^{-1}.

Les viscosités ajustées pour les fluides newtoniens sont proches des mesures au rhéomètre (voir figure 4.11). L'écart entre les deux mesures est plus important dans le cas des solutions de faible et de forte viscosité. Dans le cas des fluides non-newtoniens, les valeurs de A ajustées sont très proches de celles mesurées au rhéomètre et le coefficient de rhéofluidification n est fixé d'après la mesure au rhéomètre.

4.1.4.2 Vitesses de glissement

Les vitesses de glissement obtenues à partir des profils de vitesse dépendent linéairement de la contrainte à la paroi σ_p avec

$$\sigma_p = \frac{\partial p}{\partial x}\frac{h}{2}, \tag{4.12}$$

comme le montre la figure 4.12.

Les barres d'erreur sur les mesures de vitesses de glissement sont déterminées à partir de la pente du profil de vitesse proche de la paroi, multipliée par une erreur de l'ordre de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

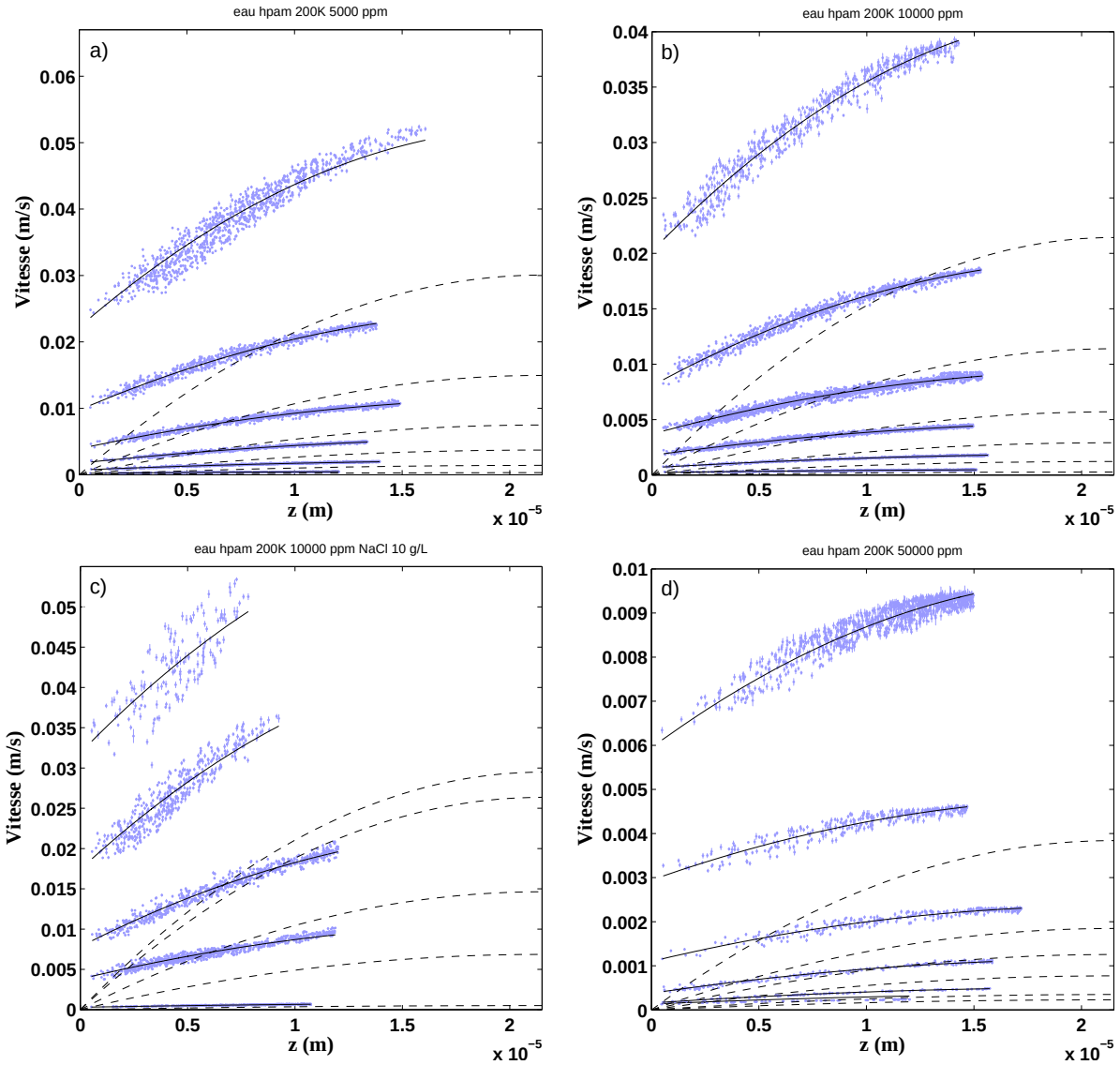

FIGURE 4.9 – Vitesse du fluide v en fonction de la position z dans le canal pour des gradients de pression croissants dans le microcanal. Les courbes sont obtenues pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations de a) 5000 ppm, b) 10000 ppm sans sel et c) avec une concentration en NaCl de 10 g/L et de d) 50000 ppm. Ajustements avec l'équation 4.11, qui prédit le profil de vitesse sans glissement (en prenant $v_g = 0$) (- - -) et avec glissement (en prenant $v_g \neq 0$) (——).

1 μm commise sur la détermination de la position de la paroi. L'erreur est de l'ordre de 4% pour les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et peut atteindre 20% pour le polymère de plus grande masse molaire. Or, dans le cas de la solution de polyacrylamides de forte masse molaire, les vitesses de glissement sont faibles comparées aux vitesses au centre. Les pentes locales du profil de vitesse sont donc plus élevées pour

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

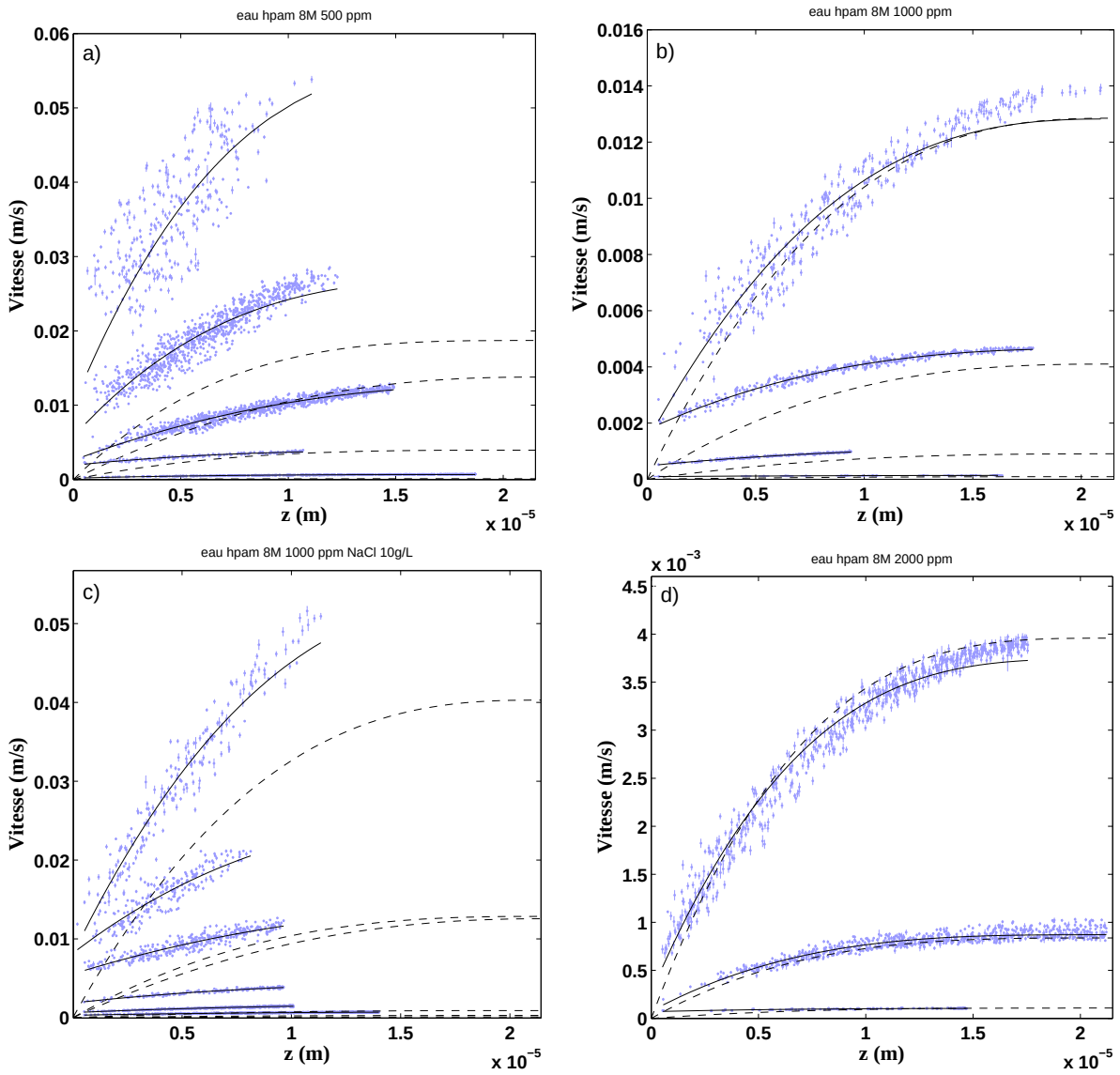

FIGURE 4.10 – Vitesse du fluide v_x . en fonction de la position z dans le canal pour des gradients de pression croissants dans le microcanal. Les courbes sont obtenues pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de a) 500 ppm, b) 1000 ppm sans sel et c) avec une concentration en NaCl de 10 g/L et de d) 2000 ppm. Ajustements avec l'équation 4.10, qui prédit le profil de vitesse sans glissement (en prenant $v_g = 0$) (- - -) et avec glissement (en prenant $v_g \neq 0$) (——).

les solutions de polyacrylamides de forte masse, ce qui se traduit par une augmentation de l'erreur de mesure.

Pour les deux polyacrylamides, les vitesses de glissement observées sont d'autant plus élevées que :

– la concentration en polymères est faible,

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

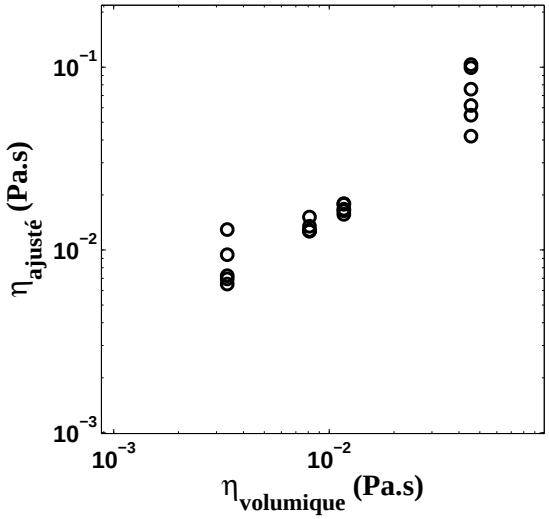

FIGURE 4.11 – Viscosités résultant de l'ajustement des profils de vitesse avec l'équation 4.11 en fonction de la viscosité volumique, mesurée au rhéomètre pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations de 5000 ppm, 10000 ppm sans sel et avec une concentration en NaCl de 10 g/L et de 50000 ppm.

– la concentration en sel NaCl est élevée (ici 10 g/L de NaCl).

Pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol, on obtient une corrélation empirique avec la concentration, $C^{-0.6}$. Il est possible de définir une loi de glissement volumique, telle que :

$$v_g \approx \sigma_p C^{-0.6}. \tag{4.13}$$

Pour les deux polyacrylamides, la vitesse de glissement varie linéairement avec σ_p, à part pour la solution de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol de concentration 2000 ppm pour laquelle la croissance est plus rapide. Les pentes des droites sont rassemblées dans le tableau 4.1.

4.1.4.3 Longueur de glissement et couche de déplétion

La linéarité de v_g avec σ_p conduit à traduire ce résultat en termes de longueur de glissement. Celle-ci est définie comme :

$$b = \frac{v_g}{\dot{\gamma}_p} = \eta \frac{v_g}{\sigma_p} . \tag{4.14}$$

Les longueurs de glissement des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol sont respectivement de l'ordre de 5 μm et 10 μm. Le glissement de ces solutions est donc conséquent. De telles valeurs de longueurs de glissement ont été observées sur des solutions de polystyrènes par exemple (68). Les figures 4.16 et 4.17 a) montrent

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

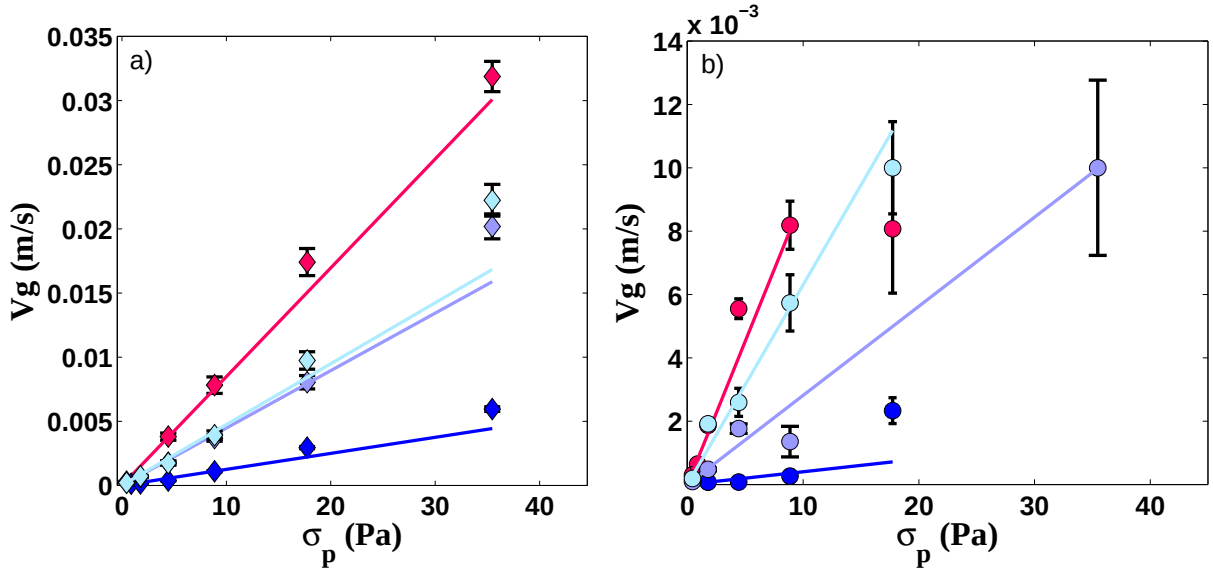

FIGURE 4.12 – Vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polyacrylamides a) de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations de ♦ 5000 ppm, ♦ 10000 ppm à ♦ 50000 ppm et à ♦ 10000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L. b) de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de ● 500 ppm, ● 1000 ppm à ● 2000 ppm, et à ● 1000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L.

TABLE 4.1 – Glissement des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol. Evolution de la vitesse de glissement v_g avec la contrainte à la paroi σ_p

Solution	$v_g = a\sigma_p$
eau hpam 200K 5000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.74\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 10000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.48\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 10000 ppm 10 g/L NaCl	$v_g = 8.48\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 50000 ppm FITC NaOH	$v_g = 1.25\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 500 ppm FITC NaOH	$v_g = 6.30\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 1000 ppm FITC NaOH	$v_g = 2.81\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 1000 ppm 10 g/L NaCl	$v_g = 9.04\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 2000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.03\times10^{-5}\sigma_p$

que b varie peu avec la concentration en polymères pour le polyacrylamide de faible masse molaire et augmente pour celui de forte masse molaire.

La longueur de glissement b et la couche de déplétion δ sont représentées sur le schéma 4.15. Estimons la longueur de glissement à partir du rapport v_g/σ_p pour chaque solution, en utilisant l'équation 4.15.

En régime dilué, le glissement est généralement relié à l'existence d'une couche de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

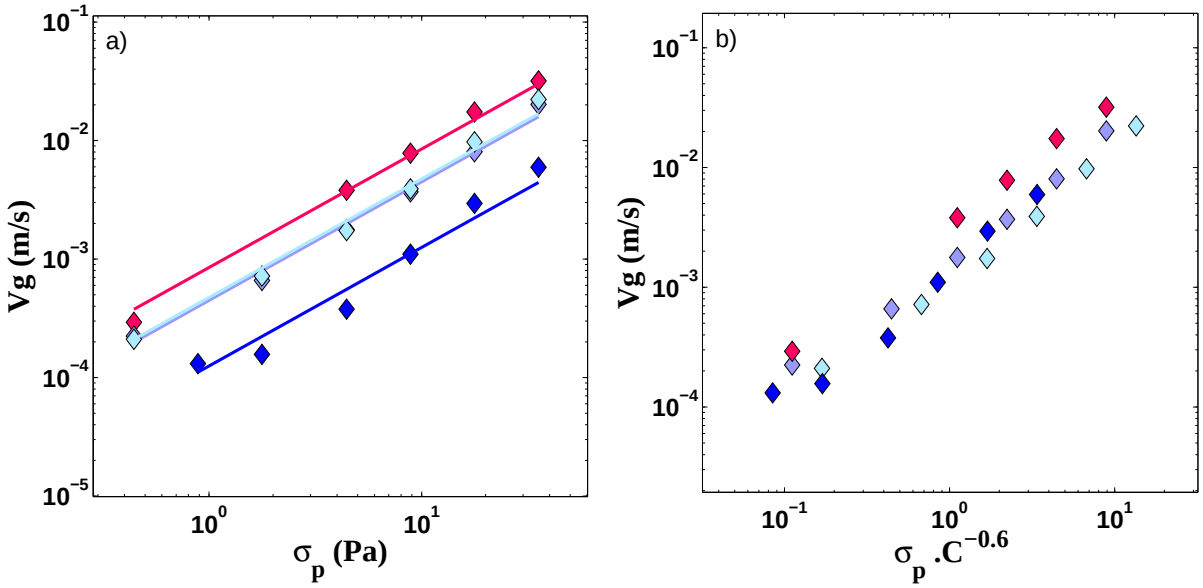

FIGURE 4.13 – a) Vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations de ♦ 5000 ppm, ♦ 10000 ppm à ♦ 50000 ppm et à ♦ 10000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L. b) Vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi, de la concentration et de la masse molaire $\sigma_p C^{-0.6}$

déplétion. Sous cette hypothèse, la longueur de déplétion b et l'épaisseur de la couche de déplétion δ proviennent de la continuité des contraintes à la frontière entre la couche de déplétion et le volume de la solution. On se place dans le cas où $\delta << b$:

$$\sigma_p \;=\; \eta_s \,\frac{v_g}{\delta} \;=\; \eta \,\frac{v_g}{b}\;, \tag{4.15}$$

avec η la viscosité de la solution et η_s la viscosité du solvant. L'équation 4.15 équivaut à

$$\delta \;=\; b\,\frac{\eta_s}{\eta}. \tag{4.16}$$

On a donc bien $\delta << b$.

Les figures 4.16 et 4.17 b) montrent que l'ordre de grandeur des longueurs de déplétion est identique pour les deux polyacrylamides. On observe une diminution de la longueur de déplétion δ avec l'augmentation de la concentration. δ varie de 600 nm, pour la solution la plus concentrée, à 100 ou 200 nm, pour la solution la moins concentrée.

Enfin, nous pouvons comparer le glissement des solutions de polyacrylamides avec et sans ajout de charges libres en solution. En présence de sel, les vitesses de glissement sont plus importantes (voir les figures 4.13 et 4.14). Les figures 4.16 et 4.17 a) et b) montrent qu'en présence de sel, la longueur de glissement b diminue et que la longueur de déplétion δ augmente.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

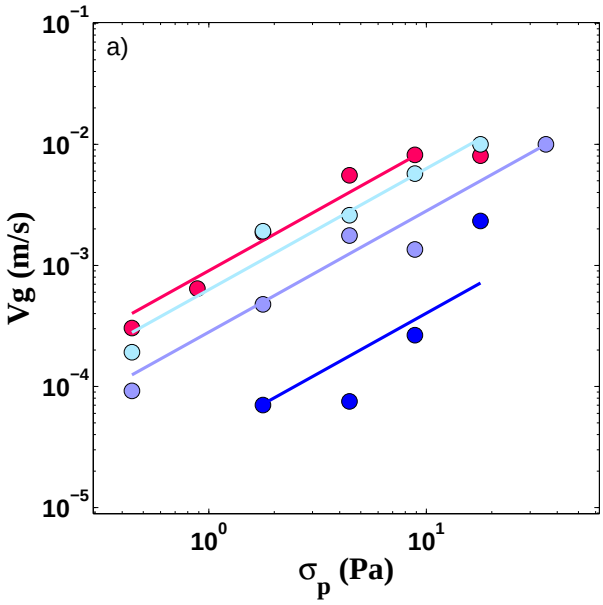

FIGURE 4.14 – a) Vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de ● 500 ppm, ● 1000 ppm à ● 2000 ppm, et à ● 1000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L.

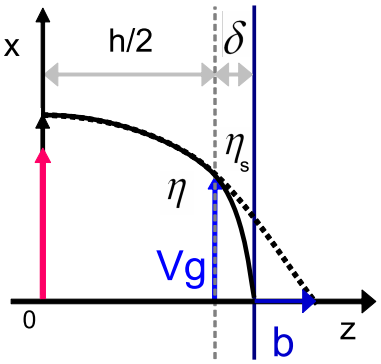

FIGURE 4.15 – Représentation schématique du glissement apparent d'un fluide en raison d'une couche de déplétion d'épaisseur δ. v_g est la vitesse de glissement du fluide.

La longueur de glissement de la solution de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à 10000 ppm vaut 6 μm sans sel et 3 μm avec sel. La longueur de déplétion vaut environ 540 nm sans sel et 915 nm avec sel. Dans le cas de la solution de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à 1000 ppm, la longueur de glissement varie entre 12 μm sans sel et 3 μm avec sel, et la longueur de déplétion de 276 nm sans sel et 586 nm avec sel.

Dans tous les cas, la longueur de glissement est supérieure à 2.5 μm, ce qui équivaut à la demi-hauteur du plus grand canal considéré pour l'étude des écoulements en géométrie confinée.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

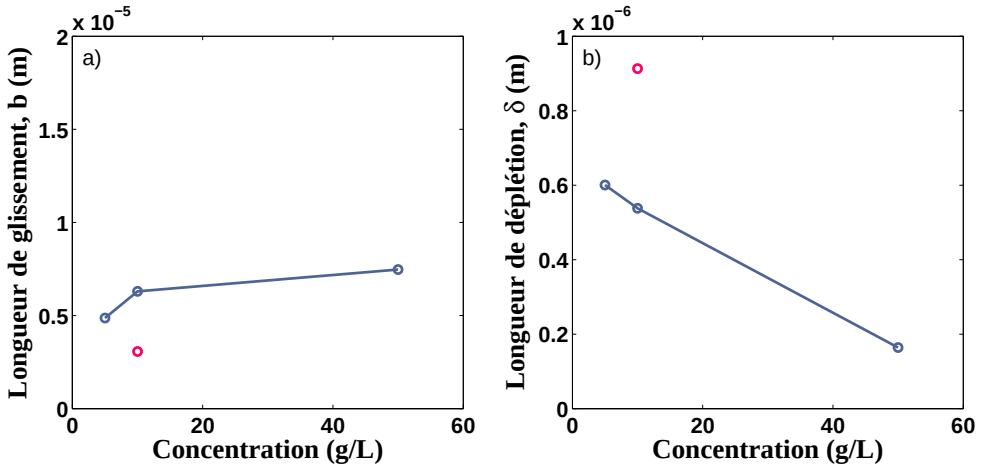

FIGURE 4.16 – Longueur de glissement b en fonction de la concentration des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5. Longueur de la couche de déplétion δ en fonction de la concentration. Le cas de la solution contenant du sel apparaît en rouge sur la figure.

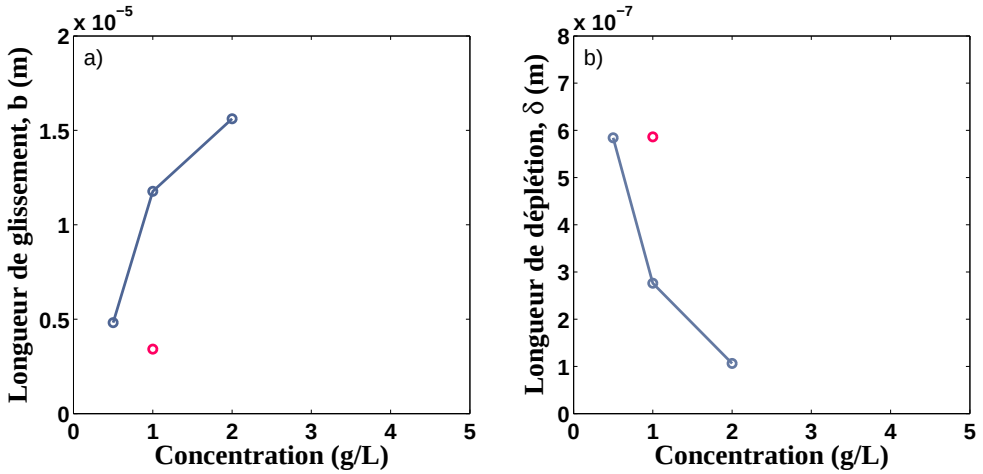

FIGURE 4.17 – Longueur de glissement b en fonction de concentration des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6. Longueur de la couche de déplétion δ en fonction de la concentration. Le cas de la solution contenant du sel apparaît en rouge sur la figure.

4.1.4.4 Discussion

Les résultats obtenus peuvent être discutés à la lumière des mécanismes de glissement proposés dans la littérature. Les solutions de polyacrylamides sont majoritairement dans le régime semi-dilué non-enchevêtré.

Le glissement de solutions de polymères en régime semi-dilué est généralement relié à un mécanisme de glissement par désenchevêtrement. De plus, le HPAM est un polymère qui présente des charges négatives sur ses chaînes, de même signe que les charges de surface du verre. L'adsorption du HPAM aux surfaces est donc a priori défavorable. C'est une par-

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

ticularité associé aux solutions de polyélectrolytes qui nous permet d'éliminer l'hypothèse d'un mécanisme de glissement par désenchevêtrement. De plus, les solutions sont majoritairement dans le régime semi-dilué non-enchevêtré. Le glissement ne peut donc pas être relié à un désenchevêtrement en volume.

Dans le cas des solutions de polymères diluées, un mécanisme de glissement par la présence d'une couche de déplétion est privilégié. Peu d'études portent sur le régime semi-dilué non-enchevêtré des polyélectrolytes, mais on peut penser qu'un tel mécanisme puisse s'appliquer. A l'équilibre, la longueur de déplétion est constante et de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes R_g en régime dilué ou de la longueur de corrélation ξ en régime semi-dilué. La question se pose pour un polyélectrolyte dans le régime semi-dilué non-enchevêtré si la grandeur pertinente est la taille des chaînes R_{sd} ou la longueur de corrélation ξ.

En dynamique, i.e. sous écoulement, de nombreuses études démontrent la présence d'une migration des chaînes, ce qui a pour effet d'augmenter les longueurs de déplétion. La migration des chaînes loin de la paroi a déjà été invoquée pour expliquer l'ampleur du glissement dans les solutions de polymères (28).

Plus la longueur de déplétion est élevée, plus le glissement de la solution de polymères est important. A l'équilibre, la longueur de déplétion diminue quand la concentration augmente. Il est intéressant de comparer les longueurs de déplétion aux tailles caractéristiques des solutions de polyacrylamides de différentes masses molaires qui ont été déterminées au chapitre 3. Les différentes valeurs de ξ, R_{sd} et δ sont comparées dans le tableau 4.2.

Remarquons que la longueur de déplétion δ est au moins 10 fois supérieure au rayon des chaînes en régime semi-dilué non-enchevêtré pour le polymère de faible masse molaire. De tels écarts indiquent fortement que la taille de δ doit être liée à une migration sous écoulement.

