

Ecoulements de fluides complexes en géométries microfluidiques

Philippe Nghe

▶ **To cite this version:**

Philippe Nghe. Ecoulements de fluides complexes en géométries microfluidiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . pastel-00005605

HAL Id: pastel-00005605
https://pastel.hal.science/pastel-00005605

Submitted on 29 Dec 2009

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.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique des Liquides et Matière Molle
(ED 107)

Présentée par

Philippe Nghe

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Ecoulements de fluides complexes en géométries microfluidiques.

Composition du jury :

M. Armand AJDARI Directeur de thèse
M. Maurice BOURREL Invité
M. Mike CATES Examinateur
Mme. Annie COLIN Rapportrice
M. Philippe COUSSOT Rapporteur
M. Jean-François JOANNY Examinateur
M. Patrick TABELING Directeur de thèse

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Table des matières

1 Fluides complexes et rhéologie **9**

1.1 Introduction aux fluides complexes 9

1.2 La rhéologie, mécanique des écoulements 10

1.2.1 Approche qualitative de la visco-élasticité 10

1.2.2 Etat d'équilibre et déformations linéaires 12

1.2.3 Le domaine non-linéaire d'un écoulement non-newtonien 15

1.3 Solutions de polymères 19

1.3.1 Propriétés statiques des polymères en solution 19

1.3.2 Propriétés dynamiques des polymères en solution 23

1.4 Micelles géantes et bandes de cisaillement 26

1.4.1 Auto-assemblage de surfactants 26

1.4.2 Modèle de Cates 29

1.4.3 Shear-banding 29

1.5 Nécessité de nouvelles approches expérimentales de la rhéologie 31

1.5.1 Influence des parois 31

1.5.2 Ecoulements inhomogènes 33

1.5.3 Structures secondaires dans les fluides complexes 33

1.5.4 Autres phénomènes complexes 34

1.5.5 Motivations et objectifs de la thèse 35

2 Microfluidique pour l'étude des fluides complexes **39**

2.1 Physique des écoulements microfluidiques 39

2.1.1 Effets de la réduction d'échelle 40

2.1.2 Histoire et géométrie 41

2.1.3 Utilisation du cadre microfluidique pour l'étude des fluides complexes 41

2.2 Réalisation de dispositifs microfluidiques 46

2.2.1 Technologies classiques de micro-fabrication 46

2.2.2 Mise en œuvre des écoulements 48

2.2.3 Une nouvelle technologie pour les fluides complexes 49

2.3 Microfluidic Stickers 53

3 Dégradation de polymères sous écoulement 61
3.1 Problématique industrielle . . . 61
3.2 Physique de la dégradation de polymères en solution . . . 64
3.2.1 Un scénario de brisure simple . . . 64
3.2.2 Complexité des écoulements réels . . . 66
3.2.3 Complexité de l'interaction entre polymères et écoulement . . . 68
3.2.4 Interactions entre chaînes . . . 71
3.3 Un laboratoire sur puce pour l'étude de la dégradation de polymères . . . 72
3.3.1 Intérêt de l'approche microfluidique . . . 72
3.3.2 Remarques sur la réalisation technologique du dispositif . . . 74
3.4 Polymer degradation probed by a high throughput microfluidic device . . . 75
3.5 Influence du solvant et de la chimie de la chaîne . . . 87
3.5.1 Rôle de la chimie de la chaîne . . . 87
3.5.2 Rôle de la salinité . . . 87
3.6 Rôle de la géométrie de cassure . . . 89
3.6.1 Variations sur une constriction . . . 89
3.6.2 Cassure des chaînes et forme de constriction . . . 91
3.7 Conclusion . . . 95

4 Rhéologie de micelles géantes 97
4.1 Etat de l'art sur le shear-banding . . . 97
4.1.1 Le shear-banding : étrangeté ou banalité ? . . . 97
4.1.2 Approches expérimentales des micelles géantes . . . 99
4.1.3 Motivations pour l'étude de la phase à hauts cisaillements . . . 100
4.2 Dispositif expérimental de micro-PIV . . . 101
4.2.1 Environnement optique . . . 102
4.2.2 Mise en œuvre de l'écoulement . . . 103
4.2.3 Protocole d'acquisition des profils de vitesse . . . 104
4.3 High shear rheology of shear-banding fluids in microchannels . . . 105
4.4 Quelques compléments à l'article . . . 109
4.4.1 Rhéologie de CpCl . . . 109
4.4.2 Rôle des forces normales . . . 109
4.4.3 Contribution des instabilités à la rhéologie . . . 112
4.5 Conclusion . . . 112

5 Structure tridimensionnelle d'un écoulement de micelles géantes en microcanal 115
5.1 Instabilités dans les fluides à bandes de cisaillement . . . 116
5.1.1 Approches des instabilités en écoulement . . . 116
5.1.2 Le cas du shear-banding . . . 117
5.2 Bases pour l'étude de la structure de l'écoulement en microcanal : expérience et théorie . . . 123
5.2.1 Développements expérimentaux de micro-vélocimétrie 3D . . . 123

5.2.2 Eléments de comparaison avec le modèle de Johnson-Segalman Diffusif 125
5.3 Analyse d'un effet de confinement amplifié dans l'écoulement d'un fluide à bandes de cisaillement 127
5.3.1 Définition et mesure d'une longueur de pénétration 127
5.3.2 Interprétation de l'effet de confinement amplifié 129
5.3.3 Bilan et extension potentielle à des systèmes hétérogènes 133
5.4 Déstabilisation d'interface entre bandes de cisaillement 134
5.4.1 Evolution spatio-temporelle de l'interface 135
5.4.2 Analyse de l'ondulation d'interface en fonction du gradient de pression 137
5.4.3 Observations expérimentales complémentaires : vitesses latérales et migration de traceurs 142
5.4.4 Bilan sur l'instabilité 146
5.5 Conclusion et perspectives 146

A Compléments de fabrication en colles photoréticulables. 153

B Caractérisation du PEO 155

C Recirculations à l'entrée d'une constriction. 161

Introduction

La rhéologie est la science consacrée à l'étude des écoulements. De nombreux phénomènes naturels s'y rapportent, qu'il s'agisse de fluides du monde vivant (sève, plasma) ou non (lave, sable). Une telle science est par ailleurs indispensable à de nombreuses industries : produits alimentaires, cosmétiques, construction, ressources pétrolières. Nous avons donné une liste non exhaustive d'exemples mettant en jeu des fluides dits complexes, c'est-à-dire des substances en mesure de s'écouler mais dont le comportement ne se décrit pas comme celui de l'eau. Apporter une description appropriée de l'écoulement chaque fluide est un véritable défi : les structures microscopiques en son sein et leur interaction avec les déformations générées par l'écoulement donnent lieu à une variété innombrable de comportements mécaniques.

Ce travail est consacré à l'étude de l'écoulement de fluides complexes dans des canaux de taille micrométrique. Cette approche est susceptible d'apporter de nouvelles informations car la réduction d'échelle permet tant d'accéder à de nouveaux domaines physiques que de mettre en œuvre de nouvelles techniques de mesure, notamment grâce au contrôle de la géométrie d'écoulement et l'utilisation de mesures optiques. Ainsi nous réaliserons des outils de mesure originaux qui nous permettrons d'obtenir de nouvelles informations sur certains fluides. De plus, la miniaturisation se prête au concept de laboratoire sur puce, c'est-à-dire de dispositifs fluidiques intégrés permettant d'accélérer le processus de mesure et minimiser les volumes utilisés. Ceci se révèle particulièrement avantageux dans le cadre de problèmes de formulation et plus généralement dans l'étude de problèmes complexes nécessitant de faire varier de nombreux paramètres.

Du côté des applications, la motivation essentielle de cette thèse est liée à un procédé de l'industrie pétrolière : la récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery ou EOR). Ce procédé consiste à optimiser la récupération d'huile contenue dans les roches en la poussant par un autre fluide, en particulier de l'eau avec un additif viscosifiant. Le plus couramment, l'additif envisagé est un polymère, et l'un des problèmes que nous étudions ici est la dégradation des polymères lors de leur violente injection en entrée de puits. Il existe pour contourner ce défaut d'autres types d'additifs : les surfactants (ou détergents), qui peuvent s'auto-assembler en structures de morphologie similaire aux polymères, nommées micelles géantes. Leur caractère auto-assemblé rend toute dégradation temporaire et réversible, mais la compréhension de l'écoulement de tels objets en solution

est à l'heure actuelle l'objet de nombreuses interrogations fondamentales, ce qui a stimulé une autre partie des travaux de cette thèse.

Les décennies 60 - 70 ont vu des progrès conceptuels considérables dans la compréhension de l'état d'équilibre et sous écoulement des solutions de polymères. Sur cette base, des avancées similaires ont été réalisées pour les micelles géantes dans les années 80 aboutissant dans les années 90 à la découverte surprenante d'états purement hors équilibre : les écoulements en bandes de cisaillement, qui ont stimulé le développement de moyens d'investigation locaux des écoulements. L'histoire n'en est pas pour autant terminée. Par exemple, on possède à l'heure actuelle peu d'intuition sur la structure des fluides aux fortes déformations, qu'il s'agisse de polymères en situation d'être dégradés ou des micelles en régime semi-dilué qui forment sous écoulement une nouvelle phase dont la nature est inconnue. Par ailleurs, consécutivement à la découverte des écoulements en bandes de micelles géantes, s'affirme actuellement le caractère fondamentalement dynamique de ces systèmes hétérogènes, en lien notamment avec l'existence d'états structurels multiples séparés par des interfaces.

Ce manuscrit est découpé en cinq chapitres.

Dans le Chapitre 1, un paysage plus détaillé des questions de rhéologies évoquées ci-dessus sera réalisé et nous permettra d'approfondir les motivations des différents travaux présentés dans cette thèse.

Les apports potentiels de la microfluidique aux fluides complexes sont décrits au Chapitre 2. En particulier, une technique de fabrication adaptée aux hautes pressions que nous avons développée au sein du laboratoire sera décrite à la fin de ce chapitre. Cette technique permet de franchir la barrière de l'étude d'écoulements générant de forts taux de déformations ou de fluides très visqueux.

Forts de ces possibilités, nous consacrerons le Chapitre 3 à l'étude de la dégradation de polymères sous écoulement à travers la réalisation d'un laboratoire sur puce intégrant l'étape de dégradation et une mesure de viscosimétrie miniaturisée. Dans ce chapitre est décrite la conception d'un dispositif intégré adapté à des conditions d'écoulement extrêmes. La réduction du temps de mesure nous a permis de faire varier de nombreux paramètres, notamment d'étudier l'influence de la masse et la concentration des polymères. Nous avons également caractérisé l'influence de paramètres chimiques et de la formulation des solutions, ainsi que l'effet de la géométrie de la zone d'écoulement violent, en restant au plus proche des problèmes évoqués dans les procédés de récupération assistée du pétrole.

Au Chapitre 4, nous étendons le concept de rhéométrie par vélocimétrie locale en capillaire microfluidique développée durant la thèse de Guillaume Degré, en optimisant le système de mesure de vitesses dans une géométrie appropriée. Ceci nous permet d'accéder à des rhéologies de fluides à la fois hautement visqueux et habituellement instables sur un domaine de taux de déformations très étendu. Nous obtenons ainsi de nouvelles informations sur la rhéologie de la phase hautement cisaillée de solutions de micelles géantes.

Enfin le chapitre 5 est consacré au développement de la mesure de vélocimétrie en microcanal dans une autre voie, privilégiant en même temps la résolution et l'extension

spatiale, de manière à aborder des phénomènes de structuration latérale de l'écoulement dans les systèmes de micelles géantes du chapitre précédent, et ce dans la même géométrie simple. Deux phénomènes remarquables en ressortent : un effet de confinement amplifié et une instabilité d'interface. Nous interprétons ces observations au regard de simulations numériques effectuées par Suzanne Fielding sur un modèle phénoménologique simple, montrant un bon accord quantitatif.

Chapitre 1

Fluides complexes et rhéologie

1.1 Introduction aux fluides complexes

L'écoulement de l'eau peut être décrit à partir de la seule connaissance de sa viscosité et sa densité, comme c'est le cas pour beaucoup d'autres fluides qualifiés de newtoniens [1]. Cependant d'autres matériaux s'écoulent selon des lois plus compliquées et sont rassemblés sous la banière des fluides complexes, ou fluides non-newtoniens. Ces fluides sont très répandus dans la nature, la vie courante ou l'industrie : le sang, le liquide vaisselle ou le ciment en sont des exemples [2]. Il est en effet commode de transporter certaines substances sous forme liquide en les dispersant dans un solvant. Dès lors, les interactions entre les objets dispersés au sein du fluide peuvent lui conférer des propriétés d'écoulement très particulières. Outre le conditionnement de substances utiles, les propriétés physiques spécifiques de l'écoulement sont parfois elles-mêmes recherchées, et le plus souvent les deux aspects sont imbriqués. Les contraintes mutuelles entre propriétés chimiques et physiques peuvent être particulièrement subtiles et l'étude du rapport entre la formulation et la physique de l'écoulement constitue une activité essentielle autour des fluides complexes.

Heureusement, du point de vue de l'ingénierie, la physico-chimie permet de concevoir des propriétés macroscopiques inombrables en jouant sur les interactions entre les objets constituant le matériaux, comme les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les liaisons hydrogènes, mais aussi sur des contraintes stériques et géométriques : de longues chaînes des polymères enchevêtrées s'écouleront différemment de bulles compactées au sein d'une mousse. Les interactions du fluide avec les interfaces ou les parois jouent également un rôle essentiel.

Ainsi, il existe une véritable zoologie de fluides que l'on peut classifier en fonction de leur application, leur composition ou bien leur comportement [3]. Donnons rapidement quelques exemples sans être exhaustif. Dans le domaine alimentaire, on rencontrera des émulsions comme la mayonnaise ou des mousses, qui souvent concentrées, s'écouleront seulement à partir d'une certaine valeur de contrainte appliquée, d'où le nom de fluide à seuil. Les solutions polymères sont une grande classe de fluides complexes issus de la nature ou de la

pétrochimie, et qui servent par exemple à fabriquer les objets plastiques par moulage à une température suffisamment élevée. Ces solutions ont souvent la propriété d'être d'autant moins visqueuses qu'on les déforme fortement car les polymères ont alors tendance à s'aligner : on parle de rhéo-fluidification. Les suspensions de particules solides comme le ciment, la peinture pourront être rhéo-fluidifiantes ou au contraire rhéo-épaississantes (la viscosité augmente aux forts taux de déformations) selon leur concentration qui souvent évolue au cours du temps de l'utilisation par séchage [4]. Dans ce cas, le rhéo-épaississement provient du fait qu'à forte concentration, le milieu est encombré et une déformation trop brutale ne laisse pas aux objets en solution la possibilité de trouver un arrangement mutuel pour s'écouler, ce qui résulte en la formation de structures bloquées.

Le physico-chimiste doit se munir d'outils expérimentaux et conceptuels qui permettent d'apprivoiser cette grande richesse de comportements et de propriétés. C'est à la physique statistique de proposer des modèles prédisant les propriétés macroscopiques de l'écoulement à partir de sa structure microscopique. Plus globalement, la rhéologie donnera des principes de description généraux de la mécanique des écoulements. Une fois la réponse macroscopique du fluide connue, l'histoire n'est pas terminée, et, à plus grande échelle, la physique des phénomènes dynamiques, classiquement liée aux instabilités hydrodynamiques, pourra nous dire comment les écoulements de fluides complexes présentent des instabilités qui leurs sont propres.

Nous concentrerons nos études sur des solutions semi-diluées de polymères et de micelles géantes. Nous parlons ici de solutions constituées d'un additif dispersé dans un solvant dans un régime de concentration faible mais suffisante pour que les objets en solutions forment un réseau. On comprend rapidement l'intérêt pratique de ce régime, puisque le passage d'objets isolés en solution à une topologie beaucoup plus contraingnante modifie très significativement les propriétés physiques tout en minimisant la consommations d'additifs.

Ainsi, après avoir introduit les éléments de rhéologie nécessaires à la compréhension de l'écoulement de ce type de fluides, seront donnés des résultats utiles sur les solutions de polymères et de micelles géantes.

1.2 La rhéologie, mécanique des écoulements

1.2.1 Approche qualitative de la visco-élasticité

La caractéristique mécanique essentielle qui distingue un fluide newtonien d'un fluide complexe est la visco-élasticité, c'est-à-dire le mélange d'une réponse de type solide élastique et liquide visqueux à la déformation [3]. Concrètement, un échantillon solide pris entre deux plaques parallèles et soumis à un cisaillement d'amplitude γ génère une force par unité de surface ou contrainte σ (Fig. 1.1). Ce problème simple permet de comprendre la nature des paramètres physique en introduisant un modèle scalaire ; en toute généralité les relations

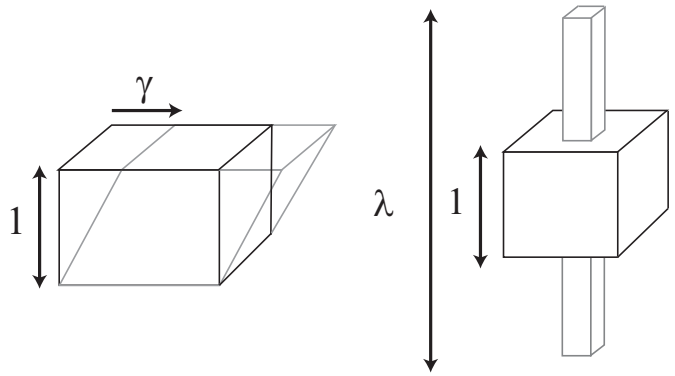


FIGURE 1.1 – Deformations de cisaillement pur d'amplitude γ (à gauche) et d'élongation pure (à droite) d'amplitude λ.

introduites sont tensorielles.

Dans l'hypothèse du solide parfait aux faibles déformations, σ est proportionnel à γ, et la réponse est dite élastique de module G tel que :

$$\sigma = G\gamma. \tag{1.1}$$

Si maintenant on effectue la même opération pour un fluide newtonien, la contrainte sera cette fois proportionnelle au taux de déformation $\dot{\gamma}$ et la réponse est dite visqueuse de viscosité η telle que :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma}. \tag{1.2}$$

Pour un fluide visco-élastique, un double comportement est observable au cours du temps, comme lorsqu'on s'empare d'un morceau de pâte crue qui se met à couler au bout de quelques secondes. Fondamentalement, il s'agit d'examiner la capacité de la structure microscopique à se réarranger au cours du temps. Ce couplage entre la structure et la déformation amène naturellement à introduire le temps de relaxation du fluide τ qui détermine une frontière entre les comportements solides aux temps courts et liquides aux temps longs. Cette frontière se transpose dans l'espace des fréquences : les déformations basses fréquences donneront lieu à une réponse liquide et les hautes fréquences à une réponse solide. On peut dès maintenant évaluer grossièrement un temps caractéristique en se plaçant à la frontière entre le régime élastique de module G et visqueux de viscosité η :

$$\tau \approx \eta/G. \tag{1.3}$$

Pour prédire le comportement du fluide dans une situation d'écoulement, il s'agit donc de connaître un temps caractéristique de la déformation et de le comparer au temps de relaxation de la structure. On nomme nombre de Deborah De ou bien nombre de Weissenberg

Wi le nombre sans dimension qui compare ces deux temps, soit :

$$Wi \equiv De \equiv \dot{\gamma}\tau \tag{1.4}$$

Ces deux nombres sont utilisés plus ou moins couramment selon le contexte et parfois indifféremment. Dans cette thèse et dans le cadre d'écoulements stationnaires on préférera $Wi = \dot{\gamma}\tau$ pour comparer le taux de déformation local au temps de relaxation du fluide et $De = \tau_{relax}/\tau_{residence}$ pour comparer le temps pendant lequel une déformation est appliquée au temps de relaxation. En pratique, dans un écoulement avec des taux de déformation élevés, Wi sera élevé et les comportements spécifiquement visco-élastiques particuliers aux fluides complexes se manifesteront plus fortement.

A présent, nous allons exprimer plus rigoureusement le caratère visco-élastique dans le cadre d'une mise hors équilibre du fluide dans les régimes linéaires et non-linéaires de déformation.

1.2.2 Etat d'équilibre et déformations linéaires

Un repos perturbé

Dans un premier temps, il s'agit de comprendre l'état au repos d'un fluide donné. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants sur des fluides précis, l'état d'équilibre pourra être très différent selon la concentration et l'environnement physico-chimique de la solution. Ainsi des études sur l'état d'équilibre se concentrent sur la réalisation de diagrammes de phase, la mesure de données structurelles microscopiques comme des longueurs de corrélation ou les orientation des objets ou bien encore des mesures de pression osmotiques. Il s'agit maintenant de faire subir au fluide des déformations, soit l'amener hors équilibre.

De manière très générale, le physicien dispose de nombreux outils conceptuels pour aborder les situations hors équilibre proches de l'équilibre, regroupés sous le nom de théorie de la réponse linéaire [5]. Tel un développement limité à l'ordre 1 pour un petit écart à une valeur, cette approche constiste essentiellement à stipuler que, vu d'une échelle suffisamment grande, la réponse temporelle d'une variable mise faiblement hors équilibre dépend linéairement de l'amplitude de la perturbation. Cette approche permet de s'affranchir des détails de dynamique microscopique en restant au niveau de la phénoménologie [1].

Réponse linéaire à une déformation

Pour un fluide donné, on considère généralement qu'il existe une amplitude de déformation γ_l en-dessous de laquelle la réponse mécanique du fluide correspond effectivement à des

1. pour un système observé au-delà d'une certaine échelle à déterminer dans chaque problème

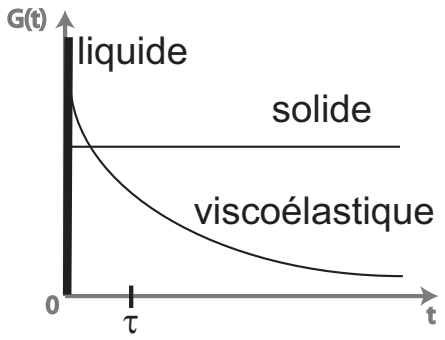


FIGURE 1.2 – Différentes formes de modules de relaxation linéaire.

relaxations autour de l'état d'équilibre. Pour tout déformation au cours du temps $\gamma(t) < \gamma_l$, on peut montrer que le régime de réponse linéaire est tel que [5] :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} dt' G(t-t')\dot{\gamma}(t) \tag{1.5}$$

où la fonction G est appelée module de relaxation. Cette formulation très générale permet de modéliser une grande variété de comportements fluides en considérant simplement différentes formes de la fonction G (Fig. 1.2). En effet elle contient l'information sur la mémoire du fluide aux déformations imposées, les cas extrêmes étant un fluide sans mémoire ayant pour fonction G un pic de Dirac, qui redonne la loi du fluide newtonien, alors qu'une fonction G constante donnera le comportement du solide élastique, dont la structure garde trace de l'ensemble d'un déplacement. Le modèle le plus simple de comportement intermédiare visco-élastique est dû à Maxwell et décrit un fluide comportant un unique temps de relaxation τ. Ceci correspond à introduire un module de relaxation de la forme :

$$G = G_0 e^{-t/\tau}. \tag{1.6}$$

Dans ce cadre on retrouve la relation 1.3 avec une égalité rigoureuse. La superposition linéaire de modes de type Maxwell peut être utilisée assez généralement pour interpréter une relaxation quelconque comme une combinaison de plusieurs modes de relaxation exponentiels.

Mesures oscillantes

Expérimentalement, les mesures de rhéologie sont réalisées dans des rhéomètres qui consistent en général à confiner le fluide entre une paroi fixe et une paroi mouvante, de manière à imposer une déformation et mesurer une contrainte. En pratique, il existe différentes géométries axisymétriques plus ou moins commodes selon le problème étudié (Fig. 1.3). Ces appareils donnent accès au régime de déformation linéaire en imposant une

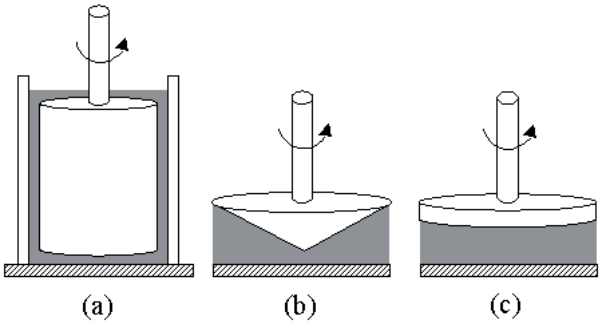


FIGURE 1.3 – Différentes géométries de rhéomètres classiques : (a) Couette (b) Cône-Plan (c) Plan-Plan.

déformation oscillante $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0\, cos(\omega t)$ pour laquelle on doit observer une contrainte de la forme :

$$\sigma(t) = \gamma_0 \left[(G'(\omega) sin(\omega t) + G''(\omega) cos(\omega t) \right] \tag{1.7}$$

d'après 1.5 [2]. La réponse G' en phase avec l'amplitude de la déformation $\gamma(t)$ représente le module élastique et la réponse G'' en phase avec le taux de déformation $\dot{\gamma}(t)$ le module visqueux, par analogie avec les relations 1.1 et 1.2. Cette analyse nous montre que toute réponse linéaire est effectivement décrite par un mélange de comportements liquide et solide et permet de quantifier rigoureusement le dosage des deux à différentes fréquences de déformations.

Dans le cas particulier du modèle de Maxwell, on obtient par exemple que :

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{1.8}$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{1.9}$$

On peut observer sur les courbes de la Fig. 1.4 qu'à hautes fréquences le module élastique G' domine le module visqueux G" et inversement à basses fréquences, l'intersection des courbes ayant lieu pour $\omega = 1/\tau$, conformément à ce qui était intuité dans 1.2.1.

L'approche linéaire est appropriée pour s'assurer de l'adéquation entre la description théorique de la structure microscopiques et l'expérience, et c'est une approche de choix pour étudier le lien entre formulation et structure en sondant la réponse mécanique. Elle permet de mesurer des caractéristiques fondamentales de la dynamique de la structure du fluide comme des temps de relaxation ou de quantifier le degré de visco-élasticité selon le domaine de fréquences temporelles mises en jeu. Cependant les situations d'écoulements réels imposent aux fluides de grandes déformations continues qui ne répondent plus aux

2. et en considérant simplement la formule trigonométrique $cos(x - y) = cosx.cosy + sinx.siny$

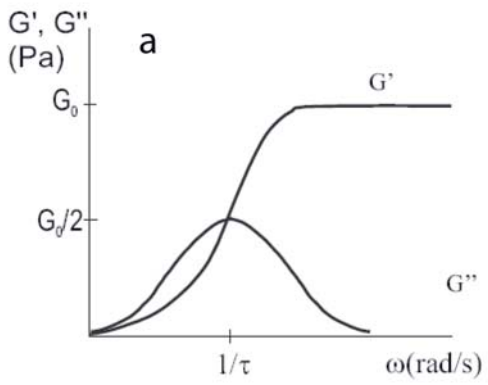


FIGURE 1.4 – Modules de relaxation élastique G' et visqueux G'' d'un fluide de Maxwell.

hypothèses de la réponse linéaire et qui nécessitent d'autres modélisations et d'autres mesures.

1.2.3 Le domaine non-linéaire d'un écoulement non-newtonien

Dans le régime linéaire, la distinction entre réponse solide et liquide se lit clairement dans les modules élastiques et visqueux. Dans un écoulement pris en toute généralité, on doit être capable de prédire la réponse en contrainte d'un élément de fluide à une déformation. Partant de là, comme dans le cas des fluides newtoniens avec l'équation de Navier-Stokes, il est possible de modéliser le transport de la quantité de mouvement grâce à des équations constitutives qui sont censées répondre de toute situation d'écoulement. La lecture des effets visco-élastiques devient plus difficile, d'autant que s'ajoutent d'autres effets liés aux déformations éloignées de l'équilibre.

Au bilan, il existe de nombreuses équations constitutives pour modéliser le comportement de fluides non-newtoniens, mais elles capturent rarement l'intégralité des phénomènes de manière exacte [3]. Cependant, en restant au niveau de la forme du tenseur des contraintes, on peut dégager trois caractéristiques générales qui diffèrent du cas newtonien : la présence de forces normales, une viscosité élongationnelle spécifique et le changement de viscosité avec le taux de cisaillement.

Pour être plus précis, il faut commencer par examiner le tenseur des contraintes (Fig. 1.5) dans deux situations génériques de déformation : le cisaillement pur et l'élongation (Fig. 1.1). Commençons par quelques remarques d'ordre général. Tout d'abord, le tenseur des contraintes est évidemment symétrique. Ensuite, les contributions de contraintes isotropes sont inclues dans la pression, si bien que parmis les contraintes dites normales σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{zz} seules deux sont indépendantes. Enfin dans le cas du cisaillement pur, étant donné la symétrie par rapport au plan xy, $\sigma_{zy} = \sigma_{yz}$ et $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$ sont nulles.

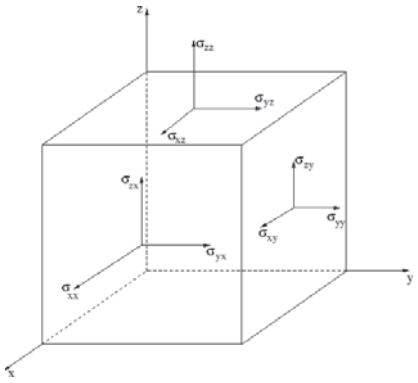


FIGURE 1.5 – Le tenseur des contraintes représente les forces par unité de surface s'exerçant sur chaque face d'un élément de fluide.

Viscosité non-linéaire

Dans le cas du cisaillement pur, on suppose que l'amplitude de la déformation évolue linéairement avec le temps, soit $\gamma(t) = \dot{\gamma}t$, avec $\dot{\gamma}$ constant. Dans un fluide newtonien, la contrainte de cisaillement $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ vaut $\eta\dot{\gamma}$. La forme de cette relation est conservée dans le cas non-newtonien mais au lieu d'être constante, la viscosité η est fonction de $\dot{\gamma}$. La représentation de la relation non-linéaire entre σ_{xy} et $\dot{\gamma}$ est nommée courbe d'écoulement :

$$\sigma = f(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \tag{1.10}$$

La Fig. 1.6 représente schématiquement les formes de relation $\eta(\dot{\gamma})$ pour des fluides rhéo-fluidifiant, rhéo-épaississant et linéaires, c'est-à-dire de viscosité constante. Expérimentalement, outre les mesures oscillantes de rhéologie linéaire décrites précédemment, la géométrie de rhéomètre de Couette représentée sur la Fig. 1.3a permet d'effectuer une mesure de cette relation. Imposant une vitesse de rotation continue du cylindre extérieur, ce qui correspond à une déformation à un taux constant $\dot{\gamma}$, l'appareil mesure le couple appliqué pour réaliser cette déformation taux constant, couple qui atteint une valeur stable au bout d'un certain temps, de laquelle est déduite la contrainte σ. Nous introduirons dans le Chapitre 4 un autre type de mesure de la viscosité non-linéaire.

Forces normales

Toujours dans le cadre du cisaillement pur, examinons les composantes diagonales du tenseur des contraintes. Etant donné que seules deux de ces composantes sont indépendantes, il suffit de considérer

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \tag{1.11}$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \tag{1.12}$$

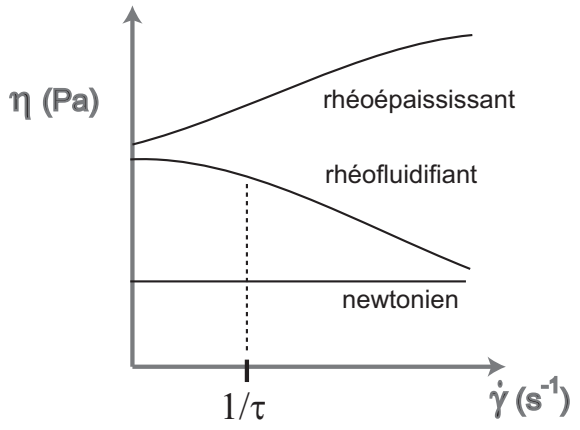


FIGURE 1.6 – Courbes schématiques de viscosité non-linéaire pour des fluides rhéofluidifiants, newtonien et rhéoépaississant (l'allure des courbes correspond typiquement à une représentation logarithmique).

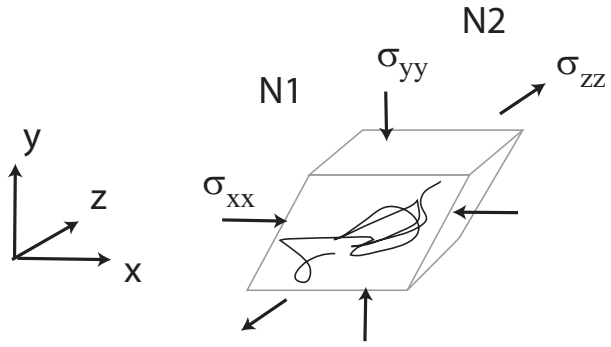


FIGURE 1.7 – Contribution des forces normales non nulles dans le cas du cisaillement d'un objet anisotrope tel un polymère. Les composantes N_1 et N_2 sont chacune la somme de leur deux flèches adjacentes.

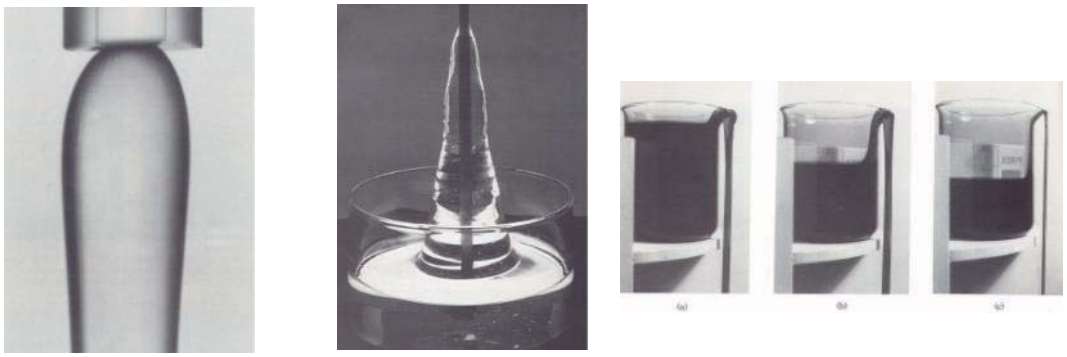


FIGURE 1.8 – Trois effets typiques liés au spécificités des écoulements de fluides complexes. A gauche le gonflement d'une solution de polymère à l'extrusion lié aux forces normales. Au milieu l'effet Weissenberg lié au forces normales également : le fluide grimpe le long d'un bâton lorsqu'on lui applique une rotation suffisamment rapide. A droite l'effet siphon dû aux propriétés élongationnelles exceptionnelles des solutions de polymères : une fois mis en route, l'écoulement vidant le récipient ne s'arrête pas après arrêt de la sollicitation.

respectivement première et seconde différence de contrainte normale (Fig. 1.7). Dans un liquide newtonien, ces contraintes sont nulles contrairement au cas des fluides non-newtoniens pour lesquels elles représentent la composante visco-élastique.

Très qualitativement, les structures au sein du fluide peuvent avoir tendance à s'opposer élastiquement à un étirement dans la direction de l'écoulement, générant en quelque sorte une force de rappel $N_1 > 0$ qui par compensation aura tendance à ramener de la matière dans la direction neutre z d'où généralement $N_2 < 0$.

Ces forces sont la source de nombreuses perturbations de l'écoulement, notamment en présence de courbure ou de surface libres, comme le spectaculaire effet Weissenberg représenté sur la Fig. 1.8 ou des structures de recirculation dans des géométries complexes comme abordé dans le Chapitre 3 et l'annexe C. Elles pourraient avoir également un rôle dans la perturbation d'écoulements de Poiseuille plan ([6] et Chapitre 5).

Les valeurs des différences de contraintes normales varient généralement de manière encore plus non-linéaire avec $\dot{\gamma}$ que la contrainte de cisaillement, une dépendance quadratique étant typique. Ces contraintes sont mesurables, par exemple dans un géométrie de rhéomètre cône-plan (Fig. 1.3) dans laquelle on peut mesurer la force nécessaire à opposer à N_1 dans la direction de l'axe pour maintenir les deux plaques du rhéomètre à distance constante.

Viscosité élongationnelle

Enfin examinons le cas de l'élongation 1.1. L'échantillon est dilaté d'un facteur $\lambda(t)$ dans la direction z et contracté de $1/\sqrt{\lambda(t)}$ dans les directions x et y par conservation du

volume. On considère la situation $\lambda(t) = e^{\dot{\epsilon}t}$ pour obtenir un taux d'élongation constant $\dot{\lambda(t)}/\lambda(t) = \dot{\epsilon}$. Par symétrie $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, donc pour caractériser cette déformation, il suffit d'évaluer la contrainte élongationnelle $\sigma_T = \sigma_{zz} - \sigma_{xx}$. Il est alors possible de définir une viscosité élongationnelle

$$\eta_e = \frac{\sigma_T}{\dot{\epsilon}} \tag{1.13}$$

Bien que très présents dans les écoulements réels, comme à l'entrée de constrictions telles qu'envisagées au Chapitre 3 et l'annexe C, les phénomènes élongationnels sont particulièrement difficiles à approcher expérimentalement de manière pure car la déformation idéale décrite sur la Fig. 1.1c est souvent combinée à du cisaillement. Devant cette difficulté, plusieurs types de dispositifs ont été envisagés : quatre rouleaux contra-rotatifs créant un point d'élongation pure entouré d'un écoulement mixte mais dominé par l'élongation, des jets opposés ou encore de plaques s'écartant d'une distance variant exponentiellement. En définitive, ces dispositifs permettent de se faire une idée du comportement qualitatif sur des domaines de taux de déformation mais connaissent des limitations en raison du rôle des surfaces et de la forte dépendance des valeurs mesurées avec le temps et l'histoire de la déformation.

Bilan des écoulements non-linéaires

La connaissance de $\eta(\dot{\gamma}, t)$, $N_1(\dot{\gamma}, t)$, $N_2(\dot{\gamma}, t)$ et $\eta_e(\dot{\epsilon}, t)$ est censée donner un idée précise du comportement du fluide dans n'importe quelle situation. Malheureusement, la plupart des valeurs des réponses non-linéaires dépendent non seulement du taux de déformation local, mais aussi du temps, comme nous l'avons précisé pour les phénomènes élongationnels. Pour cette raison, l'obtention d'équations constitutives nécessite de nombreuses approximations.

En pratique, bien qu'il existe par exemple des solutions de polymères modèles dites de "Boger" ([7]) qui présentent des forces normales et élongationelles mais dont la viscosité ne varie pas significativement avec le taux de déformation, il est important de noter que le plus souvent, tous ces phénomènes sont liés à la capacité des structures microscopiques du fluides à relaxer et se déclenchent tous dans la zone de travail $Wi \approx 1$. Ainsi leur apparition corrélée rend l'étude de leur rôle particulier souvent difficile. Ceci motive l'utilisation de différentes géométries, mettant en valeur plus particulièrement certains phénomènes, comme la courbure pour les forces normales ou des étirements pour l'élongation

1.3 Solutions de polymères

1.3.1 Propriétés statiques des polymères en solution

En toute généralité, un polymère est un assemblage d'un grand nombre d'unités appelées monomères, d'où le nom de macromolécule. Ces assemblages sont extrêmement divers. Ainsi on rencontre des polymères rigides qui ressemblent à des bâtonnets ou au contraire des polymères très flexibles. Certains, appelés polymères linéaires, consistent en

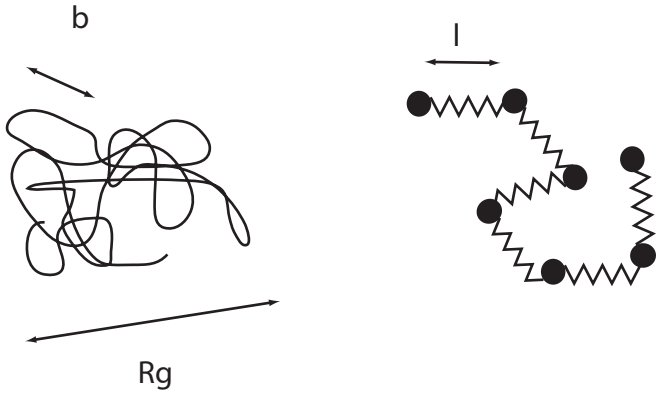


FIGURE 1.9 – Représentations d'une chaîne de polymère. A gauche une chaine de conformation aléatoire ayant une longueur de persistence b définissant un segment de Kuhn et un diamètre effectif R_g, le rayon de gyration. A droite la représentation d'une chaîne gaussienne sous forme de billes reliées par des ressorts, renfermant l'information sur la force entropique d'un segment de longueur l ayant lui-même une configuration aléatoire.

une unique chaîne alors que d'autres sont branchés ou étoilés. Ils peuvent également être constitués d'un seul type de monomère ou de plusieurs répartis de manière ordonnée ou non.

Loin d'être anecdotiques, on peut se demander pourquoi ces objets sont le sujet d'une activité scientifique et industrielle aussi intense, sans compter leur omni-présence dans le monde biologique. Peut-être la caractéristique fondamentale de ces objets est qu'ils peuvent être envisagés comme unidimensionnels à l'échelle de la physico-chimie. Ainsi différents procédés de synthèse chimique peuvent être aisément conçus comme des réactions en chaîne. Du point de vue physique, les chaînes de polymères vont apporter des propriétés mécaniques exceptionnelles aux matériaux, grâce à l'extension particulière des interactions entre ces objets qui occupent l'espace à peu de frais et de manière très imbriquée.

Ici nous considérons uniquement des polymères linéaires de très grande masse (plusieurs millions de Dalton), en solution aqueuse. Il s'agit typiquement de molécules de PolyEthylène Oxide (PEO) et des PolyAcrylamides (PAM), les premiers étant considérés comme neutres et les seconds chargés. Leur flexibilité est caractérisée par une longueur de persistence, qui est la distance typique de décroissance exponentielle de la corrélation de la position de deux monomères. Elle permet de manière équivalente de définir un segment de chaîne dit de Kuhn (Fig. 1.9) qui peut être considéré comme une longueur minimale b de pas d'une marche aléatoire réalisée par le polymère.

On voit dès à présent que le détail des interactions chimiques peut s'effacer dans quelques paramètres caractéristiques devant les contraintes topologiques qui domineront les phénomènes physiques. Le caractère statistique de la forme de l'objet, reproduit à différentes échelles d'observation est fondamental dans leur modélisation et apporte un

caractère d'universalité à leur comportement qui justifie l'emploi systématique de lois d'échelles [8].

Conformation de la chaîne

Les grands polymères flexibles peuvent être vus comme réalisations concrètes de marches aléatoires (Fig. 1.9). Dans ce cadre, le rôle de la température et du mouvement brownien sont fondamentaux tant du point de vue statique que dynamique. En effet, même dans un fluide au repos, les chaînes explorent les différentes conformations. On sait que la distribution de probabilité du n-ième pas d'une marche aléatoire est gaussienne, ainsi un segment de chaîne suffisamment grand de vecteur bout-à-bout $\mathbf{r}$ aura une distribution de probabilité spatiale gaussienne :

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{\frac{-3\mathbf{r}^2}{2b^2}} \tag{1.14}$$

Cette distribution s'apparente à une distribution de Boltzmann pour une énergie quadratique de type élastique $\frac{-3\mathbf{r}^2}{2b^2}k_BT$. Cette vision de la chaîne comme un ressort entropique s'applique également aux sous-parties de la chaîne, et on peut se représenter un polymère comme une chaîne de billes reliées par des ressorts de taille l (Fig. 1.9).

Cette représentation pourtant simple est très puissante pour traiter les problèmes théoriques sur les polymères car elle permet d'utiliser ce seul terme pour décrire la contribution entropique liée au parcours des conformations de chaînes et d'y ajouter d'autres énergies d'interaction sous forme de facteurs de Boltzmann [9]. Qualitativement, on pourra retenir qu'une chaîne cherche à retrouver un certain diamètre de pelote R_g, appelé rayon de giration, car il est le plus probable, l'effet de l'entropie de la chaîne pouvant être assimilé à une énergie élastique ramenant le polymère à cet état d'équilibre [3].

Aspect d'une chaîne en solution

Considérons un polymère isolé en solution constitué de N segments statistiques de longueur b. Alors le vecteur bout à bout du polymère assimilé à une marche aléatoire aurait en moyenne la longueur $\sqrt{N}b$. Cependant, deux monomères ne peuvent pas se croiser, c'est-à-dire qu'il existe une interaction dite de volume exclu, décrite par une volume microscopique v (interdit autour de chaque monomère), qui peut contribuer à gonfler la pelote. Cette interaction est longue portée et peut perturber le caractère gaussien global. En toute généralité [10],

$$R_g = bN^{\nu} \tag{1.15}$$

avec $\nu \cong 3/5$ dans l'approximation de Flory quand l'affinité du polymère et du solvent est bonne et $\nu = 1/2$ dans des conditions de solvant dites θ (c'est-à-dire telles que $v = 0$). Dans la suite, on se place dans le cadre du bon solvant.

3. On peut remarquer que la représentation gaussienne a ceci de non physique que l'extension de la chaine est potentiellement infinie, il faut donc prendre garde à cet effet dans les situations de déformations très non-linéaires.

Régimes de concentration

Lorsque les chaînes sont diluées, les pelotes de polymères occupent un certain volume. Lorsqu'on augmente leur concentration au-dessus d'une concentration critique c^*, elles vont commencer à s'inter-pénétrer [11]. Le volume disponible par polymère vaut M/cN_A avec M masse molaire du polymère, N_A nombre d'Avogadro et c concentration massique. De manière imagée, on atteint c^* dès que ce volume est égal à celui d'une pelote, d'où :

$$c^* \approx \frac{M}{N_A \frac{4}{3}\Pi R_g^3} \propto M^{1-3\nu} \propto M^{-4/5} \tag{1.16}$$

On entre alors dans le régime dit semi-dilué dans lequel les chaînes sont enchevêtrées et les fluctuations locales de concentration grandes. En augmentant encore la concentration s'effectue le passage en régime concentré, au-dessus d'un c^{**} défini par des fluctuations de concentration petites [9], jusqu'au fondu de polymère dans lequel il n'y a plus de solvant.

Notons que les transitions entre ces régimes sont progressives. La transition du régime dilué au régime semi-dilué induit des changements de comportement dynamique très significatifs comme nous le verrons ensuite. Le passage au régime concentré est très dépendant de paramètres spécifiques à la chimie du polymère et du solvant car $c^{**} \propto v/b^6$. Cependant la plupart des comportements des solutions semi-diluées, concentrées et des fondus sont similaires. Pour aller plus loin, on peut même dire que la plupart des modèles dynamiques sont dérivés dans le contexte des solutions concentrées et des fondus puis extrapolés au régime semi-dilué grâce au comportements en loi d'échelle, en faisant l'hypothèse que dans ce régime toute fonction dépend de c/c^* [9].

Les chaînes en régime enchevêtré

Au-dessus de c^*, les chaînes sont enchévêtrées, et du point de vue des fluctuations de concentration en monomère, la taille d'une chaîne donnée est moins importante que la connectivité du réseau. Ainsi, la présence d'enchevêtrements va modifier la conformation des polymères car elle écrante à l'échelle des fluctuations de concentration les interactions internes à la chaîne (Fig. 1.12).

Dans l'environnement des autres chaînes, une chaîne donnée peut être vue comme un succession de pelotes de diamètre typique a reliées mais décorrélés [8] (Fig. 1.12). Le chemin occupé par le polymère peut être vu comme un tube de conformation aléatoire de diamètre a, chaîne effective de sous pelotes appelées blobs, chacune d'énergie conformationnelle de l'ordre de quelques k_BT. Toutes les contributions compliquées de volume exclu sont confinées les blobs, la chaîne effective ayant un comportement simple et gaussien. Cette description est assez fructueuse pour se représenter les polymères dans des milieux encombrés ou confinés et trouver des lois d'échelle.

Le paramètre de diamètre de tube a est de l'ordre de la longueur de corrélation ξ, caractéristique des fluctuations de concentration, indépendante de la longueur de chaîne

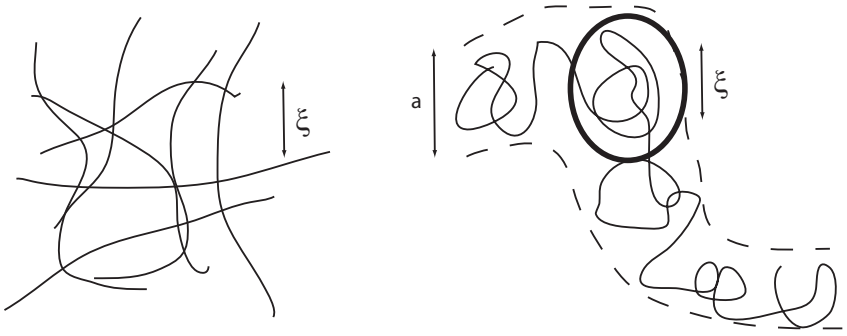


FIGURE 1.10 – Chaînes en régime enchevêtré ($c > c*$). A gauche, réseau formé par les chaînes a une taille caractéristique de maille ξ qui correspond à la longueur de corrélation des flucuations de concentration. A droite, une chaîne donnée voit l'environnement des autres chaînes comme un "tube" de diamètre a contraignant son mouvement de diffusion. Dans ce cadre, les interactions internes à la chaînes sont écrantée sur une échelle supérieure à ξ, ce qui lui confère un caractére gaussien similaire à une chaîne isolée. Les sous-parties de chaîne de diamètre ξ sont nommées "blobs" (partie cerclée).

M en raison de l'écrantage mutuel des chaînes enchevêtrées [9] :

$$\xi \propto c^{-3/4} \tag{1.17}$$

1.3.2 Propriétés dynamiques des polymères en solution

Déformation d'une chaîne isolée sous écoulement

Un paramètre essentiel pour comprendre l'écoulement de polymères est le temps de relaxation de la chaîne. Une chaîne isolée soumise à un écoulement va avoir tendance à s'étirer étant donné les frottements visqueux exercés par le solvant de viscosité η_s. Cet étirement visqueux sera balancé par la tendance entropique de la chaîne à retrouver son aspect de pelote statistique comme décrit à la fin de 1.3.1. Le modèle de Rouse consiste à ne prendre en compte que ces deux contributions, c'est-à-dire voir le frottement visqueux comme s'appliquant sur chaque monomère. L'analyse de ces hypothèses [9] amène à trouver que le temps de relaxation le plus long est :

$$\tau_{Rouse} = \frac{\eta_s N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \propto M^2 \tag{1.18}$$

En régime dilué, ce résultat n'est pas en accord avec les expériences, d'où l'introduction du modèle de Zimm qui prend en compte à la fois les interactions de volume exclu et les interactions hydrodynamiques entre monomères de manière simplifiée. Dans ce cas :

$$\tau_{Zimm} = \frac{\eta_s N^{3/2} b^3}{\sqrt{3\pi} k_B T} \propto \eta R^3 (\propto M^{3\nu}) \tag{1.19}$$

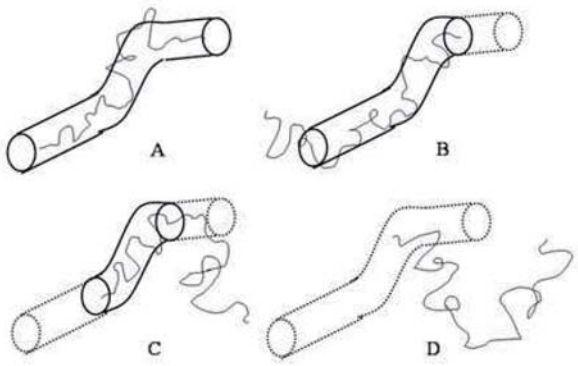


FIGURE 1.11 – Reptation d'une chaîne de polymère dans son tube. Contrainte dans son tube initial (A), la chaîne diffuse le long de ce tube aléatoirement vers de nouveaux environnements (B,C) perdant la mémoire du tube initial (pointillé) de la contrainte à ses extrémités. Lorsque la mémoire du tube initial à complétement disparu (D), le contrainte est entiérement relaxée.

avec $\nu = 0.5$ dans le cas du solvant Θ et $\nu \approx 0.6$ dans le cas du bon solvant. Le degré de déformation de la chaîne va dépendre de la comparaison de ce temps de relaxation avec le taux de déformation imposé par le fluide.

Viscosité de solutions semi-diluées

En régime dilué, les polymères en solutions peuvent être vus comme des pelotes isolées et leur contribution à la viscosité aux faibles déformations η_0 évolue à peu près linéairement avec la masse du polymère [3]. Augmentant la taille des polymères, la barrière de c^* finit par être franchie et la viscosité η_0 augmente en $M^{3.4}$. Ce changement de comportement indique que le mode de relaxation de la contrainte est de nature totalement différente à partir du régime semi-dilué. [4]

Le modèle de reptation dans les fondus introduit par Doi-Edwards et De Gennes [12] permet d'expliquer la dépendance de η_0 avec la masse du polymère et bien plus. Soit une chaîne dans un environnement d'autres chaînes ayant subi une déformation globale (Fig. 1.11). Cette chaîne se retrouve dans une conformation initiale imposée et le mécanisme de relaxation de la contrainte revient à considérer le temps au bout duquel la chaîne a oublié cette conformation initiale.

4. Notons au passage qu'un régime dilué, la formule d'Einstein $\eta = (1 + 2.5\phi)\eta_s$ pour des sphères peut s'appliquer approximativement pour des pelotes de chaînes isolées en évaluant le diamètre comme le rayon de giration. A l'entrée du régime semi-dilué, les pelotes occupent à peu près une fraction volumique $\phi \approx 0.4$ en solution et par continuité la formule d'Einstein donne $\eta \approx 2\eta_{solvant}$. Ainsi on peut grossièrement évaluer η_0 en fonction de $c/c^\star$ sachant qu'alors $\eta_0 \propto c^{15/4}$.

Le modèle est plus précis et fait l'hypothèse que cette conformation initiale consiste en un tube formé par les contraintes topologiques imposées par les chaînes environnantes vues comme fixes [12]. Sous l'effet du mouvement brownien, le polymère va diffuser à travers ce tube initial dans de nouveaux environnements jusqu'à l'avoir entièrement quitté, mouvement nommé reptation [13].

Plus quantitativement, comme décrit au paragraphe 1.3.1, le polymère s'apparent à une chaîne aléatoire de blobs de diamètre celui du tube a. Ce diamètre étant fixé, le nombre de blobs et la longueur L du tube sont proportionnels à M. Ceci implique en particulier que le frottement visqueux est proportionnel au nombre de blobs donc à M, d'où un coefficient de diffusion $D \propto M^{-1}$. Finalement :

$$\tau_{rep} \propto \frac{L^2}{D} \propto \frac{M^2}{M^{-1}} \propto M^3. \tag{1.20}$$

Ce résultat se rapproche du $\tau_{rep} \propto M^{3.4}$ mesuré expérimentalement [14] [5]. Il s'agit là d'une estimation à la main du temps de relaxation le plus long, qui est le plus important, mais il faut savoir qu'il existe un spectre de relaxation beaucoup plus riche.

Mentionnons des mécanismes complémentaires de relaxation plus subtiles, notamment prenant en compte les fluctuations du tube initial et le relâchement des extrémités libres de la chaîne qui affectent surtout les chaînes courtes (< 100) ou les temps très courts [9, 16].

L'extension des lois de la reptation aux domaines semi-dilué et concentré par les principes des lois d'échelle donnent les résultats [9] :

$$\tau_{rep} \propto M^3 c^{3/2} \tag{1.21}$$

$$\eta_0 \propto M^3 c^{15/4} \tag{1.22}$$

Pour une solution de polymère, la courbe de viscosité non-linéaire $\eta(\dot{\gamma})$ aura l'allure typique de la courbe rhéofluidifiante de la Fig.1.6. Tant que $\dot{\gamma}\tau < 1$, $\eta = \eta_0$ car les chaînes ont le temps de relaxer selon le processus de reptation. Au plus hauts taux de déformations, la solution devient rhéofluidifiante.

Il est intéressant de remarquer que l'équation constitutive tirée du modèle de reptation par Doi-Edwards implique que $\eta \propto \dot{\gamma}^{-3/2}$ ce qui très surévalué par rapport aux expériences. En effet nous comprendrons au Chapitre 4 qu'un tel exposant $-3/2 < -1$ implique une séparation de phase sous écoulement. Une explication simple peut être apportée pour diminuer cette valeur en pratique, invoquant la polydispersité des échantillons. Ce constat a tout de même amené à penser que cette équation constitutive, qui est l'extension d'une réponse linéaire, ne prend pas bien en compte tous les phénomènes de relaxation liés à l'écoulement ce qui a pu amener des corrections plus profondes par ajouts au modèle de

5. l'exposant 3 est envisagé comme exact asymptotiquement c'est-à-dire pour de très longues chaînes [15]

Doi-Edwards [17]. Enfin il existe un débat [18] sur des expériences actuelles montrant que le modèle originel pourrait bien être vérifié, du shear-banding dans des solutions de polymères longs et monodisperses ayant été mesuré [19].

Visco-élasticité des solutions de polymères

Il n'y a pas encore un très bon consensus entre la théorie et l'expérience pour ce qui est de l'évolution des contraintes normales avec le taux de cisaillement. En pratique, il a été mesuré que les contraintes normales sont parfois bien plus élevées que les contraintes de cisaillement à hauts taux de déformation car les premières augmentent plus vite que les secondes dès que $Wi > 1$ [3].

Dans ce type de régime, de nombreuses instabilités dites visco-élastiques dues à ces forces ont été observées et caractérisées, comme des équivalents des rouleaux de Taylor-Couette [20] en rhéomètre ou de la turbulence visco-élastique dans des écoulements courbés [21]. La signature de ces instabilités sur la rhéologie est une augmentation de la contrainte globale mesurée liée aux dissipations induites par les structures secondaires de l'écoulement.

Polymères en élongation

Nous avons précédemment remarqué que la conformation du polymère devait dépendre du produit $Wi = \dot{\gamma}\tau$. Dans le cas d'un écoulement d'élongation pure $\dot{\epsilon}$, De Gennes a indiqué que la transition de dépliement devait être brutale dès que $Wi > 0.5$ [22], ce qui a pu être observé expérimentalement sur des molécules uniques [23]. Ceci définit donc un taux de déformation critique $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-2}$, $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1.8}$ selon qu'on considère le modèle de Rouse ou de Zimm en bon solvant. Nous verrons au Chapitre 3 qu'à très hauts taux de déformations, le polymère peut même être mécaniquement dégradé après dépliement.

Les écoulements réels sont toujours mixtes en élongation et cisaillement, mais lorsque l'élongation domine, la contribution de la viscosité élongationelle augmente en général très rapidement quand $Wi > 1$. Ainsi le rapport des viscosités de cisaillement et d'élongation (nommé nombre de Trouton) croît brutalement et peut atteindre jusqu'à trois ordres de grandeurs [24] alors que pour un liquide newtonien, cette valeur est constante égale à 3. Cet effet, comme les forces normales, peut amener à restructurer l'écoulement laminaire [25].

1.4 Micelles géantes et bandes de cisaillement

1.4.1 Auto-assemblage de surfactants

Les surfactants sont de molécules amphiphiles, c'est-à-dire possédant une extrémité hydrophile et une autre lyophile, généralement constituée d'une chaîne alkyle d'une dizaine de carbones. Ces molécules peuvent être ioniques ou non. En milieu aqueux, les parties lyophiles vont se rassembler pour minimiser les contacts avec l'eau.

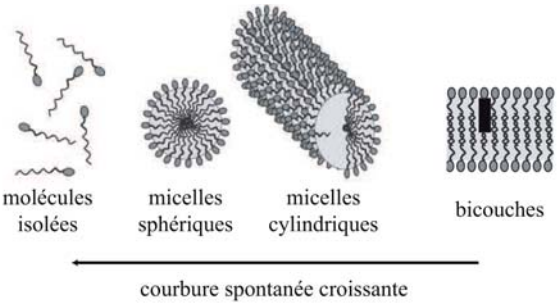


FIGURE 1.12 – Auto-assemblages de surfactants sous forme de micelles en solution aqueuse, par regroupement des parties hydrophobes. Les formes obtenues sont conditionnées par l'energie de courbure, fonction de la salinité et la concentration en micelles.

Ainsi, au-delà d'une certaine concentration critique, les surfactants vont commencer à s'assembler en agrégats sphériques appelés micelles. En fonction de la concentration, la salinité et la température, les micelles pourront prendre la forme de cylindres, vésicules ou encore de bicouches (Fig. 1.12), structures qui à haute concentration pourront elles-mêmes donner lieu à de phases nématiques, hexagonales, smectiques, cubiques et autres. Les formes de micelles peuvent être rationalisées grâce à un critère de d'empilement de formes élémentaires occupée par chaque surfactant [26].

On imagine la complexité potentielle d'écoulement d'objets susceptibles de générer une telle diversité de forme. Des phénomènes spectaculaires ont étés observés dans diverses phases lamellaires [27, 28]. Nous nous concentrons ici sur le seul système des micelles cylindriques.

Micelles cylindriques

Les micelles cylindriques sont appelées couramment micelles géantes, leur diamètre moléculaire est typiquement de $5\,nm$ et leur longueur peut atteindre plusieurs microns. Ces objets ont en effet tout avantage à s'allonger car la forme cylindrique étant favorisée, l'existence de bouts hémisphériques coûte une énergie $E_{bout} \approx 10 - 20\,k_BT$ (en estimant qu'il y a un k_BT par molécule de surfactants formant l'extrémité de micelle). A une fraction volumique de surfactants ϕ donnée, la mise en concurrence de cette pénalité avec l'entropie de mélange favorisant les petites tailles permet d'écrire une énergie libre dont la minimisation impose une concentration de micelles en fonction de leur longueur N de la forme [29] :

$$c(N) \propto e^{-\frac{N}{<N>}} \tag{1.23}$$

$$< N >= \sqrt{\phi\, e^{E/k_BT}} \tag{1.24}$$

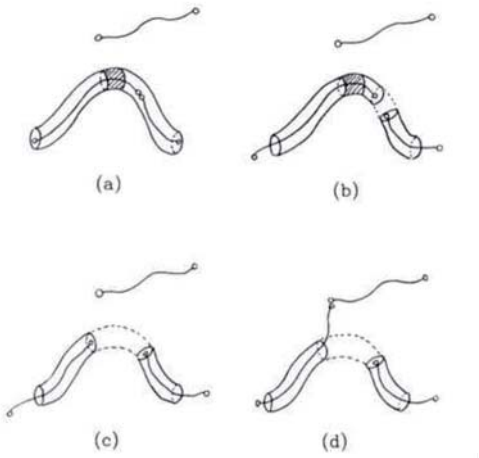


FIGURE 1.13 – Reptation d'une micelle géante. Partant de son tube inital (a), la micelle alterne les événements de cassure (b), reptation (c) et recombinaison (d), libérant la contrainte du tube inital par morceaux.

Une telle solution est donc très polydisperse. Les micelles ont des longueurs de persistance typiques de l'ordre de 20 nm et ressemblent à de longs polymères flexibles, à cela près qu'elles se coupent et se reforment en permanence avec l'énergie d'activtion E_{bout}, d'où l'appellation imagée de polymères vivants. Des topologies de micelles cylindriques plus complexes peuvent être envisagées, comme des branchements multiples ou des anneaux [30], mais ces possibilités restent exotiques dans le cadre de ce travail.

Influence de la fraction volumique de surfactants

Pris à un moment donné, l'ensemble des micelles s'apparente donc à un ensemble de polymères et on peut définir de même une concentration à partir de laquelle elles forment un réseau connecté isotrope. De même que pour les polymères, le passage d'un régime dilué à un régime enchevêtré entraînera des conséquences dramatiques sur les propriétés mécaniques de la solution. La formule donnée pour les polymères étant obtenue pour des chaines monodisperses, on parlera ici plutôt en terme de fraction volumique de passage au régime semi-dilué [30] :

$$\phi^* = (a_0/v^{1/3}l_p)^{6/5}e^{-E/5k_BT} \tag{1.25}$$

avec l_p longueur de persistence. Une seconde différence avec les polymères est qu'il existe au-delà du régime concentré un changement de phase, les interactions entre micelles amenant à favoriser un ordre nématique.

1.4.2 Modèle de Cates

Sur la base des modèles de rhéologie des polymères, Cates a développé une théorie de la réponse mécanique des micelles géantes en ajoutant l'ingrédient de cassure-recombinaison [29] (Fig. 1.13). Le mécanisme relâchement de la contrainte dans les micelles sera fondamentalement différent de celui des polymères si le temps typique de reptation τ_r est plus grand que celui de cassure-recombinaison τ_b :

$$\tau_b/\tau_r << 1 \tag{1.26}$$

Sous cette hypothèse, la relaxation d'une solution semi-diluée de micelles géantes sera de type maxwellien, ce qui au premier abord peut sembler étonnant, étant donné que la solution est très polydisperse et possède une dynamique microscopique plus compliquée que les polymères, d'autant plus qu'il existe peu de modèles expérimentaux du cas idéal maxwellien. On a donc :

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau_{micelles}} \tag{1.27}$$

Cela peut s'expliquer par un premier effet de la recombinaison-cassure, qui est de moyenner le comportement des micelles : la fréquence de ces événements implique que la micelle initiale d'un tube de reptation donné sera recombinée à de nombreuses autres micelles de taille aléatoire pendant la durée de la relaxation. Ce phénomène assure l'unicité globale des scénarios de reptation et le resserrement des relaxations autour d'un unique temps. A partir de là, pour un raisonnement avec les mains, on peut considérer la relaxation d'une micelle typique de longueur L, la longueur moyenne d'une chaîne, de coefficient de diffusion D vérifiant $L = \sqrt{\tau_r D}$.