Dans le cas du polymère de forte masse molaire, la longueur de déplétion est plus faible que la taille des chaînes pour les solutions sans sel et légèrement supérieure pour la solution avec sel. Notons toutefois que la longueur de déplétion est au moins 10 fois supérieure à ξ, la longueur de corrélation. La migration des chaînes est importante, mais de moins grande ampleur que pour le polymère de faible masse molaire.

Une analyse théorique de la migration prédit dans le cadre du modèle de FENE que la longueur de déplétion δ augmente quand le taux de cisaillement augmente : $\delta \propto Wi^{2/3} R_g$, avec $Wi = \dot{\gamma}\tau$, τ étant le temps de relaxation des polymères (28).

D'un point de vue expérimental, nous observons que δ diminue quand la concentration augmente et que δ ne dépend pas de $\dot{\gamma}$, donc de Wi. Ces deux résultats ne sont pas en accord avec la loi d'échelle prédite. Or on s'attend à ce que le nombre de Weissenberg Wi augmente avec la concentration. Notons également que des expériences réalisées sur de l'ADN montrent que δ diminue quand la concentration augmente.

Il apparaît clairement que plus la concentration est élevée, plus la longueur de déplétion est faible. Cet effet est bien compris lorsque la couche de déplétion est géométrique. En effet, la taille caractéristique pour $C > C^*$ est ξ, qui diminue avec la concentration. D'après la loi d'échelle $\delta \propto Wi^{2/3} R_g$, la longueur de déplétion δ devrait augmenter avec la concentration. En effet, le temps de relaxation des chaînes τ augmente lorsque la concentration augmente.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 4.2 – Régime de concentration et tailles caractéristiques des objets, ξ et R_{sd} pour les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5

Solution	Régime de concentration	ξ (nm)	R_{sd} (nm)	δ (nm)
eau hpam 200K 5000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	22	55	600
eau hpam 200K 10000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	16	46	538
eau hpam 200K 10000 ppm FITC NaOH 10 g/L NaCl	Semi-dilué non-enchevêtré	10	31	913
eau hpam 200K 50000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué enchevêtré	7	31	164
eau hpam 8M 500 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	44	776	584
eau hpam 8M 1000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué non-enchevêtré	31	653	276
eau hpam 8M 1000 ppm FITC NaOH 10 g/L NaCl	Semi-dilué non-enchevêtré	14	337	586
eau hpam 8M 2000 ppm FITC NaOH	Semi-dilué enchevêtré	22	549	106

Expérimentalement, nous observons une diminution de la longueur de déplétion lorsque la concentration augmente. Nos résultats expérimentaux sont en revanche en accord avec les simulations de Kohale *et al.*(30) qui montrent que la longueur de déplétion δ diminue quand la concentration augmente, dans le régime dilué.

Les descriptions actuelles de la migration des chaînes ne permettent donc pas d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales. D'autres expériences sur l'ADN ne sont pas en accord avec nos résultats (28).

L'effet du sel n'est pas simple à comprendre. Nous observons que la longueur de déplétion augmente avec l'ajout de sel. La présence de sel influence également le glissement des solutions de polyacrylamides. D'autre part, le glissement important des solutions de polyacrylamides a pu être interprété comme une conséquence de la répulsion électrostatique entre les chaînes de polyacrylamides, chargées négativement et les surfaces de verre, qui sont elles aussi chargées négativement. Cependant, nous avons vu que la portée des interactions électrostatiques était limitée à la longueur de Debye, qui est de l'ordre de 2 nm dans nos solutions. Cet argument ne permet donc pas d'expliquer des longueurs de déplétion de plusieurs centaines de nanomètres dans nos systèmes. L'effet du sel vient également confirmer que les interactions répulsives entre les chaînes de polyacrylamides et les surfaces n'expliquent pas les longueurs de déplétion observées, puisque δ augmente quand

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

la concentration en sel augmente et donc que la longueur de Debye diminue.

Enfin, la migration est un phénomène temporel assez lent (28). Cependant, nous n'avons jamais observé de variation de vitesse dans le temps, ce qui porte à croire que la migration est établie au moment des mesures.

4.2 Le glissement des solutions de polystyrènes

4.2.1 Mesure de vitesse de glissement par une méthode de Rabinowitsch

Avec les solutions aqueuses de polyacrylamides, nous avons utilisé une méthode de mesure de vitesse de glissement directe. Cependant, les particules fluorescentes sont généralement des particules de polystyrène, solubilisées par le dichlorobenzène. Plusieurs essais de solubilisation de particules de silice fluorescentes ont été réalisés, sans succès. Nous choisissons donc une mesure de vitesse de glissement indirecte, basée sur la méthode de Rabinowitsch (89), qui consiste à mesurer des débits dans des capillaires de sections variables en fonction du gradient de pression. La contribution du glissement étant plus importante dans de petits capillaires, nous pouvons décorréler le glissement de la rhéologie. Ces expériences ont été réalisées par David Pereira dans le cadre de son stage de Master 2 à l'université Paris VII Diderot. Il s'agit de résultats préliminaires, dont la précision et la reproductibilité des mesures restent à établir. Seules les solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol à des concentrations de 35000 ppm et 20000 ppm ont pu être analysées.

Une analyse de l'écoulement permet de décrire la vitesse moyenne d'un écoulement comme une somme d'une vitesse de glissement et d'un terme de cisaillement, relié à la loi rhéologique du fluide f. On reprend l'expression 4.17 page 118 de la vitesse du fluide en fonction de la position z, verticale :

$$v_x(z) - v_x(h/2) = \int_{u=h/2}^{u=z} f\left(\frac{\partial p}{\partial x}u\right) \mathrm{d}u. \tag{4.17}$$

Rappelons que cette expression est valide en supposant qu'il existe une unique fonction f qui relie le champ de contrainte σ au champ de vitesse, et qui représente la loi rhéologique du fluide.

Nous calculons ensuite la valeur moyenne de la fonction $v_x(z)$ en intégrant une seconde fois entre 0 et h/2. La valeur moyenne de la vitesse suivant z correspond d'ailleurs à v_0 et $v_x(h/2)$ est la vitesse de glissement du fluide à la paroi, notée v_g :

$$v_0 = v_g + \frac{2}{h}\int_{z=0}^{z=h/2}\left(\int_{u=h/2}^{u=z} f\left(\frac{\partial p}{\partial x}u\right)\mathrm{d}u\right)\mathrm{d}z. \tag{4.18}$$

en supposant que la vitesse de glissement v_g ne dépend que de σ_p.

On effectue alors le changement de variable $w = -u\frac{\partial p}{\partial x}$. De plus, en utilisant la relation $\sigma_{xz} = \frac{\partial p}{\partial x}z$, on définit la contrainte à la paroi, notée σ_p comme suit :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

$$\sigma_p = \frac{\partial p}{\partial x}\frac{h}{2}. \tag{4.19}$$

L'équation 4.18 devient :

$$v_0 = v_g + \frac{h}{2\sigma_p^2}\int_{\sigma=0}^{\sigma=\sigma_p}\left(\int_{w=\sigma}^{w=\sigma_p} f(w)\mathrm{d}w\right)\mathrm{d}\sigma. \tag{4.20}$$

En posant F, l'intégrale de f, on obtient :

$$v_0 = v_g + \frac{h}{2\sigma_p^2}\int_{\sigma=0}^{\sigma=\sigma_p}\left[F(\sigma_p) - F(\sigma)\right]\mathrm{d}\sigma, \tag{4.21}$$

puis

$$v_0 = v_g + \frac{h}{2\sigma_p^2}\left[F(\sigma_p)\int_{\sigma=0}^{\sigma=\sigma_p}\mathrm{d}\sigma - \int_{\sigma=0}^{\sigma=\sigma_p} F(\sigma)\mathrm{d}\sigma\right]. \tag{4.22}$$

En faisant une intégration par partie sur le second terme intégral, nous pouvons alors écrire :

$$v_0 = v_g(\sigma_p) + \frac{h}{2\sigma_p^2}\int_{\sigma=0}^{\sigma=\sigma_p}\sigma f(\sigma)\mathrm{d}\sigma. \tag{4.23}$$

On a donc montré que la vitesse moyenne de l'écoulement se décompose comme la somme d'une vitesse de glissement et d'un terme de cisaillement, qui tient compte de la loi rhéologique du fluide, f. Ceci suppose que σ_p ne dépend que de h.

Une détermination de la vitesse de glissement peut donc être obtenue en mesurant des vitesses moyennes v_0 dans des canaux de différentes hauteurs h pour différentes contraintes à la paroi σ_p. La vitesse moyenne varie linéairement avec la hauteur h des canaux pour une contrainte σ_p donnée. L'ordonnée à l'origine donne $v_g(\sigma_p)$ et la pente de la droite permet de remonter à la loi rhéologique du fluide, f.

Les solutions de polystyrènes injectées sont newtoniennes donc

$$v_0 = v_g(\sigma_p) + \frac{h\sigma_p}{6\eta}. \tag{4.24}$$

La vitesse moyenne d'un écoulement est une fonction affine de la hauteur h des canaux, pour une contrainte à la paroi σ_p fixée. Appliquer cette méthode de Rabinowitsch à notre système, consiste à injecter les solutions de polystyrènes dans des microcanaux à fort rapport d'aspect de hauteurs 20 μm, 50 μm et 100 μm, de sections respectives 200 μm, 500 μm et 1000 μm et de longueur 5 cm. La mesure de vitesse moyenne pour différentes contraintes nous permet de tracer les courbes v_0 en fonction de h à σ_p constant. L'ordonnée à l'origine donne la vitesse de glissement et la viscosité du fluide est directement reliée à la pente des droites.

La vitesse moyenne de l'écoulement dans le microcanal est obtenue par une simple mesure de débit massique en réponse à un gradient de pression. Une seringue, reliée à un

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

contrôleur de pression, permet d'injecter le fluide en entrée du microcanal. En sortie, un tube de grande section nous permet d'acheminer le fluide jusqu'à une balance. La masse de fluide qui tombe au goutte à goutte sur le plateau de la balance est enregistrée en fonction du temps. Un exemple de mesure de débit est présenté sur la figure 4.18. Le débit massique est directement obtenu à partir de la pente de la droite.

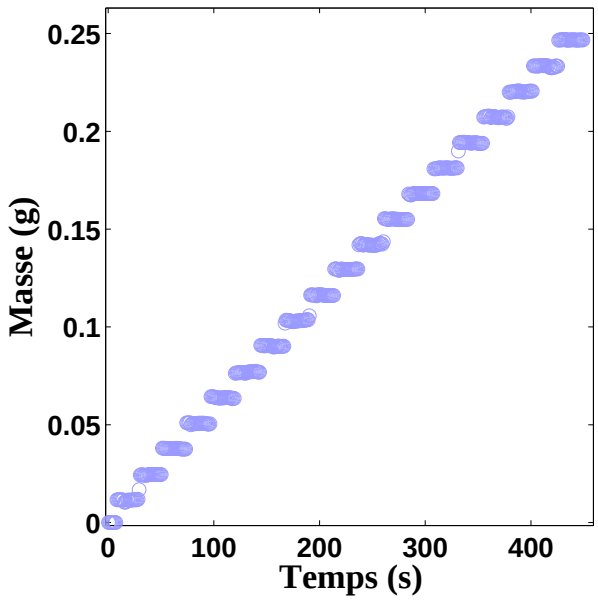

FIGURE 4.18 – Exemple de mesure de débit massique pour un gradient de pression donné dans un canal de hauteur h= 50 μm pour une solution de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol dans un mélange DCB/DMSO en présence de 100 μmol/L de résorufine et à une concentration de 20000 ppm. Le débit massique est de 5.6×10^{-4} g/s, qui correspond à une vitesse d'écoulement de 1.86×10^{-2} m/s.

La hauteur des capillaires est calibrée par injection d'un fluide newtonien de viscosité connue. Une mesure de débit massique en réponse à un gradient de pression imposé aux bornes du canal permet de calculer la hauteur du canal. Les solutions de polystyrènes sont ensuite injectées par ordre croissant de viscosité.

Les vitesses moyennes pour les deux solutions en fonction de la hauteur des canaux sont reportées sur la figure 4.19.

Compte tenu du faible nombre de mesures, il est difficile de conclure sur l'alignement des points expérimentaux. Par ailleurs, des écarts importants sont observés entre la viscosité mesurée au rhéomètre et celle obtenue à partir des pentes des droites. Nous pouvons tout de même estimer grossièrement une vitesse de glissement en prenant l'ordonnée à l'origine des droites.

Bien que la précision des mesures soit discutable, ces expériences nous donnent tout de même une idée de la loi de glissement des solutions de polystyrènes.

Cette méthode nous permet de mettre en évidence le glissement des solutions de polystyrènes. On retrouve qualitativement les résultats obtenus dans le cas des solutions de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

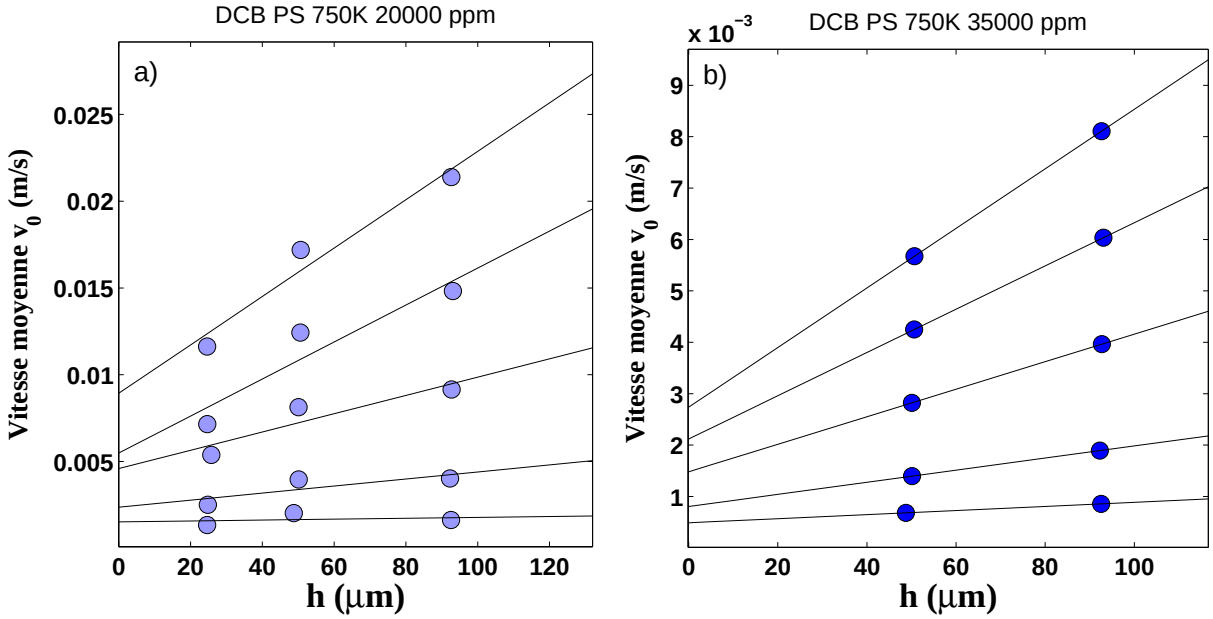

FIGURE 4.19 – Vitesse moyenne de l'écoulement v_0 en fonction de la hauteur des canaux h pour différentes contraintes à la paroi pour les solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol dans un mélange DCB/DMSO en présence de 100 μ mol/L de résorufine :
a) à une concentration de 20000 ppm,
b) à une concentration de 32000 ppm.

TABLE 4.3 – Glissement volumique des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol. Evolution de la vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p

Solution	$v_g = a\sigma_p$
DCB PS 750K 20000 ppm Résorufine DMSO	$v_g = 1.27\times10^{-4}\sigma_p$
DCB PS 750K 35000 ppm Résorufine DMSO	$v_g = 6.99\times10^{-5}\sigma_p$

polyacrylamides, à savoir un glissement assez important, linéaire avec σ_p. Un glissement plus fort de la solution de moindre concentration est à nouveau observé. La longueur de glissement des solutions b est calculée à partir des pentes des droites et de la relation 4.15. Il est également possible d'estimer une longueur de déplétion δ des solutions de polystyrènes avec l'équation 4.16 et de la comparer avec la taille des chaînes pour les solutions de polystyrenes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol :

- b vaut environ 2.3 μm, δ=174 nm et R_g=24 nm pour une concentration de 20000 ppm. La couche de déplétion représente donc environ 7 tailles de chaînes.
- b vaut environ 4.1 μm, δ=98 nm, ξ=14 nm et R_{sd}=16 nm pour une concentration de 32000 ppm, à la limite du régime semi-dilué. La couche de déplétion représente donc environ une taille de chaîne.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

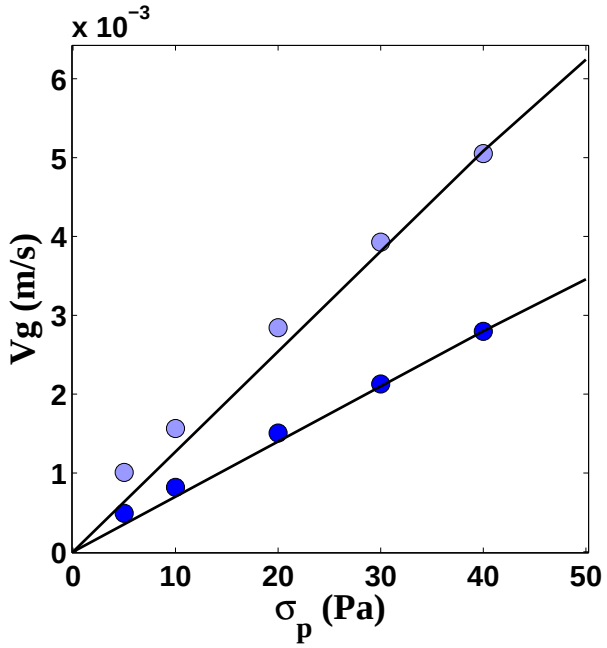

FIGURE 4.20 – Vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol à des concentrations de ● 20000 ppm et ● 32000 ppm

La longueur de glissement des solutions de polystyrènes étudiées est donc de l'ordre de quelques micromètres. Nous avons montré qu'un mécanisme par couche de déplétion dynamique était le plus pertinent pour expliquer un tel glissement des solutions de polymères. A l'équilibre, la couche de déplétion est généralement de l'ordre du rayon de giration des chaînes. En dynamique, un phénomène de migration des chaînes pourrait permettre d'expliquer une augmentation de l'épaisseur de la couche de déplétion, qui atteint jusqu'à 7 tailles de chaînes dans le cas du polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol à une concentration de 20000 ppm.

D'autre part, la longueur de déplétion δ diminue quand la concentration augmente, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur le glissement des solutions de polyacrylamides. La solution de polystyrènes de concentration 32000 ppm est à la transition entre le régime dilué et semi-dilué. La dimension appropriée pour décrire la distance entre chaînes est la longueur de corrélation ξ. En dynamique, nous observons que la couche de déplétion représente environ 7 fois ξ.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous caractérisons le glissement des solutions de polyacrylamides et de polystyrènes dans des microcanaux. Les solutions de polyacrylamides sont des solutions aqueuses, il est donc possible d'utiliser une méthode originale de suivi de particules pour

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

déterminer expérimentalement les vitesses de glissement. Le polystyrène est soluble uniquement dans des solvants organiques. L'utilisation de traceurs fluorescents est compromise, puisque les particules de polystyrène couramment utilisées sont dissoutes dans le solvant. De plus, les particules sont très souvent stabilisées électrostatiquement, c'est à dire par la présence de charges en surface, ce qui est incompatible avec une bonne dispersion en solvant organique. Une méthode indirecte est donc mise au point. Nous nous appuyons sur la méthode de Rabinowitsch pour déterminer les vitesses de glissement des solutions de polystyrènes en écoulement dans un microcanal. Ces deux méthodes nous ont permis de caractériser le glissement des solutions de polystyrènes et de polyacrylamides, avec des longueurs de glissement de quelques micromètres. Nous avons privilégié l'hypothèse qu'un tel glissement était relié à la présence d'une couche de déplétion sur les surfaces. Les longueurs de déplétion calculées sont au moins 5 fois supérieures au rayon des chaînes dans le régime dilué pour le polystyrène et dans le régime semi-dilué non-enchevêtré pour le polyacrylamide. Au delà de C^* pour les polymères neutres ou C_e pour les polyélectrolytes, la longueur de glissement représente au moins 5 fois la longueur de corrélation ξ. Ces résultats indiquent que les chaînes migrent dans l'écoulement des zones de fort cisaillement vers les zones de faible cisaillement. Les expériences réalisées nous permettent d'affirmer que la longueur de déplétion augmente quand la concentration en polymères de la solution diminue. La migration des chaînes est de plus grande ampleur dans les solutions en polymères faiblement concentrées.

Les modèles décrivant le mécanisme de migration prédisent parfois des effets contradictoires, notamment sur l'influence de la concentration ou du taux de cisaillement. Aucun consensus n'existe à ce jour. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus viennent confirmer certaines mesures et simulations numériques réalisées pour des solutions d'ADN.

Enfin, la longueur de glissement permet de définir quelle proportion du profil de vitesse est associé au glissement. Les solutions de polymères étant ensuite injectées dans des canaux sub-microniques, de hauteur inférieure à la longueur de glissement, on peut s'attendre à ce que l'écoulement soit piloté par le glissement.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 5

Ecoulement de solutions de polymères à l'échelle sub-micronique

Résumé

Ce chapitre est consacré aux écoulements de solutions de polymères dans des canaux sub-microniques. Une mesure de viscosité effective des fluides nous a permis de mettre en évidence une réduction de viscosité avec le confinement. Cette réduction de viscosité est reliée au glissement des fluides aux surfaces. Nous avons constaté que la réduction de viscosité prédite, dans le cas d'un glissement identique en micro et en nanocanal, était plus faible qu'escompté. En géométrie confinée, la vitesse de glissement dépend à la fois de la contrainte à la paroi et de la hauteur des canaux h. Nous avons d'ailleurs observé que la vitesse moyenne d'une solution de polymères dans une nanofente était plus faible que la vitesse de glissement dans un canal microfluidique pour une contrainte à la paroi identique. Le glissement est fortement réduit par le confinement. A partir d'une certaine taille de canal, les interactions hydrodynamiques motrices de la migration sont écrantées.

Dans les chapitres précédents, nous décrivons un dispositif expérimental permettant de mesurer des vitesses moyennes d'écoulement dans des canaux sub-micronique par extinction de fluorescence. Le contrôle du gradient de pression dans le nanocanal, couplé à une mesure de vitesse, nous donne accès à la viscosité effective du fluide en géométrie confinée. L'objectif de ce chapitre est d'appliquer les méthodes expérimentales développées à l'étude des écoulements de solutions de polymères en géométrie confinée.

Nous nous appuyons sur une connaissance précise du comportement rhéologique des solutions de polyacrylamides ou de polystyrènes en volume, pour mettre en évidence l'effet du confinement. Rappelons que les solutions de polymères présentent des tailles caractéristiques différentes selon le régime de concentration. Le polyacrylamide partiellement hydrolysé, ou HPAM ,est un polyélectrolyte. La concentration critique d'enchevêtrement délimite le régime semi-dilué non-enchevêtré du régime semi-dilué enchevêtré. Les solutions de polyacrylamides considérées dans cette thèse sont principalement dans le régime semi-dilué non-enchevêtré, mises à part les deux solutions de plus forte concentration qui appartiennent au régime semi-dilué enchevêtré. Les solutions exhibent deux tailles caractéristiques en régime semi-dilué : la longueur de corrélation ξ et la taille des chaînes R_{sd}. L'étude proposée au chapitre précédent a permis d'obtenir les ordres de grandeur suivants : ξ est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. R_{sd} est de l'ordre de 40 nm pour le polymère de faible masse molaire et de 500 nm pour le polymère de forte masse molaire.

Nous nous intéressons également à l'écoulement d'un polymère neutre dans des canaux sub-microniques : le polystyrène. Les résultats obtenus pour des solutions de polyélectrolytes sont-ils également valables pour un polymère neutre, sachant que les interactions avec les surfaces, les conformations et les régimes de concentration sont de nature différente ? Le polystyrène est un polymère neutre. La concentration critique de recouvrement C^* délimite le régime dilué du régime semi-dilué. Les tailles caractéristiques sont le rayon de giration R_g en régime dilué et la longueur de corrélation ξ, accompagnées du rayon des chaînes R_{sd} en régime semi-dilué. ξ est de l'ordre de 20 nm et R_{sd} est de l'ordre de 30 nm. Pour chaque système polymère/solvant, le polymère de faible masse molaire est newtonien et celui de forte masse molaire est rhéofluidifiant.

L'utilisation d'écoulements dans des nanofentes de hauteur 5000 à 175 nm nous permet d'imposer un confinement croissant aux chaînes de polymères. On se place donc dans le cas où la hauteur des canaux $h \gg \xi$, avec 15 nm $< \xi <$ 50 nm suivant les systèmes. D'autre part, le rayon de giration R_g ou R_{sd} est inférieur à la hauteur des canaux dans le régime dilué pour les polymères neutres ou en régime semi-dilué non-enchevêtré pour les polyélectrolytes. R_{sd} est supérieur à la hauteur du canal uniquement pour les solutions de polyacrylamides de forte masse molaire. Les chaînes sont alors modérément confinées dans une seule direction.

La filtration pourrait apparaître comme une conséquence évidente du confinement. Cependant, le confinement modéré que nous avons étudié ne devrait pas induire de filtration. En effet, par des expériences d'injection de solutions de polymères à travers une membrane, Beguin *et al.* (19) montrent que les chaînes de polymères sont filtrées si le double critère suivant est satisfait : la taille des pores est inférieure au rayon de giration des chaînes et le débit est supérieur à un débit critique. Dans notre cas, nous sommes toujours au-dessus

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

du débit critique et le confinement des chaînes est dans une seule direction et la taille des chaînes reste inférieure à la hauteur du canal, sauf dans le cas des deux solutions de polyacrylamides et de polystyrènes de masse molaire élevée à la plus forte concentration.

D'autre part, à l'échelle sub-micronique, nous nous attendons à ce que l'écoulement soit piloté par le glissement et non par le cisaillement. Le glissement des solutions de polymères est mis en évidence au chapitre 4. La longueur de glissement b de ces polymères est de plusieurs micromètres. On se place dans le cas où la hauteur des canaux h est plus faible que la longueur de glissement.

Nous nous sommes convaincu qu'un tel glissement était relié à l'existence d'une couche de déplétion sur les surfaces. Dans tous les cas, nous avons déterminé une couche de déplétion toujours plus grande que le rayon de giration des pelotes, ce qui s'explique par des phénomènes de migration. En écoulement, cette couche de déplétion, d'épaisseur δ, augmente par migration des chaînes loin des surfaces. La longueur de déplétion δ (28) dépend a priori du régime de concentration de la solution, du gradient de taux de cisaillement imposé aux chaînes, du temps de relaxation des chaînes, etc.

La hauteur des canaux dans les dispositifs micro- nanofluidiques est de l'ordre de la longueur de déplétion. On peut s'attendre à une remise en cause de la description du glissement à deux couches, avec une couche de déplétion et le volume. La couche de déplétion étant faiblement concentrée en polymères et le reste de la solution conservant les propriétés dites « volumiques » du fluide.

L'échelle sub-micronique présente un grand intérêt pour étudier le glissement de solutions de polymères en géométrie confinée. Les dispositifs développés sont particulièrement bien adaptée pour observer l'écoulement des fluides par microscopie confocale et photobleaching de fluorescence. Nous pouvons ainsi déterminer la viscosité d'un fluide pour différents taux de cisaillement.

Dans ce chapitre, nous décrivons la rhéologie en géométrie confinée de solutions de polyacrylamides. Dans une première partie, nous présentons le principe d'une mesure de viscosité effective en géométrie confinée. Les résultats obtenus pour chaque polymère sont ensuite présentés, puis discutés en nous appuyant sur des études similaires réalisées avec les solutions d'ADN ou des simulations numériques (28; 30).