Le second effet est de modifier le temps de reptation comparé au cas des chaînes permanentes. Lorsque la chaîne va commencer sa reptation, celle-ci sera interrompue par une cassure au bout d'un temps τ_b. Seule la longueur de micelle $l = \sqrt{\tau_b D}$ qui sera sortie du tube pendant ce temps aura réussi a relâcher sa contrainte. La perte de mémoire du tube initial nécessite de relâcher $N = L/l = \sqrt{\tau_r/\tau_b}$ tels segments d'où :

$$\tau_{micelles} = N\ \tau_b = \sqrt{(\tau_r \tau_b)}. \tag{1.28}$$

Tout comme le modèle de Doi-Ewards, il est possible de construire une équation constitutive à partir du modèle de tube [31] pour s'intéresser aux écoulements non-linéaires. La contrainte atteint un maximum pour les micelles comme pour les polymères, mais est robuste aux corrections qui le supprime dans ce dernier cas [17].

1.4.3 Shear-banding

La structure non-monotone de la courbe d'écoulement indiquée par le modèle de Cates implique qu'il existe des contraintes compatibles avec plusieurs mécanismes d'écoulements à différents taux de cisaillements (Fig. 1.14a,b). A partir de ce constat, contrairement au cas

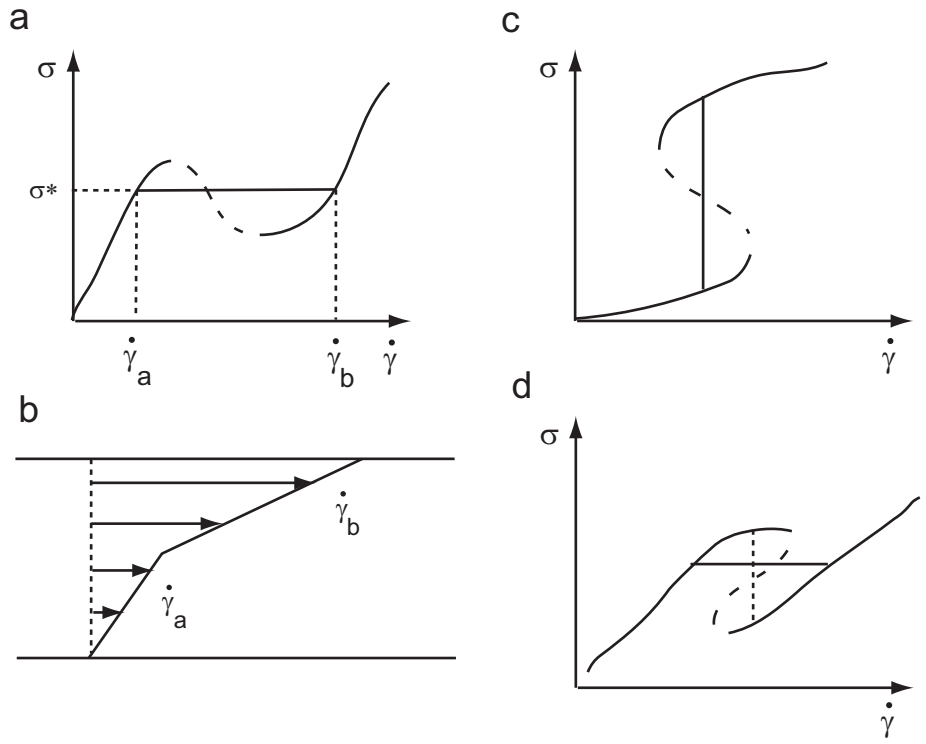


FIGURE 1.14 – Courbes d'écoulement non-monotones. (a) Il existe plusieurs valeurs de taux de cisaillement compatibles avec une contrainte indiquée par le plateau à $\sigma*$ et donnant lieu à un écoulement en bandes coexistant dans l'axe du gradient de cisaillement (b) globalement rhéofluidifiant. En réalité la valeur de contrainte plateau est unique et sélectionnée dynamiquement, mais la courbe constitutive sous-jacente possède des branches en coexistence avec le plateau : branches métastables (parties croissantes) et intables (partie pointillée décroissante). (c) Il existe plusieurs valeurs de contraintes pour un même taux de cisaillement donnant lieu à un écoulement en bandes structuré selon l'axe du gradient de vorticité. (d) Relation constitutive pouvant à la fois donner lieu à des bandes dans les axes du gradient de cisaillement ou de vorticité.

des polymères, les études expérimentales confirmant l'existence d'écoulements inhomogènes de micelles géantes se sont accumulées [32]. Tout d'abord ont été observées l'apparition de zones d'écoulement bien définies présentant des signatures structurelles différentes [33], concordantes avec l'apparition d'un plateau de contrainte globale mesurée en rhéomètre. Puis l'apparition de techniques de mesures locales a fourni des preuves directes de l'apparition de deux bandes de cisaillement dans ces conditions [34].

Parallèlement, il a été montré que le modèle théorique donnait lieu à une instabilité de l'écoulement, générant systématiquement à partir d'un certain taux de déformation $\dot{\gamma} = 2.6/\tau$ un plateau de contrainte à $\sigma = 0.67G_0$ [35]. Le scénario de coexistence de bandes est maintenant bien admis et implique que pour un taux de cisaillement imposé compris entre $\dot{\gamma}_a$ et $\dot{\gamma}_b$, taux de cisaillement d'entrée et de sortie de plateau, le fluide se sépare en deux parties, l'une de haute viscosité supportant un taux de cisaillement faible $\dot{\gamma}_a$ et une autre de faible viscosité supportant un taux de cisaillement élevé $\dot{\gamma}_b$ (Fig. 1.14a,b). La proportion occupée par chaque partie est telle que le taux de cisaillement global soit bien celui imposé, de manière similaire à la règle du levier pour les constructions de Van der Waals.

1.5 Nécessité de nouvelles approches expérimentales de la rhéologie

La rhéologie est une science bien fondée et de pratique très répandue dans la recherche industrielle, notamment pour ce qui est des problèmes de formulation. Il existe donc de nombreux rhéomètres commerciaux de géométries diverses. Ces derniers mesurent des paramètres globaux comme la contrainte ou le taux de déformation intégrés sur l'ensemble de l'échantillon étudié. Par conséquent, l'interprétation des résultats en terme de propriétés locales et en volume repose sur des hypothèses d'homogénéité, de stabilité et de conditions aux limites bien définies.

Cependant, comme nous l'avons vu pour les solutions de micelles par exemple, des fluides complexes d'intérêt industriel n'autorisent pas en pratique toutes ces hypothèses, ce qui stimule énormément d'intérêt de la part du monde académique en quête de phénomènes nouveaux, mais qui pose des questions difficiles de caracrérisation. Nous allons récapituler des phénomènes répandus dérogeant aux hypothèses ci-dessus évoquées. Les questions passionnantes qu'elles soulèvent nécessitent le développement de nouvelles approches de mesures, qui peuvent s'avérer être sophistiquées, mais qui dans le meilleur des cas devraient pouvoir se transférer au monde appliqué.

1.5.1 Influence des parois

Glissement

L'hypothèse habituelle dans un calcul d'écoulement est de considérer la vitesse comme nulle à la paroi, mais cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. Dans le cas de l'eau, z

étant la direction normale à la paroi, on peut définir une longueur de glissement b comme tel :

$$b = \frac{1}{v_{paroi}} \left[\frac{\partial v}{\partial z} \right]_{z=0} \tag{1.29}$$

qui dépend uniquement de la nature de la paroi et du liquide. La vitesse de glissement quant à elle en est déduite et dépend des autres conditions aux limites. Des études ont pu montrer l'existence d'une longueur de glissement d'une dizaine de nanomètres dans le cas de surfaces de verre hydrophobe [36], correspondant à l'existence d'une couche raréfiée en molécules d'eau sur quelques Angström au-dessus de la surface.

De manière similaire, il est possible de rechercher une longueur de glissement dans le cas des fluides complexes. Dans le cas très général d'un additif dans un solvant, il peut exister différentes raisons pour lesquelles l'additif sera déplété près de la paroi sur une très petite échelle, générant un glissement apparent. Il peut s'agir d'interactions électrostatiques, de la défaveur du confinement pour l'entropie configurationnelle de l'additif, d'interactions liées à l'affinité entre la surface, le solvant et l'additif [37].

Un bon ordre de grandeur pour la longueur de glissement b consiste à imaginer une couche de solvant pur de vicosité η_s près de la paroi, d'une épaisseur caractéristique ξ typique d'une structure du fluide dans le cadre du problème envisagé (par exemple la longueur de corrélation), couche de solvant déplété en additif lubrifiant l'écoulement du fluide, qui lui possède une viscosité de volume η_v. On a alors :

$$b \approx \frac{\eta_v}{\eta_s} \xi \tag{1.30}$$

Le contraste de viscosité entre le solvant pur et le fluide pouvant être très élevé, il existe des paramètres pour lesquels cette longueur b peut devenir bien plus grande que dans le cas de l'eau, et atteindre typiquement quelques microns.

En présence de ce phénomène, la dissipation visqueuse pour obtenir un taux de déformation global donné devient plus faible qu'en l'absence de glissement. En rhéomètre classique cela conduira à sous-évaluer la contrainte, les moyens de diagnostique étant de faire varier le confinement de l'échantillon et de modifier le matériau des surfaces.

Rhéologie de paroi

La présence de la paroi peut entraîner d'autres phénomènes conduisant à un glissement apparent lié à une modification de comportement dynamique de la structure près de cette paroi. Prenons l'exemple des fondus de polymères.

Lorsqu'un fondu de polymères circule au dessus d'une surface sur laquelle des polymères sont faiblement adsorbés (les chaînes en question ne se rencontrent pas), à partir d'une certaine contrainte à la paroi correspondant à un taux de déformation suffisamment élevé pour que les chaînes n'aient plus le temps de relaxer, s'effectue une transition d'une condition de non-glissement à glissement, correspondant au passage d'une relaxation de la contrainte continue sur l'ensemble du volume à une situation désenchevêtrée localisée à la paroi où la dissipation s'assimile alors à des frottements en solution de monomères [38].

1.5.2 Ecoulements inhomogènes

Le shear-banding dans les micelles géantes n'est pas la seule situation d'écoulement inhomogène loin de là. D'autres formes de relations constitutives présentent des zone multivaluées [39]. Ainsi sur la Fig. 1.14c, des systèmes peuvent subir une séparation rhéo-épaississante. Dans ce cas, la séparation du système impose un taux de cisaillement uniforme pour deux contraintes, ce qui implique un scénario de vorticity-banding. Des systèmes de micelles faiblement concentrés peuvent présenter cette caractéristique [30]. Il existe des situations encore plus complexes dans lesquelles les relations constitutives autorisent en même temps le shear-banding et le vorticity-banding (Fig. 1.14d) ce qui pourrait expliquer l'observation de phases en alternance spatio-temporelle [30].

1.5.3 Structures secondaires dans les fluides complexes

Toute non-linéarité dans la relation entre déformation et contrainte sera susceptible de provoquer une instabilité dans l'écoulement d'un fluide, c'est-à-dire de modifier la structure initiale de l'écoulement en présence d'une perturbation. Les instabilités pourront ainsi être classifiées selon la provenance du couplage non-linéaire. Cependant il faut être prudent car l'apparition d'instabilités en présence d'un tel couplage n'est pas systématique. Par ailleurs, un écoulement différent de la solution dite laminaire n'est pas nécessairement une instabilité dans la mesure où la structure secondaire observée n'est pas dépendante de l'existence d'une perturbation. Enfin certaines de ces structures sont stationnaires et d'autres dynamiques. Dans ce dernier cas, la description et la compréhension de l'écoulement ne reposent plus seulement sur la modélisaton des propriétés microscopiques et rhéologiques du fluide, mais aussi sur la nature du système dynamique mis en jeu.

De manière générale, la présence de telles structures est à l'origine d'une dissipation d'énergie plus grande par l'écoulement. Dans un rhéomètre la contrainte globale mesurée sera alors plus grande que la contrainte locale à taux de déformation donné. Il s'agira donc là de rhéo-épaississement apparent et non issu de la structure microscopique du fluide.

Instabilités inertielles

Les équations de transport de la quantité de mouvement d'un fluide comportent toujours un terme convectif non-linéaire, donnant lieu aux instabilités dites inertielles. Le poids relatif de ce terme non-linéaire par rapport aux autres termes de contrainte s'évalue grâce au nombre de Reynolds. Ce type d'instabilité est dominant historiquement et a été très étudié dans les fluides newtoniens. Qu'il s'agisse de fluides simples ou complexes, les expériences en rhéomètres montrent ainsi des rouleaux de Taylor-Couette à partir d'un certain seuil de vitesse de rotation.

Instabilités visco-élastiques

Il s'agit cette fois de phénomènes spécifiques aux fluides complexes. Comme on l'a décrit précédemment, le couplage structure écoulement donne lieu à des forces normales qui sont

à l'origine de non-linéarités. C'est le nombre de Weissenberg Wi, qui peut s'exprimer dans ce cadre comme l'importance relative des forces normales qui pilotera l'apparition de telles instabilités. Des rouleaux de morphologie similaires à ceux de l'instabilité de Taylor-Couette peuvent être observés en rhéomètre [20]. C'est la présence de courbure qui déclenche essentiellement cette instabilité, bien que le cas du Poiseuille soit discuté [6]. Instabilités inertielles et visco-élastiques peuvent entrer en compétition et il apparait assez systématiquement qu'elles s'atténuent mutuellement, ce qui n'a rien d'évident a priori. Dans cette optique, le nombre élastique $El = Wi/Re$, caractéristique de la géométrie d'écoulement, est parfois introduit.

Autres structures secondaires

Des structures secondaires sont par exemple obtenues par minimisation de la dissipation en présence d'une viscosité élongationnelle dominante, donnant lieu à des recirculations à l'entrée d'une constriction [25]. Ces structures sont souvent d'origine mixte dans les écoulements de polymères en particulier, et il n'est pas évident de faire la part entre le caractère instable ou non [40].

Comme nous le verrons plus précisément dans le dernier chapitre, les écoulements hétérogènes de fluides comportent systématiquement des instabilités dont l'origine n'est pas encore clairement établie [30].

1.5.4 Autres phénomènes complexes

Dépendance de l'histoire

Il n'a jusqu'à maintenant pas été évoqué les systèmes dont l'état de départ n'est pas l'équilibre thermodynamique. C'est le cas des systèmes vitreux dont le comportement sera très différent selon l'histoire imposée au fluide. D'autres systèmes (en apparence plus simples comme certains miels) sont dits thixotropes car ils possèdent des structures relaxant très lentement et la mesure de leur comportement ne sera pas reproductible dans le temps. II arrive que le fluide subisse des transformations très lentement réversibles voire irréversibles, comme la scission de chaines de polymères lors d'écoulement violents (Chapitre 3). Enfin, les systèmes qui s'écoulent de manière inhomogène peuvent également présenter des hystérésis selon l'historique de la mesure, étant donné la présence de branches métastables.

Non-localité

Habituellement, on envisage la contrainte comme dépendant linéairement du taux de déformation. Il existe de fait des termes d'ordre supérieur dans le développement de Taylor de la contrainte en fonction du taux de déformation, toute la question étant de savoir si leur effet négligeable. Dans un cadre scalaire, le développement à l'ordre suivant celui mettant

en jeu la viscosité est de la forme :

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} - D\frac{\partial^2\dot{\gamma}}{\partial z^2} \tag{1.31}$$

car la réponse liée à la dérivée première du taux de déformation est nulle pour des raisons de symétrie [41].

Un exemple du rôle de ce type de terme est d'éviter une rupture de pente non physique du profil de vitesse à l'interface entre les différentes phases d'un système en situation de shear-banding [42]. Cela revient à payer un certain prix pour la courbure du profil de vitesse. Dans le cas d'écoulements inhomogènes, il semble que le rôle de ce terme ne soit jamais négligeable et qu'il joue différents rôles, notamment dynamiques. Il permet par exemple d'obtenir l'unicité du profil d'écoulement stationnaire de shear-banding qui a priori possède une infinité de solutions [42], en pilotant les phénomènes transitoires de nucléation de phase dans un écoulement de Couette [41]. La présence d'effets non locaux d'échelle caractéristique suffisamment grande (dans les ordres de grandeur du confinement) dans un écoulement de Poiseuille peut conduire à modifier fortement le profil de vitesse, qui de plus devient en tout point dépendant des conditions aux limites [43, 44].

1.5.5 Motivations et objectifs de la thèse

Etant donné la complexité potentielle des écoulements de fluides non-newtoniens, l'expé -rimentateur se voit vite dépassé par les possibles artefacts d'interprétation dans le cadre d'expériences de rhéologie classique, c'est-à-dire réalisées avec des rhéomètres commerciaux effectuant des mesures intégrées sur l'échantillon. Même s'il est possible de jouer dans une certaine mesure avec la géométrie et les surfaces, nous avons vu que nombre de difficultés peuvent apparaître ensemble et même être couplées. Il devient alors très difficile de découpler les différents problèmes en faisant varier seulement les conditions aux limites.

Dans ce contexte, les approches de mesures locales s'avèrent indispensables et permettent des évaluations directes des quantités pertinentes. En effet, qu'il s'agisse de conditions aux limites spécifiques, d'une structure hétérogène ou de structures ayant une dynamique spatio-temporelle, des évaluations locales permettent au moins de diagnostiquer la présence de tels phénomènes, voir de les caractériser. Cet effort expérimental stimulé dans un premier temps dans des géométries classiques de rhéomètres pour l'étude d'écoulement hétérogènes (voir Chapitre 4) a conduit à une meileure interprétation en terme de comportement mécanique, mais aussi à constater l'ubiquité de structures dynamiques (voir Chapitre 5) dans ces systèmes. Il reste en particulier à ce niveau des progrès à réaliser car la caractérisation complète de structures spatio-temporelles requiert à la fois une résolution et une extension des mesures élevées.

Un autre élément fondamental est le contrôle des conditions aux limites, tant du point de vue spatial que temporel, qui a une importance déterminante pour la plupart des phénomènes complexes évoqués : instabilités, structures secondaires, effets non-locaux ou bien encore états métastables.

Enfin certains domaines restent de manière générale très difficiles à aborder tels les phénomènes élongationels, ou bien l'état du fluide dans des écoulements extrêmes, c'est-à-dire subissant des taux de déformation très élevés comparé à leur temps de relaxation.

Ces différents constats motivent des approches de caractérisations locales dans des systèmes microfluidiques. En effet, comme nous le montrerons dans le Chapitre 2, la technologie microfluidique se prête particulièrement à la mise en œuvre de mesures optiques tout en offrant un contrôle très versatile de la géométrie, donc des conditions aux limites. Nous pouvons alors espérer avoir accès à de nouvelles informations sur l'écoulement de fluides complexes, en particulier en présence de comportements non standards.

Dans ce prochain chapitre, nous présenterons une nouvelle technologie de fabrication que nous avons développée au laboratoire, qui combine maîtrise géométrique et facilité de prototypage tout en étant adaptée aux pressions élevées. Cette dernière qualité ouvre la voie à l'étude de fluides très visqueux comme les solutions de micelles géantes et aux écoulements violents dans un cadre contrôlé, agrandissant le domaine d'étude de fluides complexes en termes de taux de déformations.

Décrivons à présent les progrès potentiels que nous pourrons apporter dans cette thèse à la connaissance des fluides complexes, grâce à une combinaison entre mesures optiques locales, contrôle de la géométrie et miniaturisation.

Nous profiterons donc de notre capacité à envisager des taux de déformation élevés en géométrie contrôlée dans les problèmes de dégradation de polymères (Chapitre 3). Dans une partie de cette étude, nous nous interrogerons en particulier sur le rôle de l'histoire de l'écoulement lors d'une telle transformation irréversible du fluide en générant différents scénarios élongationels. Liée à cette étude, l'annexe C donne quelques résultats sur le rôle de la géométrie dans des structures de recirculations de solutions viscoélastiques à l'entrée de différentes géométries de constrictions.

Dans le même ordre d'idée, le Chapitre 4, consacré à la rhéologie de micelles géantes, sera l'occasion de profiter d'une maîtrise de l'écoulement dans le cadre d'un canal droit pour effectuer des mesures de la phase hors équilibre à des taux de déformations élevés. L'accès à ce domaine est très restreint dans les géométries de Couette en raison d'instabilités, et nous pourrons donner dans notre géométrie des informations nouvelles sur le comportement mécanique de la phase hors équilibre dont la nature est à l'heure actuelle inconnue. L'accès à ce domaine de mesure nécessite, outre la résistance élevée du dispositif en pression, le développement d'un dispositif de vélocimétrie performant en termes de résolution temporelle. Le rhéomètre ainsi réalisé donne une mesure locale de la rhéologie, une évaluation indépendante du glissement et de la présence d'instabilités. Il ouvre plus généralement la voie à la mesure de courbes d'écoulement d'autres fluides à des taux de déformations jusqu'à présent inaccessibles.

Encore, en combinant une géométrie simple et contrôlée et une mesure de vélocimétrie locale, cette fois optimisée dans le sens tant de la résolution spatiale que l'extension du

volume de mesure, nous caractériserons dans le Chapitre 5 une instabilité dans les solutions de micelles géantes. Comme nous le verrons dans ce chapitre, des instabilités dans des fluides similaires ont déjà été observées dans des géométries de Couette cylindrique, et notre étude dans une géométrie alternative planaire nous permettra, par confrontation à des modèles théoriques, d'affiner la compréhension de ces phénomènes dynamiques qui semblent propres aux écoulement en bandes.

Dans le cadre de cette même étude, nous décrirons un surprenant phénomène apparaissant au premier abord comme un effet de bord magnifié, en réalité lié à une amplification des hétérogénéités générées par la géométrie du canal, amplification tenant au caractère très non-linéaires de la relation constitutive des fluides à bandes de cisaillement. Cet effet ouvre des perspectives intéressantes sur l'interaction entre géométrie et fluides hétérogènes.

Chapitre 2

Microfluidique pour l'étude des fluides complexes

La microfluidique est à la fois une science et une technologie. Elle consiste en la mise en œuvre d'écoulements à des échelles allant du micron à la centaine de microns. Cette échelle d'écoulement est très présente dans le monde biologique mais le passage à des constructions fluidiques artificielles de géométrie voulue a dû attendre l'adaptation des techniques photolithographiques issues de la microélectronique.

La réduction d'échelle va donner lieu à un nouveau cadre d'étude physique car elle permet de rendre dominants des phénomènes négligeables à de plus grandes échelles ou inversement. La réalisation de laboratoires sur puce est une partie considérable de l'activité microfluidique et, outre l'avantage évident de la réduction des volumes, elle tire au maximum parti cette physique particulière. Citons de manière notable la laminarité et donc le contrôle des écoulements, ou la capacité à produire des gouttes de manière très reproductible qui peuvent être vues comme des micro-réservoirs [45].

Tout d'abord il s'agira d'examiner plus précisément en quoi la physique des écoulements à l'échelle du micron est différente et apporte de nouveaux outils d'analyse des phénomènes. Après ces considérations générales, nous verrons quel apport particulier peut être fait à l'étude des fluides complexes. Ensuite seront décrit les processus de fabrication classiques de systèmes microfluidiques, ainsi que des aspects liés à la mise en œuvre des écoulements. Enfin, ayant analysé certains besoins particuliers aux fluides complexes, nous décrirons une nouvelle méthode de fabrication adaptée.

2.1 Physique des écoulements microfluidiques

Une réduction d'échelle allant jusqu'au micron ne conduit pas à introduire des interactions physiques nouvelles. La nouveauté se situe essentiellement dans l'équilibre particulier entre les différentes interactions physico-chimiques, bien connue déjà des sciences colloïdales, et plus originalement dans la contribution relative de ces forces à un écoulement.

Une manière particulièrement commode d'évaluer la contribution des différentes forces est d'examiner le rôle des longueurs caractéristiques dans des nombres sans dimension [46].

2.1.1 Effets de la réduction d'échelle

Nombre de Reynolds et micro-hydrodynamique

L'équation de Navier-Stokes en l'absence de forces extérieures rend compte de tout écoulement de fluides newtoniens [1] :

$$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}.\nabla\mathbf{v}\right) = -\nabla p + \eta\Delta\mathbf{v} \tag{2.1}$$

Le terme convectif étant non-linéaire, la nature des écoulements sera très différente selon l'importance relative de ce terme, évaluée pour une vitesse typique U dans un système de confinement l grâce au nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho U l}{\eta} \tag{2.2}$$

A Re élevé, de nombreuses instabilités peuvent se développer menant jusqu'à la turbulence à typiquement quelques milliers de Reynolds, certains motifs apparaissant volontiers vers $Re = 10$ en présence d'obstacles [1]. En microfluidique, le réduction d'échelle implique une réduction du nombre de Re. Précisément pour de l'eau dans un canal typique de 100 μm, il faut atteindre des vitesses de 1 $cm.s^{-1}$ pour dépasser la limite $Re = 1$. Les écoulements sont alors laminaires et décrits dans le cas stationnaire (absence d'actuation) par l'équation de Stokes :

$$\nabla p = \eta\Delta\mathbf{v} \tag{2.3}$$

On en déduit quelques relations simples et utiles sur l'écoulement de Poiseuille piloté entre deux plans parallèles infinis écartés d'une hauteur h selon l'axe vertical z, situation générique dans le cas de canaux de fort rapport d'aspect :

$$v(z) = \frac{\nabla p}{2\eta} z\,(h - z) \tag{2.4}$$

et si w est la largeur considérée :

$$Q = \frac{\nabla p}{21\eta} h^3 w. \tag{2.5}$$

Il est bon d'avoir en tête que dans les écoulements laminaires, en raison du caractère laplacien de la vitesse dans 2.3, la dimension caractéristique donnée par le confinement maximal h conditionne la morphologie dans les autres directions : un effet de bord, d'entrée ou la déformation des lignes de courant dues à un obstacle s'atténueront rapidement sur une distance h.

Plus généralement pour un fluide complexe, l'équation de Navier-Stokes ne s'applique plus mais le rôle négligeable de l'inertie est conservé. Le passage d'un rhéomètre typiquement millimétrique à une géométrie microfluidique accroît le domaine d'étude de taux de déformations élevés en l'absence d'instabilités inertielles.

2.1.2 Histoire et géométrie

Dans ce cadre laminaire, un aspect particulèrement intéressant d'un écoulement ouvert comparé à un écoulement fermé est la possibilité de considérer qu'un événement observé à un endroit donné est la reproduction continue d'une histoire identique du fluide, sous condition de stationnarité bien sûr. Qui plus est dans un canal invariant dans la direction x de l'écoulement on pourra chercher à introduire l'équivalence

$$x = Ut \tag{2.6}$$

U étant une vitesse appropriée soit en général la vitesse moyennée sur la dimension la plus petite, disons la hauteur h. Cette équivalence peut être utilisée par exemple pour évaluer de coefficients de diffusion D ou étudier des cinétiques chimiques [47, 45]. Nous utiliserons d'une certaine manière cette idée pour étudier le développement spatio-temporel d'instabilités spécifiques aux solutions de micelles (Chapitre 5).

Phénomènes négligeables ou prépondérants

Le transport de la chaleur est particulièrement rapide dans un système miniaturisé ce qui permet d'écarter plus facilement les problèmes d'échauffements dû à la dissipation visqueuse dans l'écoulement. Le temps typique de thermalisation est en effet $\tau = h^2/\kappa = (10^{-5})^2/1,4.10^{-7} \approx 1\,ms$ pour un écoulement dans un système d'une dizaine de microns avec la conductivité thermique κ de l'eau. L'influence de la gravité est également très affaiblie par les faibles épaisseures mises en jeu donc des variations d'énergie potentielle négligeables. Valables en généralité, ces considérations simplifient l'interprétation d'expériences sur les fluides complexes en indiquant que certains phénomènes souvent considérés comme des artefacts possibles à plus grande échelle sont d'autant plus négligeables dans les microsystèmes.

A contrario, l'effet le plus évident de la réduction d'échelle h est la réduction du rapport volume sur surface qui varie comme h, d'où le rôle très amplifié de la chimie et de la physique de l'interface liquide-solide. En particulier le nombre de Knudsen $Kn = b/h$ avec b longueur de glissement et h taille du système sera amplifié d'où la possibilité d'étudier les phénomènes de glissement sous un angle plus spectaculaire [46].

2.1.3 Utilisation du cadre microfluidique pour l'étude des fluides complexes

La réduction des dimensions des canaux conduit à abaisser le nombre de Reynolds $Re = \rho v l/\eta$ tout en augmentant les nombres de Deborah ou de Weissenberg $Wi = \tau v/l$, c'est-à-dire les taux de déformations du fluide. Ainsi il est possible de travailler dans des conditions hydrodynamiques parfaitement contrôlées (au sens de l'absence d'effets inertiels) tout en observant des phénomènes de fortes déformations se déroulant à des vitesses d'écoulement lentes. Par exemple, sans chercher d'optimisation particulière en reprenant les nombres du 2.1.1, pour une vitesse d'écoulement $v = 1\,cm.s^{-1}$ dans un canal de $100\,\mu m$ à la viscosité

de l'eau, le taux de déformation $\dot{\gamma}$ atteint à $Re = 1$ les $10^3\ s^{-1}$, proche des régimes de déformations maximaux accessibles en rhéomètres de Couette.

Apports à la compréhension du comportement des polymères

L'intérêt pour la microfluidique en physique des polymères s'est manifesté de manière concordante avec les études de molécules uniques, les dispositifs microfluidiques étant particulièrement adaptés à la mise en œuvre de systèmes de caractérisation optique par fluorescence. Un autre avantage réside dans les faibles volumes mis en jeu (typiquement quelques mL ou nL) considérant le coût des solutions de polymères biologiques marqués.

Les prédictions théoriques sur le comportement des chaînes de polymères en régime dilué ont pour la première fois pu être confrontées à des observations directes et quantitatives. Ont pu ainsi être observées la forme et la relaxation de chaînes uniques d'ADN fluorescents placés dans des situations de cisaillement pur [48], au sein d'un écoulement de Poiseuille [49] ou encore dans des dispositifs élongationnels en croix du type représenté sur la (Fig. 2.1d).

Il existe également des études microfuidiques sur des comportements collectifs pour des solutions de polymères en régime non dilué, par exemple par l'introduction d'une faible proportion de polymères marqués par fluorescence dans une solution de polymères identiques non marqués et la vérifiation du modèle du tube pour la reptation [50].

Apports à la rhéologie

Différentes techniques ont pu être mises en œuvre pour évaluer la viscosité non-linéaire de différents fluides complexes. La connaissance de la relation entre débit et pression permet, sous quelques hypothèses de régularité de l'écoulement, de reconstituer la relation entre contrainte et taux de cisaillement grâce à la relation de Weissenberg-Rabinowitsch-Mooney (Fig. 2.1a). Il est possible dans ce cas de mesurer la pression à débit contrôlé [51] ou inversement [52]. La première solution a donné lieu à un dispositif commercialisé par la start-up RheoSense grâce à des capteurs de pression in situ. Cependant l'intégration de tels capteurs se révèle technologiquement difficile et n'est pas forcément versatile pour qui voudrait combiner une mesure de viscosité avec d'autres étapes. En outre, ce type de mesure est conditionné par les hypothèses de stabilité et d'absence de glissement, comme tout rhéomètre effectuant uniquement des mesures globales.

D'autres approches reposant sur une mesure différentielle peuvent être intégrées plus simplement. Ainsi deux fluides mis côte à côte à débit égal dans un canal de droit de type Hele-Shaw occupent une largeur proportionnelle à leur viscosité (Fig. 2.1c). Ce principe de comparateur entre un fluide inconnu et un fluide de référence a déjà été utilisé pour mesurer des débits [54] et des viscosités [55]. Ce type de dispositif intégré à la géométrie, variable à volonté, a l'avantage de ne nécessiter l'intégration d'aucun capteur spécifique. Il nécessite par contre une lecture optique de la position de l'interface. Nous l'utiliserons justement au Chapitre 3 en tant que viscosimètre intégré.

Enfin des mesures de profil de vitesse en microcanal permettent une approche plus générale que des mesures de débit et pression globales, s'affranchissant de l'hypothèse de

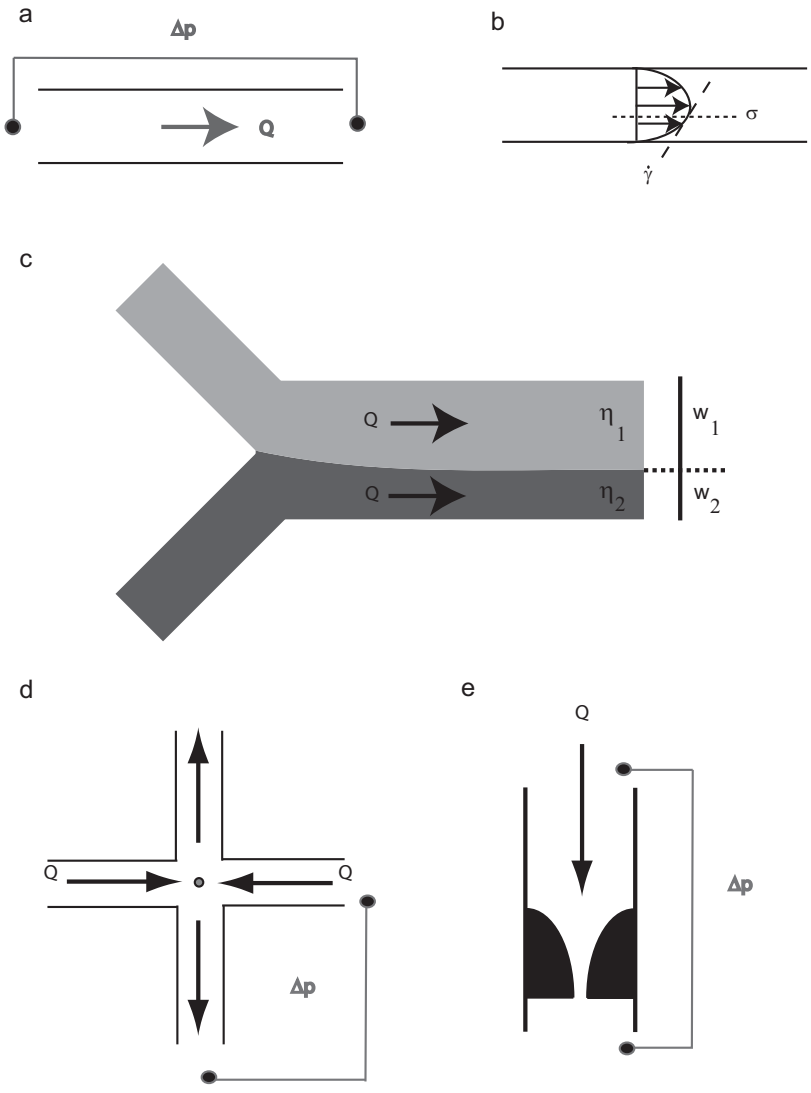


FIGURE 2.1 – Rhéomètres microfluidiques. (a) Mesure globale débit Q pression Δp en capillaire [51, 52]. (b) Mesure locale taux de déformation $\dot{\gamma}$ contrainte σ en capillaire [53, 43, 44](c) Comparateur de viscosité : $\eta_1/\eta_2 = w_2/w_1$ [54, 55](d) Dispositif de "cross-slot" avec un point d'élongation pure. La relation débit-pression ou des mesures de biréfringence donnent des informations sur la viscosité élongationnelle [56]. (e) Constriction hyperbolique donnant lieu à un taux d'élongation constant le long de la direction de l'écoulement [57].

non-glissement par exemple. Dans la continuité de [53] et de [43, 44](Fig. 2.1b), nous étendrons le potentiel de cette méthode aux taux de déformations élevés au Chapitre 4.

Adaptées de dispositifs classiques, les géométries microfluidiques permettent par ailleurs d'évaluer des propriétés élongationnelles. En premier lieu les dispositifs de "cross-slot" (Fig. 2.1d) créeent un point d'élongation pure entouré d'un champ de vitesse planaire dominé par l'élongation [56]. Des constrictions créent également de fortes zones élongationnelles qui sont vues de manière très transitoire par le fluide [58]. Ces géométries peuvent être couplées à des mesures de débit, pression et biréfringence [56]. Par ailleurs des mesures débit-pression, dans le même esprit que celles en capillaire, par l'introduction d'une constriction permettent d'évaluer les propriétés élongationnelles de la solution [57] (Fig. 2.1e).

En passant à un écoulement biphasique, la dynamique et la morphologie de la formation de gouttes de solutions de polymères par une phase externe d'huile donne également une idée des propriétés élongationnelles de la solution de polymères [59].

La plupart de ces contributions sont récentes et sont parues pendant le déroulement de cette thèse. Elles montrent bien l'intérêt de la communauté des fluides complexes pour la microfluidique et si de nombreuses possibilités ont déjà été explorées, cette interaction prometteuse n'en est qu'à ses débuts. Plus que des preuves de concept, des résultats réellement nouveaux sur les fluides complexes ont été obtenus mais on peut se demander à quelle point ces nouvelles approches pourraient devenir aussi routinières que la rhéologie classique. Un premier pas serait d'intégrer ces dispositifs à d'autres étapes dans des laboratoires miniaturisés. Par ailleurs, comme souligné par [57], il serait par exemple particulièrement intéressant de concevoir des technologies à la fois de fabrication et de mesure adaptées aux hauts taux de cisaillements plus facilement maîtrisables à petite échelle, ce que nous montrerons au Chapitre 4.

Utilisation des effets visco-élastiques

Les solutions de polymères en écoulement présentent d'autres particularités liées à leur visco-élasticité. En effet, étant donné les nombres sans dimensions considérés ci-dessus, les effets non-linéaires élastiques dus à la présence de forces normales ou encore les effets de viscosité élongationnelle vont se montrer prépondérant par rapport à ceux dus à l'inertie. Ces effets élastiques sont abordés selon deux angles dans le cadre microfluidique : pour leur étude fondamentale ou en tant qu'outils permettant d'effectuer des fonctions fluidiques.

L'influence de la courbure sur le mélange a été étudiée par Groisman et Steinberg [21] dans le cadre de canaux en serpentin (Fig. 2.2 haut). D'autres travaux portent sur le comportement de rouleaux de recirculations présents à l'entrée d'une constriction [58] (Fig. 2.2 milieu), situation hydrodynamique combinant forte élongation et courbure. Il semble qu'il existe également des brisures de symétrie propres aux phénomènes élongationnels [60] (Fig. 2.2 bas).

Ces situations trouvent des applications pour la réalisation de mélangeurs microflui-

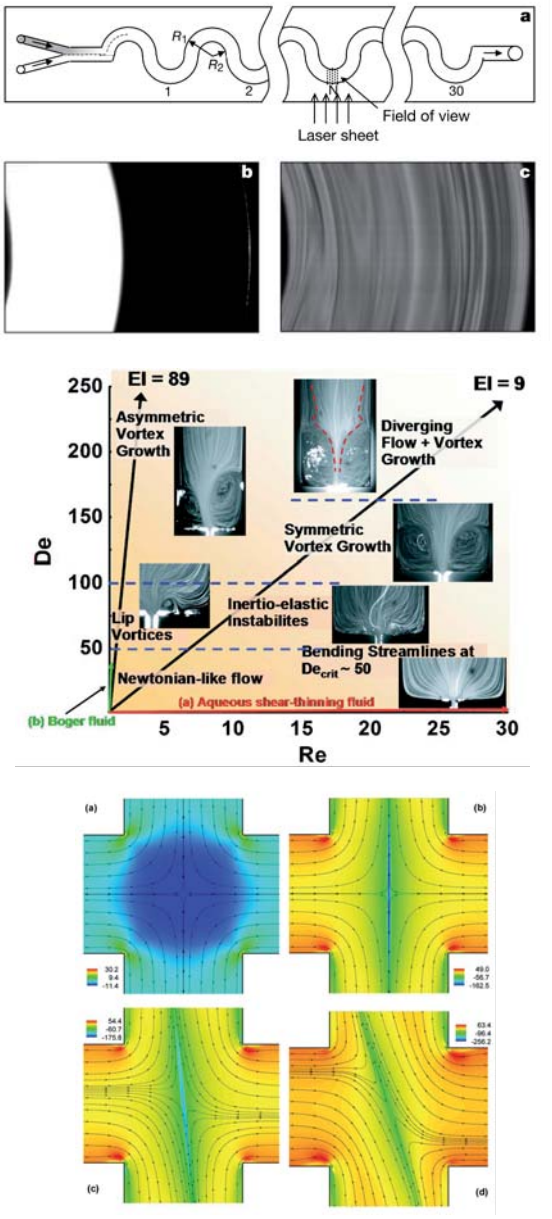


FIGURE 2.2 – Etudes fondamentales d'instabilités viscoélastiques en canaux microfluidiques. Les deux figures du haut représentent la géométrie en serpentin et l'effet de mélange mesuré dû à la présence de recirculations déclenchées par la courbure (tiré de [21]). Le diagramme du milieu répertorie les comportements de recirculations à l'entrée d'une constriction planaire (tiré de [58]). Bas : champs de déformation et de contrainte d'une instabilité spécifique en cross-slot (tiré de [60]).

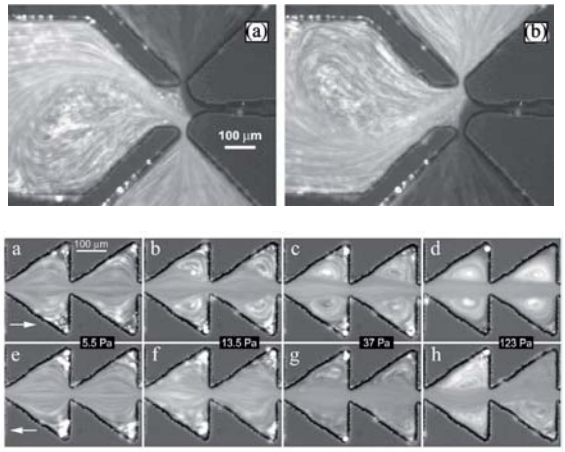


FIGURE 2.3 – Résistance anisotrope [54] et commutateur microfluidique [62] utilisant les non-linéarités visco-élastiques en circuit microfluidique.

diques [61], le mélange nécessitant des efforts particuliers dans un cadre a priori laminaire. Par analogie avec des circuits électriques, d'autres fonctions non-linéaires ont été conçues à l'aide de solutions de polymères, comme des diodes de résistance hydrodynamique anisotrope [54] (Fig. 2.3 haut), ou encore des commutateurs [62] (Fig. 2.3 bas).

2.2 Réalisation de dispositifs microfluidiques

2.2.1 Technologies classiques de micro-fabrication

L'essor de la microfluidique a été conditionné par la possibilité technologique d'adapter les techniques de microflabrication destinées originellement à l'électronique à des applications fluidiques. Il existe des techniques de gravure dans le verre ou le silicium, mais ces dernières sont lourdes à utiliser. Les techniques permettant de reproduire rapidement et simplement un motif résolu au micron ont permis à la microfluidique de s'étendre à des laboratoires ne bénéficiant pas nécessairement d'équipements de fabrication sophistiqués, et elles reposent essentiellement sur des propriétés particulières de matériaux polymères. Nous allons maintenant décrire ces technologies dites de "soft-lithography" (Fig. 2.4).

Pour passer du dessin d'un canal à sa reproduction en série dans le matériau polymère final, la première étape consiste à construire un moule du réseau de canaux par photolithographie [63]. Le motif de départ est défini sur un masque, qui peut être un simple transparent d'imprimerie ou une surface de chrome gravée dans le cas de fabrications spécifiquement précises. On étale alors une résine photosensible (SU-8 de MicroChem ou Shipley) sur un wafer en silicium, étalement controllé par spin-coating, la vitesse de rotation permettant de déterminer l'épaisseur de résine. La résine est réticulée par exposition aux

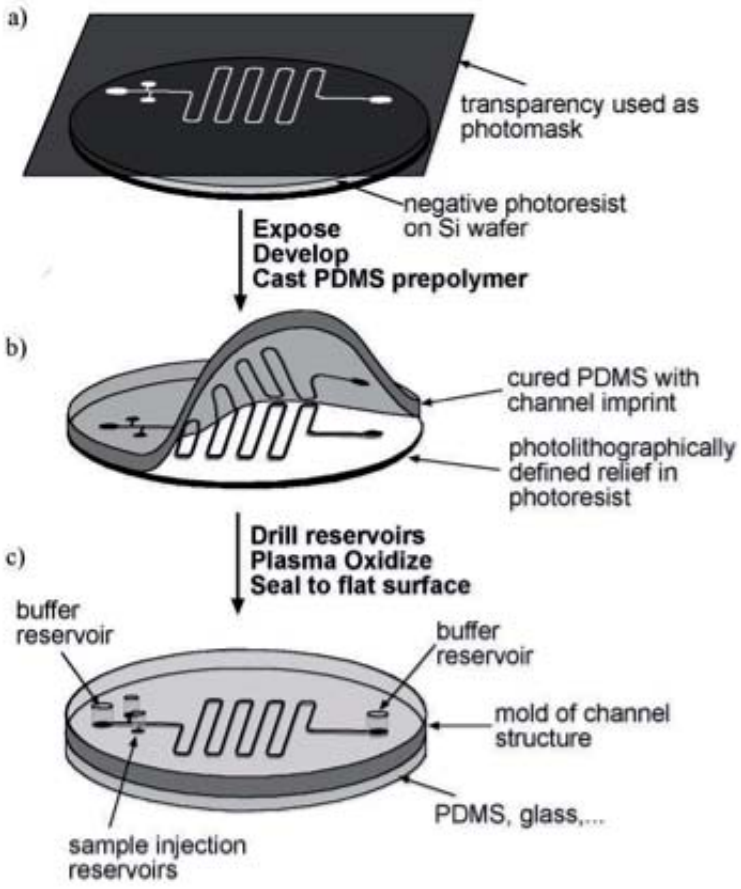


FIGURE 2.4 – Protocole classique de fabrication d'un circuit en PDMS. (a) Le motif est obtenu par photoréticulation à travers un masque d'une résine déposée sur un wafer en silicium. (b) Le PDMS est versé et prend l'empreinte de ce moule lors de la cuisson. (c) Une fois les connectiques percées, un plasma à oxygène permet de coller la surface de PDMS à une autre surface de même nature.

rayons ultraviolets à travers le masque. Après développement dans un solvant adapté, on obtient le motif bidimensionnel du masque en relief sur le wafer sur une épaisseur controllée (Fig. 2.4a). Cette première étape nécessite une fabrication en salle blanche, mais une fois ce moule obtenu, le motif de micro-canaux peut être indéfiniment reproduit sans équipement de fabrication particulier (Fig. 2.4b).

Le matériau le plus couramment utilisé pour la fabrication d'environnements microfluidiques est le PDMS (polydimethylsiloxane). Un mélange de la base et de l'agent réticulant pour cet élastomère est versé sur le moule de résine précédemment fabriqué, puis cuit pendant environ une heure. Le protocole est détaillé par Duffy et al. [63] (Fig. 2.4). Le succès de cette technologie repose sur plusieurs éléments. Tout d'abord le motif du moule est reproduit avec une précision supérieure à 100 nm. Une fois le motif élastomère réticulé, il se démoule aisément et le système peut être fermé avec une autre surface de PDMS ou une lamelle de verre après oxydation des surfaces par un traitement au plasma à oxygène (Fig. 2.4c), cette possibilité d'assembler des couches ouvrant de plus la voie à des circuits tridimensionnels. Le système finalement obtenu est optiquement transparent. Il est aisé de connecter et d'interfacer un tel système à des tubes et des éléments standards utilisés pour faire circuler des fluides. Enfin on peut reproduire plusieurs fois dans la même journée un même circuit et ceci pour un coût raisonnable.

L'apparition de cette technologie a permis l'essor de la microfluidique grâce à la facilité d'utilisation et le faible coût du PDMS, allié à des propriétés optiques et chimiques appropriées. D'autres propriétés du matériau PDMS ont été exploitées pour réaliser des circuits plus complexes, tels des laboratoires sur puce pour la biologie combinant de multiples étapes [64]. Son module élastique est tel qu'il est possible de réaliser des actuateurs microfluidiques [65], permettant ainsi d'intégrer, dans un environnement entièrement en PDMS, des pompes et des portes dans des microcanaux.

2.2.2 Mise en œuvre des écoulements

Une fois le circuit réalisé, il s'agit de l'interfacer avec le monde extérieur, ce qui représente parfois une difficulté majeure étant donné le changement d'échelle à effectuer. Une stratégie pour contourner ce problème consiste à intégrer à l'intérieur même du circuit des réservoirs et des pompes, comme décrit précédemment, la conséquence immédiate étant une complexification du circuit lui-même. Nous nous concentrons dans ce travail sur le pilotage d'écoulement par des dispositifs extérieurs au microsystème par simplicité et par nécessité, nos dispositifs étant le plus rigides possibles ce qui empêche la construction de vannes élastiques.

Les deux méthodes de pilotage des écoulements sont le contrôle en pression et le contrôle en débit. La réponse transitoire de l'écoulement à l'intérieur du microcanal est profondément modifiée selon que l'on choisit une méthode ou l'autre comme nous allons l'analyser grâce à une analogie avec le circuits électrique.

Dans le cadre des écoulements laminaires, la différence de pression δP et le débit Q sont

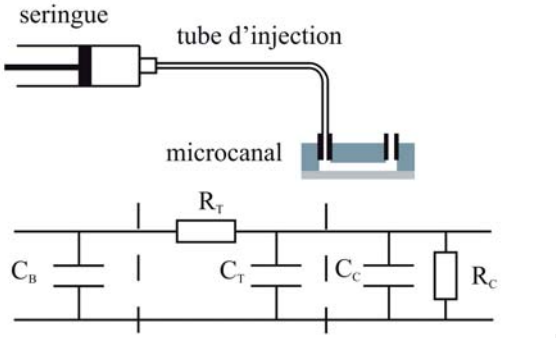


FIGURE 2.5 – Montage microfluidique et sa correspondance en terme électrocinétique.

reliés linéairement par un coefficient de résistance hydrodynamique R_h. Ces paramètres sont les équivalents hydrodynamiques respectivement de la tension, du courant et de la résistance. L'existence de régimes transitoire est due à l'analogue du condensateur, soit la capacité volumique $C_v = \partial V/\partial p$ due à l'élasticité des différents éléments constituant l'ensemble du dispositif, typiquement des éléments en élastomère comme les tubes connectant les réservoirs au microsystème.

Concrètement, un pilotage en débit sera effectué grâce à une pompe ou des pousses-seringues. En construisant l'analogue électrique (Fig. 2.5), on peut se convaincre que dans ce cas la réponse de l'écoulement dans le microcanal donne lieu à un transitoire de temps caractéristique $R_{canal}C_{tubes}$ qui d'autant plus long que les tubes sont souples et le canal petit. Dans le cas d'un pilotage en pression grâce à des réservoirs pressurisés, le temps caractéristique du transitoire est cette fois $R_{tubes}C_{tubes}$ qui est beaucoup plus petit.

Les conclusions pratiques de cette analyse sont que le pilotage en pression permet d'éviter de longs régimes transitoires, mais le débit induit est plus difficile à évaluer ad hoc, étant donné la potentielle complexité géométrique du circuit et donc la difficulté à évaluer la résistance hydrodynamique. De plus ce mode de pilotage est sensible à tout défaut ou déchet modifiant la résistance hydrodynamique du circuit.

Le pilotage en débit quant à lui assure une connaissance du débit local, avec le défaut d'induire des temps de relaxation plus élevés, et la possibilité d'engendrer une surpression incontrôlée en cas de déchet ou de défaut introduit dans le circuit, surpression qui peut causer une destruction du dispositif.

2.2.3 Une nouvelle technologie pour les fluides complexes

Si la technologie PDMS a eu un fort impact, elle présente aussi des contraintes qui nécessitent pour certaines applications l'utilisation d'autres matériaux, notamment de résines et de plastiques. Le PDMS est pérméable à de nombreux gaz et absorbe beaucoup de solvants non aqueux [66]. D'autre part le module élastique du PDMS empêche

de réaliser des chambres ou des canaux plus de 10 fois plus larges que hauts sous peine d'affaissement. Cette souplesse cause une déformation significative du canal dès 0.5 bars pour une géométrie typique de canal de section $20X200\mu m$ [67], d'où une perte de linéarité de la relation débit-pression, dramatique pour une étude de rhéologie. Enfin, on peut très difficilement dépasser 3 bars sans fuite.

Dans le cas de fluides complexes très visqueux, conserver la linéarité de la réponse des canaux amène à l'utilisation de systèmes rigides et résistant. Le premier matériaux venant à l'esprit dans ce cas est le verre. Malheureusement la gravure sur verre présente certains défauts. La gravure en phase liquide nécessite beaucoup de temps et l'utilisation de l'acide fluoridrique impose de lourde contraintes de sécurité, la résolution géométrique finale étant égale dans toute les directions à la hauteur. Les techniques plus précises (Ion Etching) sont extrêment onéreuses et lentes. Ceci nous a poussé à développer une nouvelle approche de "soft lithography", c'est-à-dire de moulage de matériaux polymériques, adaptée à des matériaux présentant notamment les qualités d'adhésion et de tenue en pression requises dans les projets de cette thèse.

Fabrication de circuits en matériaux polymère résistant aux hautes pressions

Le principe de base de notre technique de moulage de colles photoréticulables est inspiré de travaux de photo-réticulation d'objets dans des canaux microfluidiques par illumination in situ [68]. Le point fondamental est qu'à l'interface entre le PDMS est une colle photoréticulable liquide, la photo-réticulation par rayon UV est inhibée par la présence d'oxygène diffu dans la matrice poreuse de PDMS. Il reste donc après illumination une fine couche non réticulée à la surface de l'objet réticulé, couche située au niveau des zones en contact avec le PDMS pendant l'illumination. Ceci a deux implications fondamentales. Tout d'abord la colle n'adhère pas au PDMS grâce à cette couche non réticulée ce qui permet d'utiliser une structure de PDMS comme moule. Le second point est que cette couche peut être utilisée après le démoulage pour la fermeture du circuit : l'adhésion du moulage avec une nouvelle surface, qu'il s'agisse de verre ou de colle, est assurée par une nouvelle illumination après mise en contact.

La méthode de fabrication que nous avons développée est détaillée dans l'article qui fait l'objet du paragraphe 2.3, mais nous détaillons ici la méthode appliquée en particulier à la fabrication de canaux adaptés à l'étude de fluides visqueux (Fig 2.6). Précisément, un moule en PDMS du motif est apporté sur une goutte liquide de NOA 81 (colle photoréticulable, Norland Optics) qui prend alors la forme du moule. L'ensemble est illuminé sous UV pendant une dizaine de seconde, ce qui permet la réticulation de la colle, excepté au contact du PDMS. Le moule en PDMS est alors enlevé et une lame de verre est amenée au contact du circuit en NOA. L'adhésion, qui a lieu dans un premier temps par contact mécanique, est augmentée par réinsolation aux UV, permettant la réticulation de la couche de NOA non réticulée au contact de la lame verre. Enfin une adhésion maximale est obtenue par un recuit de l'ensemble pendant 30 min au-dessus de la T_g du polymère soit au-dessus de 120°C.

Le taux de réussite de ce protocole est optimisé par la connaissance de quelques détails

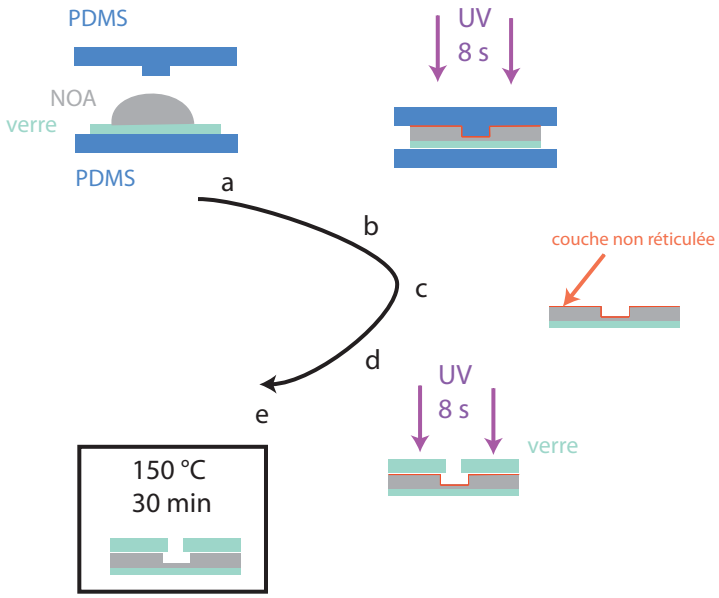


FIGURE 2.6 – Protocole de fabrication d'un circuit résistant à des pressions élevées. (a) Le moule en PDMS est apporté en contact avec une goutte de NOA 81 disposée sur une lamelle de verre, elle-même posée sur un support planaire en PDMS. (b) Exposition sous lampe UV ($20\,mW.cm^2$) et réticulation en volume de la NOA. Les surfaces en contact avec le PDMS restent non réticulée sur une certaine épaisseur dépendant du temps d'insolation. (c) Démoulage du PDMS. (d) Mise en contact avec une lame de verre, préalablement percée pour les connectiques, avec la surface non réticulée. Adhésion mécanique puis ré-insolation pour l'adhésion par réticulation. (e) Recuit au four au-dessus de la T_g pour une adhésion maximale.

pratiques présentés dans l'annexe A.

Intérêt de la technologie pour l'étude des fluides complexes

Le protocole présenté a tout d'abord les qualités d'une technologie de "soft-lithography", c'est-à-dire la rapidité de production (moins d'une heure à partir d'un moule de PDMS existant), un coût peu élevé (quelques dizaines d'euros par circuit) et une exécution peu contraignante au niveau environnemental : elle ne nécéssite pas de protection chimique particulière et, si une salle blanche est préférable, elle n'est pas indispensable.

De plus le motif initial du PDMS est reproduit avec une fidélité largement submicronique, donnant accès à toutes les géométries réalisables par photolithographie classique sur wafer en silicium. La gamme de géométries accessibles est augmentée comparé au cas du PDMS, la rigidé de la colle permettant la réalisation de très forts rapports d'aspects (beaucoup plus large que haut) sans limitation particulière. Ceci est particulièrement utile pour réaliser les géométries utilisées aux Chapitres 3, 4 et 5, le fort rapport d'aspect simplifiant généralement la situation physique en introduisant une invariance supplémentaire.

La colle NOA choisie présente par ailleurs des performances indispensables à nos expériences. La versatilité du protocole quant à la colle utilisée a permis de se tourner vers un produit commercial calibré pour les applications optiques, donc totalement transparent et présentant un niveau de fluorescence très bas (inférieur à celui du PDMS [67]), toutes les caractérisations utilisées dans les travaux présentés par la suite étant de nature optique.

Enfin le point le plus important est la résistance en pression. Les expériences de tenue en pression, indiquées dans l'article 2.3, montrent que pour un canal de section rectangulaire $16 \times 200 \mu m$ de $2\,cm$ de long, la relation débit pression-est linéaire jusqu'au moins $15\,bars$. De plus la rigidité permet de diminuer le temps du régime transitoire induit lors d'une mise en écoulement discuté au 2.2.2 d'au moins deux ordres de grandeur (2.3).

Portée générale de la technologie des colles photo-réticulables

Outre les avantages particuliers évoqués ci-dessus, cette technologie présente d'autres qualités ouvrant de nouvelles voies dans le domaine de la biologie ou la chimie. Un aspect très important est en effet la versatilité de la technique : on peut potentiellement utiliser n'importe quelle colle photo-réticulable à partir du moment où elle n'imbibe pas le PDMS. Ainsi il est possible de choisir un matériau selon le cahier des charges. Par exemple la NOA est compatible avec le toluène, ce qui n'est pas le cas du PMDS. Dans un autre registre, elle permet de réaliser l'étape de fermeture en phase aqueuse, pour mettre en chambre des cellules vivantes [69].

La technique de fabrication décrite dans l'article indique également d'autre modes de fabrication permettant de fabriquer des "stickers" proprement dits (c'est-à-dire une couche présentant le motif 2D voulu percée de part en part), de superposer des couches successives, ou de réaliser des systèmes mixtes en terme de matériaux.

Deux voies semblent intéressantes à approfondir. Tout d'abord, pousser la miniaturisation des circuits vers l'échelle submicronique peut avoir de nombreuses applications pour

la production contrôlée d'émulsions colloïdale par exemple ou l'étude de la nanofluidique, contexte dans lequel on peut particulièrement rechercher à atteidre des hautes pressions. Une telle réalisation technologique nécessite essentiellement le réglage précis du temps d'insolation UV de manière à contrôler l'épaisseur de la couche non réticulée, qui doit rester négligeable devant la hauteur du circuit.

Par ailleurs, le contrôle du mouillage est très fondamental dans les problèmes multiphasiques, l'idéal étant de pouvoir patterner le dispositif en des zones hydrophiles ou hydrophobes. L'exposition au plasma à oxygène est une première voie, qui comporte certains défauts (de manière similaire au PDMS : conservation sous l'eau et recuit impossible). Une piste très prometteuse est le greffage de polymère acrylates pour l'hydrophilie et de silanes pour l'hydrophobie. De tels techniques ont déjà été mise au point sur des colles photoréticulables en utilisant la chimie thiol [70] et peuvent être adaptées au cas de la NOA.

2.3 Microfluidic Stickers

Microfluidic stickers†

Denis Bartolo,*[a] Guillaume Degré,[b] Philippe Nghe[b] and Vincent Studer*[c]

Received 13th August 2007, Accepted 2nd November 2007
First published as an Advance Article on the web 22nd November 2007
DOI: 10.1039/b712368j

We present how to make and assemble micro-patterned stickers (μPS) to construct high performance plastic microfluidic devices in a few minutes. We take advantage of soft UV imprint techniques to tailor the geometry, the mechanical properties, and the surface chemistry of 2D and 3D microfluidic circuits. The resulting microfluidic stickers substantially overcome the actual performance of the very popular PDMS devices for a wide range of applications, while sharing their celebrated fast and easy processing. To highlight the intrinsic advantages of this method, three important applications are detailed: (i) we show that both aqueous and organic droplets can be produced and stored in stickers without any specific surface coating. (ii) We report on the outstanding pressure resistance of the μPS, which open the way to the transport of viscous complex fluids. (iii) Finally, a simple design strategy is proposed to generate complex flow patterns in interconnected stacks of μPS.

Introduction

Since the pioneering work of Delamarche *et al.*,[1] elastomer materials have been considered as excellent options for the fast fabrication of microfluidic chips.[2] Microfluidic devices made of PDMS (polydimethysiloxane) by replica molding are now part of the standard instrumental toolbox of many research laboratories, ranging from molecular and cell biology to hydrodynamics and analytical chemistry. The reason for this ubiquitous spreading is twofold: (i) replica molding allows for submicron size pattern replication; yet it neither requires expensive facilities and equipments, such as a clean room, nor advanced skills in microfabrication.[3] (ii) PDMS combines numerous excellent physical and chemical properties: it is optically clear and has low autofluorescence,[4] it is permeable to gases,[5] it has a low elastic modulus and thus allows for simple integration of active elements, such as valves and pumps.[6] Nevertheless, some of the properties of PDMS strongly limit its range of applications. First, this silicon elastomer swells in most organic solvents,[7] which mostly limits its use to aqueous solutions. Second, permanent modification of the chemical properties of PDMS surfaces is a challenging task.[8] This narrows the range of possible formulations in multiphase flows.[9] Third, due to the low elastic modulus of PDMS, low pressures can significantly alter the geometry of the channels, and the associated relaxation time can reach hours for viscous fluids. This bounds the working pressure typically below $\sim$1 bar.[10] In turn, this prevents the accurate transport of viscous fluids, such as concentrated polymer solutions making rheological measurements almost impossible in PDMS devices.[11]

Only few other simple prototyping strategies have been proposed to circumvent these limitations. Desimone and coworkers have replaced PDMS by low modulus solvent resistant fluoropolymer.[12] So far this technique is restricted to experts in polymer chemistry. Alternatively, the replacement of replica molding by direct photolithographic patterning of photoresist resins is a promising and straightforward method for the fabrication of single layer polymeric microdevices.[13–15] But, so far these techniques are restrained to millifluidic channels (typical size: 100 μm–1 mm).

In this paper, we present a simple prototyping method to make micro-patterned stickers (μPS) and show how to assemble them to form microfluidic circuits in a few minutes (Fig. 1A). In a first part, we show how to pattern and handle

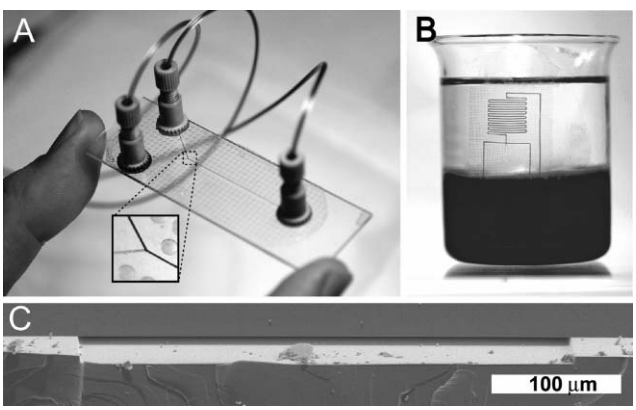


Fig. 1 (A) Microfluidic circuit made of a μPS sealed by a glass slide. (B) μPS bound on a curved surface: the outer side of a 50 ml glass beaker containing water and orange G dye and hexadecane. A hole made with a sand blaster connects the inner side of the beaker to the microcircuit. The liquid flow is driven by the hydrostatic pressure. (C) SEM picture of the cross section of a μPS microfluidic channel (NOA81) bound to a glass slide. Note the absence of sagging, even for this very low aspect ratio channel (width: 350 μm, height: 7 μm).

[a]*Laboratoire de physique et mécanique des milieux hétérogène, PMMH-ESPCI-CNRS UMR 7636-P6-P7, Paris, France. E-mail: denis.bartolo@espci.fr.*
[b]*, Microfluidique MEMS et Nanostructures, ESPCI-CNRS UMR Guliver 7083, Paris, France*
[c]*Laboratoire de Neurobiologie et Diversité Cellulaire, ESPCI-CNRS UMR 7637, Paris, France. E-mail: vincent.studer@espci.fr*
† The HTML version of this article has been enhanced with colour images.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2008

thin plastic films with adhesive capabilities using soft imprint lithography.[16] This technique offers the opportunity to tailor not only the geometry but also the mechanical properties and the surface chemistry of the μPS. We then explain how to stack and seal the stickers to construct simple or complex 2D or 3D microdevices that can combine high spatial resolution, compatibility with organic solvents, and outstanding mechanical resistance. In a second part, we present three important applications in order to highlight some of the advantages of the microfluidic stickers: (i) hydrophilic and hydrophobic devices for digital microfluidics, (ii) pressure resistant microchannels for the transport of complex fluids, and (iii) multilayer 3D microfluidic circuits. Finally, we provide a thorough description of the fabrication protocols of each device.