5.1 Viscosités effectives de solutions de HPAM

Les solutions sont injectées dans des dispositifs micro- nanofluidiques dont la hauteur des nanocanaux est comprise entre 175 et 5000 nm. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'extinction de fluorescence permet de mesurer la vitesse moyenne d'écoulement, v_0. Rappelons le principe de mesure : les solutions contiennent une faible concentration de molécules fluorescentes, comme la fluorescéine ou la résorufine. Grâce à un pulse laser très intense, il est possible d'endommager la structure moléculaire du fluorophore. Il ne fluoresce plus, ce mécanisme est appelé photoblanchiment. Nous pouvons donc marquer le fluide sur une ligne transversale à l'écoulement. La vitesse de cette ligne correspond à v_0. Par ailleurs, le gradient de pression aux bornes des nanocanaux est contrôlé. A partir d'une série de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

mesures (ΔP,v_0), il est possible de calculer une viscosité effective du fluide en utilisant la formule 5.5 de Poiseuille pour un écoulement entre deux plans infinis, qui s'écrit avec les notations du chapitre 1 :

$$v_0 = \frac{h^2}{12\ \eta_{eff}} \left(P_2 - P_1\right) \frac{L - L_i}{L\ l}. \tag{5.1}$$

5.1.1 Relation vitesse-pression

Les expériences de mesures de vitesse en géométrie confinée sont maintenant réalisées avec des solutions de polyacrylamides de deux masses molaires, l'un a un comportement newtonien et l'autre est rhéofluidifiant.

Pour un même dispositif, les expériences de chaque série de fluides sont réalisées par ordre de viscosité croissante. Une gamme de différence de pression $P_2 - P_1$ de 100 mBar à 2500 mBar est explorée et conduit aux vitesses moyennes reportées en valeur absolue sur la figure 5.1. L'injection dans des canaux de 5000 nm à 175 nm requiert d'appliquer des pressions relativement élevées pour un dispositif en verre, jusqu'à 2.5 Bar.

Notons que pour toutes les solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol, la vitesse v_0 varie linéairement avec le gradient de pression. Les solutions étant newtoniennes, il n'est pas étonnant d'obtenir une variation linéaire de la vitesse avec le gradient de pression, autrement dit le taux de cisaillement. La pente globale des droites nous donne la viscosité effective des solutions en utilisant l'équation 5.5.

Bien que les solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol soient rhéofluidifiantes, nous remarquons que la vitesse v_0 varie linéairement avec le gradient de pression imposé. Á l'échelle sub-micronique, l'écoulement est dominé par le glissement des solutions de polymères aux parois et non par le cisaillement, ce qui est vraisemblablement la raison pour laquelle la vitesse de glissement v_g est proportionnelle à ΔP. Nous comparons la viscosité du fluide, mesurée à une contrainte à la paroi donnée de 1 Pa dans les microcanaux et au rhéomètre.

La contrainte à la paroi appliquée dans le canal d'indice i est définie comme :

$$\sigma_p = \frac{\Delta Pi}{L}\frac{h}{2} \tag{5.2}$$

Les pentes locales des vitesses associées à σ_p=1 Pa sont donc utilisées pour calculer la viscosité effective du fluide pour chaque hauteur h de canal.

5.1.2 Effet du confinement sur la viscosité effective

Nous comparons sur les figures 5.3 a) et b) les viscosités mesurées en géométrie confinée (symboles ronds) et celles mesurées au rhéomètre (symboles carrés).

Une diminution de la viscosité effective apparaît pour toutes les solutions de polyacrylamides, quelle que soit la masse molaire. Plus le confinement augmente, plus la viscosité

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

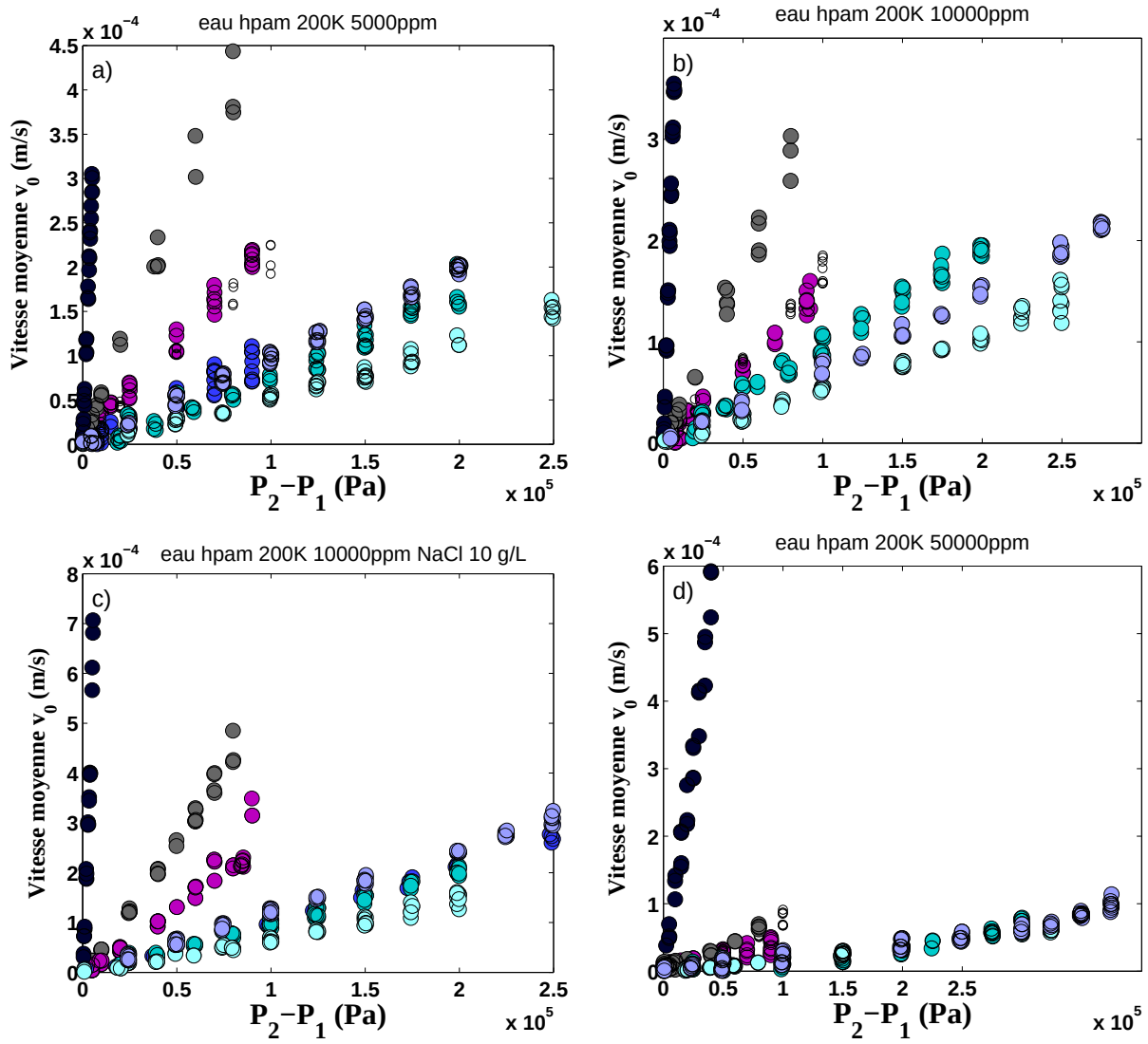

FIGURE 5.1 – Vitesse moyenne en géométrie confinée v_0 en fonction de la différence de pression $P_2 - P_1$ pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à des concentrations de a) 5000 ppm, b) 10000 ppm sans sel et c) avec une concentration en NaCl de 10 g/L et de d) 50000 ppm. Vitesses mesurées dans des canaux de différentes hauteurs h de 0.180 à 4.5×10^{-6} m (● 0.180, ● 0.380, ● 0.530, ● 0.600, ● 0.980, ● 1.332, ● 1.5272, ● 4.527).

effective mesurée est faible. Cette diminution est d'autant plus grande que la concentration est élevée.

La viscosité du fluide, mesurée au rhéomètre, est réduite d'un facteur :

– 2 à un facteur 5 pour le polyacrylamide de faible masse molaire et

– 45 à un facteur 6 pour le polyacrylamide de forte masse molaire.

Les valeurs de viscosité qui apparaissent sur la figure 5.3 proviennent de deux séries de mesure distinctes. Une première série comportait des solutions :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

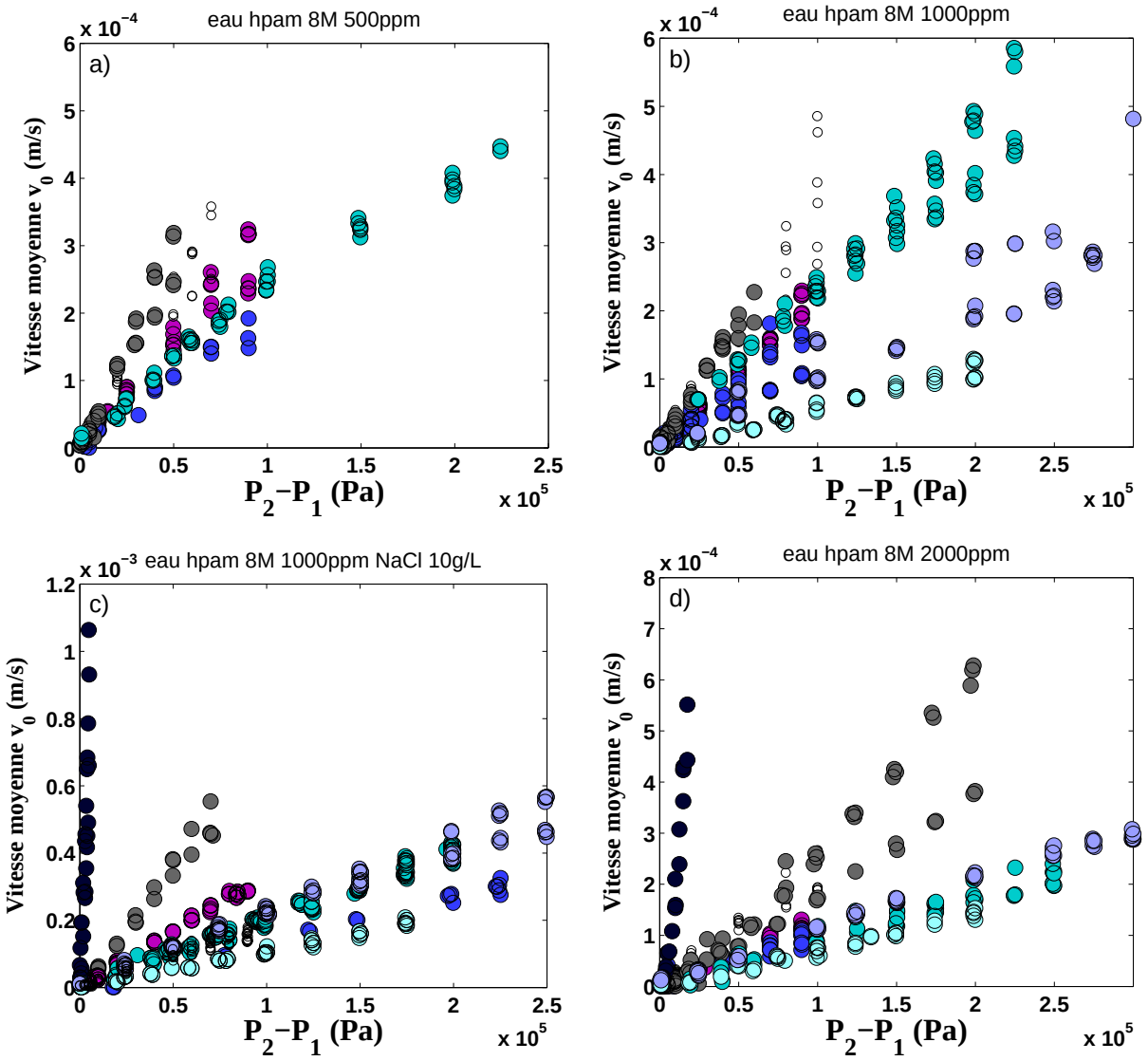

FIGURE 5.2 – Vitesse moyenne en géométrie confinée, v_0 pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de a) 500 ppm, b) 1000 ppm sans sel et c) avec une concentration en NaCl de 10 g/L et de d) 2000 ppm. Vitesses mesurées dans des canaux de différentes hauteurs h de 0.180 à 4.5×10^{-6} m (● 0.180, ● 0.380, ● 0.530, ● 0.600, ● 0.980, ● 1.332, ● 1.5272, ● 4.527).

- de concentration 2500 ppm, 5000 ppm et 10000 ppm pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et
- de concentration 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm et 2000 ppm pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

Pour tester la reproductibilité du résultat, de nouvelles solutions ont été préparées suivant un protocole identique :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

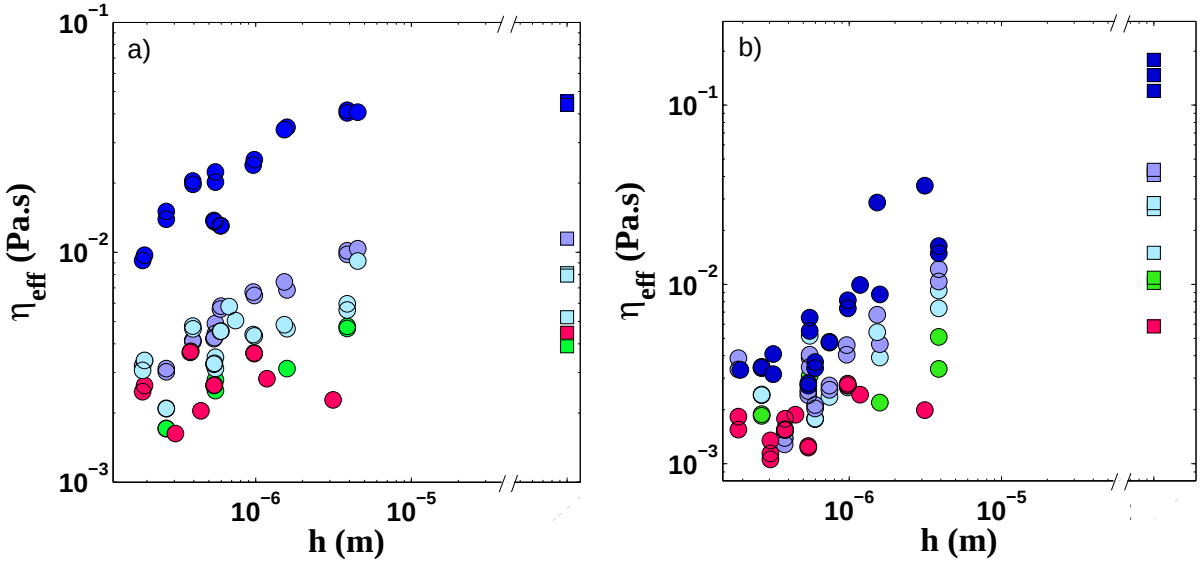

FIGURE 5.3 – Viscosités effectives ● de solutions de polyacrylamides de deux masses molaires différentes, mesurées dans des canaux de hauteur, h et viscosités ■ mesurées au rhéomètre : a) 2×10^5 g/mol à ● 2500, ● 5000, ● 10000, ● 50000 ppm et ● 10000 ppm avec 10 g/L de NaCl et b) 8×10^6 g/mol à ● 250, ● 500, ● 1000, ● 2000 ppm et ● 1000 ppm avec 10 g/L de NaCl. Dans le cas du polyacrylamide de forte masse molaire, les viscosités sont comparées pour une contrainte à la paroi fixe, égale à 1 Pa.s.

- à des concentrations de 5000, 10000, 50000 ppm et 10000 ppm avec 10 g/L de NaCl pour le polyacrylamide de masse molaire 2×10^5 g/mol et
- à des concentrations de 500, 1000, 2000 ppm et 1000 ppm avec 10 g/L de NaCl pour le polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol.

Leurs viscosités effectives ont été mesurées dans de nouveaux dispositifs. Les points expérimentaux de chaque solution (première et deuxième série) se superposent à 10% près, ce qui atteste de la reproductible du résultat.

5.1.3 Le rôle du glissement sur la viscosité effective

Nous cherchons à quantifier quel rôle joue le glissement dans la réduction de viscosité effective observée en géométrie confinée. La vitesse de glissement s'ajoute à la vitesse moyenne du fluide, comme schématisée sur la figure 5.4.

Au chapitre 4, nous montrons qu'il est possible de décorréler les effets purement surfaciques, tel que le glissement, des propriétés rhéologiques du fluide. Toute vitesse moyenne peut se décomposer comme la somme d'une vitesse de glissement et d'un terme de cisaillement.

Deux hypothèses sont nécessaires pour que l'équation soit valide :

- il existe une unique fonction f qui relie la contrainte et le taux de cisaillement : $\dot{\gamma} = f(\sigma)$,

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

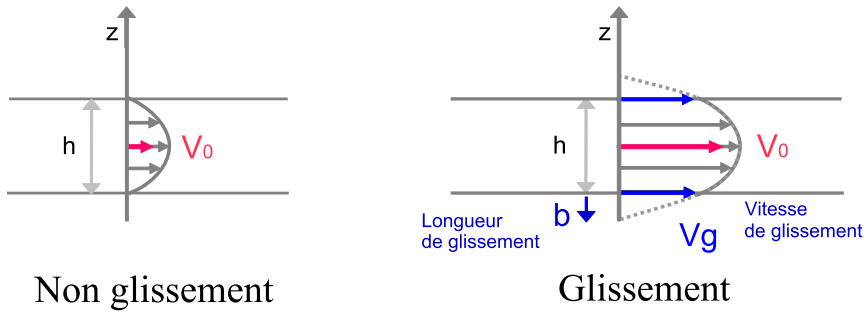

FIGURE 5.4 – Représentation schématique du profil de vitesse d'un fluide, a) qui exhibe une vitesse nulle à la paroi et b) qui présente une vitesse de glissement à la paroi.

– la vitesse de glissement ne dépend que de la contrainte à la paroi.

Pour un fluide rhéofluidifiant, avec $\sigma = A\dot{\gamma}^n$, l'expression de la vitesse moyenne v_0 est :

$$v_0 = v_g(\sigma_p) + \frac{h}{2\sigma_p^2}\frac{n}{(2n+1)A^{1/n}}\sigma_p^{\frac{2n+1}{n}}. \tag{5.3}$$

L'expression se simplifie pour un fluide newtonien, pour lequel $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, la vitesse devient :

$$v_0 = v_g(\sigma_p) + \frac{h\sigma_p}{6\eta}. \tag{5.4}$$

Ce formalisme autorise à penser qu'il est possible de calculer la viscosité des fluides en géométrie confinée, après soustraction des vitesses de glissement aux vitesses moyennes du fluide en géométrie confinée.

Nous nous appuyons sur les résultats obtenus au chapitre 4. Nous mesurons la vitesse de glissement des solutions de polyacrylamides dans des microcanaux pour une gamme de contraintes relativement étendue. En effet, les solutions de polyacrylamides de masses molaires 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol ont des longueurs de glissement b d'environ 5 μm et 10 μm respectivement. L'effet du glissement sur l'allure du profil de vitesse dans un canal de hauteur h inférieure à b est schématisé sur la figure 5.5.

Dans une configuration, telle que $h<b$, l'écoulement est majoritairement piloté par le glissement.

5.1.3.1 Comparaison des vitesses moyennes en géométrie confinée avec les vitesses de glissement mesurées en microcanal

Comparons tout d'abord les vitesses moyennes mesurées dans les nanofentes et les vitesses de glissement mesurées en microcanal pour une même contrainte à la paroi σ_p. Il suffit de retracer les courbes 5.1 et 5.2 en fonction de la contrainte à la paroi σ_p.

Sur les figures 5.6 et 5.7, nous observons que quel que soit le fluide, la vitesse moyenne est plus faible que la vitesse de glissement. Il existe un facteur 5 à 10 entre la vitesse

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

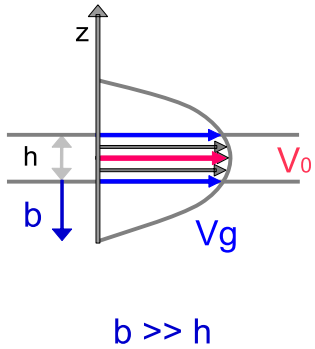

FIGURE 5.5 – Représentation schématique du profil de vitesse d'un fluide qui exhibe une vitesse non-nulle à la paroi dans des canaux de hauteur h de plus en plus faible.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

moyenne et la vitesse de glissement, sauf dans le cas de la solution de polyacrylamide de masse molaire 8×10^6 g/mol à 2000 ppm, pour laquelle la vitesse de glissement est égale à la vitesse moyenne dans le canal le plus haut.

Dès lors, on comprend qu'il n'est pas possible de prendre en compte le glissement des solutions de polymères dans les nanofentes par une simple mesure des vitesses de glissement dans un microcanal. Cette simple comparaison montre que le glissement est nécessairement fortement réduit par le confinement dans les nanofentes.

Allons tout de même jusqu'au bout du raisonnement en évaluant quelle serait la réduction effective de viscosité dans le cas où le glissement et la viscosité du fluide ne dépendraient pas du confinement.

En reprenant la définition de la viscosité effective :

$$v_0 = \frac{h^2}{12\ \eta_{eff}} \frac{\Delta P}{L}, \tag{5.5}$$

et en la combinant avec les équations 5.4 et 5.3, nous obtenons :
pour un fluide newtonien

$$\frac{1}{\eta_{eff}} = \frac{1}{\eta} + \frac{6v_g}{h\sigma_p}, \tag{5.6}$$

et pour un fluide rhéofluidifiant de loi rhéologique $\eta = A\dot{\gamma}^{n-1}$,

$$\frac{1}{\eta_{eff}} = \frac{3n}{(2n+1)A^{1/n}} \sigma_p^{\frac{1-n}{n}} + \frac{6v_g}{h\sigma_p}. \tag{5.7}$$

Les lois rhéologiques des fluides ont été déterminées au chapitre 3. Les lois de glissement mesurées dans un microcanal ont été obtenues au chapitre 4 et sont rassemblées dans le tableau 5.1.

L'équation 5.8 est tracée en trait plein sur la figure 5.8 a). Cette équation suppose que la viscosité du fluide mesurée au rhéomètre et que les vitesses de glissement mesurées en microcanal sont toujours valides en géométrie confinée. D'après le tracé de l'équation, la

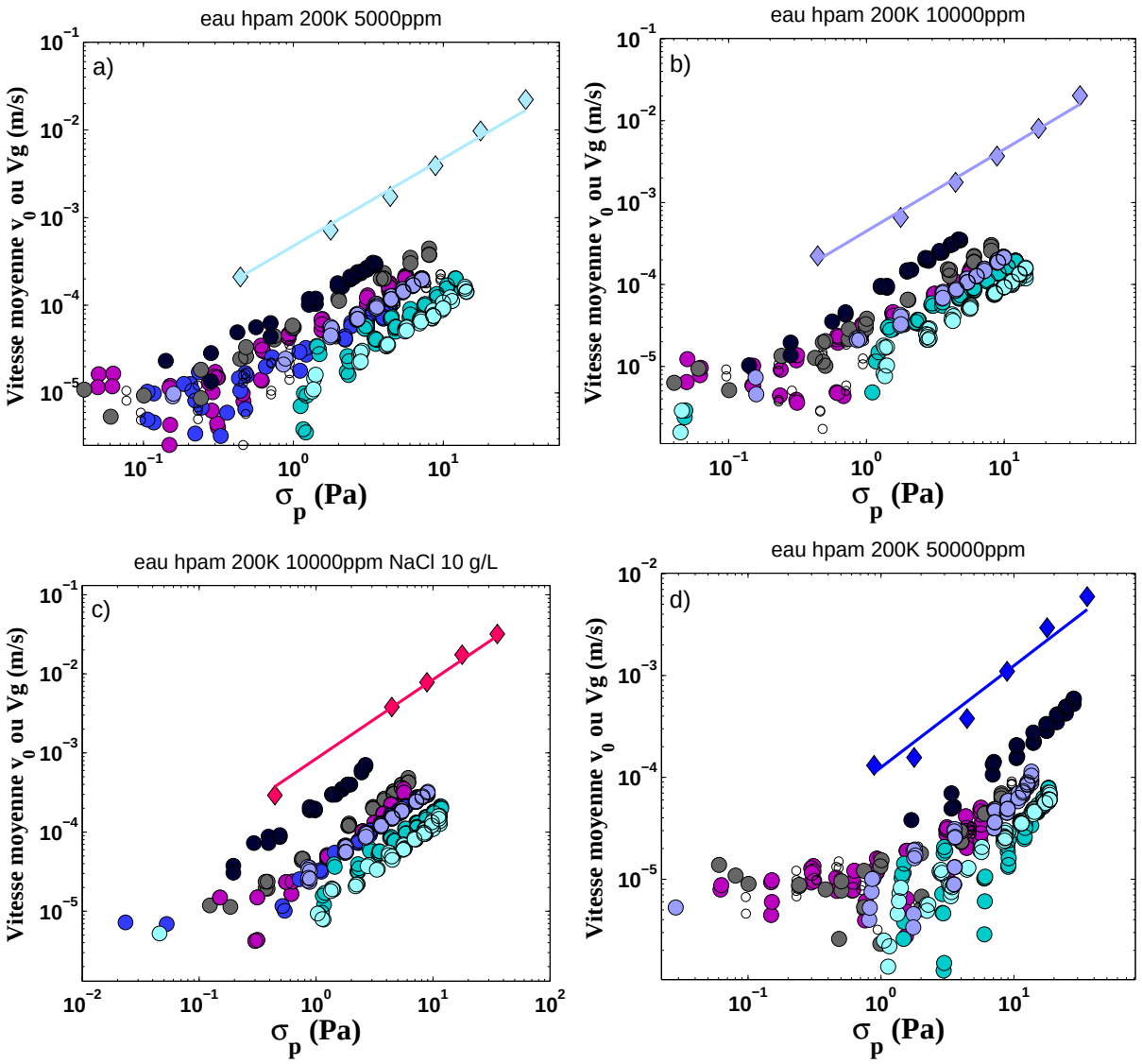

FIGURE 5.6 – Vitesse moyenne en géométrie confinée v_0 (cercles) et vitesse de glissement volumique v_g (losanges + trait) en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire $2{\times}10^5$ g/mol à des concentrations de 5000 ppm, 10000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L et sans sel et à 50000 ppm.

viscosité effective concorde avec les mesures de viscosité au rhéomètre à partir d'un canal de hauteur 100 μm. Ce résultat n'est pas étonnant : puisque les longueurs de glissement sont très élevées (> 5 μm), on s'attend à ce que le glissement joue un rôle important dans l'écoulement jusqu'à ce que le canal soit suffisamment grand pour qu'on puisse négliger la vitesse de glissement aux parois.