Fabrication

The stickers are made by soft imprint lithography, as sketched in Fig. 2A. A drop of photocurable monomer (or prepolymer) is deposited on a flat or patterned PDMS substrate. A structured PDMS stamp is then gently pressed onto the drop. To cure the polymer film, the liquid is insolated through the transparent PDMS stamp. Since oxygen inhibits the free-radical polymerization used here to build the polymer network, the permeability to gas of the PDMS ensures that an ultra thin superficial layer of liquid remains uncured.[16] Therefore, both sides of the resulting textured film retain adhesive capabilities. For most imprint processes, the total thickness of the sticker exceeds the height of the pattern due to the usual residual layer remaining below the stamp (Fig. 2A). This residual layer can be suppressed without any further etching process, by matching its height with the thickness of the uncured monomer layer. However, this requires a fine tuning of the exposure dose. To obtain such stencil like stickers, it is actually much more convenient to first contact the two PDMS substrates and then fill the empty space in between with the liquid prepolymer (Fig. 2B). In practice, the gap is spontaneously filled due to capillary forces.[3] To speed up the capillary spreading, the parts of the stamp surrounding the pattern can be decorated with a dense network of pillars. This porous structure enhances the local curvature of the liquid meniscus and consequently the Laplace pressure which drives the liquid motion becomes higher.[17]

Assembly of microfluidic device: stacking and sealing

We now describe how to handle and assemble the plastic stickers in order to construct microfluidic devices. The main idea consists in *never* handling freestanding plastic films. Such thin sheets would be almost impossible to manipulate because of their very low bending modulus. A first sticker still lying on one of its PDMS mold is gently pressed by hand using a rigid substrate (glass slide, cover slip, metal plate *etc.*) and bound to it by photocuring the remaining reactive layer (Fig. 2C). This straightforward sealing of these adhesive μPS is one of the main advantages of this technique. Excellent adhesion is achieved without any specific chemical, thermal or mechanical (high pressure) treatment. Furthermore, the high flexibility of the thin stickers enables bonding on curved surfaces (Fig. 1B). The PDMS mold is then removed, which makes the second adhesive side of the sticker accessible. The process can be reiterated to stack multiple stickers made of identical or different polymers. Each layer constitutes a different microfluidic network. These networks can be interconnected by means of stencil like stickers. Eventually, a second rigid substrate can be added on top of the upper layer to strengthen the device. Each rigid substrate can include access holes for the macroscopic fluidic connections.

Materials

In practice, the choice of the μPS materials is driven by the application of the microfluidic circuits. The design strategy described above is very general and can be applied to an almost unbound number of combinations of polymers and channel geometries. However, most of the stickers used in the experiments described below have been made of the thiolene based resin NOA 81 (Norland optical adhesive). This resin offers an excellent combination of physical and optical properties complementary to the one of PDMS. (i) NOA 81 has shown a greater solvent resistance to swelling than PDMS.[15] For exemple, we have flown apolar solvents, such as decaline and hexadecane, in devices made of two NOA 81 stickers for several hours. In PDMS channels of identical geometry, the swelling was so strong that it completely prevented the filling of the device. (ii) NOA 81 has an elastic modulus 3 orders of magnitude higher than PDMS (typically 1 GPa). This avoids sagging effects, even for very low aspect ratio shallow

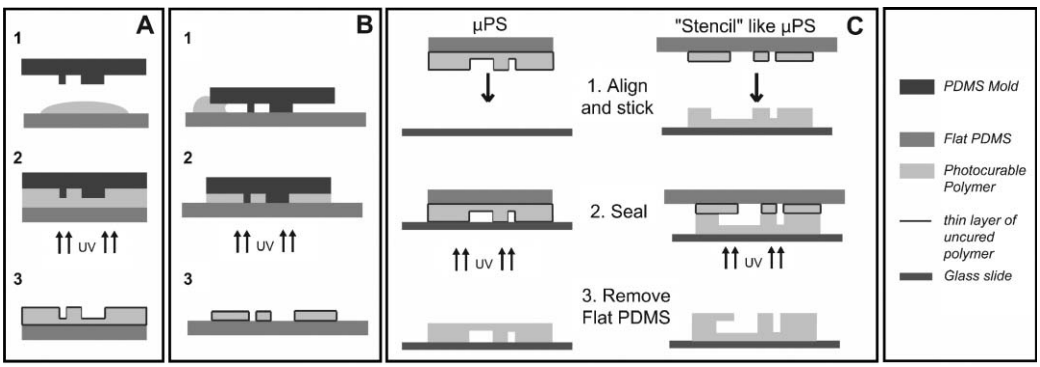


Fig. 2 (A) Sketch of the fabrication process of a μPS. (B) Sketch of the fabrication process of a stencil like μPS. For both methods the two surfaces of the sticker still have reactive sites after UV illumination. (C) Construction of microfluidic devices. (Left) One layer device: the circuit imprinted on the μPS is sealed with a glass slide. (Right) Multilayer devices: the stencil like μPS is sealed with a sticker previously bound to a glass slide.

channels. To illustrate this important advantage, we show in Fig. 1C a SEM picture of a straight channel with a 1 : 50 aspect ratio. Note that contrary to replica molding, the μPS fabrication method is especially well suited for making and handling thin polymer films with a high elastic modulus. (iii) NOA 81 enables the replication of submicron features. (iv) NOA 81 is a resin designed for optics applications. An important advantage is its very low autofluorescence which, for instance, makes possible the tracking of single quantum dots in microfluidic stickers.[27] More quantitatively, we have compared the fluorescence background of 170 μm films made of PDMS, NOA 81 and PMMA. The excitation wavelength was 488 nm and the emission was measured at 520 and 580 nm. The fluorescence intensity was normalized by the intensity measured with a glass cover slip of the same thickness. The autofluorescence level measured for the NOA films is 4 (resp. 5) times smaller than for the PDMS (resp. PMMA) for both wavelengths. (iv) NOA 81 is biocompatible. Several living cells, including neurons, have been observed over days in microfluidic stickers.[27] (v) Contrary to a PDMS device, NOA 81 stickers are impermeable to air and water vapor, which prevents the evaporation of the liquids flowing in the channels. (vi) Like PDMS micromolding, the soft imprint of NOA 81 films enables the replication of (sub)micron size features. For example, we managed to imprint arrays of cylindrical microwells of radius 1 μm and 3 μm depth.

However, this resin has a high shear viscosity ($\sim$300 mPa·s at 25 °C), this makes the fabrication of stencil like μPS difficult. To circumvent this limitation, we also detail how to use another photocuring mixture with lower viscosity: tri(methylolpropane)triacrylate (TMPTA) + 1 wt% of photo initiator (Darocur 1173, Sigma Aldrich).

Applications

We now present three microfluidic experiments done in devices made of patterned stickers. These examples are intended to highlight more accurately some of the advantage of the μPS to make performance devices. For the sake of clarity, all the detailed protocols used to fabricate the corresponding microfluidic circuits are provided in the last section of this paper.

Hydrophobic and hydrophilic drop emitters

The stabilisation of emulsions or foams requires the slow down of the coalescence of the droplets or bubbles. The basic strategy consists of adding a third component (surfactants, polymers or small particles) to kinetically stabilize the liquid dispersion.[18] Given the very high surface over volume ratio of microfluidic channels, another important requirement has to be fulfilled to produce, transport, and store microfluidic emulsions. It is indeed necessary to prevent the partial wetting of the channels walls by the droplets.[9] For instance, it is impossible to produce and store oil in water emulsions in native hydrophobic PDMS channels, even by adding surfactants to the aqueous phase. To overcome this strong limitation to liquid formulation, the usual strategy consists of changing the wetting properties of the channel walls by modifying their surface chemistry. Again, in the case of PDMS, long term stable surface modification remains challenging. For the most conventional oxygen plasma treatment, the original hydrophobicity is typically regained after a few minutes.[19] Moreover, surface modifications are often incompatible with the standard sealing methods.

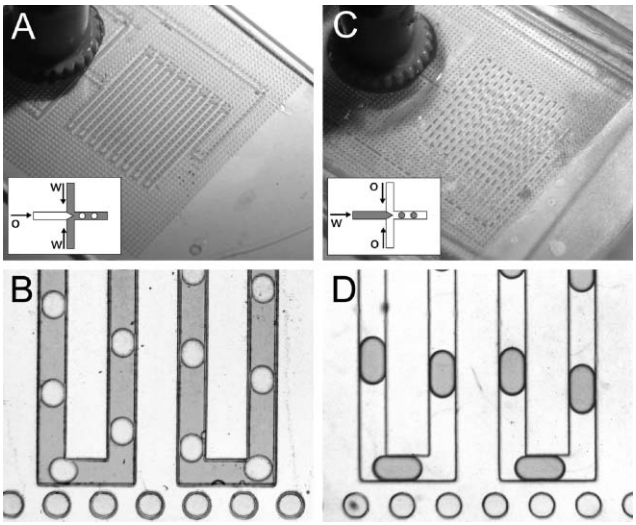


Fig. 3 (A) Picture of a flow focusing drop emitter made with a single NOA 81 sticker. Monodisperse droplets of hexadecane are produced in a solution of orange G dye and 1 wt% sodium dodecyl sulfate in water. (B) Magnified view of the output serpentine channel transporting the direct emulsion. Channel width: 200 μm, channel height: 80 μm. (C) Picture of a flow focusing drop emitter made with a single tri(methylol propane) triacrylate sticker. Monodisperse plugs of an aqueous solution of orange G dye are produced in a hexadecane and 1 wt% span 80 solution. (D) Magnified view of the output serpentine channel transporting the reverse emulsion. Channel width: 200 μm, channel height: 80 μm.

As the μPS can be made of hydrophilic or hydrophobic polymers, the wetting properties of the channels walls can be chosen to produce either direct or reverse emulsions. We show in Fig. 3, two identical flow focusing drop emitters made in a hydrophilic (NOA 81) (Fig. 3A), and in a hydrophobic resin (TMPTA) (Fig. 3C). A monodisperse hexadecane in water emulsion is generated in the first device (Fig. 3B), the reverse water in hexadecane emulsion is produced in the second one (Fig. 3D). This demonstrates that specific surface modifications can be bypassed by an appropriate choice of the stickers materials to produce and transport aqueous and organic drops.

Pressure resistant devices for the transport of complex fluids

Microfluidics is a new tool to investigate the flow of complex fluids, such as concentrated polymer or surfactant solutions.[11,20,21] However, pressure drops induced by the flow of such viscous fluids (up to several Pa·s) in microfluidic devices can rapidly reach several bars. In this high pressure range, mechanical deformation of the channels occurs when working with low elastic modulus material.[10] As a consequence, the change in the geometry and the long transient regimes associated with the mechanical relaxation are two major limitations of PDMS microdevices. In this paragraph, we compare the mechanical performances of PDMS and μPS channels.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2008

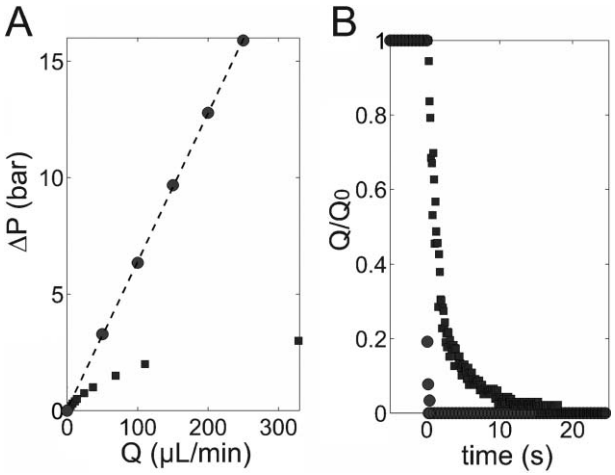


Fig. 4 (A) Pressure drop, ΔP, *versus* flow rate, Q, curve for 2 cm long (200 × 16 μm cross-section) PDMS microchannels (squares) and NOA 81 microchannels (circles). (B) Evolution of the normalized flow rate of a glycerin and water mixture after a step of pressure from 3 bars to 0 bar applied at time $t = 0$.

Resistance to deformation. We flow a Newtonian solution in a straight channel (2 cm × 200 μm × 16 μm) and measure the relationship between the imposed flow rate Q and the measured pressure drop ΔP along the microchannel (Fig. 4A). For PDMS microchannels (squares), the ΔP *vs* Q curve shows non linear variations for pressures higher than a few hundreds of millibars. The hydrodynamic resistance (*i.e.* the slope of the ΔP *vs* Q curve) decreases as the pressure increases due to the elastic deformation of the channel. On the contrary, with the μPS channel (circles), the pressure increases linearly with the flow rate, even for pressures as high as 15 bars, as expected for a Newtonian fluid in a channel with a constant cross section.

Relaxation dynamic. To study the transient response of the device, we impose a constant pressure flow in the same microchannel filled with a glycerine–water solution (shear viscosity: 50 mPa·s) containing fluorescent tracers (Fluospheres 500 nm, Molecular Probes). The pressure difference is dropped from 3 bars to 0 bar. PIV measurements are performed to measure the temporal evolution of the flow rate.[21] The flow in the μPS device stops after a few tens of milliseconds, whereas this relaxation time is three orders of magnitude higher in the PDMS channel (Fig. 4B).

These two experiments demonstrate that μPS circuits are efficient tools for the study of high pressure flows. Thanks to μPS devices, we have been able to investigate the rheology of semi-dilute micellar fluids with zero shear viscosity of several tens of Pa·s.[11]

3D microfluidic circuits and flow patterning

An important drawback of microfluidic devices made using standard lithographic methods is their intrinsic planar geometry. This strongly limits the architectural and the functional complexity of the fluidic circuits. For instance, the crossing of independent channels cannot be achieved in a single layer circuit. So far, only very few methods have been proposed to microfabricate 3D fluidic networks.[14,22,23] The strategies proposed to assemble and connect multilayer devices are often time consuming and technically involved. As a consequence, most of the microfluidic applications are restrained to single layer devices (or of stacks of such devices).

Thanks to the replication technique presented here, 3D fluidic circuits, including an arbitrarily high number of connections in the three directions, can be made in a few minutes. Stencil like μPS makes it possible to fabricate vias, where size and geometry are only limited by the lithographic technique used to make the primary molds. We show in Fig. 5A a simple 3D flow patterning circuit made of three μPS. A first sticker, including a single straight channel, is covered with a stencil sticker including five connection holes (Fig. 5B). A second straight channel, perpendicular to the first one, is included in the third sticker that seals the circuits. The direction of flow of the two liquids is schematized in Fig. 5C. A 1 wt% SDS (sodium dodecyl sulfate) solution (liquid A) is injected in the first straight channel. A 1 wt% SDS aqueous solution colored with solvent blue dye (Sigma Aldrich) (liquid B) is injected in the second one. One can observe on Fig. 5B that, downstream of the vias, we manage to impose an alternated pattern of liquid A and B (ABABABABABA) with only two fluid inlets and one outlet. Obviously, this simple example suggests the enormous advantage of such a 3D device for the spatiotemporal patterning of multiphase flows. More specifically, in the case of two fluid flows, the number of maxima of the solute concentrations in 2D circuits scales with the number of inlets. Conversely, using the same strategy as in

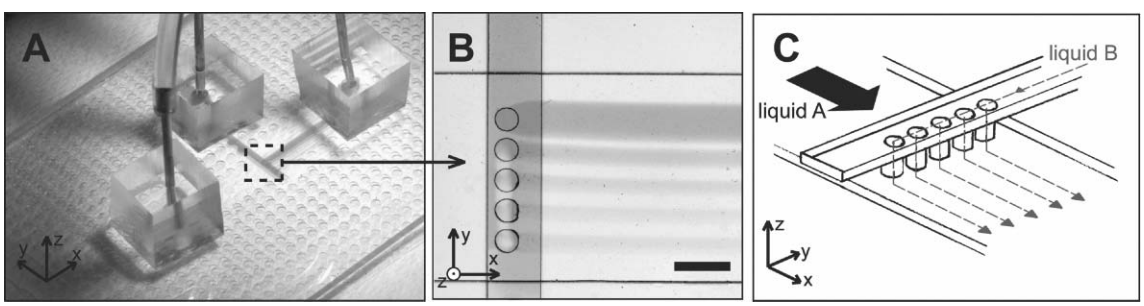


Fig. 5 (A) Picture of a 3D microfluidic device made of 3 stacked μPS. This device has 2 inlets and one outlet. It allows for generating complex flow patterns. (B) Complex stream of blue dye in water solution generated by the 3D microfluidic device. Scale bar 500 μm. (C) Schematic of the 3D device. The stream of dye is represented by dashed arrows.

Fig. 5, only two inlets are required, whatever the complexity of the imposed patterns. A detailed discussion of the spatiotemporal flow patterns obtained with three layer devices will be presented elsewhere.[24]

Conclusions

We have presented a fast and simple fabrication method to make both 2D and 3D fluidic networks by stacking micro-patterned stickers. This method offers the opportunity to make high performance devices in a few minutes. We show that a wide range of physical and chemical properties of the μPS enable numerous novel fast prototyping applications. The range of accessible working pressure, combined with the high spatial resolution of the μPS, should extend the range of microfluidic applications in separation techniques[25] and complex fluid rheology.[11] Furthermore, the μPS can be stuck in aqueous media, which offers an interesting perspective in flow patterning for cell and molecular biology.[26]

Experimental

Hydrophilic flow focusing device (Fig. 3A)

This device has been made by sealing a microfluidic sticker with a glass slide. The sticker is made of NOA 81. A ~5 mm thick PDMS mold is made by the replica molding of a primary master obtained by photolithography.[3] A ~100 μl drop of NOA 81 is sandwiched between the PDMS mold and a flat PDMS sheet. The liquid is then cured with a collimated UV light source (Hamamatsu LC8), exposure time: 15 s, exposure power: 25 mW cm^{-2}. The mold is then removed and the plastic sticker is pressed by hand against the glass surface in which connection holes have been made with a sand blaster. A second UV exposure (60 s, 25 mW cm^{-2}) permanently seals the device. The fluid is then injected by connecting plastic tubing (Tygon S54HL) to plastic connectors (upchurch nanoport N-333) aligned with the holes on the glass substrate. The drop emitter shown in Fig. 3 has been fabricated in less than 10 min.

Hydrophobic flow focusing device (Fig. 3B)

A ~100 μl drop of TMPTA and 1 wt% of photo initiator (Darocur 1173, Sigma Aldrich) is sandwiched between the same PDMS stamp as above and a flat PDMS sheet. The liquid is cured after a 30 s UV exposure (exposure power: 12.5 mW cm^{-2}). The PDMS mold is then removed and the plastic sticker is pressed by hand against a flat plastic substrate (petri dish) covered by a thin film of the same polymer. This film is prepared by pressing a drop of monomer with a flat PDMS surface. The resulting film is photopolymerized (exposure time: 30 s, exposure power: 12.5 mW cm^{-2}). A second UV exposure (exposure time: 60 s, exposure power: 25 mW cm^{-2}) permanently seals the device. For this device, the four walls of the channels are made of the same hydrophobic material and thus have identical chemical properties. Since the TMPTA has a low shear viscosity, the thickness of the residual layer is very thin. To strengthen the device, a second plastic substrate has been bound to the plastic sticker after the sealing step. The same tubing and connector are used to inject the liquid and connection holes have been drilled in the plastic substrate prior to sealing.

Pressure resistant device (Fig. 4)

We use a quite similar protocol to make this straight microchannel. Here, a drop of NOA 81 is imprinted directly on a glass slide (15 s, 25 mW cm^{-2}). After removing the PDMS mold, the channel is sealed with a glass cover slip pressed by hand on the sticker, in order to obtain a perfectly rigid chip (made of one glass slide and one glass cover slip sandwiching a plastic sticker). To improve the adhesion to the glass surfaces, the second UV illumination (60 s, 25 mW cm^{-2}) is followed by a heating of the whole system during 1 h at 150 °C. Note that if the connection holes are to be on the glass slide, the residual layer of adhesive polymer must be punched through with a needle after the first UV curing and before the device is sealed.

3D microfluidic circuit (Fig. 5)

The 3D microfluidic circuit presented in Fig. 5 is composed of 3 different μPS. One μPS is fabricated for each of the two rectangular channels. For the large rectangular channel (2 mm wide, 50 μm high and 20 mm long), a ~5 mm thick PDMS mold is made by the replica molding of a primary master obtained by photolithography.[3] A ~100 μl drop of NOA 81 is sandwiched between the PDMS mold and a glass microscope slide, in which 3 connection holes have been made with a sand blaster. The liquid polymer is then cured with a collimated UV light source (Hamamatsu LC8), exposure time: 15 s, exposure power: 25 mW cm^{-2}. The mold is removed and the connecting holes are re-punched with a gauge 21 needle. The second channel (500 μm wide, 50 μm high and 10 mm long) is fabricated the same way on a clean 22 × 32 mm #1 cover slip (ESCO, USA) without holes. The mold is removed. Eventually, a stencil like μPS containing the 5 cylindrical (diameter 200 μm) vias connecting the two perpendicular channels is fabricated: a PDMS mold decorated with a dense network of 600 μm diameters pillars and 5 cylinders (for the vias) is placed over a flat sheet of PDMS. The gap between the mold and the flat PDMS sheet is filled by capillarity with a ~100 μl drop of TMPTA and 1 wt% of photo initiator (Darocur 1173, Sigma Aldrich). The liquid is cured after a 30 s UV exposure (exposure power: 12.5 mW cm^{-2}) (Fig. 2B). The flat PDMS sheet is removed and the stencil like μPS is aligned and pressed with hand against the second channel. The mold of the stencil μPS is removed, as shown on Fig. 2C (right). The two stacked μPS are then aligned and pressed by hand against the first channel. The entire stack is sealed with a collimated UV light source (Hamamatsu LC8), exposure time: 60 s, exposure power: 25 mW cm^{-2}. Three pierced cubes of PDMS (5 mm × 5 mm × 5 mm) are plasma sealed on each hole of the microscope slide for macroscopic fluidic connections (Fig. 5A).

Acknowledgements

We thank Pascal Silberzan and Maxime Dahan for insightful comments. Adrien Rennesson and Charlie Gosse (LPN-CNRS UPR 20 Marcoussis France) are gratefully acknowledged for help with the experiments and the SEM imaging, respectively.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2008

All the primary molds used in the experiments have been made at the ESPCI clean room facility. VS and DB benefit from BQR ESPCI financial support.

References

1 E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel and H. Biebuyck, *Science*, 1997, **276**, 779.
2 G. M. Whitesides, *Nature*, 2006, **442**, 368.
3 Y. N. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 551.
4 D. Psaltis, S. R. Quake and C. Yang, *Nature*, 2006, **442**, 381.
5 G. C. Randall and P. S. Doyle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 1081; E. Verneuil, A. Buguin and P. Silberzan, *Europhysics Letters*, **68**, 412; J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot and A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 084503.
6 M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer and S. R. Quake, *Science*, 2000, **288**, 113.
7 J. Ng Lee, C. Park and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 6544.
8 H. Makamba, J. H. Kim, K. Lim, N. Park and J. H. Ha, *Electrophoresis*, 2003, **24**, 3607.
9 R. Dreyfus, P. Tabeling and H. Willaime, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 144505.
10 T. Gervais, J. El-Alib, A. Guntherb and K. F. Jensen, *Lab Chip*, 2006, **6**, 500.
11 G. Degré and P. Nghe, *Proc. μTAS 2007 Conference*, 2007, pp. 1480–1482; G. Degré, P. Nghe, P. Tabeling and A. Ajdari, to be published.
12 J. P. Rolland, R. M. Van Dam, D. A. Schorzman, S. R. Quake and M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2322.
13 D. J. Beebe, J. S. Moore, Q. Yu, R. H. Liu, M. L. Kraft, B. H. Jo and C. Devadoss, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2000, **97**, 13488.
14 J. B. Hutchison, K. T. Haraldsson, B. T. Good, R. P. Sebra, N. Luo, K. S. Anseth and C. N. Bowman, *Lab Chip*, 2004, **4**, 658–662.
15 Z. T. Cygan, J. T. Cabral, K. L. Beers and E. J. Amis, *Langmuir*, 2005, **21**, 3629.
16 J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Denison, K. R. Carter and J. M. De Simone, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5796–5799.
17 D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. Alan Hatton and P. S. Doyle, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 365.
18 See alsoM. Zimmermann, H. Schmid, P. Hunzikerb and E. Delamarche, *Lab Chip*, 2006, **7**, 119–125 for another microfluidic application of artificial porous structure.
19 J. Bibette, F. Leal-Calderon, V. Schmitt and P. Poulin, *Emulsion Science,*Springer-Verlag, New York, 2007.
20 D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4974.
21 G. H. McKinley, W. P. Raiford, R. A. Brown and R. C. Armstrong, *J. Fluid. Mech.*, 1991, **223**, 411–456.
22 G. Degré, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre and A. Ajdari, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 2.
23 J. R. Anderson, D. T. Chiu, R. J. Jackman, O. Cherniavskaya, J. C. McDonald, H. K. Wu, S. H. Whitesides and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 3158–3164.
24 E. P. Kartalov, C. Walker, C. R. Taylor, W. F. Anderson and A. Scherer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 12280–12284.
25 D. Bartolo and V. Studer, to be published.
26 L. R. Huang, E. C. Cox, R. H. Austin and J. C. Sturm, *Science*, 2004, **304**, 987.
27 M. Morel, D. Bartolo, M. Dahan and V. Studer, *Proc. μTAS 2007 Conference*, 2007, pp. 161–163.

Chapitre 3

Dégradation de polymères sous écoulement

3.1 Problématique industrielle

La récupération assistée du pétrole recourt à l'utilisation d'agents viscosifiants de l'eau. En effet, il s'agit de pousser la phase huileuse que représente le pétrole avec une phase aqueuse par nature plusieurs ordres de grandeurs moins visqueuse (Fig. 3.1). Dans ce cas, on rencontre un phénomène de digitation de la phase aqueuse dans la phase huileuse. Ce phénomène est présent même dans un milieu parfaitement homogène où il est nommé instabilité de Saffman-Taylor (Fig. 3.2) et a été largement étudié dans la situation modèle de cellules de Hele-Shaw. Les phénomènes de digitations sont d'autant plus marqués dans des milieux complexes et hétérogènes tels que les roches poreuses.

De cette instabilité découle un réel problème pratique : une grande quantité d'huile va rester piégée dans la roche, car, une fois que les digitations connectent l'entrée et la sortie de puits, l'ensemble de l'eau injectée va suivre ce chemin tracé de bien moindre résistance hydrodynamique. Les études de ce phénomène ont montré qu'on pouvait jouer sur la tension de surface et le contraste de viscosité entre les deux phases pour modifier la morphologie des digitations [71].

L'addition de longs polymères à l'eau permet de remédier en partie à ce problème. En effet, comme nous l'avons souligné au 1.1, la géométrie très étendue de ces objets permet de changer drastiquement la viscosité dès que la concentration est suffisante pour qu'ils se rencontrent. A concentration totale de monomères fixée, plus les polymères sont longs, plus la solution sera visqueuse. Il semble donc que, tant du point de vue économique qu'environnemental, il soit avantageux de considérer les polymères les plus longs possibles. A l'opposé, la synthèse chimique impose une borne supérieure à la masse des polymères et de fait les polymères seront d'autant plus coûteux à synthétiser qu'ils seront longs. Les candidats habituels en solution aqueuse sont les Polyacrylamides qui atteignent au maximum dans les 20 MDa en masse et sont ceux effectivement utilisés dans le cadre pétrolier, ainsi que les PolyOxyEthylenes, dont on ne trouve commercialement pas de masse supérieure à 8 MDa.

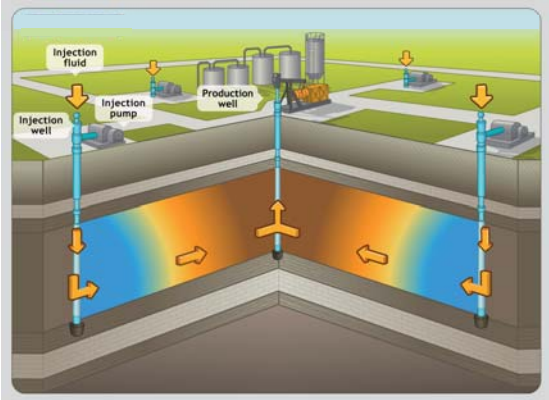


FIGURE 3.1 – La récupération assistée (ou améliorée) du pétrole consiste à pousser l'huile par injection depuis la surface d'une phase aqueuse.



FIGURE 3.2 – Instabilité de Saffman-Taylor en cellule de Hele-Shaw : le fluide moins visqueux utilisé pour pousser le fluide plus visqueux digite selon une instabilité de longueur caractéristique déterminée par viscosités et tension de surface.

La deuxième limitation majeure de cette technologie est la dégradation des polymères. Plus un polymère est long, plus la tension due aux frottements visqueux accumulée dans la chaîne est grande, plus le polymère cassera facilement. Durant l'injection de la solution de polymères en puits, de grands débits sont nécessaires et sont à l'origine de taux de déformations très conséquents en sortie de buse d'injection, à l'interface avec le milieu poreux, et dans la zone d'entrée de puits. Il a été constaté une baisse significative de la viscosité de la solution consécutive à ces événements. En effet, remarquons que pour une solution monodisperse, si toute les chaînes cassent uniformément, la viscosité baisse comme M^3 dans le régime semi-dilué, c'est-à-dire très rapidement. En réalité les solutions sont polydisperses et, de plus, seule une partie des chaînes casse. Malheureusement, les polymères les plus longs sont ceux qui contribuent le plus à la viscosité et qui cassent le plus facilement.

Une meilleure compréhension de la dégradation pourrait donc aider à améliorer ce procédé en donnant des indications sur la formulation des polymères ou sur la mise en œuvre de l'injection. Il est en effet possible de jouer sur la chimie du polymère, du solvant, sur la concentration en polymères, le choix de la taille ou de la topologie, mais aussi dans une certaine mesure sur la géométrie des zones d'injection. [1]

Nous allons à présent formuler le contexte physique du problème de la dégradation des polymères sous écoulement, qui est particulièrement riche mais a bénéficié d'un nombre plutôt restreint d'approches du fait de sa complexité expérimentale et théorique. L'ensemble des études d'ordre fondamental sur le sujet peut se classifier en fonction la géométrie de dégradation étudiée. Les premières expériences ont envisagé la dégradation en géométrie de rhéomètre de Couette [72, 73, 74]. Ensuite des expériences observent le phénomène en un point de stagnation localisant un champ d'élongation pure [75, 76, 77, 78], phénomène simulé numériquement [79]. Signalons dans ce cadre une étude sur les polymères branchés [80]. Une synthèse de l'ensemble de ces résultats a pu être réalisée en 2006, montrant un accord de la plupart de ces résultats expérimentaux en géométries modèles avec une loi de cassure universelle en régime turbulent [81]. Des expériences plus proches de situations réelles sont basées sur l'effet d'une constriction [82, 83, 84, 85], et ont également bénéficié d'une approche numérique [86]. Une étude montre l'effet du passage dans un capillaire, associant mesures rhéologiques in situ et dégradation [51]. Enfin au plus proche des considérations pétrolières, le bilan de la dégradation à la sortie d'une carotte représentant un milieu poreux peut être mesuré [87, 88, 89].

Nous montrerons ensuite comment par une approche microfluidique, il est possible d'obtenir des informations sur la dégradation. Le laboratoire sur puce que nous avons développé pour cette étude permet d'analyser l'influence de la masse du polymère, de sa concentration en régime semi-dilué, mais aussi l'effet des paramètres chimiques et de la géométrie de l'écoulement.

1. Cette limitation peut conduire à utiliser les micelles géantes présentées au 1.4.1 car elles viscosifient de manière similaire aux polymères sans présenter le problème de cassure à l'injection puisque ces objets se reforment à l'équilibre une fois en puits. Le défi consiste dans ce cas à trouver une formulation compatible avec les conditions de réservoir en température, pH ou salinité.

3.2 Physique de la dégradation de polymères en solution

3.2.1 Un scénario de brisure simple

Cassure d'une liaison chimique

L'événement fondamental qui permet de casser un polymère est la rupture d'une liaison chimique au sein de la chaîne, en raison de la tension qui y est accumulée. Selon le polymère il peut s'agir d'une liaison carbone-carbone (dans le cas des PAM) ou carbone-oxygène (cas de PEO) qui est plus fragile. Un certain nombre de travaux mentionnés dans l'introduction indiquent qu'il ne semble pas toujours nécessaire d'apporter une énergie de cassure équivalente à celle pour briser une liaison covalente, ce qui suggère la possibilité d'une attaque chimique. En particulier, il a été constaté que l'ajout d'inhibiteurs de l'oxygène en solution augmente considérablement les contraintes à imposer à une chaîne pour la briser [74]. Contradictoirement, la ré-interprétation par les auteurs de [81] des expériences passées supposées laminaires montre qu'en prenant en compte le caractère en réalité turbulent de ces écoulements, on retrouve bien l'accord d'une force critique égale à la liaison covalente.