Comparons maintenant la réduction prédite par l'équation 5.8 et la réduction de viscosité observée expérimentalement par une mesure directe dans les nanofentes. Tous les

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

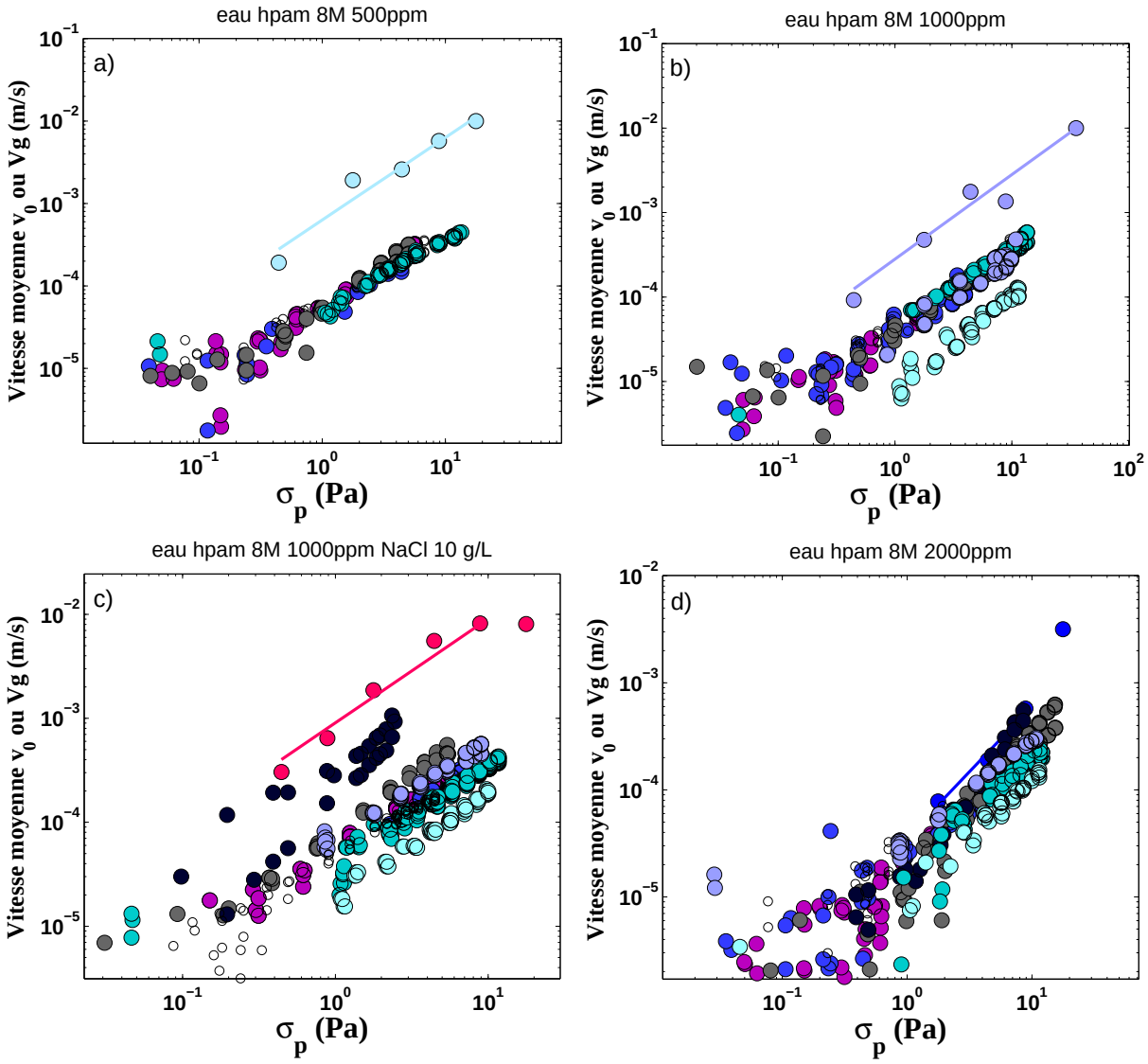

FIGURE 5.7 – Vitesse moyenne en géométrie confinée v_0 (cercles) et vitesse de glissement volumique v_g (cercles + trait) en fonction de la contrainte à la paroi σ_p pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire pour une solution de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à des concentrations de 500 ppm, 1000 ppm à 2000 ppm et 1000 ppm avec une concentration en NaCl de 10 g/L.

points expérimentaux étant largement au-dessus des prédictions, le glissement et/ou la rhéologie des solutions de polymères dépendent du confinement. Les viscosités observées en nanofentes sont supérieures à celles prédites par l'équation 5.8. Nous avons déjà mis en évidence une diminution drastique du glissement des solutions de polyacrylamides en géométrie confinée. La vitesse de glissement d'une solution de polymères ne dépend pas uniquement de la contrainte à la paroi σ_p, mais aussi de la hauteur h des canaux.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 5.1 – Glissement des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol et 8×10^6 g/mol dans un microcanal. Evolution de la vitesse de glissement v_g avec la contrainte à la paroi σ_p

Solution	$v_g = a\sigma_p$
eau hpam 200K 5000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.74\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 10000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.48\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 10000 ppm 10 g/L NaCl	$v_g = 8.48\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 200K 50000 ppm FITC NaOH	$v_g = 1.25\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 500 ppm FITC NaOH	$v_g = 6.30\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 1000 ppm FITC NaOH	$v_g = 2.81\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 1000 ppm 10 g/L NaCl	$v_g = 9.04\times10^{-4}\sigma_p$
eau hpam 8M 2000 ppm FITC NaOH	$v_g = 4.03\times10^{-5}\sigma_p$

Ainsi, le glissement mesuré en microcanal ne permet pas de rendre compte de la réduction de viscosité.

L'équation 5.8 peut aussi s'écrire en fonction de la longueur de glissement b :

$$\frac{\eta}{\eta_{eff}} = 1 + \frac{6b}{h}. \tag{5.8}$$

En normalisant la viscosité effective par η et h par b, nous obtenons la figure 5.8 b). Les données expérimentales se regroupent pour former une courbe unique qui décroît pour des épaisseurs beaucoup plus faibles que celles attendues. La réduction de viscosité en géométrie confinée semble donc pilotée par la longueur de glissement.

Il est délicat d'interpréter plus en détail les résultats expérimentaux puisque nous n'avons pu mesurer que les viscosités effectives du fluide dans les canaux sub-microniques. Pour rendre compte de la réduction de viscosité effective, il faudrait diviser la longueur de glissement b d'au moins un ordre de grandeur, la longueur de glissement serait également divisée. On obtiendrait alors des longueurs de déplétion δ inférieures à 100 nm en géométrie confinée et par conséquent de l'ordre de grandeur de la taille des chaînes.

Nous nous intéressons maintenant aux solutions de polyacrylamides de forte masse molaire qui sont rhéofluidifiantes.

Les viscosités effectives obtenues expérimentalement sont comparées avec celles prédites par l'équation 5.7, sur la figure 5.9 a) en choisissant une contrainte à la paroi fixe de 1 Pa puisque les solutions sont rhéofluidifiantes. En supposant que la viscosité du fluide mesurée au rhéomètre et que les vitesses de glissement mesurées en microcanal sont toujours valides en géométrie confinée, on peut prédire la diminution de la viscosité effective avec la hauteur du canal h. On observe un écart entre les valeurs expérimentales et prédites qui diminue quand la concentration augmente. Nous avons montré que le glissement était réduit en géométrie confinée pour la plupart des solutions. Il semblerait donc que l'écart entre les

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

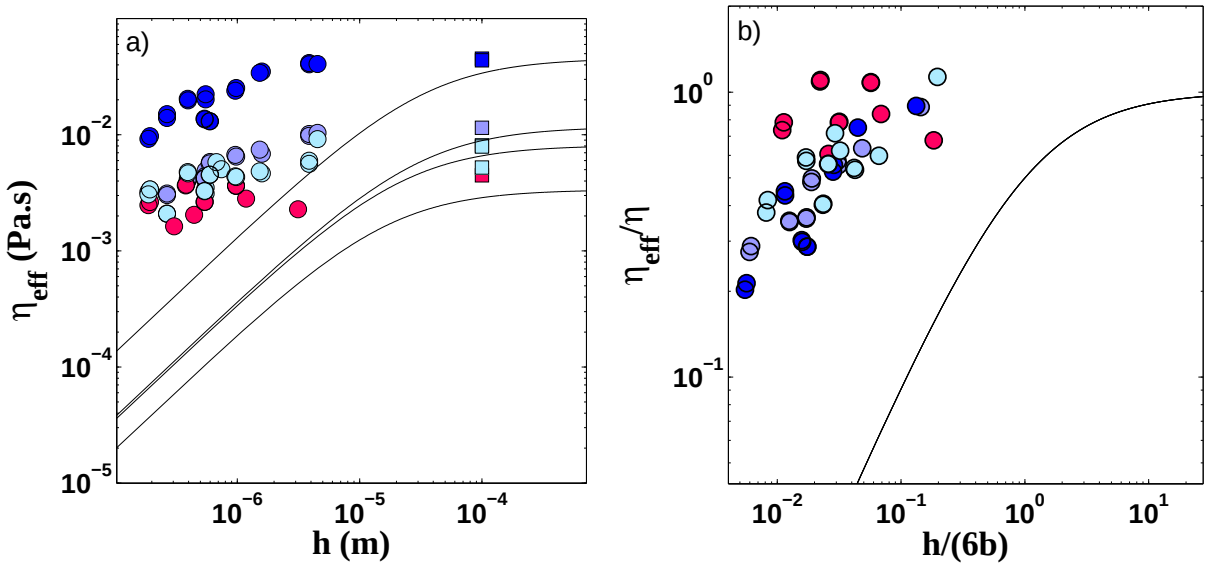

FIGURE 5.8 – a) Viscosités effectives η_{eff} ● de solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à ● 2500, ● 5000, ● 10000, ● 50000 ppm et ● 10000 ppm avec 10 g/L de NaCl, mesurées dans des canaux de hauteur, h et viscosités volumiques ■ η mesurées au rhéomètre. Evolution de la viscosité effective avec la hauteur h des canaux (——) suivant l'équation 5.8, sous réserve que la viscosité et le glissement reste inchangé en géométrie confinée et qu'il serait responsable de la réduction de viscosité observée.
b) Viscosité effective η_{eff}, normalisée par la viscosité volumique η en fonction de la hauteur h des canaux, normalisée par la longueur de glissement b, pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 2×10^5 g/mol à ● 2500, ● 5000, ● 10000, ● 50000 ppm et ● 10000 ppm avec 10 g/L de NaCl. Evolution de la viscosité effective, normalisée par la viscosité volumique avec la hauteur h des canaux, normalisée par la longueur de glissement b (——) sous réserve que la viscosité et le glissement restent inchangés en géométrie confinée et que le glissement serait responsable de la réduction de viscosité observée.

vitesses de glissement en géométrie confinée et en microcanal diminue quand on passe du régime semi-dilué non-enchevêtré au régime semi-dilué enchevêtré. En régime semi-dilué non-enchevêtré, la vitesse de glissement d'une solution de polymères dépend donc à la fois de la contrainte à la paroi σ_p et de la hauteur h des canaux.

Bien que les solutions soient rhéofluidifiantes et qu'on ne puisse pas définir une viscosité et une longueur de glissement unique du fluide, nous choisissons de renormaliser la viscosité effective par la viscosité η mesurée au rhéomètre pour une contrainte $\sigma_p = 1$ et la hauteur du canal par la longueur de glissement b également prise pour η à σ_p=1 Pa.

Les variables de la figure 5.9 a) sont adimensionnées sur la figure 5.9 b). Contrairement au HPAM de faible masse molaire, la renormalisation ne permet pas d'obtenir une courbe unique. En effet, pour ce polymère il y a un effet de la concentration. Il semblerait que pour la plus forte concentration, la réduction de viscosité effective soit en accord avec le glissement mesuré.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

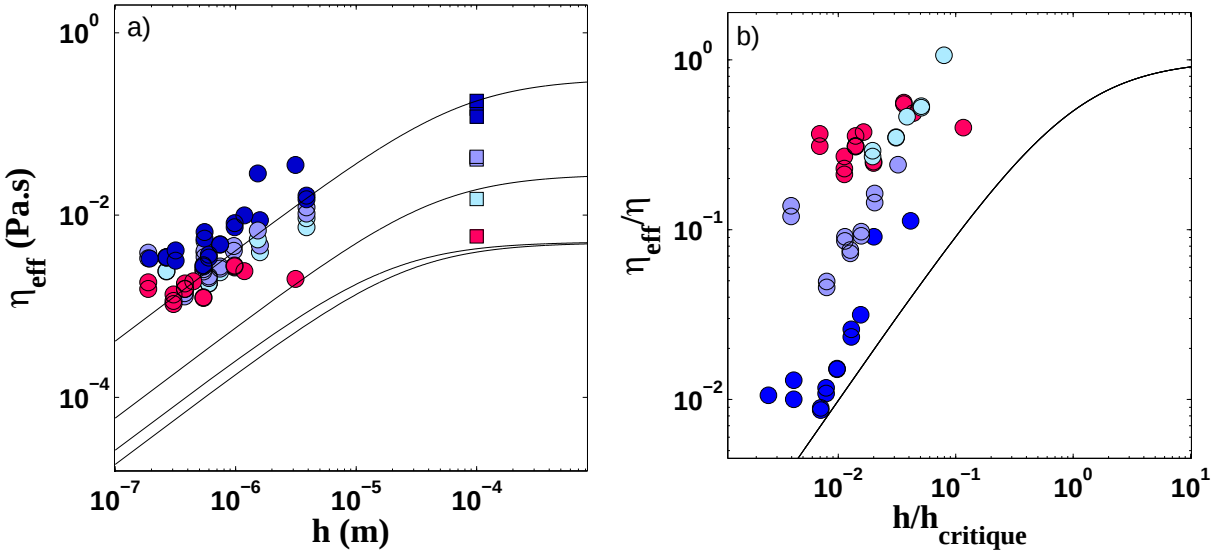

FIGURE 5.9 – a) Viscosités effectives ● de solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à ● 250, ● 500, ● 1000, ● 2000 ppm et ● 1000 ppm avec 10 g/L de NaCl, mesurées dans des canaux de hauteur h pour une valeur fixée de contrainte à la paroi, $\sigma_p = 1$ et viscosités volumiques ■ mesurées au rhéomètre. Evolution de la viscosité effective avec la hauteur h des canaux (——) suivant l'équation 5.7, sous réserve que la viscosité et le glissement reste inchangé en géométrie confinée et qu'il serait responsable de la réduction de viscosité observée.
b) Viscosité effective, normalisée par la viscosité du fluide à σ_p=1 Pa (mesurée au rhéomètre) en fonction de la hauteur h des canaux, normalisée par la longueur de glissement b, calculée pour une viscosité η à σ_p=1 Pa, pour des solutions de polyacrylamides de masse molaire 8×10^6 g/mol à ● 500, ● 1000, ● 20000 ppm et ● 1000 ppm avec 10 g/L de NaCl. Evolution de la viscosité effective, normalisée par la viscosité volumique avec la hauteur h des canaux, normalisée par la hauteur critique (——) sous réserve que la loi de viscosité et le glissement restent inchangés en géométrie confinée et que le glissement serait responsable de la réduction de viscosité observée.

5.2 Solutions de polystyrènes

Nous souhaitons vérifier que les effets du confinement observés sur l'écoulement des solutions de polyacrylamides n'étaient pas propres au système polymère-solvant et en particulier aux polyélectrolytes, lesquels ont des conformations et des régimes de concentration différents.

Nous avons donc étudié l'écoulement de solutions de polystyrènes dans des canaux submicroniques. Le polystyrène est un polymère neutre soluble dans les solvants organiques, comme le dichlorobenzène. Il a, a priori, peu d'affinité avec les surfaces. Les expériences de ce chapitre ont été réalisées par David Pereira dans le cadre de son stage de master 2 à l'université Paris VII Diderot. Il s'agit de résultats préliminaires puisque nous n'avons pas établi la reproductibilité des mesures. La démarche suivie est identique à celle des polyacrylamides. La rhéologie volumique des solutions est caractérisé au chapitre 3, de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

même que les tailles caractéristiques des pelotes en solution.

Les solutions sont injectées dans des canaux sub-microniques. Les viscosités effectives mesurées sont ensuite reportées sur la figure 5.10.

5.2.1 Réduction de viscosité effective et réduction du glissement avec le confinement

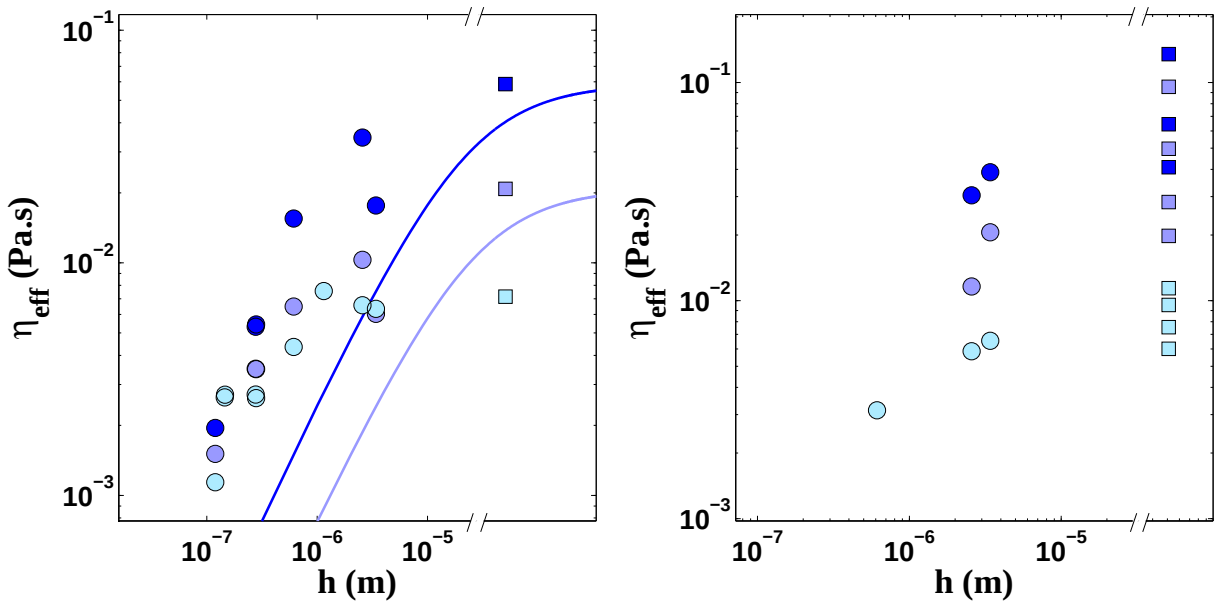

FIGURE 5.10 – Viscosités effectives ● de solutions de polystyrènes dans un mélange DCB/DMSO, mesurées dans des canaux de hauteur, h et viscosités volumiques ■ mesurées au rhéomètre. a) à des concentrations de ● 10000, ● 20000 et ● 35000 ppm pour le polystyrène de masse molaire 7.5×10^5 g/mol. L'équation 5.8 est tracée sur la figure en trait plein pour les deux solutions les plus concentrées en prenant la loi rhéologique obtenue au rhéomètre et la loi de glissement mesurée dans des capillaires microfluidiques.
b) à des concentrations de ● 2500, ● 7500 et ● 12500 ppm pour le polystyrène de masse molaire 2.8×10^6 g/mol.

Une réduction de la viscosité effective du fluide avec une diminution de la hauteur h des canaux est observée pour les solutions de polystyrènes des deux masses molaires. La viscosité effective d'un fluide est obtenue à partir de l'évolution de la vitesse d'écoulement v_0 pour différents gradients de pression ΔP_i imposés aux bornes des nanofentes. Pour les solutions newtoniennes, comme pour les solutions rhéofluidifiantes, on observe expérimentalement une linéarité entre v_0 et ΔP_i, ce qui nous autorise à définir une unique viscosité effective des fluides en géométrie confinée. Pour les fluides rhéofluidifiants, nous avons reporté les viscosités mesurées au rhéomètre dans toute la gamme de rhéofluidification. C'est pourquoi plusieurs viscosités volumiques sont associées à un fluide sur la figure 5.10 b).

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

De surcroît, nous avons montré que la réduction de viscosité due au glissement des fluides sur les surfaces pour être décrite par l'équation :

$$\frac{1}{\eta_{eff}} = \frac{1}{\eta} + \frac{6v_g}{h\sigma_p}, \tag{5.9}$$

pour un fluide newtonien. Nous supposons que la rhéologie de la solution correspond à celle mesurée au rhéomètre et que le glissement est celui mesuré en microcanal. Comme exposé dans le chapitre 4, la méthode de Rabinowitsch est choisie pour mesurer les vitesses de glissement des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol aux concentrations 10000 ppm et 20000 ppm. Il s'agit d'une mesure indirecte, qui a permis de mettre en évidence le glissement des les solutions de polystyrènes. Bien que la précision des mesures soit encore à améliorer, les expériences en microcanaux ont conduit aux lois de glissement rappelées dans le tableau 5.2 :

TABLE 5.2 – Glissement volumique des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol. Evolution de la vitesse de glissement v_g en fonction de la contrainte à la paroi σ_p

Solution	$v_g = a\sigma_p$
DCB PS 750K 20000 ppm Résorufine DMSO	$v_g = 1.27\times10^{-4}\sigma_p$
DCB PS 750K 35000 ppm Résorufine DMSO	$v_g = 6.99\times10^{-5}\sigma_p$

La longueur de glissement des solutions de polystyrènes étudiées est donc de l'ordre de quelques micromètres. La longueur de déplétion δ des solutions de polystyrènes de masse molaire 7.5×10^5 g/mol

- b vaut environ 2.3 μm, δ=174 nm et R_g=24 nm pour une concentration de 20000 ppm. La couche de déplétion représente donc environ 7 tailles de chaînes.
- b vaut environ 4.1 μm, δ=98 nm, ξ=14 nm et R_{sd}=16 nm pour une concentration de 32000 ppm. La couche de déplétion représente donc environ une taille de chaîne.

L'équation 5.6 est tracée sur la figure 5.10 a) pour les solutions de polystyrènes newtoniennes de concentration 20000 ppm et 35000 ppm, en prenant la rhéologie de la solution mesurée au rhéomètre et le glissement mesuré en microcanal.

La réduction de viscosité observée expérimentalement est plus faible que prévue. Dans le cas des solutions de polyacrylamides, nous avons relié cet effet à la réduction du glissement en géométrie confinée. On peut raisonnablement penser qu'il s'agit également d'une réduction du glissement dans le cas du polystyrène.

Par ces quelques expériences, nous montrons que la réduction du glissement due au confinement n'est pas propres aux polyélectrolytes.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

5.3 Discussion

Dans cette section, nous proposons une discussion sur l'origine de la réduction du glissement avec l'augmentation du confinement. Dans chacun des systèmes étudiés : polyélectrolyte dans l'eau ou polymère neutre dans un solvant organique, nous observons une diminution de la viscosité effective du fluide avec une augmentation du confinement.

Cette diminution est en grande partie reliée au glissement des solutions de polymères sur les parois des canaux. En effet, plus le rapport surface/volume augmente, plus les phénomènes de surface dominent l'écoulement. Toutefois en comparant avec le glissement mesuré dans des canaux beaucoup plus épais, la viscosité effective est plus élevée qu'attendue, ce qui indique que le glissement est fortement réduit. Nous discutons ici ce résultat en envisageant les différents phénomènes pouvant intervenir.

5.3.1 Effet des surfaces

La comparaison entre les vitesses de glissement déterminées par vélocimétrie dans canaux microfluidiques avec les vitesses moyennes à l'échelle sub-micronique mérite quelques commentaires. En effet, le glissement sur les parois est toujours extrêmement dépendant de la surface considérée : la rugosité (68), mais aussi la nature de la surface (25). Nous avons attaché une attention particulière à cet aspect. Les vitesses de glissement sont mesurées dans des canaux gravés. Pour les fabriquer, nous avons suivi un protocole identique à celui des dispositifs micro- nanofluidiques : des wafers en verres identiques sont gravés par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique, en prenant également soin de plonger le wafer à graver comme celui permettant de refermer les canaux. Pour les nanofentes dont l'épaisseur est inférieure à 500 nm, nous avons utilisé des puces en verre-silicium. Les surfaces sont alors a priori différentes. Pourtant aucune discontinuité n'est observée sur la variation de la viscosité effective en fonction de l'épaisseur. La différence de surface entre les dispositifs verre-silicium et verre-verre semble donc n'avoir que peu de conséquences sur les propriétés de glissement. Ceci vient certainement du fait que d'une part, l'état de surface du silicium est a priori relativement comparable à celui du verre, et que d'autre part, nous avons observé que la gravure au HF ne modifiait pas la rugosité du verre (voir chapitre 1). On peut donc conclure que les surfaces utilisées pour la caractérisation du glissement et pour l'étude à l'échelle sub-micronique sont bien comparables. Il serait néanmoins intéressant de compléter les mesures présentées dans ce chapitre pour des canaux d'épaisseur comprise entre 5 et 40 microns, afin de pouvoir remplir le gap existant entre les mesures en géométrie confinée et les mesures en microcanal.

Des expériences supplémentaires seraient également intéressantes dans cette gamme d'épaisseur dans la mesure où pour certaines solutions testées, la viscosité effective à 5 micromètres est quasiment égale à la viscosité en volume, et donc que le glissement est très faible. Autrement dit, et en particulier pour les solutions de HPAM de faible masse molaire, la viscosité effective dans un canal de 43μm est plus faible que celle à 5μm. Il est bien sûr délicat d'interpréter directement les mesures de viscosités effectives quantitativement en termes de glissement car de nombreux phénomènes associés au confinement peuvent

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

également intervenir et venir modifier la viscosité, comme discutés ci-dessous. Néanmoins, compte-tenu de l'écart important entre la viscosité effective attendue d'une part, et le fait que les surfaces soient comparables, on peut conclure qualitativement que le glissement est fortement réduit dans des canaux de quelques micromètres, en régime dilué ou semi-dilué non enchevêtré. A cette échelle, il devrait être possible de tenter des mesures directes de la vitesse de glissement en utilisant des traceurs plus petits. Une telle mesure permettrait d'obtenir quantitativement la variation de la longueur de glissement - et par suite la taille de la zone de déplétion - en fonction du confinement.

5.3.2 Viscosité à l'échelle sub-micronique

Une première question intéressante est la validité de la loi rhéologique du fluide en géométrie confinée. Naïvement, on peut penser que la viscosité est modifiée si la conformation des chaînes dans l'écoulement confiné est modifiée. Lorsque la taille d'une molécule R s'approche de la taille du canal, la conformation des chaînes dans l'écoulement peut être significativement modifiée (28).

En statique, la présence de parois peut modifier la conformation des chaînes. Distinguons 3 cas :

- Lorsque $R < h$, la conformation des chaînes ne change pas et le confinement est faible.
- Á la limite où la taille du canal est inférieure à R, le confinement est dit modéré. La chaîne polymère peut toujours être considérée comme une chaîne flexible. La chaîne est compressée dans la direction confinée et légèrement étirée dans l'autre direction. Il est possible de prédire l'extension de la chaîne en généralisant le concept de blob au cas des chaînes confinées. La chaîne se comporte comme une chaîne de blobs de taille h.
- Lorsque $h < \xi$, la chaîne est fortement confinée. Les descriptions conventionnelles sont erronées.

L'échelle sub-micronique permet de confiner faiblement les chaînes. Dans le cas de la solution de polyacrylamides de plus grande masse molaire à forte concentration, nous imposons un confinement modéré aux chaînes lors de l'injection dans des canaux de 180 nm. En dynamique, dans le cas d'un écoulement en géométrie confinée, le gradient de vitesse varie à l'échelle d'une macromolécule de polymère. Une modification de la dynamique des chaînes et leur conformation dans l'écoulement est donc attendue. Cet effet reste valable quand le confinement n'est que dans une direction, ce qui est notre cas.

Pour mesurer la viscosité des fluides, il aurait fallu être capable d'isoler le glissement, - phénomène de surface -, du comportement rhéologique du fluide. A notre connaissance, il existe peu de méthodes permettant de mesurer des profils de vitesse résolus à l'échelle d'un nanocanal. Une mesure de vitesse de glissement dans les canaux sub-microniques peut être envisagée par une méthode de nano-PIV (Particle Image Velocimetry) ou une méthode couplée de STED et de LIFPA pour progresser sur cette question. Kuang *et al.* (55) mesurent le profil de vitesse d'un fluide simple dans un canal de 360 nm avec une résolution à 30 nm. Un fluorophore photoblanchissable est introduit en solution, comme la coumarine.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

La solution est mise en écoulement et son intensité de fluorescence est directement reliée à la vitesse du fluide. C'est une technique difficile à mettre en oeuvre, qui requiert une calibration précise pour chaque fluide étudié et dont l'application n'est pas envisagée dans ce travail de thèse.

La plupart des mécanismes discutés ici devrait conduire à une diminution de la viscosité en géométrie confinée. Or nous obtenons des viscosités plus élevées et cela pour des épaisseurs beaucoup plus grandes que la taille des chaînes. Il semblerait donc que la diminution de viscosité soit un effet du second ordre par rapport à la réduction du glissement.

5.3.3 La filtration : un effet du second ordre

La filtration des solutions de polymères dans les nanocanaux peut être à l'origine d'une diminution de la viscosité effective. Si la concentration en polymères diminue, la viscosité de la solution diminue et la vitesse de glissement augmente. L'argument de la filtration va à l'encontre des observations expérimentales. La réduction de viscosité observée expérimentalement est moins forte que celle prédite par les équations 5.6 et 5.7. Si la filtration des solutions était un effet prépondérant, la viscosité effective observée serait au moins du même ordre, voire plus faible que la prédiction. D'autre part, une diminution de la concentration s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de glissement. Or le glissement est fortement réduit par le confinement.

Enfin, Beguin *et al.* (19) montrent que pour une solution de polymères en régime dilué, les pelotes de polymères sont filtrées si :

- la taille des pores est inférieure au rayon hydrodynamique des chaînes,
- le débit est inférieur à un débit critique

Dans notre cas, d'une part, le débit est toujours supérieur au débit critique. D'autre part, le confinement des chaînes est dans une seule direction et la taille des chaînes reste inférieure à la hauteur du canal, sauf dans le cas des deux solutions de polyacrylamides et de polystyrènes de masses molaires élevées à la plus forte concentration.

La question de la concentration de la solution de polymères mérite tout de même d'être posée. Les techniques usuelles de spectroscopie infrarouge ou raman échouent à l'échelle sub-micronique du fait du manque de sensibilité. L'utilisation de polymères fluorescents est une méthode très sensible facilement mise en oeuvre.

5.3.3.1 Polymères fluorescents

La concentration d'une solution de polymères qui s'écoule est une grandeur difficile à mesurer dans des nanocanaux. Une mesure l'intensité de fluorescence d'une solution de polymères, comportant des groupements fluorescents sur la chaîne, permet de remonter facilement à la concentration en polymères. Cependant, le polyacrylamide de forte masse molaire fluorescent sur la chaîne n'est pas disponible commercialement. Nous choisissons donc d'appliquer cette méthode à une solution d'ADN fluorescent.

L'ADN λ phage, issu du virus bactériophage λ, est le polymère fluorescent le plus utilisé. Un grand nombre d'études portent sur les effets de confinement des chaînes d'ADN

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

pour des applications liées à son séquençage par exemple. L'ADN λ phage (Sigma-aldrich) présente l'avantage de pouvoir être marqué par des molécules fluorescentes tout au long de la chaîne. L'ADN λ phage est composé de deux brins complémentaires qui ont une conformation globalement étirée en double hélice. Il possède deux charges par paires de bases et sa structure en double hélice lui confère une certaine rigidité. Il s'agit donc d'un polyélectrolyte semi-flexible. Les charges sur les chaînes conduisent à un gonflement des pelotes. L'ADN λ phage a une masse molaire de 31.5×10^6 g/mol, comportant 48502 paires de bases. Une solution mère d'ADN λ phage à 418 μg/mL est diluée à 2 μg/mL, soit 2 ppm. Le pH de la solution est ajusté à 8 par ajout d'une solution tampon de TBE : Tris/borate-EDTA. Le fluorophore utilisé, appelé YOYO-1 iodide (Sigma Aldrich), se fixe à la chaîne polymère et modifie donc légèrement sa conformation du fait de la gêne stérique est introduit dans la solution à un ratio molaire de 1 molécule fluorescente de YOYO pour 10 paires de bases, soit une concentration en YOYO de 1 μmol/L. Sa longueur de contour, ou longueur de la chaîne étirée, peut atteindre 21 μm. Le rayon de giration des pelotes est d'environ 730 nm. Pour éviter l'adsorption des molécules d'ADN sur le verre, on ajoute le polyvinylpyrolidone (PVP) à 2% massique dans la solution. Nous remercions Qihao He (91) du groupe N2IS du LAAS de nous avoir donné le mode opératoire pour réaliser cette solution.

La solution d'ADN à 2 μg/mL est injectée dans un canal de 650 nm de hauteur. La vitesse moyenne d'écoulement du fluide est de 1.6×10^{-4} m/s. Les pelotes entrent dans le canal, bien que leur rayon de giration de 730 nm soit légèrement supérieur à la hauteur du canal de 650 nm. On observe que les pelotes se contractent et s'étirent dans l'écoulement de cisaillement. Ce mouvement de culbute rotatoire a été étudié par Gerashchenko *et al.* (92) en fonction du nombre de Weissenberg, produit du taux de cisaillement avec le temps de relaxation des chaînes de polymères qui semble piloter ce phénomène. L'ADN fluorescent étant marqué tout au long de la chaîne, il permet d'observer la conformation des chaînes dans l'écoulement. C'est une problématique intéressante, mais que nous avons choisi de ne pas approfondir dans ce travail.

Comparons la concentration moyenne de pelotes d'ADN dans le nanocanal avec celle de la solution. Pour cela, nous comptons simplement le nombre de molécules d'ADN dans un nanocanal, que nous comparons avec la concentration de la solution avant injection. La concentration moyenne de pelotes d'ADN est calculée à partir d'un nombre moyen de 85 pelotes dans un nanocanal. 85 pelotes correspondent à 1.412×10^{-22} moles d'ADN dans une section de canal de 180 μm x 20 μm x 0.65 μm, soit une concentration de 1.9 μg/mL. La concentration en pelotes d'ADN dans les nanocanaux est donc proche de celle de la solution de 2 μg/mL. La précision de cette mesure est discutable puisqu'elle est calculée sur une dizaine d'images seulement et que plusieurs pelotes peuvent être agglomérées et comptées comme une seule pelote. Les agglomérats de pelotes apparaissent comme des points de fluorescence plus intenses que la moyenne. Néanmoins nous pouvons conclure que les pelotes d'ADN sont peu ou pas filtrées après injection dans des canaux de 650 nm de hauteur, bien que leur rayon de giration soit légèrement supérieur la hauteur du canal. Bien que le comportement des pelotes d'ADN ne soit pas comparable à celui du polyacrylamide, cette expérience contribue à montrer que la déformabilité des pelotes leur permet de rentrer

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

dans une nanofente et que ces pelotes ne s'agglomèrent pas à l'entrée des canaux.

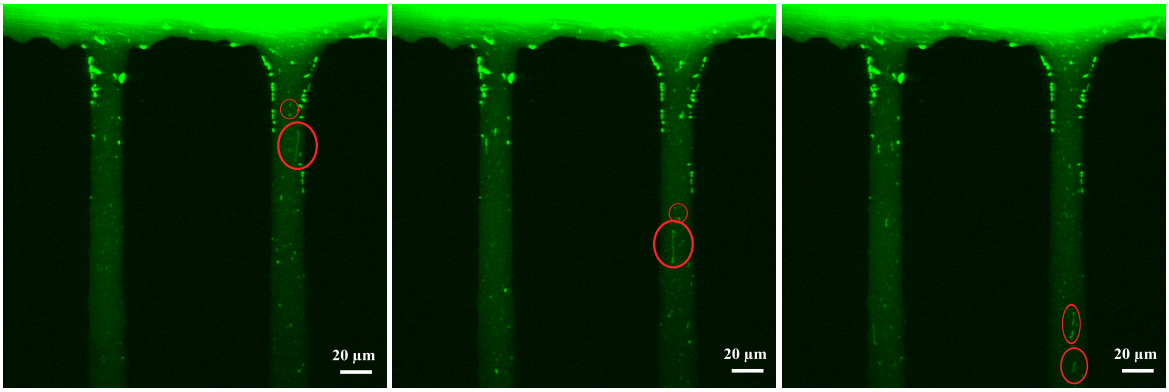

FIGURE 5.11 – Images d'une solution d'ADN fluorescent s'écoulant dans un canal de 650 nm à une vitesse de 1.6×10^{-4} m/s. Mise en évidence de chaînes d'ADN étirées dans un écoulement de cisaillement par des cercles rouges.

Pour étudier la filtration des solutions de polyacrylamides, d'autres méthodes pourraient être envisagées :

- une mesure de l'indice optique de la solution et
- une mesure de concentration par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Ces deux techniques ne permettent pas de mesurer directement la concentration en polymère dans les nanocanaux à cause du trop faible signal. En revanche, on pourrait imaginer un motif microfluidique permettant l'injection directe des fluides dans les nanocanaux. De cette manière, le fluide récupéré en sortie est forcément passé dans le réseau de nanocanaux, et l'on peut comparer la concentration en polymères avant et après passage dans le dispositif micro-nanofluidique à partir d'une simple goutte de solution.

5.3.4 Réduction du glissement en géomètrie confinée

Nous cherchons à présent à expliquer l'origine de cette réduction du glissement des solutions de polymères en géométrie confinée. Dans le régime dilué, le mécanisme de glissement des chaînes est relié à la présence d'une couche de déplétion. L'épaisseur de la couche de déplétion augmente dans un écoulement en raison d'une migration des chaînes vers le centre du canal. Rappelons les mécanismes impliqués dans la migration des chaînes de polymères (28) :

- les interactions hydrodynamiques entre les chaînes et la paroi des canaux,
- la diffusion brownienne,
- le gradient de mobilité des chaînes.

Kohale *et al.* (30) utilisent des simulations de dynamique moléculaire pour étudier les écoulements cisaillés de solutions de polymères en régime dilué. Ils établissent le profil de concentration des pelotes de polymères de différentes masses molaires pour différents

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

taux de cisaillement et différentes concentrations dans des canaux de différentes hauteurs. Chaque effet est discuté séparément et mis en regard avec nos observations expérimentales.

Effet du taux de cisaillement La migration est accentuée pour des taux de cisaillement élevés (voir figure 5.12). La migration des chaînes conduit à des épaisseurs de couches de déplétion équivalentes à plusieurs rayons de giration.

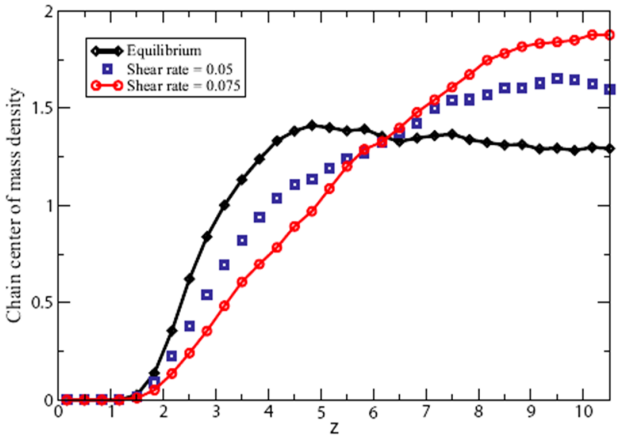

FIGURE 5.12 – Profils de densité massique des centres de chaînes à l'équilibre et pour des taux de cisaillement de 0.05 et 0.075 en fonction de la position dans la direction z du canal. Cette figure est issue de la référence bibliographique (30).

Cette prédiction concorde avec nos observations relatives au glissement des solutions de polymères dans des microcanaux.

Effet de la masse molaire Les auteurs s'intéressent ensuite à l'écoulement d'une solution de polymères en régime dilué qui présente à la fois des chaînes longues et courtes. Ils montrent que les chaînes longues s'étirent dans l'écoulement et migrent loin des parois. Le profil de concentration des chaînes courtes reste inchangé par l'écoulement. Il est identique à celui à l'équilibre. Dans nos expériences, nous observons que les solutions de polyacrylamides de faible masse molaire glissent autant, sinon plus que le polyacryamide de faible masse. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte la concentration des solutions.

Effet de la concentration Comme le montre la figure 5.13, les chaînes migrent sur une distance plus faible lorsque la concentration augmente. Pour des concentrations supérieures à la concentration de recouvrement C^*, l'épaisseur de la couche de déplétion dans l'écoulement est comparable à celle observée en l'absence d'écoulement.

Des études ont montré que le nombre de chaînes, qui migrent à cause des interactions hydrodynamiques aux parois, décroît lorsque la concentration de la solution augmente de $0.1C^*$ à C^*. Les effets hydrodynamiques sont presque supprimés pour une solution de concentration $3C^*$, menant à une migration très limitée des chaînes à cette concentration.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

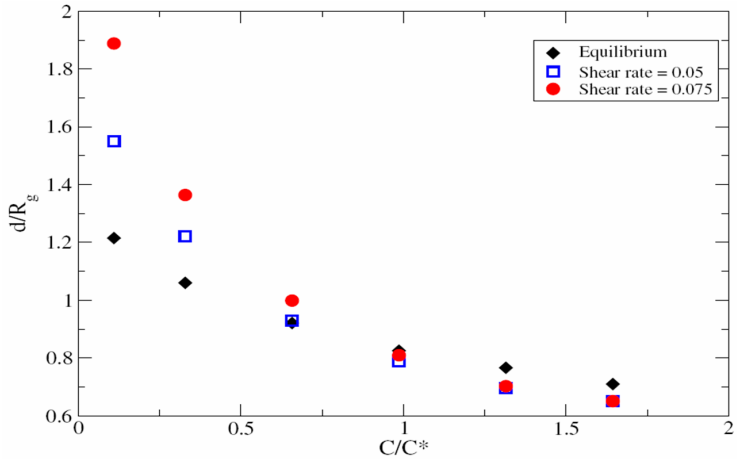

FIGURE 5.13 – Epaisseur de la couche de déplétion d, normalisée par le rayon de giration des chaînes R_g en fonction de la concentration C, normalisée par la concentration critique de recouvrement C^* à l'équilibre et dans un écoulement. Cette figure est issue de la référence bibliographique (30).

Dans nos expériences, nous avons également observé une diminution de la longueur de déplétion δ avec la concentration.

Effet du confinement Enfin, plusieurs études (28; 30) montrent que la migration est écrantée par le confinement. Lorsqu'on considère l'écoulement d'un fluide proche d'une surface, les interactions hydrodynamiques à longues portées induisent une migration des chaînes. Dans le cas d'un écoulement entre deux surfaces très proches, les effets hydrodynamiques s'annulent deux à deux et les chaînes ne migrent plus. La migration des chaînes est également gouvernée par le degré de confinement, comme le montre la figure 5.14. Pour des chaînes faiblement confinées, soit $h > 5R_g$, la migration des chaînes se produit des parois vers le centre du canal. Pour des chaînes fortement confiné, soit $h < 3R_g$ les chaînes migrent en direction des parois.

Les résultats des simulations sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Ainsi, le glissement des solutions de polymères dépend de la hauteur des canaux. En géométrie confinée, les chaînes ne migrent plus dans l'écoulement, ce qui explique que la réduction de viscosité est moins forte que prévue. En outre, pour la solution de polyacrylamides de forte masse molaire, telle que $C \approx C_e$, la vitesse de glissement en microcanal est presque identique à la vitesse moyenne de l'écoulement en géométrie confinée. Ce dernier effet s'explique par le fait que la migration est inhibée aux fortes concentrations.

Dans la plupart des cas, une description à deux couches (couche de déplétion + volume) suffit pour décrire le glissement (25). Dans des géométries confinées, il semble qu'il convienne de raffiner cette vision en supposant un profil de concentration dans le canal qui restitue la diminution graduelle de la concentration avec la distance à la paroi.

Enfin, il serait intéressant de pouvoir mesurer directement les épaisseurs de couche de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

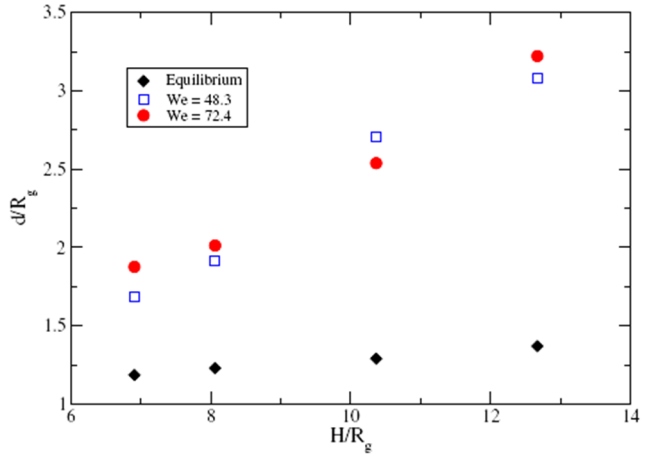

FIGURE 5.14 – Epaisseur de la couche de déplétion d en fonction de la hauteur H, normalisées par le rayon de giration des chaînes R_g à l'équilibre et dans un écoulement. Cette figure est issue de la référence bibliographique (30).

déplétion dans les canaux submicroniques.

Conclusion

Ce chapitre est consacré aux écoulements de solutions de polymères dans des canaux sub-microniques. Une mesure de viscosité effective des fluides nous a permis de mettre en évidence une réduction de viscosité avec le confinement. Cette réduction de viscosité est reliée au glissement des fluides aux surfaces. Nous avons constaté que la réduction de viscosité prédite dans le cas d'un glissement identique en micro et en nanocanal, était plus faible qu'escompté. En géométrie confinée, la vitesse de glissement dépend à la fois de la contrainte à la paroi et de la hauteur des canaux h. Nous avons d'ailleurs observé que la vitesse moyenne d'une solution de polymères dans une nanofente était plus faible que la vitesse de glissement dans un canal microfluidique pour une contrainte à la paroi identique. Le glissement est fortement réduit par le confinement. Á partir d'une certaine taille de canal, les interactions hydrodynamiques motrices de la migration sont écrantées. Cet effet a déjà été mis en évidence par des simulations numériques.

Il serait très intéressant de mesurer directement les profils de vitesse et les profils de concentration pour confirmer ces résultats. Nous pourrions utiliser des polymères fluorescents, couplés avec des techniques optiques telles que le STED ou les ondes évanescentes.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Chapitre 6

Rhéologie de systèmes autoassemblés de tensioactifs

Résumé

Dans ce chapitre, une étude des effets de confinement sur la rhéologie de systèmes autoassemblés de tensioactifs est proposée. Les solutions contiennent un mélange d'éthylène diamine (EDA) et d'acides gras à chaînes longues (C18), capables de s'auto-organiser en solution pour former différentes phases : micelles sphériques, micelles allongées, vésicules, phase lamellaire. Ces formulations modèle (93) et une formulation commerciale sont étudiées pour des applications liées à la lubrification des surfaces dans un procédé de tréfilage de fils d'acier laitonnés.

Formulations modèle diluées : Solutions d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau :

- micelles cylindriques de diamètre moyen 3.6 nm,
- comportement newtonien en volume et en géométrie confinée.
  Confinement unidirectionnel imposé, atteignant 175 nm : pas d'effet sur la rhéologie.

Formulations modèle concentrées : Solutions d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau :

- phase lamellaire : empilement de bicouches d'acides gras, distance interlamellaire 5 nm,
- comportement rhéofluidifiant en volume, Rhéologie modifiée avec un confinement micrométrique
  - contrainte seuil d'écoulement
  - fluctuations temporelles de vitesse qui peuvent faire penser à un mécanisme de stick-slip en géométrie confinée.

Formulation commerciale et formulations modèle en présence de zinc (Solutions à 1%, 5% et 10% d'EDA et d'acides gras dans l'eau, avec un ratio molaire acétate de zinc/acides gras de 0.3) :
Vésicules de taille variables $\approx$ 300 nm (formulation commerciale) et 1 à 10 μm (formulations modèle + AcZn) Rhéologie modifiée avec un confinement entre 1500 et 500 nm pour les formulations modèle à 5% et 10% + AcZn présentant des vésicules de quelques micromètres.

- rhéologie volumique : comportement newtonien (formulations commerciale ou modèle à 1% + AcZn) et rhéofluidifiant (formulations modèle à 5% et 10% + AcZn)
- rhéologie en géométrie confinée : comportement newtonien (formulations commerciale ou modèle à 1% + AcZn) et comportement rhéofluidifiant (formulations modèle à 5% et 10% + AcZn), accompagné d'une réduction de viscosité effective d'un facteur 4

Dans les chapitres précédents, nous présentons une méthode pour étudier le comportement rhéologique des solutions de polymères à l'échelle sub-micronique. Cette méthode est néanmoins générale, puisqu'elle ne nécessite que l'ajout d'une faible concentration de fluorophore dans une solution et on peut donc penser l'appliquer à d'autres fluides. La problématique liée aux écoulements de fluides complexes dans des géométries confinées trouve tout son sens quand on s'intéresse au mécanisme de lubrification des surfaces. Dans ce chapitre, nous nous intéressons essentiellement à des formulations simplifiées de lubrifiants, étudiées pour une application liée au tréfilage de fils d'acier laitonnés et pour lesquels nous avons tenté d'appliquer la technique d'extinction de fluorescence. Ces formulations contiennent des tensioactifs qui s'autoassemblent en solution pour former des objets mous et déformables, comme des micelles ou des vésicules. Ils exhibent des tailles caractéristiques très diverses en fonction de la concentration.

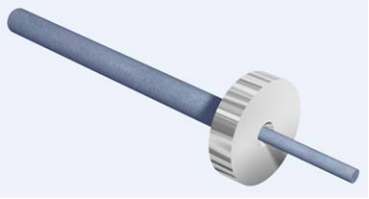

FIGURE 6.1 – Représentation schématique d'une filière dans laquelle un fil métallique est tiré afin d'en diminuer le diamètre.

Le tréfilage est un cas concret de confinement de fluides complexes. Il consiste à la réduction du diamètre d'un fil. Les fils métalliques sont tirés à travers des filières qui imposent au fil une déformation par réduction de section comme sur la figure 6.1. Au cours d'une vingtaine de passages dans les filières, le diamètre du fil passe typiquement de 1.8 à 0.3 mm. Les filières sont complètement immergées dans un bain et donc abondamment lubrifiées, pour assurer un bon état de surface du fil métallique et évacuer une partie de l'énergie thermique engendrée par l'écrouissage du métal. Dans une situation idéale, le lubrifiant est entraîné dans la filière et forme un film suffisamment épais pour séparer complètement les deux surfaces et éviter un contact entre solides. Il supprime le frottement d'un matériau sur l'autre et limite l'usure, en supportant une grande partie de la contrainte tangentielle. Les pressions atteintes dans le matériau, et donc dans le fluide lors de la déformation du fil sont de l'ordre du gigapascal. La tribologie consiste à étudier les phénomènes de frottements, d'usure et de lubrification des contacts entre deux matériaux en mouvement relatif. Ces questions ont été abordées au cours de la thèse d'Hélène Fay et ne font pas partie de ce travail. Hélène Fay (94) montre que certaines formulations conduisent à la formation d'un film lubrifiant dans un contact élastohydrodynamique qui simule les conditions de pressions et de cisaillements rencontrées à l'entrée des filières. Ce film permet de diminuer le coefficient de frottement entre le fil et la filière et peut atteindre 300 nm. Dans une telle configuration, la taille du film est proche de celle des objets en solution. Les contraintes imposées au fluide sont très élevées. Les taux de cisaillement sont de l'ordre de 10^6 s^{-1} puisque le fil de métal est tiré à une vitesse moyenne de 10 m/s. En outre, la tempéra-

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

ture du bain est comprise entre 35 et 40°C. La viscosité d'une solution de lubrifiant est un paramètre important car sa résistance à l'écoulement influe fortement sur la formation ou non d'un film lubrifiant lorsque les matériaux sont mis en mouvement relatif. Caractériser l'écoulement d'une solution de lubrifiant en géométrie confinée offre une piste de compréhension du mécanisme de lubrification.

Nous proposons ici d'étendre la méthode de mesure de vitesse par extinction de fluorescence à quelques systèmes autoassemblés de tensioactifs, plus ou moins proches des lubrifiants industriels. Les solutions tensioactives sont injectées dans des dispositifs micro-nanofluidiques de verre dont la hauteur des canaux est comprise entre 175 et 5000 nm. Les écoulements sont contrôlés par la pression et leur vitesse est mesurée par extinction de fluorescence. La démarche expérimentale s'est montrée performante pour l'étude de la rhéologie des solutions de polymères. Il semble intéressant de l'appliquer à des formulations dites modèle de lubrifiant. Les lubrifiants commerciaux sont composées de plus d'une dizaine de constituants. Nous remercions Rhodia de nous avoir donné l'opportunité de travailler sur leurs systèmes lubrifiants modèle. Il s'agit de solutions aqueuses contenant des acides gras à chaînes longues et de l'Ethylène DiAmine (EDA). Les fonctions acides carboxyliques des acides gras sont chargées en présence d'une base forte (EDA). Ils se composent donc d'une tête hydrophile polaire et d'une chaîne longue carbonée (C18) hydrophobe qui leur confèrent des propriétés tensioactives. Les tensioactifs sont des composés capables de s'autoassembler en solution pour former des phases organisées. En augmentant les concentrations en EDA et acides gras, il est possible de passer d'une solution de micelles isolées à des micelles allongées, puis à une organisation des micelles cylindriques suivant un réseau hexagonal, puis lamellaire. Les solutions présentent des objets mous et déformables en solution aqueuse et exhibent des tailles caractéristiques très diverses en fonction de la concentration. La caractérisation morphologique de ces systèmes a fait l'objet d'un sujet de thèse, mené par Hélène Fay (93). Grâce à son travail, nous avons une connaissance précise des systèmes qui ont des propriétés lubrifiantes intéressantes, de la nature des objets en solution : micelles allongées, phase hexagonale, phase lamellaire et des tailles caractéristiques mises en jeu. En outre, la viscosité d'un fluide dépend à la fois de la température, de la pression et du cisaillement. Bien loin de pouvoir reproduire les conditions expérimentales du tréfilage dans nos dispositifs micro- nanofluidiques en verre, nous nous proposons néanmoins de répondre à une question simple : le comportement rhéologique de ces solutions de lubrifiant est-il modifiée par le confinement à température ambiante ? Enfin les objets présents en solution sont-ils affectés par le confinement et plus particulièrement observe-t-on une modification de la viscosité effective des solutions avec le confinement ? Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les systèmes de tensioactifs autoassemblés et leurs caractéristiques morphologiques. Nous comparons ensuite leur comportement rhéologique en volume et en géométrie confinée.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

6.1 Les systèmes autoassemblés de tensioactifs : caractérisation

On s'intéresse à trois types de formulations qui présentent des caractéristiques morphologiques différentes : une formulation commerciale, une formulation dite modèle à différentes concentrations et une formulation modèle en présence de zinc. Pour adapter la méthode de photoblanchiment de fluorescence, il est nécessaire d'ajouter un fluorophore en solution, à une concentration de 100 μmol/L.

6.1.1 Formulation commerciale

La solution issue d'une formulation commerciale est préparée par dilution d'une solution mère qui comporte une dizaine de constituants. On procède à une prédilution à 50% en masse dans l'eau DI millipore, sous agitation. L'agitation est maintenue pendant une heure, puis on dilue la solution progressivement jusqu'à atteindre un pourcentage massique de 5%.

La solution est stable dans le temps. Les précédentes études (94; 95) montrent qu'elle est constituée essentiellement de vésicules unilamellaires en solution, d'un diamètre moyen de 300 nm, ainsi que de micelles sphériques plus petites. Une représentation schématique d'une vésicule monocouche est proposée dans la figure 6.2. Les propriétés lubrifiantes de cette formulation sont excellentes et peuvent être liées à la présence de vésicules en solution.

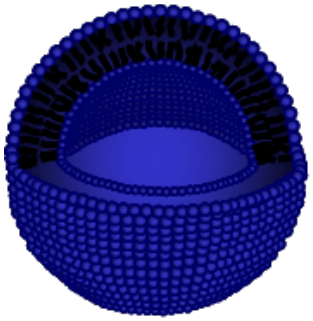

FIGURE 6.2 – Représentation schématique d'une vésicule unilamellaire, présente dans la solution issue d'une formulation commerciale

Le fluorophore utilisé est la résorufine. Pour obtenir une solution d'intensité de fluorescence suffisante pour le photoblanchiment, la résorufine est introduite en solution une concentration de 100 μmol/L, proche de la concentration limite de solubilité. La solution finale est filtrée à travers une membrane en acétate de cellulose (Whatman Filter CA 0.2 μm) de taille moyenne de pores de 0.2 μm à un débit d'environ 0.5 mL/min, pour retirer le fluorophore non dissout.