Quoi qu'il en soit, on pourra toujours déterminer une tension critique T_c imposée mécaniquement à partir de laquelle une liaison de la chaîne de polymère va se scinder. On peut raffiner cette image en considérant le rôle de la température, mais les énergies mises en jeu sont suffisamment grandes pour que k_BT élargisse de manière mineure les distributions de probabilité de cassure autour du point de tension maximal dans la chaîne.

Chaîne isolée en élongation pure

Maintenant concentrons-nous sur les aspects mécaniques de la brisure du polymère. La situation la plus simple qu'on puisse imaginer est le cas d'un polymère isolé placé dans un champ d'élongation pure. Ce cas a déjà été examiné dans la partie 1.3.2 et il est donc supposé que dès que $Wi > 0.5$, la chaîne se déplie entièrement sous l'effet des forces visqueuses. Ceci amène au scénario suivant : dans un premier temps la chaîne se déplie, puis casse au point où la tension accumulée T est maximale, si $T > T_c$ (Fig. 3.3).

Il faut alors établir un bilan de forces sur la chaîne dépliée symétriquement dans le champ d'élongation pure pour déduire la tension maximale, au milieu de la chaîne. Modélisons la chaîne comme une suite de N monomères reliés par des liaisons de taille b (Fig. 3.3). On a la masse $M \propto N$. Dans cette chaîne dépliée symétriquement dans le champ élongationel, le monomère d'indice i compté a partir du milieu de la chaîne voit alors une vitesse $v(i) = i\, b\dot{\epsilon}$. La somme des forces visqueuse transmises à la liaison centrale est donc :

$$T = \sum_{i=1}^{N/2} \eta v(i) \propto \eta N^2 b\dot{\epsilon} \tag{3.1}$$

De l'existence d'une tension critique de cassure discutée ci-dessus, on conclut en l'exis-

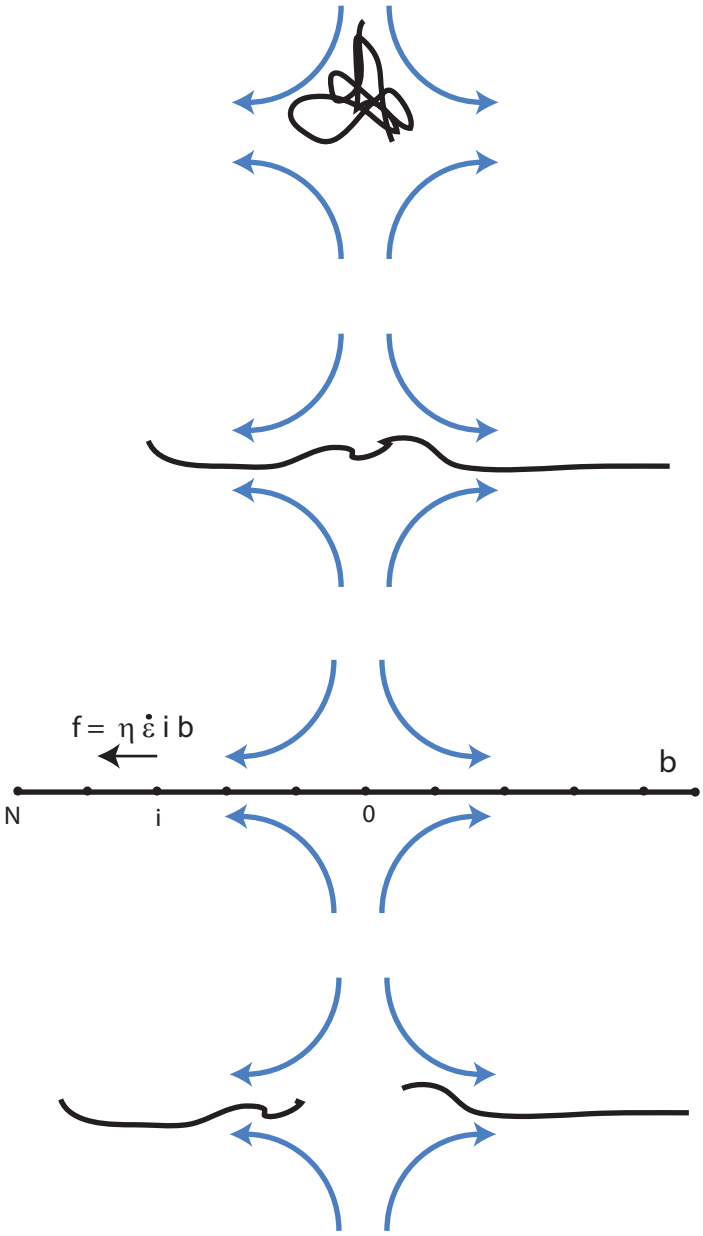


FIGURE 3.3 – Scénario simple de cassure d'une chaîne. Celle-ci, initialement en pelote, est soumise à un champ d'élongation pure en un point de stagnation. Elle se déplie, puis le bilan de force visqueuse appliquées à la chaîne induit une tension maximale au centre, qui lorsqu'elle dépasse un certaine tension critique, conduit à la cassure de la chaîne.

tence d'un taux de déformation critique $\dot{\epsilon}_c$ à partir duquel la chaîne va casser, et qui a la dépendance suivante :

$$\dot{\epsilon}_c \propto \frac{T_c}{\eta M^2} \tag{3.2}$$

Deux concepts importants ont été introduits : l'idée d'un taux de déformation critique pour la cassure du polymère et une loi d'échelle de dépendance en masse. Ce modèle simpliste est finalement le seul qui soit formulé au jour d'aujourd'hui. Ceci a pour conséquence que les études sur le sujet se concentrent sur la détermination d'un taux de déformation critique et de sa loi d'échelle en masse dans les différents contextes [82, 83, 75, 76, 78, 77]. Deux autres données ont également été étudiées de manière plus ou moins systématique : la position de la cassure et le taux de cassure des chaînes [82, 83, 75, 76, 78, 77, 85].

Des études expérimentales cherchent à produire une telle situation idéale, combinant des dispositifs en cross-slot planaire combiné à des études de biréfringence et de chromatographie [75, 76, 78, 77]. Motivés par la situation pratique de la récupération du pétrole, nous allons introduire les différentes raisons pour lesquels un écoulement réel peut s'éloigner de ce scénario.

3.2.2 Complexité des écoulements réels

En présence de paroi, tout écoulement est soumis au cisaillement. Le cisaillement peut être vu comme une combinaison d'élongation à 45° par rapport à la direction de l'écoulement et de rotation. Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et le taux d'élongation $\dot{\epsilon}$ correspondant sont alors égaux. Dans ce champ de vitesse, le sort d'une chaîne de polymère peut être assez complexe puisqu'elle ne peut suivre indéfiniment la seule composante élongationelle et sera réorientée en permanence. Dans le cas général d'une particule anisotrope par exemple, on s'attend à un mouvement de " tumbling " [48]. Le scénario simple 3.2.1 ne semble donc pas en mesure de s'appliquer.

Examinons des écoulements considérés comme modèles pour l'élongation. Le cross-slot permet (Fig. 3.4a) de créer un point d'élongation pure entouré d'une zone mixte dominée par l'élongation, le cisaillement redevenant rapidement dominant à mesure qu'on s'éloigne du point central. Taux d'élongation $\dot{\epsilon}$ au centre du dispositif et taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ dans les bras d'acheminement sont du même ordre de grandeur V/h où h est le confinement (Fig. 3.4a). Le bilan de dégradation d'une telle géométrie n'est donc pas défini par le seul taux d'élongation au point central.

Pour ce qui est d'une constriction (Fig. 3.4b), l'extension de la zone élongationelle vaut à peu près la largeur w de la constriction. Considérant la vitesse maximale à l'intérieur de la constriction v_{cons}, le taux d'élongation est par conséquent $\dot{\epsilon}_{cons} \approx v_{cons}/w \approx \dot{\gamma}_{cons}$, taux de cisaillement à l'intérieur de la constriction. Etant donnée la similarité de ces différents taux de déformations, il est difficile de savoir quelle zone contribue le plus à la dégradation. Enfin,

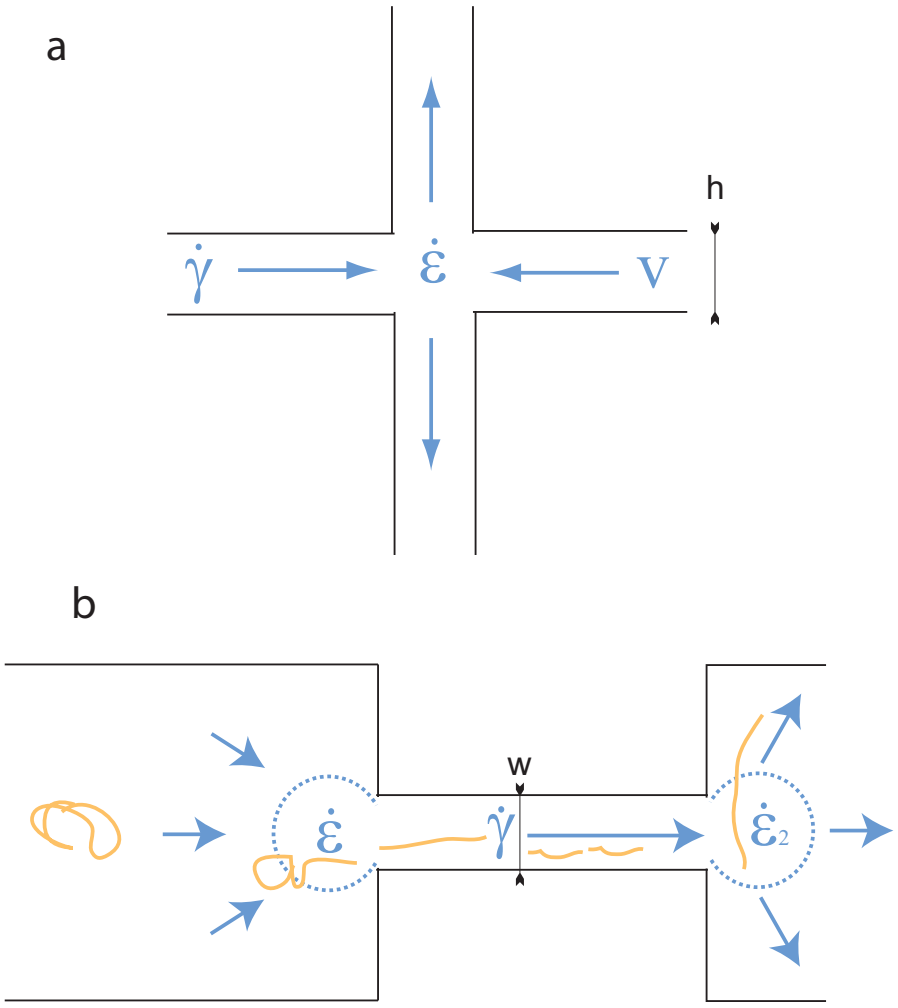


FIGURE 3.4 – (a) Cross-slot planaire : la troisième dimension est grande devant les autres de manière à avoir un champ de déformation principalement 2D. (b) Zones de taux de déformation maximal dans une constriction : la zone précédent l'entrée, l'écoulement dans le canal de petite section et la zone de sortie.

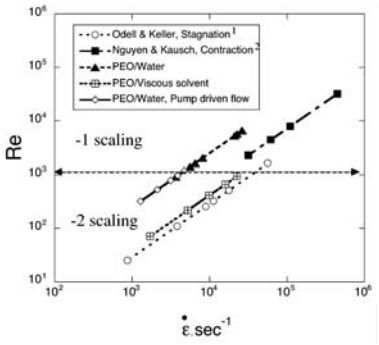


FIGURE 3.5 – Regroupement de données bibliographiques montrant l'influence du nombre de Reynolds sur la variation du taux de cassure (tiré de [77]).

un capillaire ou un cross-slot comportent nécessairement à leur entrée une constriction, ce qui ajoute un événement susceptible de dégrader les polymères.

Ainsi, même dans le cas de géométries modèles, les écoulements réels sont toujours mixtes et les taux de déformations imposés par les différents événements sont tous du même ordre de grandeur.

Nous venons de discuter le cas laminaire, mais les Re élevés sont fréquents dans des écoulements violents, qui peuvent donc devenir turbulents. Les études sur le sujet ont exploré des nombres de Reynolds très variables et il a été reporté que $Re = 1000$ détermine un changement de comportement pour ce qui est de la dépendance en masse de polymère [77] (Fig. 3.5). Cette considération est extrêment importante, car il semble même d'après la référence [81] que la plupart des expériences de la litérature aient été effectuées en régime turbulent alors qu'on le supposait laminaire. [2]

3.2.3 Complexité de l'interaction entre polymères et écoulement

Dans un écoulement, des polymères seront soumis un certain enchaînement de taux de déformations durant leur histoire. Jusqu'à maintenant, la plupart des descriptions du comportement d'une chaîne soumise à un écoulement que nous avons commenté (1.3.2) ne prennent en compte que le taux de déformation local et le temps de relaxation de la chaîne. Cependant les écoulements réels sont le plus souvent transitoires et il devient important de prendre en compte le temps pendant lequel une certaine déformation est appliquée. Les expériences sur molécules uniques d'ADN ont clairement établi qu'un certain temps était nécessaire au dépliement complet d'une chaîne [91] (Fig. 3.6), problème dans lequel on peut introduire une distinction entre un nombre de Weissenberg qui met en rapport le temps de

2. Il peut être utile de préciser que la dégradation des polymères en écoulement turbulent est considérée dans une autre application qui est la réduction de la traînée visqueuse par l'ajout de polymères de grande masse [90], mais en régime très dilué contrairement au cas pétrolier.

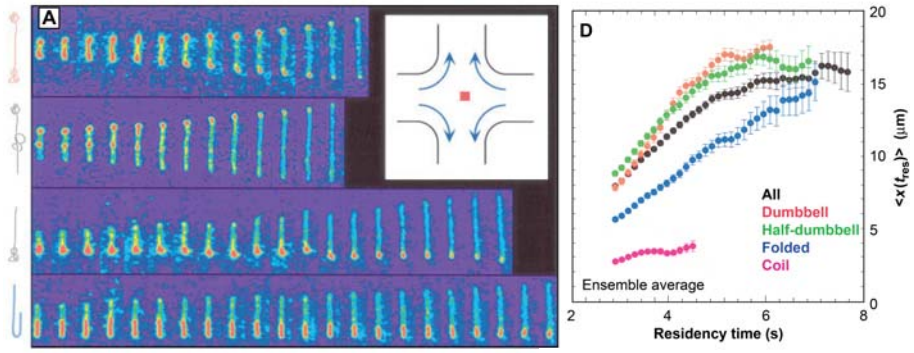


FIGURE 3.6 – Dynamique de dépliement d'une chaîne soumise à un champ d'élongation : le temps de dépliement est très variable selon la conformation initiale de la chaîne (tiré de [91]).

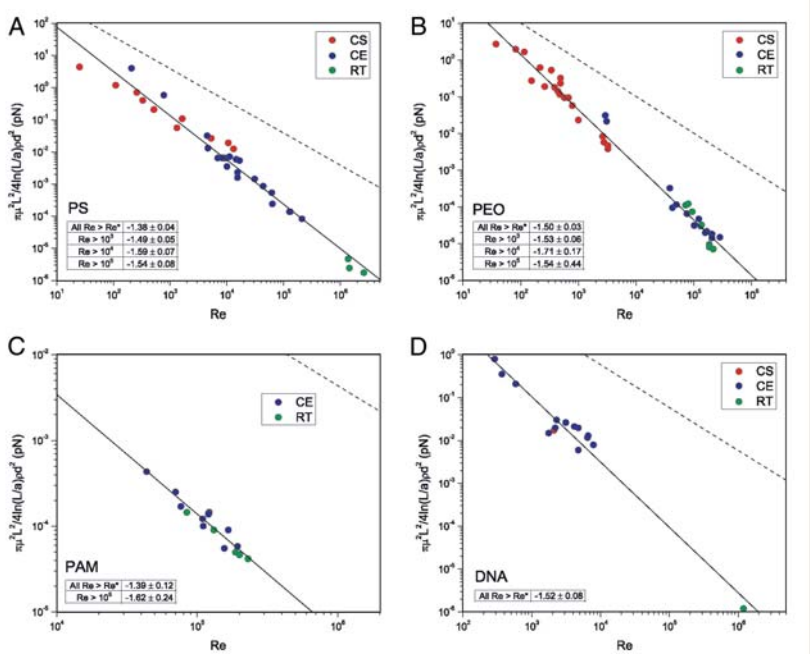


FIGURE 3.7 – Les données récoltées sur l'ensemble de la litérature se conforment à une loi de cassure de chaîne étendue en régime turbulent (tiré de [81]).

relaxation du polymère et le taux de déformation local :

$$Wi = \tau_{relaxation}/\tau_{deformation} \tag{3.3}$$

et nombre de Deborah qui met en rapport le temps de relaxation du polymère et le temps durant lequel un certain taux de déformation est appliqué et qui est déterminé par la géométrie :

$$De = \tau_{relaxation}/\tau_{residence}. \tag{3.4}$$

Il en résulte deux modifications potentielles du scénario de la Fig.3.3 et donc de la relation 3.2 : le polymère n'a pas le temps de se déplier et le taux de déformation $\dot{\epsilon}$ imposé ne permet pas de casser la chaîne, même s'il est supérieur à $\dot{\epsilon}_c$. La deuxième possibilité est que la tension critique de cassure de chaîne soit atteinte avant dépliement complet de la chaîne, auquel cas le bilan de force du 3.2.1 n'est plus correct et le scaling en masse est affecté. Par exemple, un scénario alternatif consiste à envisager une zone centrale de chaîne dépliée et reliant deux pelotes statistiques, engendrant une dépendance en M^{-1} au lieu de M^{-2} [76].

Dans les écoulements décrits ci-dessus, on rencontre au regard de cette considération deux types d'événements : exactement au centre du cross-slot, le point d'élongation est un point de stagnation dans lequel une chaîne peut rester un temps indéfini. Par contre, à l'entrée d'une constriction, le temps de passage dans la zone élongationelle est fini et vaut

$$\tau_{residence} \approx w/v \approx 1/\dot{\epsilon}_{cons} \approx \tau_{deformation}. \tag{3.5}$$

Cette distinction a été le fruit de discussions amenant à expliquer les lois d'éhelles M^{-1} dans les écoulements transitoires en constriction et en M^{-2} dans les cross-slots possédant un point de stagnation [76]. Cependant cette explication a déjà été contredite expérimentalement à Re différents [77] puis l'ensemble des résultats a pu être unifié de manière convaincante par les auteurs de [81] sur différents types de polymères : si on considère que les expériences ont été réalisées non pas en régime laminaire, mais en régime turbulent, le taux de déformation critique imposé pour la cassure est évalué différemment et l'ensemble des données de la litérature se conforme à une même loi de cassure de chaîne étendue en $M^{-2}/ln(M)$ (Fig.3.7).

Enfin, toujours les mêmes expériences de dépliement de molécules d'ADN [91] ont révélé une forte dépendance des étapes et du temps de dépliement des chaînes en fonction de leur conformation initiale, appelée individualisme moléculaire. Transposé à un écoulement pris en toute généralité, cet individualisme du scénario de dépliement, ajouté au caractère très non-uniforme de l'histoire imposée en fonction de la position dans l'écoulement et au caractère cinétique de la réaction d'attaque chimique de la chaîne ont pour conséquence que la rupture de chaîne est un événement hautement probabiliste. Le résultat du passage d'une solution de polymères à travers une géométrie sera donc essentiellement caractérisé par un certain taux de cassure des chaînes.

Ce caractère probabiliste de la cassure s'exprime clairement dans les expériences de passage répété d'une solution dans une géométrie donnée, qu'il s'agisse d'une constriction

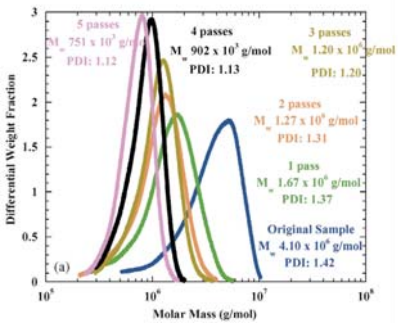


FIGURE 3.8 – La distribution de taille d'une solution de polymère évolue vers une distribution d'équilibre après passage successifs par un capillaire (tiré de [85]).

[85] ou d'un cross-slot [75, 76, 77]. On observe alors une évolution continue vers une situation stationnaire en terme de nombre de passages. A l'échelle des polymères, ceci se traduit par une convergence vers une distribution de tailles finales. Ces propriétés ont pu être exploitées pour resserrer la dispersité des chaînes par exemples [85] (Fig. 3.8).

Le bilan pour une chaîne isolée est qu'il n'existe qu'un seul modèle quantitatif de cassure basé sur l'idée du dépliement préalable d'une chaîne isolée en un point de stagnation d'un écoulement d'élongation pure. Ce scénario a pu être remis en cause dans les situations réelles en raison du caractère transitoire des écoulements et l'individualisme du scénario de dépliement des polymères. Cependant un accord récent a été obtenu [81] en montrant que la plupart des expériences avaient en fait été réalisées en régime turbulent (contrairement à ce qui était supposé). Ceci donne un intérêt particulier à des études dans un contexte où le nombre de Reynolds est minimisé, tel que la microfluidique, permettant d'explorer le phénomène de cassure en régime laminaire.

3.2.4 Interactions entre chaînes

Il n'a été question jusqu'à maintenant que de chaînes isolées en solution, mais les situations pratiques sont celles de solutions semi-diluées, dans lesquelles les chaînes sont en interaction. La prise en compte d'autres chaînes dans l'environnement d'une chaîne par le modèle de la reptation donne une bonne idée de la relaxation dans le régime linéaire et les déformations continues d'amplitude modérée, mais malheureusement il n'existe pas d'outils théoriques pour traiter la contribution des forces appliquées par d'autres chaînes à une chaîne dans un régime de très hautes déformations. Seule l'idée selon laquelle les interactions hydrodynamiques augmentent les forces appliquées sur une chaîne donnée indique qualitativement que pour des chaînes de longueur fixée, la cassure doit avoir lieu plus facilement lorsque la concentration augmente. Cette tendance a été constatée qualitativement dans quelques expérience [78, 76, 85].

Par ailleurs, nous avons constaté (3.6 et annexe C), en accord avec d'autres études

[58], que les solutions semi-diluées ont un comportement visco-élastique marqué qui tend à modifier fortement la structure de l'écoulement par rapport au cas laminaire dès que les chaînes sont dépliées, soit $Wi > 1$. Le domaine de cassure des chaînes est nécessairement associé au régime de déformations élevées, et les modifications de la géométrie d'écoulement par des recirculations peuvent être conséquentes.

3.3 Un laboratoire sur puce pour l'étude de la dégradation de polymères

Le problème de la cassure de polymères pris en toute généralité se révèle être extrêmement complexe. La plupart des études sont d'approche assez fondamentale et se sont concentrées sur la réalisation de situations aussi modèles que possible, nécessitant la plupart du temps des techniques de caractérisation assez lourdes à mettre en œuvre. Ceci pose une limitation quant au nombre de paramètres qu'on peut se permettre de faire varier.

Notre approche est d'exploiter les possibilités de micro-fabrication de dispositifs de géométrie voulue décrites au chapitre précédent, dans l'optique de traiter ce problème avec une approche "haut débit". Il s'agira ici d'augmenter la capacité à traiter différents échantillons en terme de temps et de moyens. Pour atteindre ce but, nous avons développé un laboratoire sur puce intégrant différentes étapes à une échelle miniaturisée, dont nous allons décrire le principe et qui est décrit en précision à travers l'article 3.4.

3.3.1 Intérêt de l'approche microfluidique

La miniaturisation combinée à l'intégration des étapes en un même dispositif présentent des avantages évidents. Le premier effet de la miniaturisation est de diminuer considérablement les volumes. Un dispositif classique de rhéologie est typiquement millimétrique et requiert une quelques millitres d'échantillon. Le passage à la centaine de micron implique donc une réduction de volume allant jusqu'à de trois ordres de grandeurs. Nous atteindrons un facteur 40 qui diminue d'autant le temps de préparation et la quantité d'échantillon nécessaire. Par conséquent, il est possible de tester au moins une dizaine de conditions d'écoulement différentes avec un échantillon de 1 mL et dans le temps requis pour une mesure classique, c'est-à-dire consistant à dégrader l'échantillon dans une géométrie, le récupérer en sortie et de l'analyser dans un rhéomètre commercial.

Un avantage de l'intégration est d'améliorer la propreté de l'expérience. L'absence de stockage et de transvasement minimise la possibilité de contamination par des éléments extérieurs, l'évaporation ou l'adsorption éventuelle des polymères sur des parois.

Enfin la microfabrication apporte une résolution géométrique de l'ordre du micron, permettant un contrôle poussé des conditions d'écoulement. Les petites échelles assurent enfin des nombres de Reynolds limités. Ceci permet de rester avec certitude dans le domaine inertiel de $Re < 1000$ pour une grande gamme de taux de déformations, ce dont on a signalé l'importance au 3.2.2. De plus, le rapprochement vers les échelles du poreux sont adaptées à la compréhension pratique du problème particulier de la récupération assistée du pétrole.

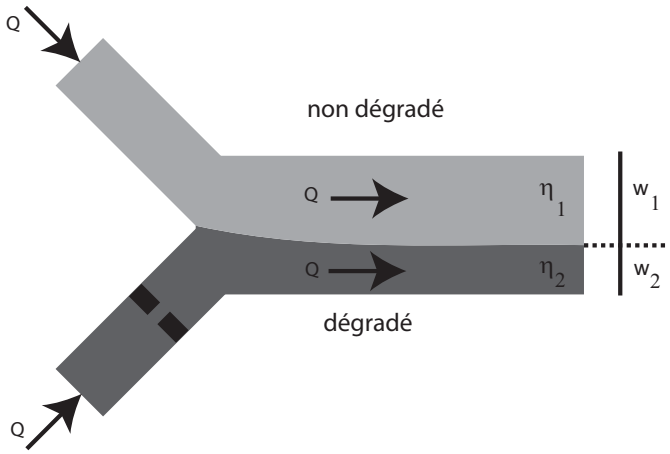


FIGURE 3.9 – Concept du laboratoire sur puce : une même solution de polymère est amenée dans deux bras dont l'un contient une constriction dégradant les chaînes en solution. Lorsque les deux bras se rejoingnent, le contraste de viscosité entre la solution non dégradée et la solution dégradée moins visqueuse en constriction est mesurée par la largeur relative occupée par chaque solution, conformément au principe du viscosimètre décrit au 2.1.3

Conception de la mesure

Dans une première tentative, nous avons essayé d'intégrer le plus simplement possible deux étapes que sont la dégradation des polymères en solution dans des conditions contrôlées et la mesure d'un paramètre caractérisant cette dégradation. La géométrie de dégradation la plus simple à mettre en œuvre dans une ligne est celle de la constriction.

La deuxième étape de caractérisation de la dégradation la plus simple est la mesure de la baisse de viscosité, mesure qui de plus est le résultat intéressant dans l'application de la viscosification par ajout de polymère dans la récupération du pétrole. Parmi tous les dispositifs de rhéologie décrits au 2.1.3, le plus aisé à intégrer est le comparateur de viscosité [55] : deux solutions conduites côte à côte au même débit dans un canal de fort rapport d'aspect occupent une largeur proportionnelle à leur viscosité (Fig. 2.1c). Notons que cette définition est claire pour des fluides newtoniens dont la viscosité est constante, l'influence de la rhéofluidifiation étant discutée dans [55] et dans l'article 3.4.

Pour s'en convaincre, prenons un canal de hauteur h et de largeur totale $w >> h$, de longueur grande devant toute les autres dimensions. Négligeant le rôle de l'interface entre les fluides miscibles, il suffit et de considérer que chaque fluide de viscosité η_i circule dans un canal effectif de largeur w_i. Le canal est suffisamment long pour qu'après une distance de quelques h dans la direction de l'écoulement, celui-ci soit considéré invariant dans la direction de son écoulement. Alors le gradient de pression ∇p est uniforme sur une surface

orthogonale à l'écoulement, d'où

$$Q_i = \frac{\nabla p w_i h^3}{2\eta_i} \tag{3.6}$$

Donc les vitesses dans chaque fluide s'ajustent de manière à ce que :

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \tag{3.7}$$

L'intégration pourrait dans une première approche s'effectuer dans un dispositif en Y comme indiqué sur la (Fig. 3.9), en amenant dans un bras du Y avec une constriction la solution de polymère à dégrader et dans l'autre bras sans constriction la même solution au même débit, la position de l'interface s'ajustant en fonction du rapport des viscosités entre solution dégradée et non dégradée. Malheureusement certaines contraintes que nous allons expliciter dans la partie suivante empêchent cette conception de dispositif de fonctionner.

3.3.2 Remarques sur la réalisation technologique du dispositif

Une particularité rendant la réalisation du laboratoire sur puce difficile est la nécessité de travailler à des pressions élevées. En effet le but est de créer des taux de déformation aussi élevés que possible, typiquement $10^6 s^{-1}$ pour obtenir une dégradation significative des chaînes (en particulier de PEO [77]). Ceci implique des débits élevés et donc des pressions pouvant aller jusqu'à la dizaine de bars dans les géométries de constriction de section typique $20 \times 60\ \mu m$, ce qui est inhabituel dans le contexte des microsystèmes en PDMS. Notre choix s'est donc porté sur la technologie de colles photoréticulables décrite au 2.2.3, d'utilisation tout aussi simple et pouvant résister sans déformation notable à de telles pressions.

Ces pressions élevées nécessitent un interfaçage robuste et minimisant les problèmes de relaxations évoqués au 2.2.2, sans quoi l'établissement du débit imposé devient de loin de temps limitant de l'expérience. Le pilotage en pression serait sur ce point plus avantageux, mais il rendrait plus difficile la connaissance des taux de déformation dans ces géométries complexes et ne peut être utilisé dans le cadre du comparateur de vicosité. Ont été choisies des connectiques de chromatographie haute pression (HPLC), rigides, ainsi que des tubes les plus rigides possibles.

Le contrôle précis du débit est un problème potentiel, car les pousses-seringues dits de précision n'assurent une précision que sur le volume final délivré, et non sur la stabilité instantanée du débit, qui dans la plupart des cas fluctue entre 5 et 10 %, ce qui apporte directement une erreur sur la lecture du rapport de viscosité. Il est donc déterminant d'utiliser des pousses-seringues conçus pour les applications microfluidiques (Nemesys-Cetoni). [3]

3. Le pilotage en pression d'un tel écoulement est potentiellement plus stable mais est incompatible avec le principe du comparateur de viscosité. En effet, une analyse du système indique que le débit s'ajuste alors de manière à ce que l'interface se place au milieu du canal.

Deux effets physiques liés aux solutions de polymères rendent la réalisation du dispositif plus complexe que ce qui est indiqué sur la Fig. 3.9. Le premier est lié aux instabilités qui se déclenchent à Weissenberg élevé à l'entrée de la constriction. Nous les décrirons plus précisément dans l'annexe C, ces instabilités étant en mesure de générer des surpressions fluctuantes perturbant la mesure de viscosité. Le deuxième effet est bien plus gênant car il est remet en question l'ensmble du dispositif. Dû au caractère rhéofluidifiant des solutions de polymères, le contraste de viscosité entre les solutions dégradée et non dégradée est invisible au très haut débit imposé dans chaque bras pour imposer la cassure dans la constriction, effet étudié plus en détail dans l'article 3.4. Il en ressort une contrainte majeure : il faut être capable de dégrader les polymères à un débit aussi élevé que possible puis de mesurer le contraste de viscosité à un débit aussi faible que possible.

La combinaison de la contrainte de variation de débit variable de plusieurs ordres de grandeurs dans un même circuit combinée au phénomène de relaxation ont amené à découpler les deux étapes de dégradation et de mesure. Elles sont séparées par un réservoir et les fluides sont actionnés séquentiellement à travers un système de valve, permettant de relaxer systématiquement les capacitances volumiques vers une poubelle lors de chaque changement de valeur de débit. Cette conception de dispositif en deux étapes permet en outre de s'affranchir des fluctuations de pressions liées aux instabilités visco-élastiques.

Le dispositif est décrit précisément dans l'article suivant, avec une application à l'influence de la concentration et la taille des chaînes sur la dégradation de solutions aqueuses de PolyEthyleneOxide. Grâce à ce dispositif, nous aborderons dans les parties suivantes d'autres observations et résultats non décrits dans l'article, notamment sur l'influence de la physico-chimie du solvant et de la chaîne, puis sur le rôle de la géométrie de la constriction.

3.4 Polymer degradation probed by a high throughput microfluidic device

Flow-induced polymer degradation probed by a high throughput microfluidic set-up.