La viscosité de solutions avec et sans résorufine est mesurée au rhéomètre et représentée sur la figure 6.3. La présence de fluorophore modifie peu la viscosité de la solution. La solution qui est injectée dans les nanocanaux contient une concentration de 100 μmol/L de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

résorufine est préalablement filtrée. Sa viscosité moyenne de 1.2×10^{-3} Pa.s est légèrement inférieure à celle d'une solution non-filtrée de 1.3×10^{-3} Pa.s.

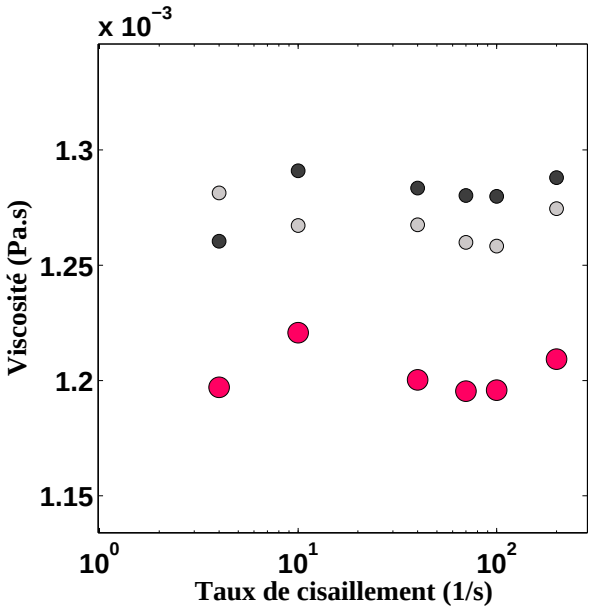

FIGURE 6.3 – Viscosité des solutions issues d'une formulation commerciale diluée à 5% en fonction du taux de cisaillement, ● sans ajout de fluorophore, ● avec ajout d'une concentration proche de 100 μmol/L de résorufine avant filtration et ● après filtration à travers une membrane de taille moyenne de pores de 0.2 μm.

6.1.2 Formulation modèle : un mélange d'EDA et d'acides gras dans l'eau

Les formulations modèle sont des solutions aqueuses contenant des acides gras à chaînes longues (C18) et de l'Ethylène DiAmine (EDA). En présence d'EDA, les acides gras sont chargés. Ils possèdent des groupements acides carboxyliques qui sont sous leur forme carboxylate en présence d'une base forte. Les acides gras sont donc formés d'une tête hydrophile polaire et d'une chaîne longue carbonée (C18) hydrophobe. Ils se comportent comme des tensioactifs, capables de s'autoassembler en solution pour former des phases organisées, représentées schématiquement sur la figure 6.4. Les phases isotropes, à basse concentration, sont composées de micelles allongées, puis cylindriques (voir figure 6.4). En augmentant la concentration, les micelles cylindriques s'organisent en solution pour former une phase hexagonale, puis lamellaire.

Les formulations modèle sont préparées en mélangeant l'EDA à l'eau DI millipore, puis en ajoutant goutte à goutte l'acide gras sous vive agitation. Les solutions contiennent 1, 5, 10 et 70% massique d'EDA et d'acides gras dans l'eau à ratio molaire EDA/acides gras constant égal à 2.6. Les solutions faiblement concentrées sont réalisées à température

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

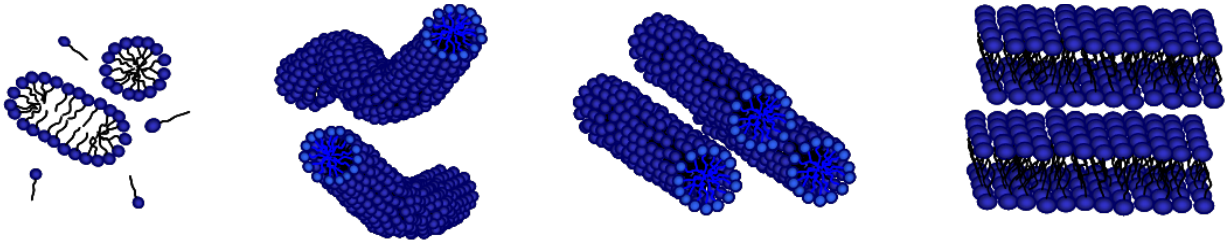

FIGURE 6.4 – Représentation schématique des différentes phases rencontrées dans des systèmes autoassemblés de tensioactifs. Pour des concentrations croissantes en tensioactifs, le système passe de phases isotropes, composées de micelles sphériques, puis cylindriques, qui s'organisent en réseau hexagonal. Enfin, le système forme une phase lamellaire, correspondant à l'empilement de bicouches d'acide gras, séparées par une phase aqueuse.

ambiante et à 70°C pour la solution à 70% pour permettre une bonne homogénéisation. Une concentration de 100 μmol/L de FITC est ajoutée en solution pour permettre une mesure de rhéologie en géométrie confinée. Les solutions sont stables dans le temps.

Hélène Fay (93) a établi le diagramme de phase de ces formulations modèle. Ce diagramme délimite les domaines d'existence des différentes phases, I : Isotrope, BSE, Biréfringente sous écoulement, H : Hexagonale et L : Lamellaire en fonction de la concentration en acides gras, notés AG sur la figure 6.5.

Les résultats (93) ont montré que les formulations à 1, 5, 10% forment des phases isotropes, présentant des micelles allongées en solution, de diamètre moyen 3.6 nm. Ces systèmes présentent des propriétés lubrifiantes bien moins satisfaisantes (93) que le produit commercial.

La formulation à 70% d'EDA et d'acides gras s'organise en phase lamellaire, qui correspond à un empilement régulier de bicouches planes de tensioactifs, séparées par une phase aqueuse. La distance interlamellaire est d'environ 5 nm. Hélène Fay (93) a montré que ce système conduisait à la formation d'un film mince lubrifiant stable et épais, ayant de bonnes propriétés lubrifiantes.

6.1.3 Formulations modèle en présence de zinc : un mélange d'EDA et d'acides gras dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc

Aux formulations modèle présentées précédemment, sont ajoutées différentes concentrations d'acétate de zinc à ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras fixés. Au cours du tréfilage (93), il a été montré que des ions Zn^{2+} issus du laiton passent en solution. Ils conduisent à la formation de cristallites lamellaires qui améliorent les performances de lubrification de la solution. En présence de zinc, les formulations modèle présentent des vésicules unilamellaires de grandes tailles. Il semblerait que l'ajout d'ions Zn^{2+} écrante les charges des acides gras, ce qui modifie par conséquent la courbure du « tensioactif ». Un changement des interactions dans les bicouches induit un changement de type de phase qui se traduit par l'apparition de vésicules en solution. En augmentant la concentration

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

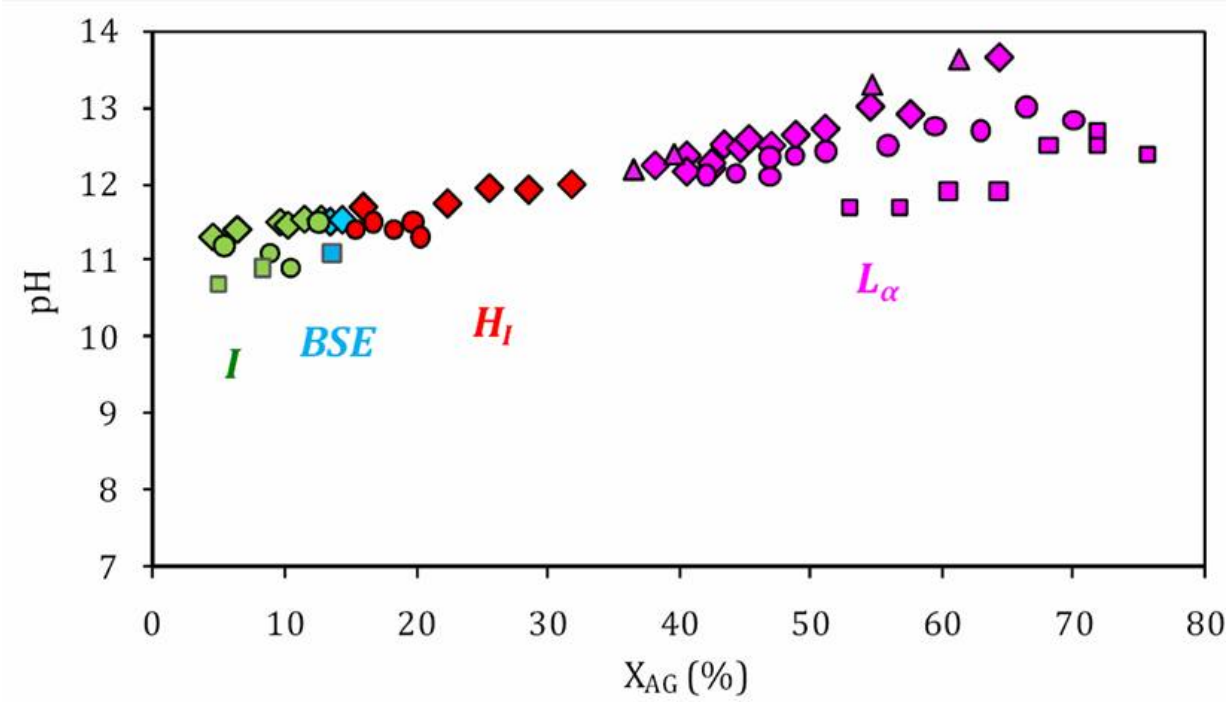

FIGURE 6.5 – Diagramme de phase de formulations modèle, composées d'un mélange d'EDA et d'acides gras dans l'eau. Ce diagramme a été établi par Hélène Fay (93). Ce diagramme délimite le domaine d'existence des différentes phases, I : Isotrope, BSE, Biréfringente sous écoulement, H : Hexagonale et L : Lamellaire en fonction de la fraction massique en acides gras, notée X_{AG}

en EDA et acides gras, la présence de zinc en solution conduit à la formation de vésicules plus grosses et plus nombreuses. Les formulations sont préparées à température ambiante en mélangeant l'EDA à l'eau DI millipore, puis en ajoutant goutte à goutte l'acide gras sous vive agitation. D'autre part, une solution mère d'acétate de zinc bihydratée est préparée à une concentration de 1 mol/L. L'acétate de zinc est ajouté goutte à goutte aux formulations sous vive agitation à différents ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras.

Nous avons fait varier le ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras entre 0.1 et 0.3 pour la solution ayant une fraction massique en EDA et acides gras de 5% dans l'eau et entre 0.06 et 0.3 pour la solution à 10% dans l'eau.

Les images des solutions ayant une fraction massique en EDA et acides gras de 5% et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de 0.1, 0.2 et 0.3 sont présentées sur la figure 6.6 a), avec les courbes d'écoulements associées en b).

La viscosité de la solution augmente d'un facteur presque 100 après ajout d'acétate de zinc à un ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras de 0.1. La solution prend un aspect gélifié, mais reste translucide. On soupçonne le passage par une phase de micelles géantes qui ont un comportement fortement viscoélastique. Pour un ratio de 0.2, la viscosité diminue légèrement et la solution devient trouble, ce qui est probablement dû à l'apparition de vésicules en solution. Enfin, pour un ratio de 0.3, la viscosité de la solution chute à nouveau

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

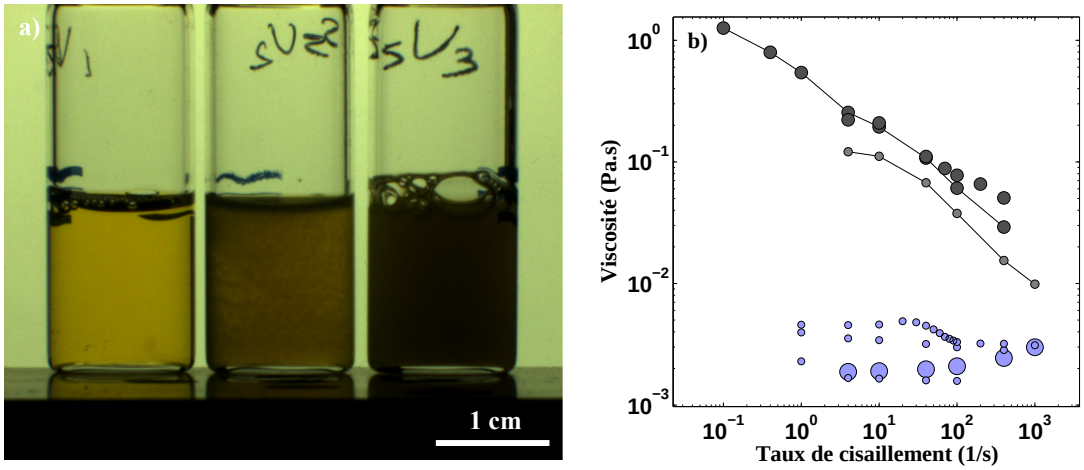

FIGURE 6.6 – a) Image des solutions ayant une fraction massique en EDA et acides gras de 5% dans l'eau et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de 0.1, 0.2 et 0.3 de gauche à droite et b) Viscosité, η en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ pour les solutions à 5% dans l'eau et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de ● 0, ● 0.1, ● 0.2 et ● 0.3

et la solution devient homogène et trouble.

Les images des solutions qui ont une fraction massique en EDA et acides gras de 10% dans l'eau et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de 0.06, 0.12, 0.18, 0.24 à 0.3 sont présentées sur la figure 6.7 a), avec les courbes d'écoulements associées en b).

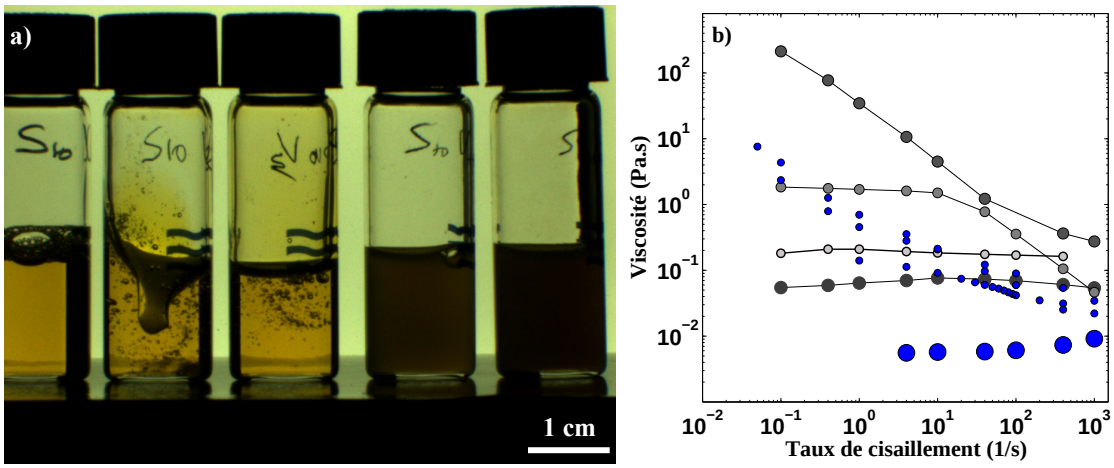

FIGURE 6.7 – a) Images des solutions ayant une fraction massique en EDA et acides gras de 10% dans l'eau et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de 0.06, 0.12, 0.18, 0.24 à 0.3 de gauche à droite et b) Viscosité, η en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ pour les solutions à 10% et des ratios molaires acétate de zinc/Acides Gras de ● 0, ● 0.06,● 0.12 et● 0.18, ● 0.24 et ● 0.3

La viscosité de la solution à 10% augmente d'un facteur 10, puis 1000 après ajout d'acétate de zinc à un ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras de 0.06 et 0.12. La solution

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

prend un aspect gélifié, mais reste translucide. La viscosité diminue d'un facteur 10 pour un ratio de 0.18 et reste translucide. La solution commence à se troubler pour un ratio de 0.24 et devient homogène et trouble pour un ratio de 0.3. La turbidité de la solution est probablement due à l'apparition de nombreuses vésicules en solution.

Les solutions choisies pour la suite de l'étude contiennent 1, 5 et 10% massique d'EDA et d'acides gras dans l'eau, et un ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras de 0.3. Elles sont observées en microscopie à contraste de phase. Les images obtenues sont présentées sur la figure 6.8 a) pour la solution à 1%, b) à 5% et c) à 10%.

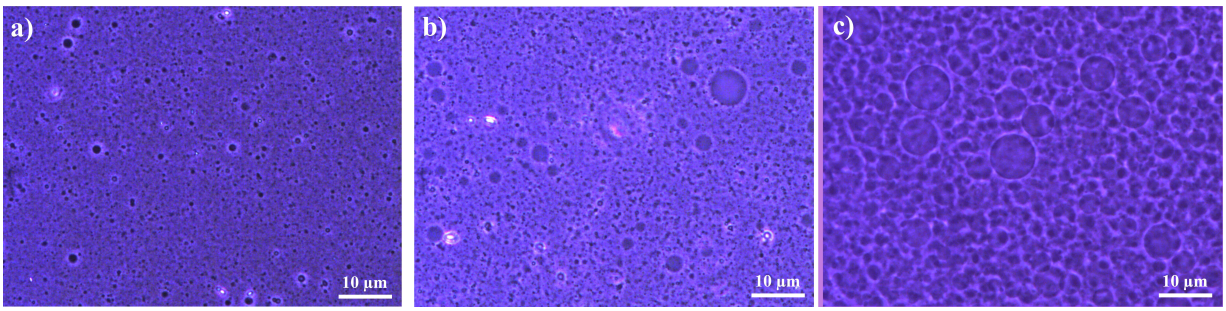

FIGURE 6.8 – Images des formulations modèle en présence de zinc pour une fraction massique d'EDA et d'acides gras croissante de a) 1% , b) 5% et c) 10% et un ratio molaire acétate de zinc/Acides Gras constant = 0.3.

On observe que l'ajout d'acétate de zinc dans les formulations modèle conduit à l'apparition de vésicules en solution. Le diamètre moyen des vésicules augmente avec la fraction massique en EDA et acides gras. Des vésicules de diamètre inférieur à 2 μ m sont visibles dans la solution à 1%. Dans la solution à 5%, les plus grosses vésicules font 8 μ m et leur taille moyenne est comprise entre 2 et 3 μ m. Dans la solution à 10%, le nombre de grosses vésicules a largement augmenté et leur diamètre moyen est compris entre 5 et 8 μ m.

Ce système présente des similitudes morphologiques avec la formulation commerciale, laquelle est une solution diluée qui présente des vésicules de 300 nm de diamètre moyen. D'autre part, les vésicules dans les formulations modèle avec ajout de zinc étant plus grosses que celles de la formulation commerciale, il est possible de regarder l'effet de taille des objets en les injectant dans des canaux de hauteur comprise entre 500 nm et 1500 nm.

Enfin, les solutions ne sont pas stables dans le temps au repos. On observe une coalescence des vésicules après quelques heures. Les formulations et les solutions d'acétate de zinc bihydratée sont donc fraîchement préparées juste avant chaque manipulation.

Pour conclure, les solutions choisies présentent des objets mous et déformables en solution aqueuse et exhibent des tailles caractéristiques très diverses allant de quelques nm pour les micelles à la dizaine de micromètres pour les vésicules monolamellaires.

Le tableau 6.1 rassemble les caractéristiques morphologiques des différentes formulations.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 6.1 – Tableau récapitulatif de la nature et de la taille caractéristique des objets présents dans les différentes solutions

Solution	Objets et tailles moyennes
eau EDA Acides Gras 1, 5 et 10% FITC	micelles sphériques et micelles allongées diamètre moyen = 3.6 nm
eau EDA Acides Gras 70% FITC	bicouches d'acides gras distance interlamellaire = 5 nm
eau EDA Acides Gras 1% FITC Acétate de zinc 0.3	vésicules diamètre moyen < 2 μm
eau EDA Acides Gras 5% FITC Acétate de zinc 0.3	vésicules diamètre moyen $\approx$ 2-3 μm
eau EDA Acides Gras 10% FITC Acétate de zinc 0.3	vésicules diamètre moyen $\approx$ 5-8 μm
Formulation commerciale Résorufine	vésicules diamètre moyen = 300 nm

6.2 Comparaison des rhéologies volumiques et à l'échelle sub-micronique

Dans cette partie, nous nous attachons à décrire les rhéologies volumiques et confinées des solutions. Les mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement sont réalisées avec un rhéomètre en géométrie cône-plan. La rhéologie en milieu confiné est étudiée grâce à la mesure de vitesse par extinction de fluorescence. Les fluides sont injectés dans des dispositifs micro- nanofluidiques en verre de hauteur de canaux variable. Les écoulements sont contrôlés en pression et une mesure de la vitesse d'écoulement permet de remonter à la viscosité du fluide.

6.2.1 Formulations modèle : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau et formulation commerciale

6.2.1.1 Rhéologie volumique : systèmes newtoniens

La figure 6.9 représente les courbes d'écoulement des formulations modèle, obtenues en rhéométrie classique.

Les solutions présentent un comportement newtonien. On reporte leur viscosité dans le tableau 6.2 :

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

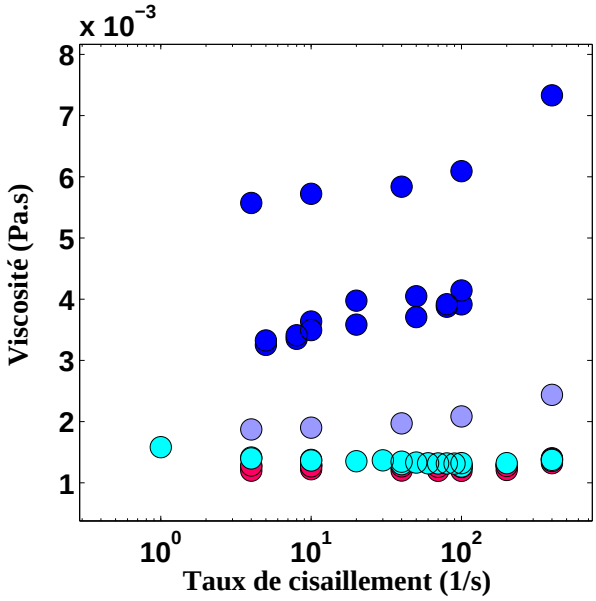

FIGURE 6.9 – Viscosité, η en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ pour les solutions à ● 1%, ● 5% et ● 10% ainsi que pour la solution issue d'une ● formulation commerciale.

TABLE 6.2 – Viscosité, η des solutions formulations modèle (mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau) et commerciale.

Solution	Viscosité, η (Pa.s)
eau EDA Acides Gras 1% FITC	1.4×10^{-3}
eau EDA Acides Gras 5% FITC	1.9×10^{-3}
eau EDA Acides Gras 10% FITC	4.6×10^{-3}
Formulation commerciale Résorufine	1.2×10^{-3}

6.2.1.2 Rhéologie à l'échelle sub-micronique

Les solutions présentant des phases isotropes (mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau et le lubrifiant commercial) sont injectées dans des canaux de hauteur comprise entre 175 nm à 4527 nm. La figure 6.10 représente les vitesses moyennes d'écoulement, v_0 en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux pour différentes hauteurs de nanocanaux, h.

On observe que la vitesse moyenne varie linéairement avec le gradient de pression. On peut donc calculer la viscosité effective du fluide à partir de la formule 6.1 de Poiseuille pour un écoulement entre deux plans infinis :

$$v_0 = \frac{h^2}{12\ \eta_{eff}}\,(P_2 - P_1)\,\frac{L - L_i}{L\ l}. \tag{6.1}$$

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

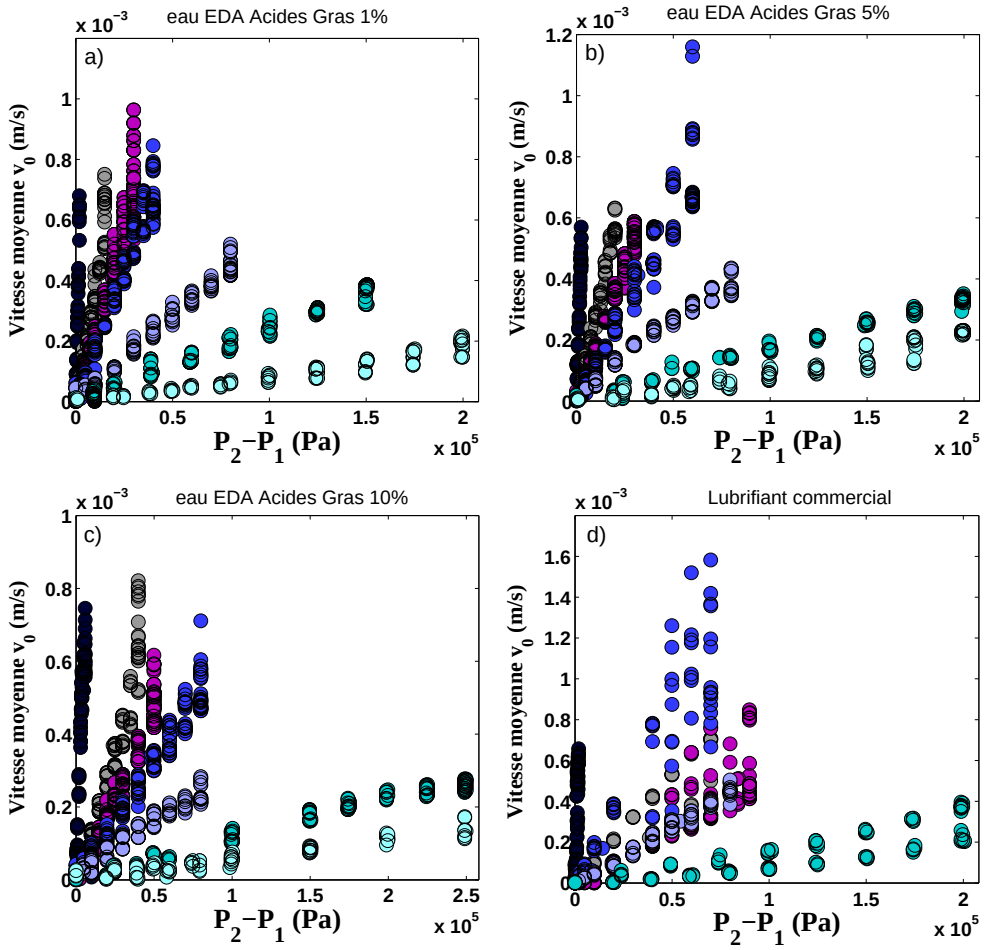

FIGURE 6.10 – Vitesse moyenne v_0 mesurée par extinction de fluorescence en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux $P_2 - P_1$ pour des mélanges d'EDA et d'acides gras à a) 1%, b) 5% et c) 10% dans l'eau et d) formulation commerciale pour différentes hauteurs de nanocanaux, h de 0.175 à 4.5×10^{-6} m : (● 0.180, ● 0.380, ● 0.530, ● 0.600, ● 0.980, ● 1.5272, ● 4.527).

Les viscosités obtenues en géométrie confinée sont comparées aux viscosités volumiques.

6.2.1.3 Evolution de la viscosité avec le confinement

La figure 6.11 représente les viscosités effectives, η_{eff} (●) mesurées dans des nanocanaux de hauteur h, comprise entre 175 nm à 4527 nm. Globalement, les viscosités mesurées en géométrie confinée sont de l'ordre de celles mesurées en volume (■) pour toutes les solutions comportant une phase isotrope, quelle que soit la hauteur du canal. En outre, on remarque que les mesures de viscosité en géométrie confinée sont bruitées. La dispersion des mesures est de 1 mPa.s. On peut affirmer que le confinement des solutions, présentant une phase isotrope, dans des canaux de hauteur supérieure à 180 nm, n'affecte pas ou

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

peu leur viscosité effective. D'autre part, la viscosité des solutions étant proche de celle du solvant, on ne s'attend pas à observer une réduction importante de la viscosité effective avec le confinement.

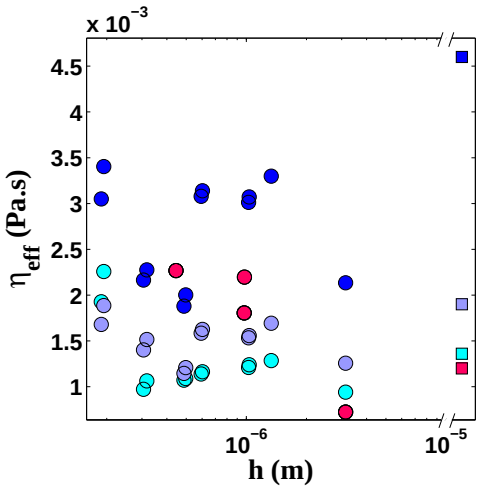

FIGURE 6.11 – Viscosité effective, η_{eff} (●) mesurées dans des nanocanaux de hauteur h, comprise entre 175 nm à 3000 nm pour les mélanges d'EDA et d'acides gras à ● 1%, ● 5% et ● 10% dans l'eau, ainsi que pour la solution issue d'une ● formulation commerciale. Viscosités volumiques (■) mesurées au rhéomètre.

6.2.2 Formulation modèle : mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau en phase lamellaire

6.2.2.1 Rhéologie volumique : système rhéofluidifiant

La courbe d'écoulement du mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau est représentée sur la figure 6.12. La solution présente une organisation en phase lamellaire, constituée de bicouches d'acides gras, capables de glisser les unes par rapport aux autres. Le mélange présente un comportement rhéofluidifiant. Sa viscosité η est de 1.6 Pa.s à un taux de cisaillement de 10 s^{-1}, soit plus de 1000 fois la viscosité de l'eau et des phases isotropes. L'ajustement de la courbe d'écoulement avec une loi de puissance donne $\eta = 7.5\dot{\gamma}^{-0.66}$. Ces mesures sont en accord avec les études précédentes (93). Ce type de comportement a déjà été observé sur des systèmes présentant des phases lamellaires. Par exemple, Roux *et al.* (96) montrent la présence de deux plateaux newtoniens à bas et à haut taux de cisaillement, avec une rhéofluidification pour des taux de cisaillement compris entre 1 et 100 s^{-1} en loi de puissance $\eta = A\dot{\gamma}^{-0.8}$ pour un mélange SDS/pentanol/dodécane à 71% dans l'eau.

6.2.2.2 Rhéologie confinée : fluide à seuil

Du fait de sa viscosité très élevée, la phase lamellaire (mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau) a pu être injectée dans les dispositifs micro-nanofluidiques seulement. La

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

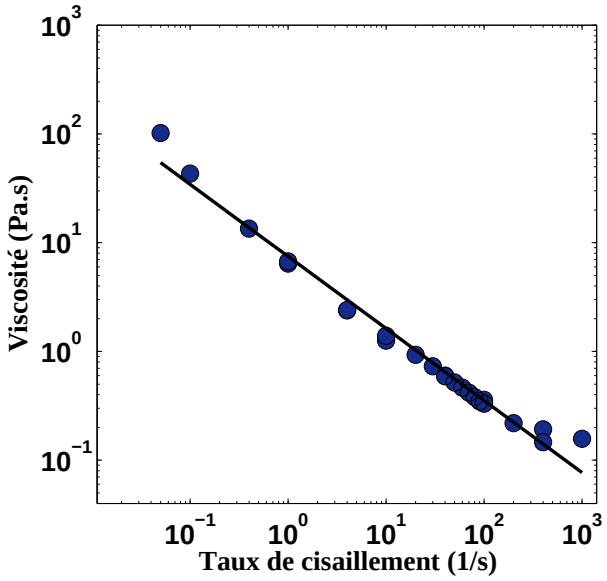

FIGURE 6.12 – Viscosité, η du mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau, présentant une phase lamellaire ● en fonction du taux de cisaillement et ajustement avec une loi de puissance $\eta = 7.5\dot{\gamma}^{-0.66}$ (——), caractérisant la rhéofluidification de la solution.

hauteur des canaux est de 980 et 1500 nm. Son injection requiert de monter à une pression de 4.5 bars, sans quoi on n'observe pas d'écoulement du fluide. Ces pressions sont proches de la contrainte maximale que peut supporter le verre.

D'une part, lorsque le fluide s'écoule dans des canaux, on observe l'apparition de stries de plus grande intensité de fluorescence dans la solution. Ces stries apparaissent lorsque le fluide est mis en écoulement et se déplacent à la même vitesse que le fluide. Deux images de nanocanaux de a) 980 nm et b) 1500 nm de hauteur sont présentées sur la figure 6.13. Le fluide en écoulement dans ces canaux présente des stries qui peuvent laisser penser à la présence de défauts dans les bicouches d'acides gras et qui permettent l'écoulement du fluide.

Les mesures de vitesse moyenne dans un canal de 1500 nm sont représentées sur la figure 6.14.

Le système semble présenter un seuil d'écoulement puisque la vitesse reste proche de zéro jusqu'à ce que le gradient de pression dépasse 2.5×10^5 Pa, correspondant à une contrainte de cisaillement seuil de 190 Pa, en prenant la formule $\sigma_P = (\Delta P_i/L)(h/2)$ avec $\Delta P_i = (P_2 - P_1)\left((L - L_i)/L\right)$. Dans cette expérience, une ou deux mesures de vitesse, très rapprochées dans le temps, sont réalisées pour chaque gradient de pression.

D'autre part, on remarque des fluctuations temporelles de vitesses importantes pour un gradient de pression fixé. Le protocole de l'expérience est modifié : pour chaque gradient de pression appliqué aux bornes d'un microcanal de 980 nm, une dixaine de mesures de vitesse espacées dans le temps sont réalisées. Des fluctuations temporelles sont observables sur la figure 6.15. Elles sont à l'origine d'une dispersion des points expérimentaux qui n'est

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

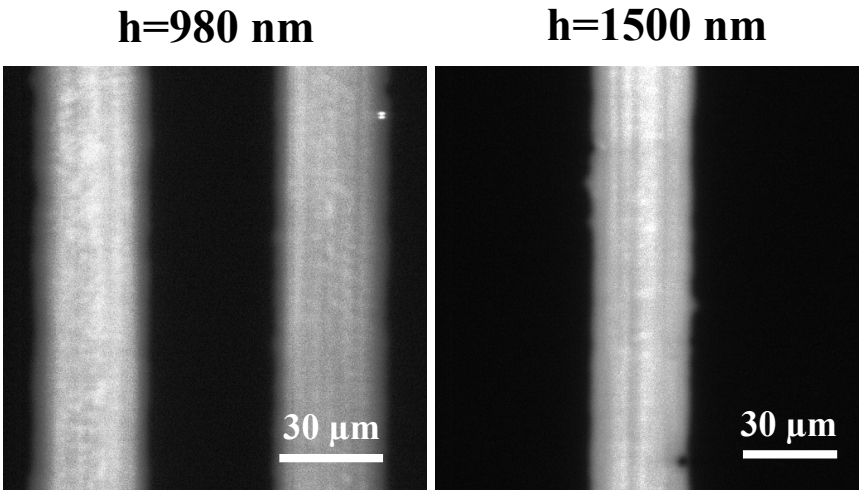

FIGURE 6.13 – Images d'un mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau s'écoulant dans des canaux de hauteur h, égale à 980 nm et 1500 nm.

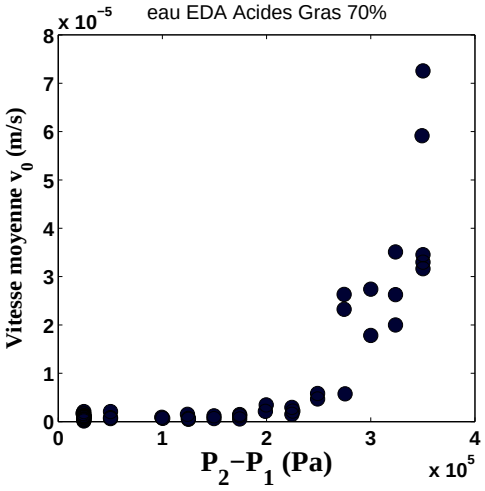

FIGURE 6.14 – Vitesse moyenne v_0 mesurée par extinction de fluorescence en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux $P_2 - P_1$ pour un mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau pour des canaux de hauteur h de 1500 nm.

pas reliée à l'incertitude de mesure. En effet, la méthode d'extinction de fluorescence nous permet de mesurer des vitesses entre 10^{-6} et 10^{-3} m/s. Bien que les vitesses mesurées soient proches de la limite basse de la gamme de vitesse, la phase lamellaire ayant une forte viscosité, les mesures de vitesses restent précises. La vitesse de diffusion des molécules fluorescentes est très faible dans un fluide de viscosité élevée. La ligne photoblanchie reste parfaitement résolue tout au long de la mesure. Il semble que le seuil d'écoulement n'a pas été franchi dans cette expérience puisque les vitesses restent très faibles, de l'ordre de 10^{-5} m/s.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

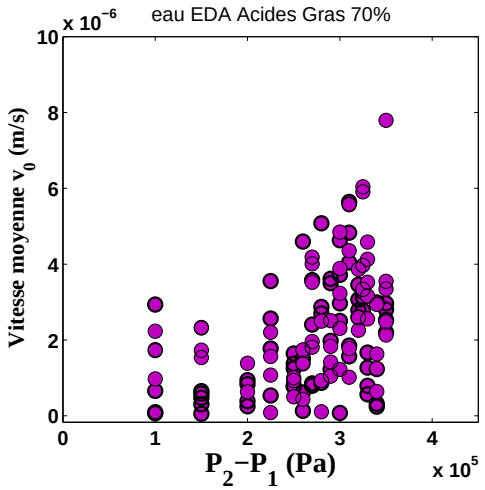

FIGURE 6.15 – Vitesse moyenne v_0 mesurée par extinction de fluorescence en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux $P_2 - P_1$ pour un mélange d'EDA et d'acides gras à 70% dans l'eau pour un canal de hauteur h de 980 nm.

Tout laisse à penser que la rhéologie de la phase lamellaire est modifiée par le confinement, puisqu'on passe d'un système rhéofluidifiant en volume à l'apparition d'un seuil d'écoulement important en géométrie confinée. Les fluctuations de vitesse peuvent faire penser à un mécanisme de stick-slip de la phase lamellaire en géométrie confinée. Ce mécanisme a été mis en évidence sur d'autres systèmes autoassemblés de tensioactifs en phase lamellaire (97). Il serait intéressant de vérifier la reproductibilité du comportement en géométrie confinée, en étudiant par exemple l'évolution de la contrainte de cisaillement seuil avec le confinement, et d'étudier les fluctuations temporelles de vitesse. Il serait également intéressant de relier les fluctuations de vitesse et le seuil d'écoulement à l'apparition de défauts dans la structure en bicouches de la solution.

6.2.3 Formulations modèle en présence de zinc : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc

Les solutions sont composées d'un mélange d'EDA et d'acides gras à 1, 5 et 10% massique dans l'eau contenant de l'acétate de zinc à un ratio molaire acétate de zinc/acides gras de 0.3. Les observations en microscopie permettent de mettre en évidence la présence de vésicules unilamellaires de tailles inférieures à 2 μm pour la solution à 1%, inférieures à 5 μm pour la solution à 5% et inférieures à 8 μ m pour la solution à 10%.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

6.2.3.1 Rhéologie volumique

La rhéologie volumique des formulations modèle à 1, 5 et 10% avec ajout d'acétate de zinc est caractérisée en rhéométrie classique et présentée sur la figure 6.16. Les courbes d'écoulement sont comparées aux solutions équivalentes sans ajout d'acétate de zinc.

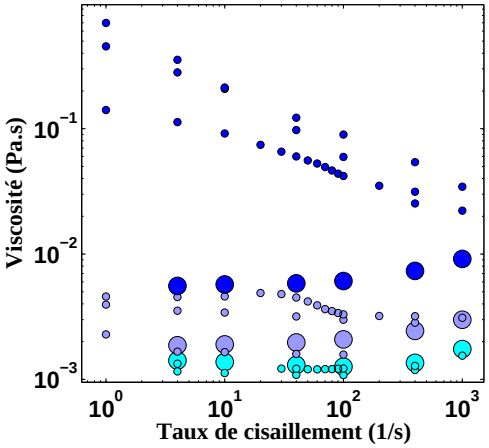

FIGURE 6.16 – Viscosité des formulations modèle composées d'un mélange d'EDA et d'acides gras à • 1%, • 5% et • 10% dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc et sans ajout d'acétate de zinc à • 1%, • 5% et • 10%.

Comme observé précédemment, la viscosité des solutions composées d'un mélange d'EDA et d'acides gras à 5% et 10% dans l'eau augmente en présence d'acétate de zinc et diminue légèrement pour le système à 1%. Les solutions sont préparées juste avant la manipulation puisque elles se déstabilisent au repos par coalescence des vésicules. D'autres études soulignent également la faible stabilité temporelle des vésicules. Ainsi, trois solutions distinctes du système à 5 et 10% ont été mesurées au rhéomètre. Il est difficile de préparer des solutions strictement identiques et la faible stabilité de la solution au repos peut expliquer la dispersion des mesures de viscosité.

La solution à 10% présente un caractère rhéofluidifiant. L'ajustement des points expérimentaux avec une loi de puissance donne $\eta = A\dot{\gamma}^{-0.55}$. La solution à 5% est newtonienne, même si une légère rhéofluidification est observée sur l'une des solutions. La solution à 1% est newtonienne. Les valeurs de viscosité moyenne, mesurées sur plusieurs solutions à un taux de cisaillement de 400 s^{-1}, sont rassemblées dans le tableau 6.3 :

6.2.3.2 Rhéologie à l'échelle sub-micronique

Enfin, les formulations modèle en présence d'acétate de zinc sont injectées dans des canaux de 530 à 1500 nm de hauteur. Les solutions présentent des vésicules de grande taille en solution, d'intensité de fluorescence plus faible. Nous avons adapté l'analyse d'images pour que la présence d'objets moins intenses en solution ne perturbe pas le suivi de la ligne photoblanchie en écoulement. L'analyse précédente ajuste le signal fluorescent de chaque

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

TABLE 6.3 – Viscosité η des solutions qui présentent une phase anisotrope constituée de vésicules : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc.

Solution	Viscosité, η (Pa.s) à $\dot{\gamma}$=400 s^{-1}
eau EDA Acides Gras 1% FITC Acétate de zinc	1×10^{-3}
eau EDA Acides Gras 5% FITC Acétate de zinc	$\approx 4.5\times10^{-3}$
eau EDA Acides Gras 10% FITC Acétate de zinc	$\approx 3\times10^{-2}$

image avec une fonction gaussienne pour déterminer la position de la ligne à un temps t. L'analyse actuelle ajuste l'ensemble des signaux fluorescents de chaque image mis les uns à la suite des autres avec une somme de fonctions gaussiennes. Cette dernière méthode est plus robuste que la précédente puisque le paramètre ajustable est directement la vitesse du fluide. Cependant, l'ajustement des lignes photoblanchies en largeur n'est pas satisfaisant. Il n'est donc pas possible de l'appliquer pour déterminer le coefficient de diffusion effectif des molécules fluorescentes.

Les mesures de vitesse moyenne v_0 en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux pour différentes hauteurs de nanocanaux h sont représentées sur la figure 6.17.

Pour la plupart des solutions, la vitesse moyenne varie linéairement avec le gradient de pression, sauf pour la solution à 10% qui montre un comportement rhéofluidifiant en géométrie confinée. En première approximation, une viscosité effective peut être calculée et comparée à la viscosité volumique moyenne sur plusieurs solutions. Les viscosités sont mesurées à un taux de cisaillement de 400 s^{-1} qui correspond au taux de cisaillement maximum exploré dans les expériences en dispositifs micro-nanofluidiques pour ces systèmes.

6.2.3.3 Evolution de la viscosité avec le confinement

La figure 6.18 représente les viscosités effectives, η_{eff} (●) mesurées dans des nanocanaux de hauteur h, comprise entre 530 nm à 1500 nm. On observe une diminution de viscosité d'un facteur 4 pour les systèmes à 5% et 10% entre la viscosité volumique (■) et la viscosité effective mesurée dans des canaux de hauteur 1530, 980, 600 et 530 nm. On peut affirmer que le confinement affecte la rhéologie des solutions présentant des vésicules dont la taille est supérieure à la hauteur des canaux.

Une première hypothèse pour expliquer la réduction de viscosité est reliée à une modification de la taille des vésicules en solution. On peut penser que l'écoulement en géométrie confinée induit une diminution de la taille des vésicules en solution. C'est un phénomène que nous avons pu observer dans les nanocanaux. Ainsi, à surface de bicouche d'acides gras constante, le volume d'eau encapsulé dans les vésicules diminue, ce qui diminue la viscosité de la solution. Quelques images de vésicules en écoulement dans des canaux de 580 et 980 nm sont présentées sur la figure 6.19. L'image en bas à droite montre une rupture de vésicule dans l'écoulement. La vésicule s'étire dans le sens de l'écoulement avant de se

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

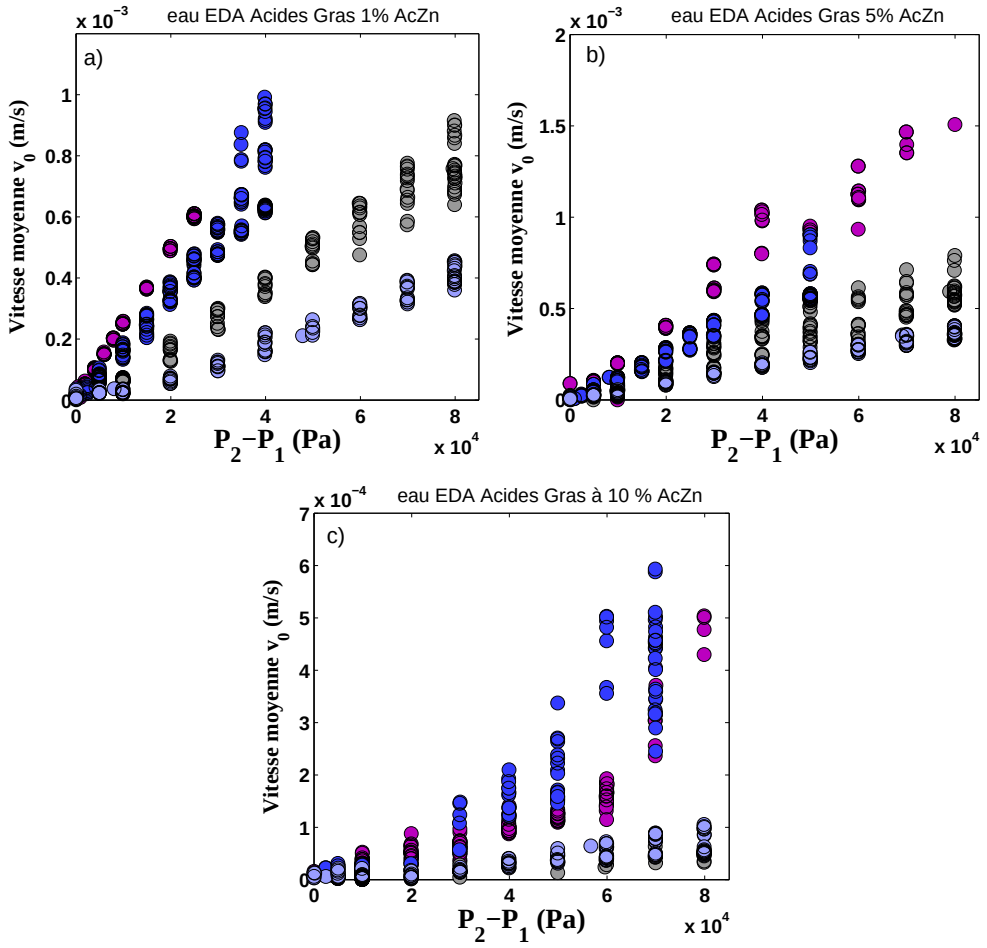

FIGURE 6.17 – Vitesse moyenne v_0 mesurée par extinction de fluorescence en fonction du gradient de pression imposé aux bornes des microcanaux $P_2 - P_1$ pour des mélanges d'EDA et d'acides gras en présence d'acétate de zinc à a) 1%, b) 5% et c) 10% dans l'eau pour différentes hauteurs de nanocanaux, h de 0.500 à 1.5×10^{-6} m : (● 0.530, ● 0.600, ● 0.980, ● 1.5272).

casser.

Une estimation de la taille des plus grandes vésicules présentes sur chaque image de la figure 6.19 pour différentes solutions est proposée dans le tableau 6.4.

Une diminution similaire de la taille des vésicules en solution a également été observée lors de précédentes études (98). Il a été montré qu'à partir d'un cisaillement très élevé d'environ 2×10^5 s^1, la taille des vésicules diminue après passage dans un capillaire de 250 μm de diamètre, tout comme la viscosité de la solution.

D'autre part, cette diminution de viscosité effective peut être due à une filtration des vésicules par leur taille par exemple ou à un glissement des solutions aux parois. Les vésicules ont également tendance à s'adsorber sur les parois de verre des canaux à faible taux de cisaillement. Enfin, une étude plus systématique de la taille des vésicules en solution en fonction de la hauteur des canaux est nécessaire pour comprendre et confirmer ou non

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

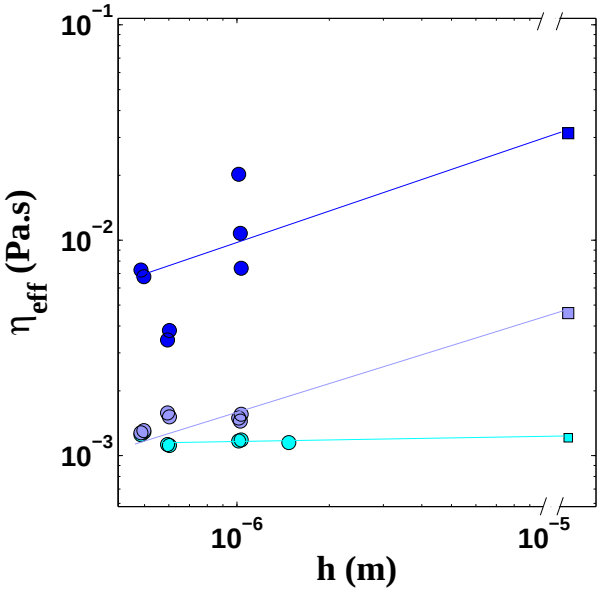

FIGURE 6.18 – Viscosité effective, η_{eff} (●) mesurée dans des nanocanaux de hauteur h, comprise entre 500 nm à 1500 nm pour les mélanges d'EDA et d'acides gras en présence d'acétate de zinc à ● 1%, ● 5% et ● 10% dans l'eau. Viscosités volumiques (■) à un taux de cisaillement de 400 s^{-1} mesurées au rhéomètre.

TABLE 6.4 – Taille des plus grandes vésicules présentes en solution

Solution	Taille maximum des vésicules (μm)	
	Canal de hauteur h=980 nm	Canal de hauteur h=530 nm
eau EDA Acides Gras 1% FITC Acétate de zinc	1.3	0.6
eau EDA Acides Gras 5% FITC Acétate de zinc	entre 0.9 et 3	entre 1 et 2
eau EDA Acides Gras 10% FITC Acétate de zinc	entre 5 et 25	entre 3 et 15

les tendances observées dans cette partie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la rhéologie de systèmes autoassemblés de tensioactifs.

Dans une première partie, nous présentons les formulations de lubrifiant étudiées et leurs caractéristiques morphologiques à la lumière des travaux précédents (93). Nous appliquons ensuite la méthode de mesure de vitesse par extinction de fluorescence pour étudier la rhéologie des solutions autoassemblées de tensioactifs aux petites échelles.

Les formulations dites modèle sont composées d'éthylène diamine (EDA) et d'un mé-

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

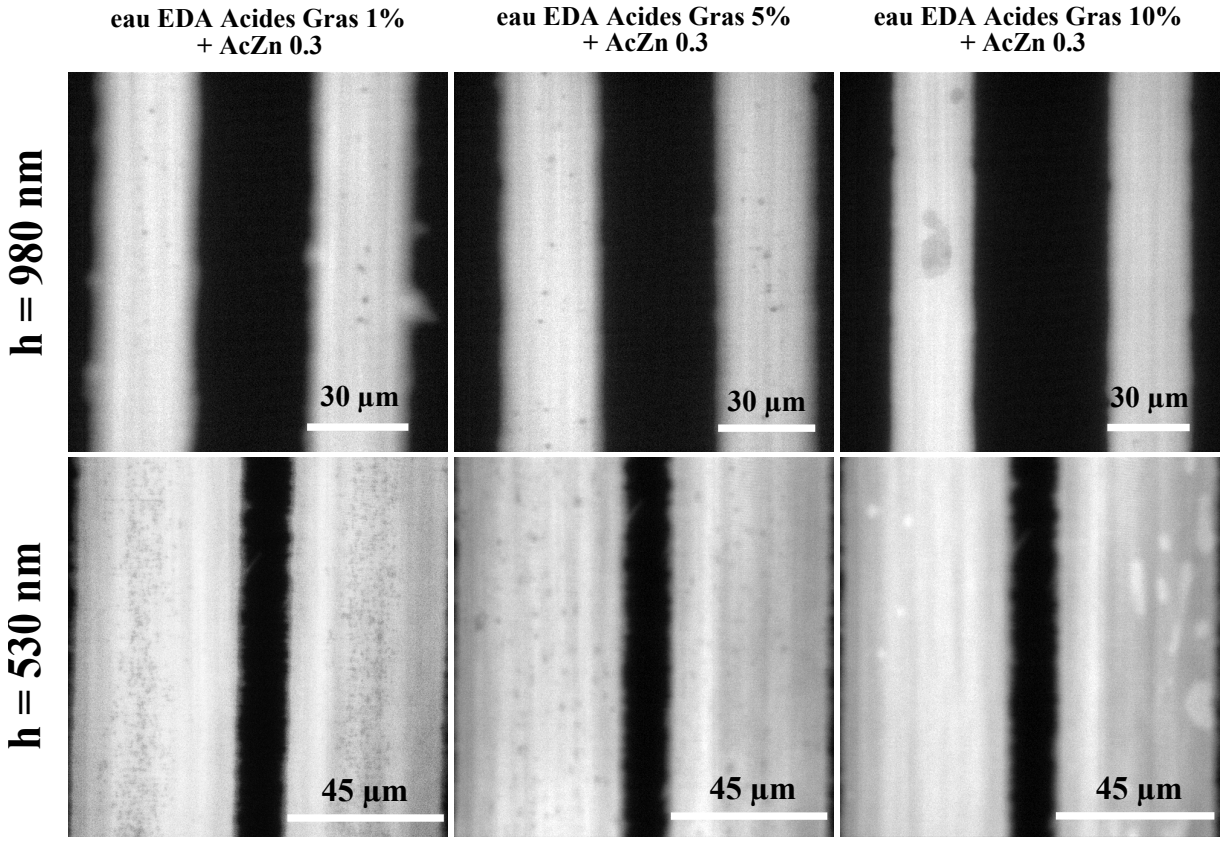

FIGURE 6.19 – Images des formulations modèle en présence de zinc : mélanges d'EDA et d'acides gras à 1%, 5% et 10% dans l'eau avec ajout d'acétate de zinc qui s'écoulent dans des canaux de 580 nm et 980 nm. Les vésicules sont visibles sur les images grâce à leur moindre fluorescence. Sous certaines conditions de visualisation, les vésicules sont plus fluorescentes que la phase continue (image en bas à droite).

lange d'acides gras à chaînes longues (C18). En présence d'EDA, les molécules d'acides gras sont chargées et possèdent des propriétés tensioactives. En fonction de la concentration, les molécules s'auto-organisent en solution pour former différentes phases.

Les solutions à 1%, 5% et 10% d'EDA et d'acides gras dans l'eau présentent des micelles allongées de diamètre 3.6 nm. Elles ont un comportement newtonien en volume, comme en géométrie confinée. Aucune dépendance de la rhéologie avec le confinement n'est observée, du moins jusqu'à 175 nm. Les tailles caractéristiques mises en jeu dans ces formulations modèle diluées, d'environ 4 nm, sont bien inférieures à celle des canaux. Les objets en solution ne subissent pas un confinement fort. D'autre part, la viscosité de telles solutions étant proche de celle du solvant, on ne s'attend pas à observer une réduction notable de la viscosité effective.