Philippe Nghe* [a], Patrick Tabeling [a], Armand Ajdari [b]

[a] Microfluidique, MEMS & Nanostructures, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, Paris, France
[b] Physico-Chimie Theorique, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, Paris, France

* Corresponding author :
E-Mail adress : philippe.nghe@gmail.com

Abstract

A complex fluid submitted to strong flows can endure irreversible changes in its structure. This is the case for long chain polymer additives that are commonly used as viscosity enhancers in industry, notably for oil recovery. These polymers break in solution when submitted to high deformation rates, eventually causing a serious viscosity loss. This problem of practical importance is though difficult to handle from a fundamental point of view given its complexity. We introduce here a new tool, based on microfluidic technology, for the screening of the degradation of solutions in the model situation of the flow through a constriction. We integrate two functions in a single set-up, a micro-fabricated constriction and an on-chip viscosimeter. This tool enables us to probe rapidly the viscosity loss imparted by flowing through the constriction at a given flow rate. Thanks to microfluidics, the sample preparation and measurement time are significantly lower than those implied by classical measurement protocols (reduction by up to two orders of magnitude). In addition, confinement provides control of the flow in terms of inertia. To illustrate the potential of this approach in a screening perspective, we use this tool to study the degradation of a series of semi-dilute aqueous solutions of PEO of varying molecular weights and concentrations. For each solution we identify a threshold flow rate for polymer degradation. The corresponding critical deformation rate decreases with molecular weight and concentration, as expected (the mass dependence is in line with previous reports and theories for dilute solutions). In addition we characterize the viscosity loss for larger deformation rates and find that, despite the polydisperisty of our solutions, the observations for the various solutions can be roughly recast on a master curve by renomalization of the imposed deformation rates according to a law $M_w^{-1.7\pm03} c^{-0.7\pm03}$.

1. Introduction

Strong flow-induced deformations can lead to irreversible change in the structure of a complex fluid. In particular, long polymers can break in solution under strong shear or elongation. This is as a significant problem in a variety of practical situations, among which turbulent drag reduction with dilute high molecular mass polymers [1] or polymer characterization methods like non-linear rheology measurements at high shear rates [2] and gel permeation chromatography (GPC). Another example of special interest to us is the use of polymers in the semi-dilute regime as viscosity enhancement additives, for example for secondary oil recovery. Here degradation due e.g. to flow through a porous media can result in a serious loss in the efficiency of the additives.

Model experimental situations have been produced in laboratory experiments to understand how these degradation processes occur in strong extensional flow fields. In particular studies have focused on single abrupt constrictions [3-5] and cross-slot geometries, combined with birefringence and GPC measurements [6-9]. These methods give a quite detailed insight as to the resulting breakage. They are however quite time consuming (preparation, degradation in a given flow condition, measurement) to be applied to studies involving many different polymer solutions. Other studies have focused on not so well defined geometries maybe closer to practical situations, measuring for example the global rheological properties of the fluid after passage in a porous media. It is then difficult to connect the global outcome to any microscopic event [10,11]. If a convincing picture of the onset of polymer degradation in the dilute regime in turbulent conditions has been established [12], the intrinsic complexity of the problem and that of the experiments have limited the emergence of a clear-cut understanding of the breaking mechanisms and quantification for any given flow, especially in the semi-dilute regime.

In this paper, we introduce a tool for a rough yet rapid screening the flow-induced degradation of complex fluids. We design a microfluidic device that integrates in series a well defined degradation geometry and a viscosimeter, reducing the sample preparation volume and the measurement time by two orders of magnitude. In addition, the small scale of our flow geometry minimizes the Reynolds number, suppressing inertial instabilities which usually significantly affect polymer degradation [12]. To illustrate the potentiality of this tool, we apply it to a series of 15 PEO semi-dilute solutions, exploring their viscosity loss consecutive to a passage in a constriction as a function of the flow rate.

The layout of the remainder of this article is as follows. First, we add to this introduction a rapid review of literature results on flow-induced polymer degradation. In

the experimental part, we then describe our microfluidic device, its geometry and its operation. In section 3 we present and discuss the outcome of our systematic study of PEO solutions, before closing the paper with a conclusion.

1.1. Mass dependence

A simple picture on polymer degradation is that a macromolecule of relaxation time τ in an extensional flow field with a characteristic deformation rate $\dot{\varepsilon}$ becomes quite completely stretched after a certain time if the Weissenberg number $Wi = \tau.\dot{\varepsilon} > 1$ [13,14]. In a pure extensional flow field, the stress is maximal at the centre of the chain and a force balance on the chain leads to the following relation for the force T applied to its centre:

$$T \propto \eta \dot{\varepsilon} M_w^{\,2} \quad (1)$$

where η is the solvent viscosity, $\dot{\varepsilon}$ the elongation rate and M_w the polymer mass. At this point, the stress cumulated on the chain can lead to break a backbone bond and if one supposes that there is a critical force T_c that activates this molecular bond breakage, one obtains from relation (1) that this breakage occurs at the middle of the chain at a critical deformation rate:

$$\dot{\varepsilon}_c \propto \frac{T_c}{\eta M_w^{\,2}} \quad (2).$$

Odell & al. [6] have refined this picture in accordance with their experiment containing a stagnation point toward agreement with the predictions of this model. Studying degradation through contractions, Nguyen & Kausch [3] have concluded that a critical deformation rate exists and scales with $M_w^{-0.95}$, attributing the discrepancy with the aforementioned result to the transient nature of their flow. Recently, a new explanation arose: taking into account the possible turbulent nature of the flow in most experiments [12], mass dependence can be re-evaluated with correct characteristic deformation rates, leading to a general agreement with the fully stretched chain breakage picture, but in a complex flow.

All these contributions lead to the conclusion that the scenario of the fully stretched chain in a pure stationary elongational flow does not generally hold and show the necessity to build experiments in which both geometry and inertia are well controlled, and ideally flow patterns can be observed.

1.2. Concentration effects

Above the entanglement concentration c*, the interactions between chains have a dramatic effect on viscosity and visco-elastic properties. In these regimes, compared to the dilute case, a given chain feels an extra stress resulting from the hydrodynamic interactions with the surrounding other chains, thus should break more easily in the same macroscopic flow field. Experimentally, this effect has been confirmed by several groups [7,8,15], showing in all case an increase in the degradation rate with increasing concentrations. However, to date, a dependence of a critical deformation rate for degradation has not been experimentally established quantitatively for concentration effects and the theoretical ideas remain qualitative.

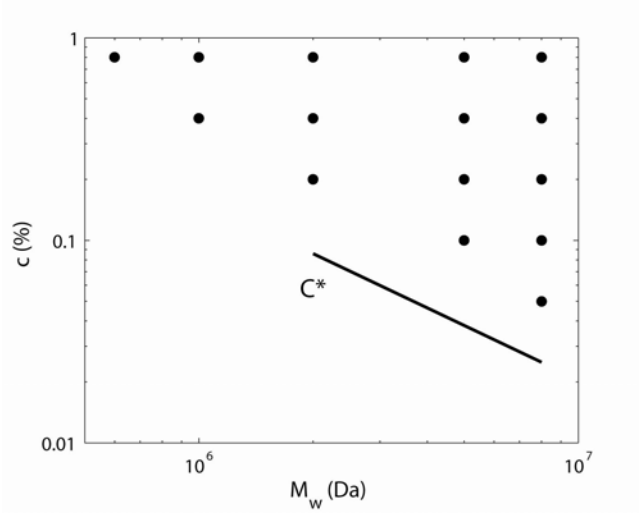


Fig.1. Mass and concentration diagram of the aqueous PEO solutions.

2. Experimental

In this part, we first give indications about the polymer solutions we have used in this study. Then we describe the different parts of the microfluidic device: the constriction in which polymers are degraded and the viscosimeter that allows an on-line measurement of the consequent viscosity loss. We show how to bring these two parts in a same set-up. Finally, we provide experimental results to validate this measurement device.

2.1 Polymer solutions

We have chosen aqueous solutions of PolyEthyleneOxyde (PEO) as a model polymer. High average molecular weight polymers are commercially available (Sigma Alrdrich) over a broad range: the average molecular weights we use span over more than one decade, from 0.6 to 8 MDa. We also vary the molecular concentration over more than one decade in the semi-dilute regime, between 0.05% and 0.8% in mass. Fig.1 shows a map of the different mass and concentration that have been prepared with a reference line indicating c*, estimated from zero shear viscosity measurements (Table 1) and consistently with other works on the same fluids [16,17]. These polymers are relatively polydisperse, our GPC measurements of 0.6 MDa and 1 MDa samples indicating a polydispersity index around 1.8. We extract relaxation times λ of our solutions from the stress versus shear rate relations measured with a MCR 501 Paar rheometer in a Couette geometry, fitting them with a simple Cross model: $\eta = \eta_0 / (1 + (\lambda \dot{\gamma})^n)$ with η_0 the zero shear viscosity.

		0.8 %	0.4 %	0.2 %	0.1 %	0.05 %
8 MDa	τ (s)	3.6	1,3	0,45	*0,18	*6.10^{-2}
	η_0 (mPa.s)	7300	390	46	9,7	4,7
5 MDa	τ (s)	0,98	0,35	*0,12	*4.10^{-2}	
	η_0 (mPa.s)	2700	130	19	9,3	
2 MDa	τ (s)	43.10^{-3}	*2.10^{-3}	*8.10^{-3}		
	η_0 (mPa.s)	67	15	3,8		
1 MDa	τ (s)	*8.10^{-3}	*3.10^{-3}			
	η_0 (mPa.s)	20	6,1			
0,6 MDa	τ (s)	*2.10^{-3}				
	η_0 (mPa.s)	3				

Table.1. Relaxation time τ and zero shear viscosity η_0 for all studied solutions of varying average molecular weights (MDa) and concentrations (wt. %). The relaxation times of the aqueous PEO solutions have been estimated with a Cross model interpretation of the stress versus shear rate relation for some solutions. For the other solutions, relaxation times indicated with a (*) have been extrapolated with the classical scaling for semi-dilute solutions $\tau \propto c^{3/2} M_w^3$, in agreement with experimental measurements on the same fluid [24].

Zero shear viscosity η_0 and relaxation times λ are summarized in Table 1.

PEO solutions are initially prepared at concentration of 0.8 % in mass. The polymer powder is homogeneously dispersed during a few seconds in a vortex of 200 mL of water created by magnetic stirring. The solution is then gently agitated on a moving table during one night to achieve dispersion of the polymer without breaking the molecules. The solution is finally homogenized by magnetic stirring during two hours at 100 rpm. Several dilutions are then prepared from this solution by adding de-ionized water and stirring again during 2 hours at 100 rpm. We verify that the solutions are stable and homogeneous by measuring the viscosity of different samples. Before use, solutions are slowly driven by gravity through filters with 10 µm pores to avoid the presence of possible microgels and impurities that would block the microfluidic constriction. We check for the absence of measurable degradation at this stage, assessing the stability of their viscosity.

Note that experiments indicate the existence of PEO chains clusters in water in quiescent dilute solutions [18], which may dissociate in strong flows [19]. The presence of these clusters is not systematic and their origin is under debate [20], but the possible interactions in view between chains (hydrogen bonding, hydrophobic interactions) are weak enough that we can assume chains individuality in our very high deformation rates flows (maintaining $\dot{\gamma} > 10^3 s^{-1}$), even more in a regime leading to covalent bonds scission.

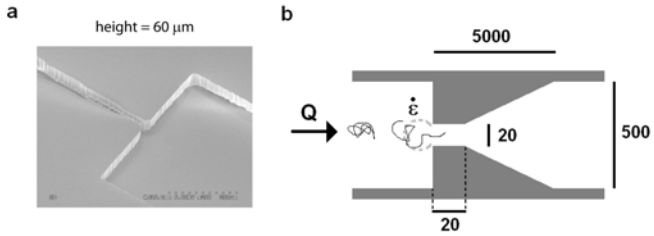


Fig.2. a) MEB picture of the constriction. b) Schematic projection of the planar 60 µm high constriction. Dimensions are indicated in microns. The dotted circle line delimits the zone of strong elongation.

2.2 Microfluidic device

2.2.1. Degradation geometry

Strong extension is generally achieved by the mean of a flow through an abrupt constriction. Here we consider a 60 µm high micro-fabricated planar constriction with an abrupt entry and a progressive exit, as described on Fig.2. The upstream zone of the constriction goes from a

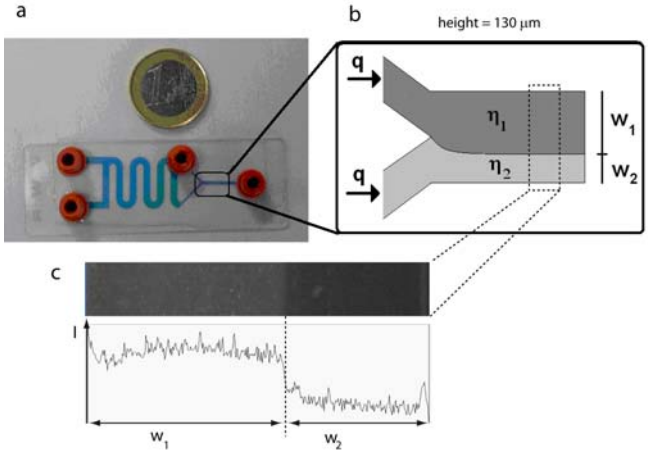


Fig.3. a) Picture of the chip with its connectors, the serpentine reservoir and the viscosimeter. b) Schematic focus on the viscosimeter and its principle. c) Experimental image of the interface and florescence intensity profile along the width from which the interface position is determined.

500 μm wide channel to a 20 μm wide canyon-like rectangle. In Newtonian flows, this upstream zone generates a strong extensional component in the direction of the flow over a distance that is comparable to the constriction width. Inside the constriction, the solution is mainly submitted to shear and the progressive exit minimizes a second strong extensional event generated by the expansion. The characteristic elongation rate upstream the constriction equals the shear rate inside the constriction and we refer it as the nominal maximal deformation rate $\dot{\varepsilon}_d$ imposed by the geometry. Given the aspect ratio of the canyon like constriction, we crudely evaluate $\dot{\varepsilon}_d$ by considering the Poiseuille flow of a Newtonian fluid between two parallel planes at an imposed flow rate Q. This estimate leads to the following relation:

$$\dot{\varepsilon}_d = \frac{6Q}{w^2 h} \qquad (3)$$

with $h = 60\ \mu m$ the height of the constriction and $w = 20\ \mu m$ the width. In the case of viscoelastic polymer solutions, we observe corner vortices at high deformation rates upstream the constriction, in line with [17]. Given the morphology of these structures, we work under the hypothesis that that the nominal maximum imposed deformation rate $\dot{\varepsilon}_d$ remains the one imposed by the constriction. We will discuss later the influence of these structures on chain degradation.

To be able to degrade as short chains as possible, one has to go deformation rates at as high as possible. To achieve the high pressure resistance necessary, the system is molded in photocurable glue (Norland, NOA 81) from a PDMS master [21]. As indicated in [21], no deformation or leakage is observed up to 15 bars. In practice, due to pressure resistance limitations, a maximum of $\dot{\varepsilon}_d = 10^7 s^{-1}$ can be reached for solutions which viscosity is close to the one of water.

2.2.2. The microfluidic viscosimeter

The microfluidic viscosimeter we use here is based on the idea of comparing the fluid under study with a reference fluid in a T-junction (Fig.3). This idea has been developed and validated in other lab-on-a-chip experiments [22,23] to measure pressure differences or viscosities. The reference fluid of viscosity η_1 and a fluid of unknown viscosity η_2 are driven at equal flow rates from separated arms into a same large aspect ratio channel. Once the interface between the two fluids attains its equilibrium position, it can be shown [21] that

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{w_1}{w_2}, \qquad (4)$$

with w_1 and w_2 the respective width occupied by the reference fluid and the studied fluid. The validity of this result has been assessed both in the case of newtonian and complex fluids [21].

The viscosimeter is 130 μm high and is made of the same photocurable glue as the constriction. 500 nm fluorescent beads are added to the reference fluid with a typical 10^{-4} volume fraction, so that its rheology is not affected. Thanks to their size, these tracers diffuse negligibly during the measurement time and the interface between the fluids is well defined. The sample is observed under a UV light and the position of the interface is recorded via a charged coupled device through an inverted microscope with a 10X objective.

As we want to measure the viscosity loss of a solution consecutive to polymer degradation, we use as a reference fluid the non degraded polymer solution so that the position of the interface in the 1 mm large channel of the T-junction is directly interpreted as the viscosity ratio between the degraded and the non degraded polymer solution. In addition, this choice of a reference fluid avoids any complication due to wetting properties and interfaces. An interesting feature of this measurement tool is that it works properly for viscosities as low as the one of water, which is of interest in our study of polymer solutions close to c*.

2.2.3. Integration and operation of the device

We integrate the two steps described above in a same fluidic system: degradation in the constriction and measurement of the viscosity loss in the viscosimeter (Fig. 4). We mainly describe here a set-up with two separate chips, one for degradation and one for viscosity measurement, connected by tubing, but we have checked that integrating the two geometries on a same chip is possible (Fig. 5) and operates in the same way with the same performance. As we will precise more quantitatively later, due to shear-thinning of the polymer solutions, the viscosity contrast between the degraded and non degraded solutions is better when the viscosimeter measurement shear rate $\dot{\gamma}_v$ at the wall is smaller. On the other hand, one should be able to perform polymer degradation at as high deformation rates $\dot{\varepsilon}_d$ as possible. A several order of magnitude change in the flow rate imposed by the syringe pump in a same microchannel can induce a very long transient time before reaching equilibrium, mainly due to the high hydrodynamic resistance. To avoid these relaxation phases, a valve and a reservoir are introduced between the two steps.

Operation of the lab-on-a-chip requires the commutation of the system between two modes (Fig.4). A first mode consists in the degradation of the sample through the constriction at high flow rates and the storage of the degraded sample in the 50 μL serpentine reservoir. Turning the valve (Rheodyne 6 way) switches to a second operating mode during which the degraded sample is pushed from the reservoir into the T-junction of the viscosimeter at a low flow rate. Establishment of stable regimes in both modes requires less than 1 minute. At the end, each viscosity loss measurement requires a few minutes. To study a given fluid, we fill in a 1 mL syringe and successively drive it at different flow rates. We use

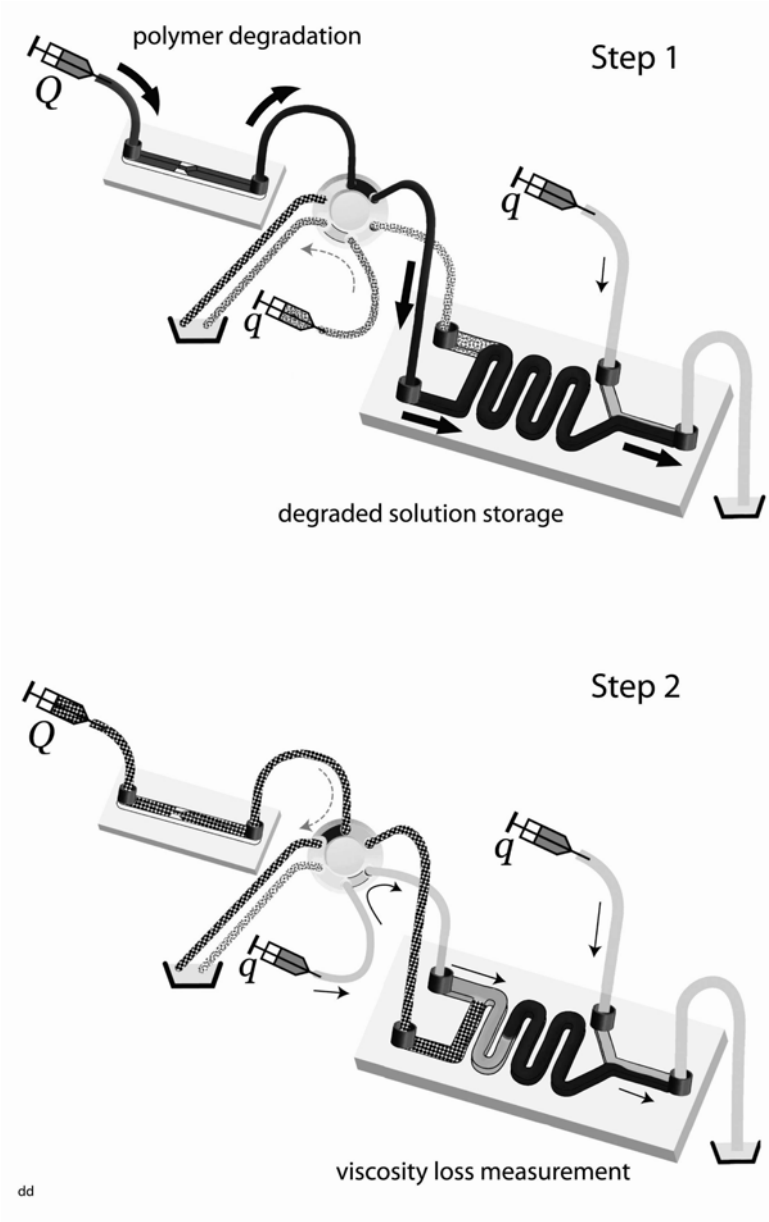


Fig.4. Integration and operation of the microfluidic set-up. All the syringes contain the same native non-degraded polymer solution, which has been seeded with fluorescent tracers in the case of the two syringes driven at the low flow rate q. Shade off colours indicate parts that are not useful during the corresponding step and in which residual fluid is or steady or relaxes to trash (the two basin). During step 1, polymer solution is pushed at a high flow rate Q through the constriction chip and is then driven through the valve to the serpentine reservoir; to ensure that the fluid pushed from the reservoir goes to trash, non degraded polymer solution is driven in parallel at q in the other arm of the T junction to trash. During step 2, polymer solution is pushed at a low flow rate q through the valve and enters the serpentine reservoir to push the solution of degraded polymers formerly prepared during step 1; as a result, in the T-junction, degraded and non degraded polymer solutions are pushed side by side at a same flow rate q to perform the viscosity loss measurement.

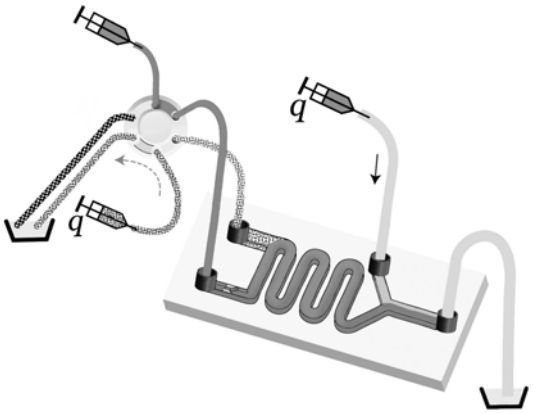


Fig.5. Design equivalent to the one of Fig.4. on a unique chip.

100 µL of fluid per measurement, in order to rinse the tubing and fill in the reservoir for the viscosity loss measurement.

Connections (Nanoport, UpChurch) and tubing (Up-Church, 250 µm ID PEEK tubing) have been carefully chosen to be as rigid and pressure resistant as possible to minimize relaxation times. The fluid is driven through the constriction by a Harvard Apparatus syringe pump at flow rates ranging from 3 µL/min to 1600 µL/min which result in deformation rates $\dot{\varepsilon}_d$ ranging from $10^4 s^{-1}$ to $7.10^6 s^{-1}$. High precision syringe pumps (Nemesys – Cetoni) have been chosen for the viscosity measurement step to ensure temporal fluctuations lower than 1% at the flow rate of 1 µL/min, which corresponds to a viscosity measured at a deformation rate of $\dot{\gamma}_v = 5s^{-1}$.

2.3. Experimental validation of the device

First we test the ability to degrade polymers in the constriction separately from the microfluidic viscosimeter. We prepare 2 mL samples of PEO solutions through the constriction at different $\dot{\varepsilon}_d$ and measure their resulting viscosity in a commercial rheometer (Contraves Low-shear 30). Fig.6.a shows the non-linear rheology of a 0.4% 5 MDa PEO solution before and after different degradation conditions $\dot{\varepsilon}_d$, showing a decreasing viscosity with increasing $\dot{\varepsilon}_d$, which corresponds to a higher degradation rate at higher deformation rates. Making the ratio between the initial viscosity and the degraded one, we obtain the viscosity loss for each $\dot{\varepsilon}_d$ measured at different shear rates $\dot{\gamma}_m$ in the rheometer (Fig.6.b). This ratio has a plateau value for $\dot{\gamma}_m$ below approximately the inverse of relaxation time of the native solution, and increases for higher $\dot{\gamma}_m$ as an effect of shear-thinning. As a consequence already mentioned in *2.2.3*, the measurement of the degradation by

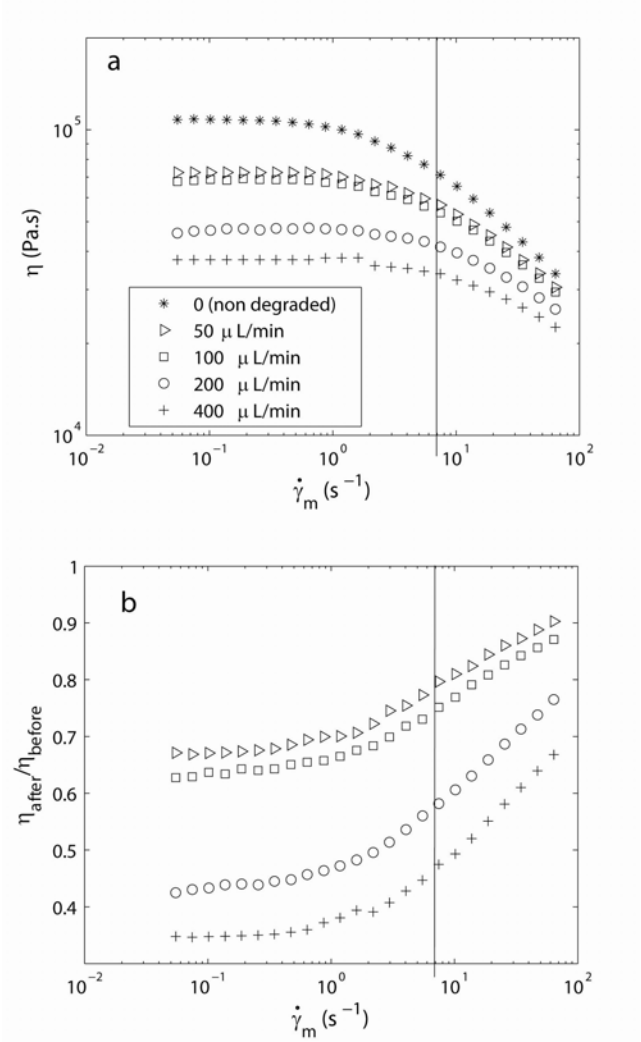


Fig.6. a) Viscosity curves measured in a Low-shear 30 rheometer of non-degraded and degraded 0.4% 5 MDa PEO solutions prepared in the constriction at different flow rates (in µL/min): 0 (*), 50 (triangles), 100 (squares), 200 (o), 400 (+). The vertical line indicates the shear rate at which viscosity ratio are measured inside the microfluidic viscosimeter. b) Ratio between the viscosity before and after degradation.

the viscosity loss in the chip should be made at as low shear rates as possible for a better viscosity contrast.

In a second step we verify that the viscosity measured in the microfluidic viscosimeter agrees with the value obtained in a commercial rheometer, both in the newtonian and non-newtonian case. Glycerol and water mixtures with known viscosities ranging from 1.05 x 10^{-3} to 1.3 x 10^{-3} Pa.s are measured in the viscosimeter with water as a reference fluid (Fig.7). Besides, different PEO aqueous solutions are degraded in the constriction at different values of $\dot{\varepsilon}_d$. Given a degradation condition $\dot{\varepsilon}_d$, we measure in the commercial rheometer the consecutive viscosity $\eta_{rheo}(\dot{\gamma}_m)$, where $\dot{\gamma}_m$ is the measurement shear rate, and compare it to a value $\eta_{chip}(\dot{\gamma}_v) = \eta_{native} \times r$,

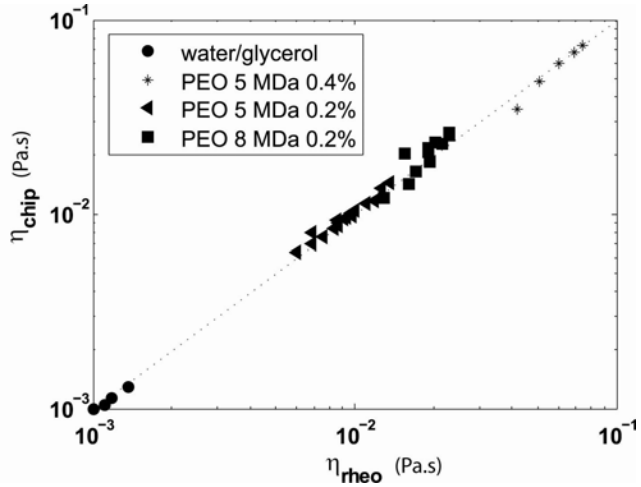


Fig.7. Comparison between the viscosity measured in a Low Shear 30 rheometer and measured in the chip for water and glycerol mixtures and 3 different PEO solutions degraded at different flow rates. For each point, the measurement shear rate in the Couette rheometer $\dot{\gamma}_v$ equals the measurement shear rate at the wall of the chip viscosimeter $\dot{\gamma}_m$. For the polymer solutions, measurement shear rates have been varied between $5.5\ s^{-1}$ and $63.9\ s^{-1}$.

where η_{native} is the viscosity of the non degraded solution measured in the commercial rheometer and r the viscosity ratio between the degraded and non degraded solution measured in the viscosimeter with a shear rate at the wall chosen equal to $\dot{\gamma}_m$. Using three different PEO solutions and varying $\dot{\varepsilon}_d$ and $\dot{\gamma}_m$, we can see on Fig.7 that the values obtained in the commercial rheometer and the microfluidic chip agree over a wide range of viscosities.

3. Results and discussion

3.1. Flow break-up of PEO solutions

We perform degradation experiments in the microsystem for PEO solutions of average molecular weights and concentrations indicated on Fig.1. More than a decade is covered for each parameter, the polymer mass ranging from 0.6 to 8 MDa and the concentration from 2 to 16 times c* for the 8 MDa PEO solution. Varying the flow rate through the constriction in the degradation mode (as explained in paragraph 2.2.3.), we measure the consecutive viscosity ratio between the degraded and non degraded solution for different values of $\dot{\varepsilon}_d$, nominal maximum deformation rate imposed in the degradation geometry. The viscosity ratio after degradation is represented for a particular PEO solution on Fig.8. Given the operating time described in *2.2.3*, obtaining such a curve requires around 2 hours with the microfluidic set-up instead of the several days of sample preparation for a commercial rheometer.

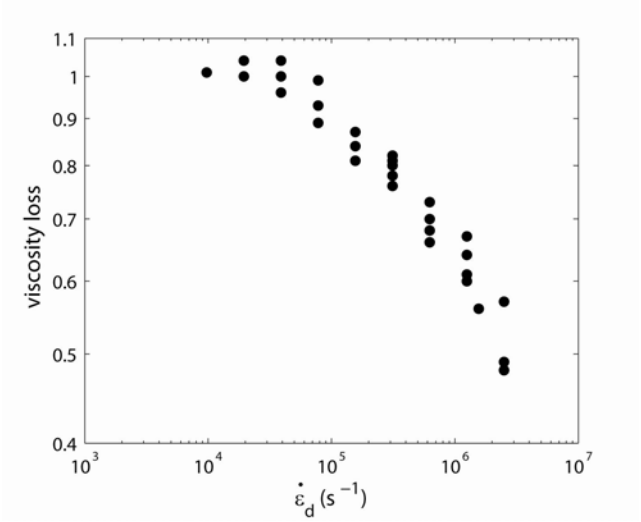


Fig.8. Viscosity ratio measured in the chip at $\dot{\gamma}_m = 5.5\ s^{-1}$ versus the maximum imposed deformation rate $\dot{\varepsilon}_d$ for a 0.4% 5 MDa PEO solution.

We also show the results for other PEO solutions representative of the whole dynamical range of the experiment (Fig.9). On this last plot, we average the viscosity ratio for each $\dot{\varepsilon}_d$ over 4 measurements and obtain the error from the standard deviation.

In a logarithmic representation, the viscosity ratio consists in a plateau region around the value 1 (no degradation) followed by a significant decay after a certain value of $\dot{\varepsilon}_d$. The typical error on the viscosity ratio measurement is 5%. As a consequence, we consider that the decay of the viscosity ratio is significant for a value below 0.95 and we forget the data points above this threshold to perform the analysis of the viscosity ratio decay. We also do not consider values below 0.6 to ensure uniformity of the data analysed over the samples. Then we fit the viscosity ratio decay by a power law and obtain from it two parameters. The intersection of the fit with the viscosity ratio value of 1 determines a critical value $\dot{\varepsilon}_c$ for the beginning of significant degradation of the polymers.