La solution à 70% d'EDA et d'acides gras dans l'eau s'organise suivant une phase lamellaire, formée par l'empilement de bicouches d'acides gras. La distance entre deux bicouches est de quelques nanomètres. Elle a un comportement rhéofluidifiant en volume,

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

qui est modifié en géométrie confinée. En confinant cette solution dans des canaux d'environ 1 μm, une contrainte seuil d'écoulement apparaît. En deçà de cette contrainte, le fluide ne s'écoule pas. Au-delà, l'aspect visuel de la solution est modifié par des stries qui peuvent faire penser à des défauts dans les bicouches d'acides gras. Le fluide s'écoule avec des fluctuations de vitesses importantes. La rhéologie d'une solution qui présente une phase lamellaire est donc modifiée avec un confinement micrométrique.

Les solutions à 1%, 5% et 10% d'EDA et d'acides gras dans l'eau, avec un ratio molaire acétate de zinc/acides gras de 0.3, présentent des vésicules en solution, tout comme la formulation commerciale. Leur taille varie entre 300 nm et 10 μm, respectivement pour la formulation commerciale et les solutions aqueuses d'EDA et d'acides gras de concentrations croissantes, en présence d'acétate de zinc. La formulation commerciale et la solution à 1% ont un comportement newtonien en volume. Leur rhéologie n'est pas modifiée par le confinement, du moins jusqu'à 500 nm. La solution à 5% montre un caractère légèrement rhéofluidifiant, tandis que celle à 10% est fortement rhéofluidifiante en volume. Une réduction de la viscosité effective est observée en géométrie confinée. Elle diminue d'un facteur 4 pour la solution à 5% et à 10%. Cette réduction de la viscosité effective peut être reliée à leur filtration ou au glissement des solutions sur les parois. Cependant des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure sur ce point. La diminution de la taille des vésicules à cause du confinement pourrait également conduire à une réduction de viscosité. A surface de bicouche d'acides gras constante, de plus petites vésicules encapsulent moins d'eau. Ceci conduit à une diminution du volume occupé par les vésicules et donc à une diminution de la viscosité. L'allongement des vésicules dans le sens de l'écoulement, parfois suivi de cassures, a été observé au cours des expériences. Une étude systématique de la taille des vésicules en fonction du confinement serait intéressante pour poursuivre la réflexion.

Soulignons le défi expérimental lié à cette étude. Le pH élevé des solutions (pH=11) conduit souvent au décollement des nanoports qui permettent l'injection des fluides. La forte viscosité ($\approx$ 1 Pa.s à 10 s^{-1}) de la solution à 70% massique d'EDA et d'acides gras dans l'eau implique de monter à des pressions élevées (4.5 bars), proches de la contrainte limite de cassure du verre. Après injection d'une telle solution, le motif microfluidique est inutilisable. Pour les autres solutions, un nettoyage à la soude s'avère efficace. D'autre part, les solutions de lubrifiant modèle, qui contiennent du zinc, sont instables dans le temps. Les vésicules coalescent quand la solution est laissée plusieurs heures au repos. Il est difficile de préparer deux solutions strictement identiques. Ceci implique une certaine variabilité des caractéristiques morphologiques et induit une dispersion des données.

Le travail présenté dans ce chapitre contribue à l'étude des effets du confinement sur la rhéologie des systèmes autoassemblés de tensioactifs. La méthode d'extinction de fluorescence est donc applicable à différents fluides complexes. Cette investigation a été l'occasion de tester la résistance à la contrainte de nos dispositifs en verre et d'instrumenter un contrôleur de pression capable d'atteindre 9 bars. Une analyse d'image plus robuste a également été développée pour que la présence d'objets moins intense en solution ne vienne pas perturber la détection de la position de la ligne photoblanchie à partir des signaux de fluorescence. Cette étude constitue une avancée modeste pour la compréhension

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

des mécanismes de lubrification. Une modification du comportement rhéologique du fait du confinement a été observée dans les systèmes présentant une phase lamellaire ou des vésicules de grande taille. En particulier, l'observation d'une contrainte seuil dans les phases lamellaires montre que ce système est très affecté par la proximité des surfaces. Une étude plus systématique pourrait être envisagée pour répondre aux nombreuses questions restées ouvertes.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse, nous avons montré l'influence du confinement sur les écoulements de fluides complexes. Tout d'abord, une méthode de fabrication de dispositifs micro-nanofluidiques en verre ou en verre-silicium est développée. Les techniques classiques de photolithographie et de gravure chimique sont appliquées. L'enjeu expérimental lié à la fabrication de canaux sub-microniques est le flambage du verre au cours de la fermeture des canaux par collage thermique ou anodique. Ce dispositif est dimensionné pour pouvoir contrôler les écoulements en pression.

De plus, une technique de mesure de vitesse d'écoulement par extinction de fluorescence dans des canaux sub-microniques est mise au point. Les méthodes basées sur des signaux de fluorescence offrent une grande sensibilité et constituent des techniques de choix à l'échelle de la centaine de nanomètres. La gamme de vitesse mesurable s'étend de 10^{-6} m/s à 10^{-3} m/s. Cette gamme est seulement limitée par la vitesse de diffusion du fluorophore pour les basses vitesses et par l'apparition de la dispersion de Taylor à haute vitesse. En contrôlant le gradient de pression et en mesurant la vitesse de l'écoulement, nous déterminons la viscosité effective du fluide à une contrainte donnée. Les viscosités mesurables avec une bonne précisions sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-1} Pa.s.

Ensuite, nous décrivons théoriquement les solutions de polymères. Nous nous intéressons à deux familles de solution : les solutions de polystyrènes en solvant organique et les solutions aqueuses de polyacrylamides. L'un est un polymère neutre modèle ; l'autre est un polyélectrolyte. Le panel de solutions choisies offre différentes tailles d'objets, conformations, régimes de concentration, natures des interactions avec les surfaces et rhéologies. Les propriétés rhéologiques sont caractérisées par une méthode de rhéométrie classique. En nous appuyant sur quelques arguments théoriques, il est possible d'en déduire le régime de concentration et la taille des pelotes en solution. Pour la plupart des solutions de polymères choisies, la taille des chaînes est inférieure à la hauteur des canaux, excepté pour les solutions de polyacrylamides de forte masse molaire.

Par suite, nous exposons les propriétés de glissement des solutions de polymères sur les surfaces d'un canal microfluidique. Deux méthodes sont développées pour mesurer les vitesses de glissement aux parois, l'une est directe et l'autre indirecte. Nous déterminons des profils de vitesse par suivi de particule pour étudier les solutions aqueuses de polyacrylamides. Par une détection de la position de chaque particule verticalement, nous parvenons à mesurer avec précision un profil de vitesse continu et résolu proche des parois. La deuxième méthode de rhéométrie capillaire, dite méthode de Rabinowitsch, est appliquée à l'étude

du glissement des solutions de polystyrènes. Elle consiste à mesurer le débit dans des capillaires de section variable en fonction du gradient de pression imposé. Le glissement ayant une contribution croissance avec l'augmentation du rapport surface sur volume des canaux, il est possible d'accéder à une mesure de vitesse de glissement. Quel que soit le système, la longueur de glissement est comprise entre 2 et 12 μm. Plusieurs mécanismes de glissement sont décrits dans la littérature. Nous privilégions le mécanisme de glissement par la présence d'une couche de déplétion, dont l'épaisseur varie dans l'écoulement par migration des chaînes vers le centre du canal.

Enfin, nous mettons en évidence la présence d'effets de confinement sur les écoulements de solutions de polymères. Les solutions de polymères sont injectées dans des canaux sub-microniques de différentes tailles. Nous appliquons la méthode de mesure de vitesse par extinction de fluorescence pour déterminer la viscosité effective des solutions. Quelle que soit la solution, nous observons une réduction de la viscosité effective avec l'augmentation du confinement. Nous relions cette réduction de viscosité avec le glissement des fluides aux surfaces. Nous avons constaté que la réduction de viscosité prédite, dans le cas d'un glissement identique en micro et en nanocanal, était plus faible qu'escompté. En géométrie confinée, la vitesse de glissement dépend à la fois de la contrainte à la paroi et de la hauteur des canaux h. Nous avons d'ailleurs observé que la vitesse moyenne d'une solution de polymères dans une nanofente était plus faible que la vitesse de glissement dans un canal microfluidique pour une contrainte à la paroi identique. Le glissement est fortement réduit par le confinement. Á partir d'une certaine taille de canal, les interactions hydrodynamiques motrices de la migration sont écrantées. Les résultats obtenus valident expérimentalement certaines prédictions théoriques.

En ouverture, la démarche expérimentale mise au point pour l'étude des solutions de polymères à l'échelle sub-micronique est appliquée à d'autres fluides complexes. Nous présentons une étude préliminaire de la rhéologie de solutions aqueuses de tensioactifs. Les solutions sont composées d'éthylène diamine (EDA) et d'un mélange d'acides gras à chaînes longues (C18), capables de s'auto-organiser en solution pour former différentes phases en fonction de la concentration. Cette investigation a été l'occasion d'évaluer les outils de caractérisation des écoulements aux petites échelles, développés au cours de ce travail de thèse, en termes de résistance à la contrainte de nos dispositifs en verre et d'analyse d'image, puisque la présence d'objets macroscopiques d'intensité variable en solution peut perturber la détection de la position de la ligne photoblanchie. Ces systèmes sont étudiés pour des applications liées à la lubrification des surfaces dans un procédé de tréfilage de fils d'acier laitonnés. Cette étude constitue une modeste avancée pour la compréhension des mécanismes de lubrification et soulève beaucoup de questions intéressantes.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Il serait intéressant de pousser plus loin notre réflexion sur les effets du confinement sur la rhéologie des solutions par exemple. Nous avons émis l'hypothèse que l'écoulement des solutions de polymères était piloté par le glissement. Une mesure de profil de vitesse à l'échelle sub-micronique nous permettrait de le confirmer, voire de dissocier le glissement, - phénomène de surface -, du comportement rhéologique des solutions. A notre connaissance, une seule technique offre cette possibilité. Kuang *et al.* (55) mesurent des profils de vitesse résolus à 20 nm dans un nanocanal de

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

360 nm. Les techniques de STED (Stimulated Emission Depletion Microscopy) couplée à la LIFPA (Laser Induced Fluorescence Photobleaching Anemometer) sont applicables à des solutions contenant un fluorophore au temps caractéristique de photoblanchiment très court, comme la coumarine. La solution est mise en écoulement dans un canal et son intensité de fluorescence est directement reliée à la vitesse du fluide. C'est une technique difficile à mettre en oeuvre qui requiert une calibration précise pour chaque fluide étudié. Arbour *et al.* (54) proposent une méthode ingénieuse de mesure de vitesse par FCS (Correlation Fluorescence Spectroscopy) à deux points focaux. D'autre part, la FCS est historiquement connue pour mesurer des coefficients de diffusion moléculaire qui pourraient être utilisés pour détecter des changements de conformation des chaînes de polymères dans un écoulement sub-micronique par exemple.

Ensuite, nous avons interprété la réduction du glissement avec le confinement par une inhibition du mécanisme de migration. Une mesure directe d'épaisseur de couche de déplétion pourrait valider notre hypothèse. Nous pensons à l'utilisation de polymères fluorescents. Le polystyrène que nous avons étudié est disponible commercialement sous forme fluorescente. Une telle étude permettrait de confirmer les tendances observées dans cette thèse sur les solutions de polymères neutres.

De surcroît, diminuer l'échelle de taille des canaux serait l'occasion d'étudier des effets de confinement plus forts de macromolécules ou de filtration de solutions de polymères par exemple.

Enfin, la méthode mise en place est généralisable à d'autres systèmes. Nous avons montré qu'elle pouvait s'appliquer à des systèmes auto-organisés de tensioactifs présentant des phases différentes, aux caractéristiques rhéologiques très diverses. Nous imaginons que l'application d'une telle méthode à des solutions de micelles géantes ou à des solutions de polymères associatifs serait une opportunité pour comprendre leur comportement en milieu poreux par exemple.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

Bibliographie

[1] G.S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. *Journal of Chemical Physics*, 51 :924–933, 1969.

[2] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200) :84–87, 2008.

[3] L. Almenar and M. Rauscher. Dynamics of colloids in confined geometries. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 23(18), 2011.

[4] R. Besseling, L. Isa, P. Ballesta, G. Petekidis, M. E. Cates, and W. C. K. Poon. Shear banding and flow-concentration coupling in colloidal glasses. *Physical Review Letters*, 105(26), 2010.

[5] K. V. Edmond, C. R. Nugent, and E. R. Weeks. Influence of confinement on dynamical heterogeneities in dense colloidal samples. *Physical Review E*, 85(4), 2012.

[6] L. Isa, R. Besseling, A. N. Morozov, and W. C. Poon. Velocity oscillations in microfluidic flows of concentrated colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 102(5), 2009.

[7] C. R. Nugent, K. V. Edmond, H. N. Patel, and E. R. Weeks. Colloidal glass transition observed in confinement. *Physical Review Letters*, 99(2), 2007.

[8] B. Kaoui, T. Kruger, and J. Harting. How does confinement affect the dynamics of viscous vesicles and red blood cells ? *Soft Matter*, 8(35) :9246–9252, 2012.

[9] M. Cromer, L. Cook, and G. H. McKinley. Pressure-driven flow of wormlike micellar solutions in rectilinear microchannels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 166(3-4) :180–193, 2011.

[10] C. Masselon, J. B. Salmon, and A. Colin. Nonlocal effects in flows of wormlike micellar solutions. *Physical Review Letters*, 100(3), 2008.

[11] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095, 2010.

[12] A. Noy, H.G. Park, F. Fornasiero, J.K. Holt, C.P. Grigoropoulos, and O. Bakajin. A method for nanofluidic device prototyping using elastomeric collapse. *Nano Today*, 2(6) :22–29, 2007.

[13] N. F. Y. Durand, E. Saveriades, and P. Renaud. Detecting proteins complex formation using steady-state diffusion in a nanochannel. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(2) :421–425, 2009.

[14] J.B. Edel and A. De Mello. *Nanofluidics : nanoscience and nanotechnology.* Royal Society of Chemistry, 2009.

[15] L. W. Lake. *Enhanced Oil Recovery.* Prentice-Hall, Inc., 1989.

[16] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr. Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *Journal of Fluid Mechanics*, 135 :337–353, 1983.

[17] F.C. Krebs, S.A. Gevorgyan, and J. Alstrup. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells : model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal of Materials Chemistry*, 19(30) :5442–5451, 2009.

[18] A.J. Moulé, J.B. Bonekamp, and K. Meerholz. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of applied physics*, 100(9) :094503–094503–7, 2006.

[19] L. Beguin, B. Grassl, F. Brochard-Wyart, M. Rakib, and H. Duval. Suction of hydrosoluble polymers into nanopores. *Soft Matter*, 7(1) :96–103, 2011.

[20] G. Chauveteau and A. Zaitoun. Xanthan polymer solutions in porous media : effects of pore size. *Proceeding of European Symposium on EOR*, 1981.

[21] A. Omari, M. Moan, and G. Chauveteau. Wall effects in the flow of flexible polymer solutions through small pores. *Rheologica Acta*, 28(6) :520–526, 1989.

[22] G. Chauveteau, M. Tirrel, and A. Omari. Concentration dependence of the effective viscosity of polymer solutions in small pores with repulsive or attractive walls. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100(1) :41–54, 1984.

[23] E. Lauga, M.P. Brenner, and H.A. Stone. Microfluidics : the no-slip boundary condition. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics, Chapter 19*, pages 1219–1240, 2007.

[24] L. A. Archer, D. Ternet, and R. G. Larson. ”fracture” phenomena in shearing flow of viscous liquids. *Rheologica Acta*, 36(5) :579–584, 1997.

[25] H. A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer-solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers, its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 56(3) :221–251, 1995.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[26] F. Brochard and P.G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface. *Langmuir*, 8(12) :3033–3037, 1992.

[27] H. Hervet and L. Léger. Flow with slip at the wall : from simple to complex fluids. *Comptes Rendus Physique*, 4(2) :241–249, 2003.

[28] M.D. Graham. Fluid dynamics of dissolved polymer molecules in confined geometries. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 43 :273–298, 2011.

[29] Y. M. Joshi, A. K. Lele, and R. A. Mashelkar. Slipping fluids : a unified transient network model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 89(3) :303–335, 2000.

[30] S. C. Kohale and R. Khare. Cross stream chain migration in nanofluidic channels : Effects of chain length, channel height, and chain concentration. *Journal of Chemical Physics*, 130(10), 2009.

[31] P. Mao and J. Y. Han. Fabrication and characterization of 20 nm planar nanofluidic channels by glass-glass and glass-silicon bonding. *Lab on a Chip*, 5(8) :837–844, 2005.

[32] P. Mao and J. Han. Massively-parallel ultra-high-aspect-ratio nanochannels as mesoporous membranes. *Lab on a Chip*, 9(4) :586–591, 2009.

[33] J. Gu, R. Gupta, C. F. Chou, Q. H. Wei, and F. Zenhausern. A simple polysilsesquioxane sealing of nanofluidic channels below 10 nm at room temperature. *Lab on a Chip*, 7(9) :1198–1201, 2007.

[34] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, and K. F. Jensen. Design and packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(22) :11310–11320, 2010.

[35] R. Chantiwas, S. Park, S.A. Soper, B.C. Kim, S. Takayama, V. Sunkara, H. Hwang, and Y.K. Cho. Dispersion reduction in pressure-driven flow through microetched channels. *Chemical Society Reviews*, 40(7) :3677–3702, 2011.

[36] S. Park, Y.S. Huh, H.G. Craighead, and D. Erickson. A method for nanofluidic device prototyping using elastomeric collapse. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(37) :15549–15554, 2009.

[37] C. Cottin. *Drainage dans des micromodèles de milieux poreux*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2010.

[38] V. N. Phan, N.-T. Nguyen, C. Yang, P. Joseph, L. Djeghlaf, D. Bourrier, and A.M. Gue. Capillary filling in closed end nanochannels. *Langmuir*, 26(16) :13251–13255, 2010.

[39] R. Karnik, K. Castelino, R. Fan, P. Yang, and A. Majumdar. Effects of biological reactions and modifications on conductance of nanofluidic channels. *Nano Letters*, 5(9) :1638–1642, 2005.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[40] Z. Xu, J. K. Wen, C. Liu, J. S. Liu, L. Q. Du, and L. D. Wang. Research on forming and application of u-form glass micro-nanofluidic chip with long nanochannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 7(3) :423–429, 2009.

[41] M.J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization*. CRC Press, 2002.

[42] G. Wallis and D. Pomerantz. Field assisted glass-metal sealing. *Journal of Applied Physics*, 40(10) :3946–3949, 1969.

[43] M. Despont, H. Gross, F. Arrouy, C. Stebler, and U. Staufer. Fabrication of a silicon-pyrex-silicon stack by ac anodic bonding. *Sensors and Actuators a-Physical*, 55(2-3) :219–224, 1996.

[44] M. A. Schmidt. Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation. *Proceedings of the Ieee*, 86(8) :1575–1585, 1998.

[45] A. Datta, S. Gangopadhyay, H. Temkin, Q. S. Pu, and S. R. Liu. Nanofluidic channels by anodic bonding of amorphous silicon to glass to study ion-accumulation and ion-depletion effect. *Talanta*, 68(3) :659–665, 2006.

[46] A. Cuenca and H. Bodiguel. Fluorescence photobleaching to evaluate flow velocity and hydrodynamic dispersion in nanoslits. *Lab on a Chip*, 12(9) :1672–1679, 2012.

[47] W. Sparreboom, A. van den Berg, and J. C. T. Eijkel. Transport in nanofluidic systems : a review of theory and applications. *New Journal of Physics*, 12 :015004, 2010.

[48] D. Sinton. Microscale flow visualization. *Microfluidics Nanofluidics*, 1(1) :2–21, 2004.

[49] C. M. Zettner and M. Yoda. Particle velocity field measurements in a near-wall flow using evanescent wave illumination. *Experiment in Fluids*, 34(1) :115–121, 2003.

[50] S. Pouya, M. Koochesfahani, P. Snee, M. Bawendi, and D. Nocera. Single quantum dot (qd) imaging of fluid flow near surfaces. *Experiment in Fluids*, 39(4) :784–786, 2005.

[51] H. F. Li, R. Sadr, and M. Yoda. Multilayer nano-particle image velocimetry. *Experiment in Fluids*, 41(2) :185–194, 2006.

[52] C. I. Bouzigues, P. Tabeling, and L. Bocquet. Nanofluidics in the debye layer at hydrophilic and hydrophobic surfaces. *Physical Review Letters*, 101(11), 2008.

[53] S. Pouya, M. M. Koochesfahani, A. B. Greytak, M. G. Bawendi, and D. G. Nocera. Experimental evidence of diffusion-induced bias in near-wall velocimetry using quantum dot measurements. *Experiment in Fluids*, 44(6) :1035–1038, 2008.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[54] T. J. Arbour and J. Enderlein. Application of dual-focus fluorescence correlation spectroscopy to microfluidic flow-velocity measurement. *Lab on a Chip*, 10(10) :1286–1292, 2010.

[55] C. F. Kuang and G. R. Wang. A novel far-field nanoscopic velocimetry for nanofluidics. *Lab on a Chip*, 10(2) :240–245, 2010.

[56] B. Flamion, P.M. Bungay, C.C. Gibson, and K.R. Spring. Flow-rate measurements in isolated perfused kidney-tubules by fluorescence photobleaching recovery. *Biophys. J.*, 60(5) :1229–1242, 1991.

[57] G. .R Wang. Laser induced fluorescence photobleaching anemometer for microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 5(4) :450–456, 2005.

[58] G. R. Wang, I. Sas, H. Jiang, W. P. Janzen, and C. N. Hodge. Photobleaching-based flow measurement in a commercial capillary electrophoresis chip instrument. *Electrophoresis*, 29(6) :1253–1263, 2008.

[59] K. F. Schrum, J. M. Lancaster, S. E. Johnston, and S. D. Gilman. Monitoring electroosmotic flow by periodic photobleaching of a dilute, neutral fluorophore. *Analytical Chemistry*, 72(18) :4317–4321, 2000.

[60] B. P. Mosier, J. I. Molho, and J. G. Santiago. Photobleached fluorescence imaging of microflows. *Experiment in Fluids*, 33(4) :545–554, 2002.

[61] A. Ajdari, N. Bontoux, and H. A. Stone. Hydrodynamic dispersion in shallow mirochannels : the effect of cross-sectional shape. *Analytical Chemistry*, 78(2) :387–392, 2006.

[62] A. Cook and A. Le. The effect of solvent and ph. *Journal of Physical Chemistry Lab*, 10 :44–49, 2006.

[63] G. Taylor. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proceedings of the Royal Society London, A-Mathematical and Physical Sciences*, 225(1163) :473–477, 1954.

[64] R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society London, A-Mathematical and Physical Sciences*, 235(1200) :67–77, 1956.

[65] K. Dorfman and H. Brenner. Comment on "taylor dispersion of a solute in a microfluidic channel". *Journal of Applied Physics*, 90 :6553–6554, 2001.

[66] K. Pappaert, J. Biesemans, D. Clicq, S. Vankrunkelsven, and G. Desmet. Measurements of diffusion coefficients in 1-d micro- and nanochannels using shear-driven flows. *Lab on a Chip*, 5(10) :1104–1110, 2005.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[67] D. Dutta and D. Leighton. Dispersion reduction in pressure-driven flow through microetched channels. *Analytical Chemistry*, 73 :504–513, 2001.

[68] J. Sanchez-Reyes and L. A. Archer. Interfacial slip violations in polymer solutions : Role of microscale surface roughness. *Langmuir*, 19(8) :3304–3312, 2003.

[69] D. Wever, F. Picchioni, and A. Broekhuis. Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, 36 :1558–1628, 2011.

[70] M. T. Ghannam. Interfacial properties of polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(1) :219–227, 1999.

[71] M. T. Ghannam. Rheological properties of aqueous polyacrylamide/nacl solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 72(14) :1905–1912, 1999.

[72] M. T. Ghannam and M. N. Esmail. Rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(8) :1587–1597, 1998.

[73] P. Bradna, O. Quadrat, and D. Dupuis. The influence of salt concentration on negative thixotropy in solutions of partially hydrolyzed polyacrylamide. *Journal of Colloid and Polymer Science*, 273(5) :421–425, 1995.

[74] O. Quadrat, P. Bradna, D. Dupuis, and C. Wolff. Negative thixotropy of solutions of partially hydrolyzed polyacrylamide : the influence of shear rate on time changes of flow characteristics. *Journal of Colloid and Polymer Science*, 270(11) :1057–1059, 1992.

[75] J. Sukpisan, J. Kanatharana, A. Sirivat, and S. Q. Wang. The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions : Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 36(5) :743–753, 1998.

[76] K. Lewandowska. Comparative studies of rheological properties of polyacrylamide and partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of applied polymer science*, 103 :2235–2241, 2007.

[77] K.C. Tam and C. Tiu. Role of ionic species and valency on the steady shear behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of Colloid and Polymer Science*, 268 :911–920, 1990.

[78] K.C. Tam and C. Tiu. Role of ionic species and valency on the viscoelastic properties of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of Colloid and Polymer Science*, 272 :516–522, 1994.

[79] P. Oswald and M.S. Jean. *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*. Échelles (Paris). Belin, 2005.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[80] W. Kuhn. Uber die gestalt fadenförminger moleküle in losungen. *Kolloidzeitschrift*, 2 :68, 1934.

[81] P.J. Flory. The configuration of real polymer chains. *Journal of Chemical Physics*, 17 :303, 1949.

[82] P.G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55 :572, 1971.

[83] P.E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coilong polymers. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1953.

[84] S.F. Edwards. Statistical mechanics with topological constraints. *Proceedings of the Physical Society*, 91, 1967.

[85] A. V. Dobrynin and M. Rubinstein. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science*, 30(11) :1049–1118, 2005.

[86] P.G. De Gennes, P. Pincus, F. Brochard, and R.M. Velasco. Remarks on polyelectrolyte conformation. *Journal of Physics*, 37 :1461–1476, 1976.

[87] M. Reiner. Deformation and flow. *H. K. Lewis Co., London*, 1949.

[88] M.M. Cross. Rheology of non-newtonian fluids : a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, 20 :417–437, 1965.

[89] B. Rabinowitsch. Über die viskosität und elastizität von solen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 145 :1–26, 1929.

[90] J.C. Crocker and D.G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1) :298–310, 1996.

[91] Y. Viero, Q. He, and A. Bancaud. Hydrodynamic manipulation of dna in nanopost arrays : Unhooking dynamics and size separation. *Small*, 7(24) :3508–3518, 2011.

[92] S. Gerashchenko and V. Steinberg. Statistics of tumbling of a single polymer molecule in shear flow. *Physical Review Letters*, 96(3), 2006.

[93] H. Fay. *Films lubrifiants supramoléculaires organisés : de la microstructure aux propriétés tribologiques*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2011.

[94] H. Fay, O. Mondain-Monval, V. Ponsinet, J. Cayer-Barrioz, D. Mazuyer, S. Meeker, P. Le Cornec, and S. Deroo. On the correlation between model lubricant structure and its tribological behaviour. *AIP Conference Proceedings*, 1353 :1782–1788, 2011.

[95] S. Hollinger. *Comportement d'un lubrifiant aqueux dans un contact à très hautes pressions. Application au tréfilage de fils d'acier laitonnés*. PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, 1999.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013

[96] D. Roux, F. Nallet, and O. Diat. Rheology of lyotropic lamellar phases. *Europhysics Letters*, 24 :53, 1994.

[97] C. Drummond, J. Israelachvili, and P. Richetti. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Physical Review E*, 67 :1–16, 2003.

[98] N. Portecop. Etude du comportement rhéologique de fluides complexes à haut taux de cisaillement. Rapport de stage de licence, Université de Bordeaux I, 2011.

tel-00820571, version 1 - 6 May 2013