3.2. Analysis of the mass and concentration dependence

As explained above, viscosity loss becomes significant above a certain deformation rate $\dot{\varepsilon}_c$. This critical deformation rate for degradation $\dot{\varepsilon}_c$ decreases with polymer mass and concentration (Fig.10). To quantify this trend in terms of scaling laws, we fit the surface given by these points by a plane on a logarithmic representation for mass, concentration and critical deformation rate. We get from the fit two exponents: one for the mass dependence and one for the concentration dependence. It comes that $\dot{\varepsilon}_c$ varies like $M_w^{-1.7\pm03}$ and $c^{-0.7\pm03}$. To give a better idea of these dependences, we plot on Fig.11a the projection of

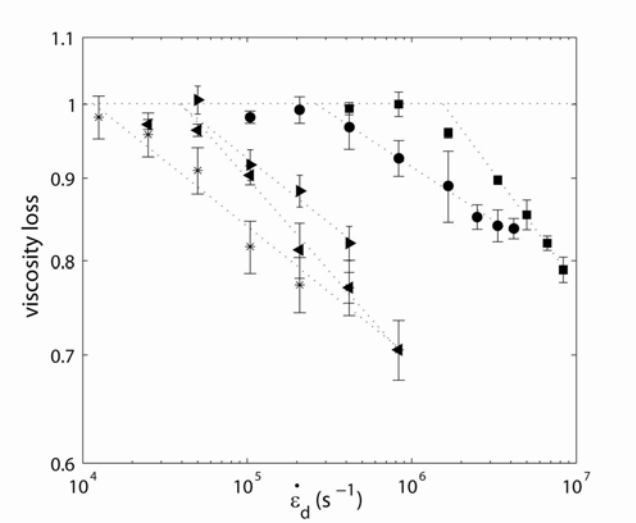


Fig.9. Viscosity loss of 0.8% PEO solutions of varying mass: 8, 5, 2, 1 and 0.6 MDa with the linear fit of the points representing a significant viscosity loss. For clarity reasons, only the solutions corresponding to the five top points in Fig.1 have been represented.

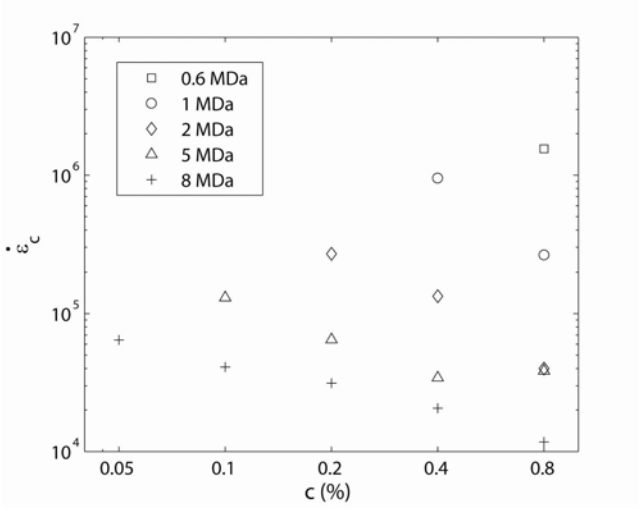


Fig.10. Critical deformation rate $\dot{\varepsilon}_c$ for degradation versus concentration for different polymer average molecular weights.

the mass dependence of $\dot{\varepsilon}_c$ rescaled by $c^{-0.7}$ and on Fig.11.b the projection of the concentration dependence of $\dot{\varepsilon}_c$ rescaled by $M_w^{-1.7}$.

Now, we can use these exponents to rescale all the viscosity ratio curves by the mass and concentration power law dependence. The 0.8% 0.6 MDa PEO solution is taken as a reference for c_0 and M_0 and we renormalize $\dot{\varepsilon}_d$ by $(M_w/M_0)^{-1.7}(c/c_0)^{-0.7}$. All the curves roughly reassemble on a master curve (Fig.12). This curve confirms that the power law fitting is appropriate to describe the decay with a uniform exponent over approximately one decade above the critical deformation rate $\dot{\varepsilon}_c$.

3.3. Comment on the influence of shear-thinning on the viscosity loss measurement

We have used $\dot{\gamma}_v = 5.5s^{-1}$ as the lowest feasible measurement shear rate in our on-chip viscosimeter, but the 5 MDa and 8 MDa polymer solutions are already shear thinning in this deformation rate domain (Fig.6a with a vertical line at $\dot{\gamma}_v = 5.5s^{-1}$). We evaluate here how far viscosity loss measurement performed in a shear-thinning regime can change the value of $\dot{\varepsilon}_c$. Note yet that two identical non-degraded solutions always have a viscosity ratio equal to 1 whatever the measurement shear rate $\dot{\gamma}$, so that an analysis of the beginning of viscosity decay should not be strongly dependent on the shear-thinning effect.

To evaluate the contribution of shear-thinning, we consider the data of viscosity loss obtained in paragraph *2.3* for PEO 5 MDa 0.4% solutions (Fig.6 b). In this case, for each degradation condition, viscosity loss has been measured at different measurement shear rates in a Couette rheometer. At each given measurement shear rate, we plot the viscosity loss versus imposed deformation rate for degradation and apply a power law fit to interpret the viscosity loss decay, similarly to what we have done for all solutions in paragraph 2.3. This fit indicates a critical deformation rate for degradation $\dot{\varepsilon}_c$. Due to shear thinning, we observe a dependence of $\dot{\varepsilon}_c$ on the measurement shear rate in the rheometer $\dot{\gamma}_m$: $\dot{\varepsilon}_c$ tends to be over-estimated (Fig.13) in the shear-thinning regime. We include this contribution in the lower error bar in the data of Fig.11. This solution is one of the worst cases in terms of shear-thinning and the consequent contribution to the error is similar to initial dispersion of the experimental values, so that final results of paragraph 3.2 are not modified.

3.4. Discussion

Thanks to our integrated microfluidic device, we have been able to get a broad set of data on polymer degradation over a range of very different average molecular weights and concentrations, observing trends in qualitative agreement with the simplest descriptions of the phenomena. Beyond these qualitative trends, and despite the significant polydispersity of our samples ($M_w/M_n = 1.8$), our quantitative measurements outcome can be roughly rationalized using scaling laws in terms of mass and concentration, which we now comment upon.

Experimental [3,6-9] and numerical studies [24,25] of the critical deformation rate for breaking for monodisperse dilute solutions report a $\dot{\varepsilon}_c \propto M_w^{-\alpha}$ dependence, with $1 \le \alpha \le 2$. The exponent

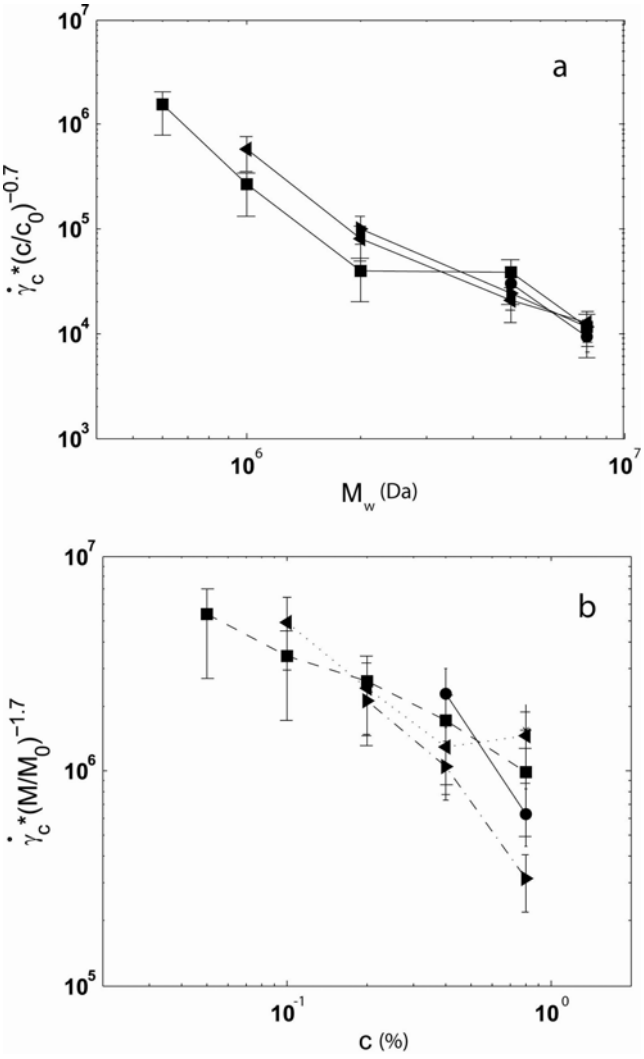


Fig.11. a) Mass dependence of the critical deformation rate $\dot{\varepsilon}_c$ rescaled by its concentration power law dependence. b) Concentration dependence of the critical deformation rate $\dot{\varepsilon}_c$ rescaled by its mass power law dependence.

$\alpha = 1.7 \pm 0.3$ we find for our polydisperse semi-dilute solutions is in the range of these previous results. On the fundamental side, given that breakage rate is higher for high molecular weight chains and that the viscosity we measure depends on molecular weight distribution, direct quantitative interpretation of our viscosity loss curves in terms of a microscopic scenario of chain scission seems difficult to reach. On a practical side, as applications often involve solutions of polydispersity comparable to that of our samples, our result may have a use as an estimate.

If we try now to understand the history of a chain in our geometry, we have to notice that the simple scenario of complete chain stretching followed by scission described in the introductive part 1.1 relies on trapping a chain an indefinite time in a pure and constant elongation flow field. Actually, direct visualization of DNA under flow [14] has demonstrated the importance of the residence time to achieve full unfolding. As a consequence, in

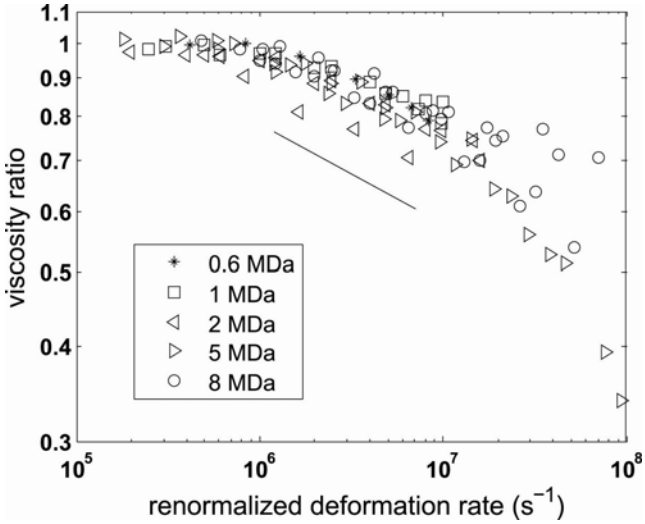


Fig.12. Viscosity loss curves versus a renormalized imposed deformation rate $\dot{\varepsilon}_d \times (M_w/M_0)^{1.7}(c/c_0)^{0.7}$. This collapse is obtained for all the solutions prepared with the characteristics represented on Fig.1. For a given mass, the different concentrations are represented by a same symbol. The straight line indicates the mean slope obtained from the viscosity decay fit as represented on the few solutions of Fig.8.

transient flows, in addition to the polymer relaxation time and the deformation rate, one has to take into account the strain cumulated on the chain. The strong dependence of this strain on the geometry has led to interpret in a first time the exponent $\alpha \approx 1$ found in constriction experiments [3] as the result of chain breakage before full stretching in transient flows, according to the "yo-yo" model which describes chain unravelling as a centro-symmetric process [26].

In our abrupt contraction, based on simple hydrodynamic considerations for Newtonian flows, characteristic times for the imposed deformation and the residence in the extensional zone both equal the inverse of the shear rate inside the constriction (circa $\dot{\varepsilon}_d^{-1}$). Two consequences are that the residence time in the upstream zone is decreased while Weissenberg number is increased and the shear contribution of the inner part of the constriction is comparable to the one of the extension zone. As a whole, predicting the resulting state of a chain is not obvious. In addition the discussion of residence time is further complicated by an effect emphasized in semi dilute solutions (as alluded to in 2.2.1): because of their visco-elasticity, vortices appear upstream of the contraction (as discussed in [17, 27]). As can be confirmed by visual observation of solutions with fluorescent tracers, these vortices grow with the imposed Wi number and become unstationary. The resulting growth of the strong extension region zone before the constriction likely impacts the cumulated strain on the chain and could promote unfolding. Considering these elements and our value of α closer to 2 than to 1, we cannot exclude full unfolding of the chain in our transient geometry, on the opposite to

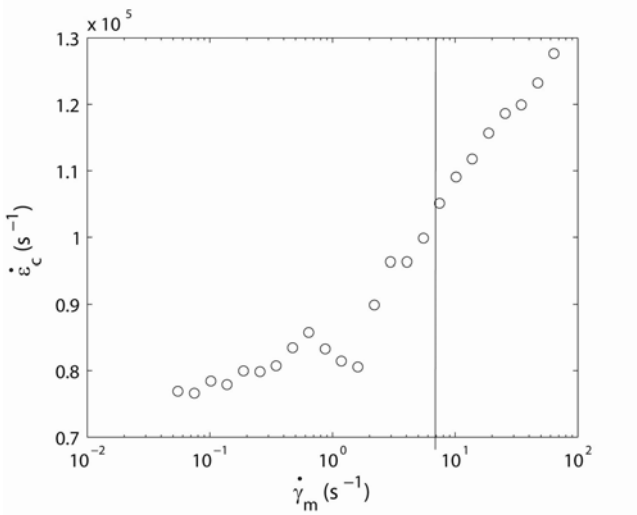


Fig.13. Critical deformation rate for the onset of polymer degradation extrapolated at different measurement shear rates $\dot{\gamma}_m$ for the data of Fig.6.

partial unfolding discussed in [3]. To be conclusive, it would be very interesting if future studies could measure how unfolding of a chain is affected by the effective geometry created in viscoelastic constriction flows without inertial perturbations, in particular in the case of the high Wi numbers at the onset of degradation, which range in our experiment between 10^3 to several 10^4.

Importantly, discussion about the transient nature of the flow as an explanation for the different scalings has been recently challenged by the experiments of Islam & al. [9] and Vanapalli & al. [12], who point out the role of inertia. Both apparent $\dot{\varepsilon}_c \propto M_w^{-2}$ and M_w^{-1} dependences are found in a same stagnation point geometry, based on the Reynolds number *Re* being respectively below or above 1000 [9]. Going further, the authors of [12] show that most of the literature experiments have been led in turbulent conditions, and that all the corresponding data can be interpreted with a unified picture, considering the viscous drag on an extended chain in such a complex flow. In this interpretation framework, the deformation rates imposed at high Re are re-computed in all literature experiments, showing that a M_w^{-2} law holds generally (neglecting a logarithmic dependence) both in turbulent and laminar conditions, whatever the geometry. This consideration is directly related to our miniaturized geometry that achieves to date the only example of polymer degradation in transient flows without inertial perturbations. Actually, we mainly keep the condition $\mathrm{Re} < 100$ for all flows, below the onset $\mathrm{Re}_c = 370$ for the onset of inertial instabilities in contraction expansion geometries indicated in reference [12], the absence of inertial instabilities being confirmed by direct observation of the flow patterns allowed by the transparent microfluidic device. Hence, our value of α significantly different from 1 and consistent with 2 supports the possibility of complete chain unfolding in transient flows. Given the universality of the interpretation of Vanapalli & al. [12] in the case of dilute solutions, we comment more quantitatively possible links between our results and this work in the Appendix.

Our last point is about the influence of concentration on polymer degradation (a point on which very few experimental reports exist and essentially no theoretical prediction). Conceptually, one can go back to the single-chain picture used for dilute solutions, and argue that the effect of the surrounding semi-dilute medium may be roughly described by an effective viscosity (larger than that of the solvent as included in Eq. 1). Unfortunately, introducing an effective shear or extensional viscosity to model the chain environment is not obvious because of the very high deformation rates. Practically, in terms of concentration dependence, our experiment confirms the trend found by all the other studies [7,8,15] and shows that the concentration dependence of the deformation rate threshold lies between $c^{-0.4}$ and c^{-1}. We leave here quantitative understanding of the concentration dependence and its interplay with mass dependence as an opened issue.

4. Conclusion

Two aims have been achieved in this work: the design of a new tool useful for screening the degradation of polymers in solution and the study of mass and concentration dependence of this degradation.

Thanks to microfluidic technology, we have been able to reduce by two orders of magnitude the necessary volume for a viscosity measurement. Consequently the sample preparation time is reduced by the same factor from hours to minutes. This enables us to explore and reproduce different degradation conditions over a large dynamical range and with a few mL of fluid. This last feature is especially interesting for testing new polymer formulations produced in minute quantities. Thanks to a specific fabrication technology, high pressures can be reached in a micron sized constriction. The microfluidic context leads to very high deformation rate while keeping the control of flow in terms of inertia, allowing direct observation at the same time. To integrate the degradation and the viscosity measurement on a same set-up, decoupling these two steps with a valve and reservoir system is shown to be necessary, mainly because of the very different flow conditions needed in these two steps. We have mainly described a set-up made of two separate chips, but integration on a same chip is equivalent (Fig.5).

We have applied this tool to a set of polydisperse PEO solutions over a wide range of size and concentration. To our knowledge, this is a first systematic study of the variation of the degradation rate with concentration and mass in the semi-dilute regime, which is in practice of great importance for applications using polymers as viscosity enhancer. We find a critical deformation rate for the onset of polymer degradation that decreases with the average molecular weight and concentration (in line with other studies). This critical deformation rate scales roughly as $M_w^{-1.7\pm0.3} c^{-0.7\pm0.3}$ and this scaling allows us to collapse the "viscosity loss versus imposed deformation rate"

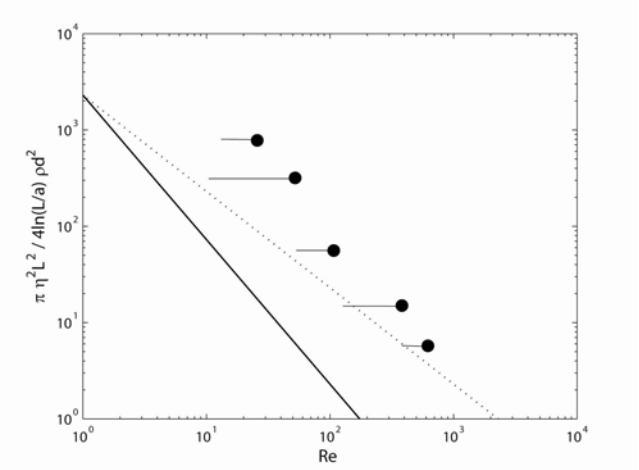


Fig. 14. Critical Reynolds number for significant viscosity loss compared to the predictions of the onset of dilute PEO degradation in Fig.4.B of reference [12], for the turbulent case (full line) and laminar case (dotted line). We compare here our most diluted solutions of average molecular weights of 8, 5, 2, 1 and 0.6 MDa with respective concentrations of 1.8, 2.4, 2.3, 2.6 and 3.5 c. Re is estimated with the solvent viscosity, but effective viscosity of these lowly entangled solutions at high deformation rates may be higher, as indicated by the horizontal error bar.*

curves for the various PEO solutions on a master curve. Although direct microscopic interpretation of this scaling is difficult given the polydispersity of our samples ($M_w / M_n \approx 1.8$), such a representation may yet provide a useful guide for semi-dilute solutions of practical use.

The mass scaling we find in our constriction geometry is significantly different from the ones obtained in past experiments of transient flows of dilute monodisperse polymer solutions. A possible explanation for this discrepancy is that degradation occurs in turbulent conditions in former experiments [12] and in a flow free from inertial instabilities in our. However in our case, viscoelasticity of the solutions induces complex flow patterns upstream the constriction which role should be quantified, but which may be of very different nature than inertial turbulence.

Perspectives for this work are (as our results) twofold. On an instrumentation side, this microfluidic tool or variants could be applied to the study of the flow-induced degradation of other type of complex fluids, as a practical way to screen with a decent throughput their resistance to severe conditions met for examples in extensional flows, in turbulent flows, or when flown through porous media. As to the understanding of the degradation of polymer solutions, a direction would be to repeat such studies with monodisperse solutions of different chemistry, while at the same time quantifying the flow patterns induced by the viscoelasticity of these solutions and their effect on chain unfolding.

Appendix

As we have mentioned in our discussion (3.4), the work of Vanapalli & al. [12] gives a general picture of the onset of polymer degradation in dilute solutions, assessing the turbulent character of the flows which have been explored to date. Our work explores a range of Re numbers several decades lower than the data used in [12] for contraction-expansion geometries and comparison to this synthesis of most of the results of literature can be instructive. Using similar backbone bond strength of 2.3 nN for PEO, we plot on Fig.14 data from our most diluted solutions along with the predictions for dilute PEO solutions shown in Fig.4.B of reference [12]. The lowest concentration for each average molecular weight we have tested corresponds to a weakly entangled state around 2c*.

We see here that our apparent critical Re numbers (or equivalently our critical deformation rates for significant viscosity loss) exceed the prediction for laminar flow within one decade. This result, in addition to the overestimation of Re (shown as a horizontal error bar on Fig.14), indicates that onset of degradation may occur at deformations rates lower than those needed for significant viscosity loss. This is encouraging for pursuing this type of study, either with a more sensitive characterization device in the dilute case, or by imposing stronger or repeated degradation events before viscosity measurement in the semi-dilute case, and eventually characterizing the onset of degradation in laminar flows.

Acknowledgements

The authors acknowledge Total for funding this research. They aknowledge Michel Cloitre, Ilias Iliopoulos, Guylaine Ducouret, Clémentine Locatelli and Anne-Claire Dumanois for their precious help.

References

[1] R.W. Paterson, F.H. Abernath, Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions, J. Fluid Mech. 43 (1970) 689

[2] K. Kang, L. J. Lee, K. W. Koelling, High shear microfluidics and its application to rheological measurement, Experiments in Fluids 38 (2005) 222

[3] T.Q. Nguyen, H.H. Kausch, Chain scission in transient extensional flow kinetics and molecular weight dependence, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 30 (1988) 125

[4] T.Q. Nguyen, H.H. Kausch, Effects of solvent viscosity on Polystyrene degradation in transient elongational flow, Macromolecules 23 (1990) 5137

[5] J.D. Clay, K.W. Koelling, Molecular degradation of concentrated polystyrene solutions in a fast transient extensional flow, Polym. Eng. Sci. 37 (1997) 5

[6] J.A. Odell, A. Keller, Y. Rabin, Flow-induced scission of isolated macromolecules, J. Chem. Phys. 88 (1988) 4022

[7] J.A. Odell, A.J. Muller, K.A. Narh, A. Keller, Degradation of polymer solutions in extensional flows, Macromolecules 23 (1990) 3092
[8] A.J. Muller, J.A. Odell, S Carrington, Degradation of semidilute polymer solutions in elongatonal flows, Polymer 33 (1992) 12
[9] M.T. Islam, S.A. Vanapalli, M.J. Solomon, Inertial effects on polymer chain scission in planar elongational cross-slot flow, Macromolecules 37 (2004) 1023
[10] C. Noïk, P. Delaplace, G. Muller, Physico-chemical characteristics of polacrylamide solutions after mechanical degradation through a porous medium, Soc. Petr. Eng., 28954 (1995)
[11] J.A. Odell, S.J. Haward, Viscosity enhancement in non-newtonian flow of dilute aqueous polymer solutions through crystallographic and random porous media, Rheol. Acta 25 (2006) 853
[12] S. A. Vanapalli, S. L. Ceccio, M. J. Solomon, Universal scaling for polymer chain scission in turbulence, PNAS 103 (2006) 16660
[13] P.G. de Gennes, Coil-stretch transition of dilute flexible polmers under ultrahigh velocity gradients, J. Chem. Phys. 60 (1974) 5030
[14] T.T. Perkins, D.E. Smith, S. Chu, Single polymer dynamics in an elongational flow, Science 27 (1997) 2016
[15] B.A. Buchholz, J.M. Zahn, M. Kenward, G.W. Slater, A.E. Barron, Flow-induced chain scission as a physical route to narrowly distributed, high molar mass polymers, Polymer 45 (2004) 1223
[16] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, J. J. Cooper-White, Drop formation and break-up of low viscosity elastic fluids: effects of molecular weight and concentration, Phys. Fluids 18 (2006) 043101
[17] LE Rodd, TP Scott, DV Boger, JJ Cooper-White, GH McKinley, The inertio-elastic planar entry flow of low-viscosity elastic fluids in micro-fabricated geometries, J. Non-Newtonian Fluid Mech.129 (2005)
[18] D. L. Ho, B. Hammouda, S. R. Kline, Clustering of Poly(ethylene oxide) in water revisited, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 41 (2003) 135
[19] A. M. Shetty, M. J. Solomon, Aggregation in dilute solutions of high molar mass poly(ethylene) oxide and its effect on polymer turbulent drag reduction, Polymer 50 (2009) 261
[20] K. Devanand, L. G. Leal, Polyethylene oxide does not necessarily aggregate in water, Nature 343 (1990) 739
[21] D. Bartolo, G. Degre, P. Nghe, V. Studer, Microfluidic stickers, Lab on a chip 8 (2008) 274
[22] A. Groisman, S.R. Quake, A microfluidic rectifier: anisotropic flow resistance at low Reynolds number, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 094501
[23] P. Guillot, P. Panizza, J.B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, Viscosimeter on a microfluidic chip, Langmuir 22 (2006) 6438
[24] K.D. Knudsen, J.G. Hernandez Cifre, J Garcia de la Torre, Conformation and fracture of polystyrene chains in extensional flow studied by numerical simulations, Macromolecules 29 (1996) 3603
[25] C.C. Hsieh, S.J. Park, R.G. Larson, Brownian dynamics modelling of flow-induced birefringence and chain scission in dilute polymer solutions in a planar cross-slot flow, Macromolecules 38 (2005) 1456
[26] G. Ryskin, Calculation of the effect of polymer additive in a converging flow, J. Fluid Mech. 178 (1987) 423
[27] 1L. E. Rodd, J. J. Cooper-White, D. V. Boger, G. H. McKinley, Role of the elasticity number in the entry flow of dilute polymer solutions in micro-fabricated contraction geometries, J. Non-Newtonian Fluid Mech.143 (2007) 170

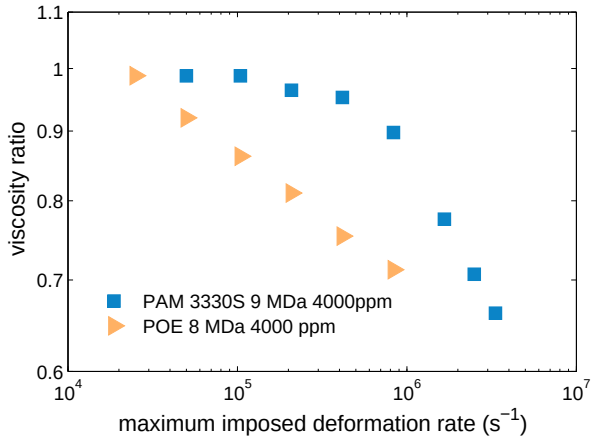


FIGURE 3.10 – Baisse de viscosité consécutive à une dégradation de solutions de PEO de 8 MDa et de PAM de 9 MDa à concentration égale dans une même géométrie.

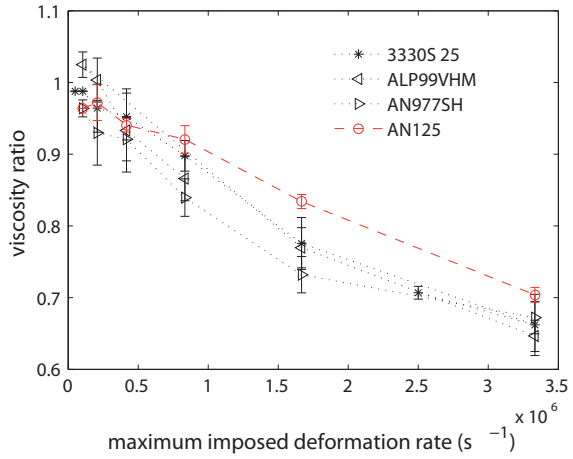


FIGURE 3.11 – Baisse de viscosité consécutive à une dégradation de solutions PAM de 9 MDa à concentration égale dans une même géométrie pour différentes chimie de chaîne reportées dans la table 3.5.1.

polymère	poids moléculaire (MDa)	% acrylate	% sulfonate
3330S	9	28	0
AN977SH	9	70	0
ALP99VHM	9	100	0
AN125	9	0	25

TABLE 3.1 – Différentes types de chaînes dont la résistance a été testée.

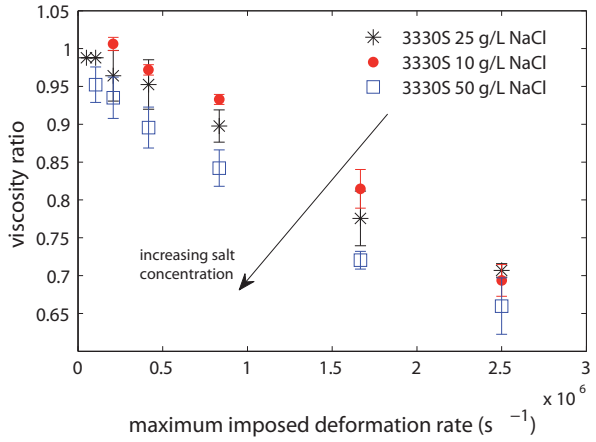


FIGURE 3.12 – Influence de la concentration en sel sur la baisse de viscosité due à la dégradationd de chaînes pour un même polymère de PAM 9 MDa à même concentration de polymère.

les possibles interactions entre chaînes.

3.6 Rôle de la géométrie de cassure

3.6.1 Variations sur une constriction

On peut considérer trois zones d'écoulement dans le champ de vitesse créé par une constriction. A son entrée, la constriction définit un champ de vitesse mixte de cisaillement et d'élongation dans le sens de l'écoulement, suivi d'un écoulement de Poiseuille dans la zone de section rectangulaire, puis à nouveau un écoulement mixte en sortie, l'élongation étant cette fois orientée dans la direction perpendiculaire à l'axe principal de l'écoulement (Fig.3.4b). Dans l'analyse des taux de déformations générés dans ces différentes zones d'une constriction (3.2.2), nous avons vu qu'ils étaient du même ordre de grandeur. Ceci signifie que les trois zones que nous avons décrites sont susceptibles de contribuer significativement à la dégradation des polymères.

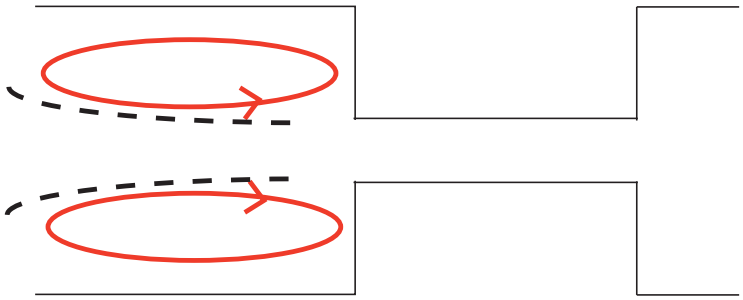


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de recirculations en amont d'une constriction. Les recirculations créent une sorte de couloir effectif (en pointillé) dont la largeur est systématiquement d'une taille similaire à celle de la constriction.

La microfabrication par photolithographie permet de varier les géométries avec une grande flexibilité et nous avons testé différentes géométries. En modifiant la morphologie de la constriction, on modifie la géométrie de l'écoulement et on impose donc aux chaînes une histoire différente. Par exemple, une constriction de profil hyperbolique permet d'obtenir un taux d'élongation constant dans la direction de l'écoulement, ce qui n'est pas le cas pour une constriction abrupte. Plus généralement, on peut rendre plus ou moins progressives l'entrée, la sortie, ou encore modifier la longueur de la constriction.

L'étude de ces variations a plusieurs buts. On peut espérer modifier le scénario de dépliement puis cassure et par conséquent altérer les lois de dégradation, c'est-dire par exemple la valeur d'un taux de déformation critique auquel la dégradation a lieu significativement et de manière plus poussée la loi de dépendance de ce taux critique avec la masse. Par ailleurs, en étudiant différentes constrictions dont on ne fait varier qu'un seul paramètre géométrique, comme la forme de l'entrée, les changements dans l'intensité de la dégradation toutes conditions égales par ailleurs permet d'évaluer la contribution des différentes zones de la constriction. Enfin, dans le but de minimiser la dégradation des polymères lors d'une injection en puits par exemple, on pourra rechercher les paramètres d'une géométrie d'injection de la solution la plus douce possible.

Rôle des recirculations visco-élastiques à l'entrée d'une constriction.

Le changement d'histoire imposé au polymère serait bien connu dans le cas d'un écoulement laminaire. Malheureusement, les fluides visco-élastiques n'adoptent pas la structure laminaire attendue à bas nombre de Reynolds car interviennent alors les non-linéarités liées aux nombres de Weissenberg élevés. Apparaissent alors des recirculations en amont de la constriction [58] (Fig.3.13). Nous avons cherché à évaluer l'influence de la géométrie sur la morphologie de ces structures d'écoulement secondaire dans l'étude de l'annexe C. Ces modifications de la structure du champ de vitesse sont incontournables dans le cadre de l'étude de la dégradation des polymères : nous avons en effet remarqué que les recirculations apparaissent systématiquement avant la cassure.

Comme observé dans l'étude de l'annexe C, les recirculations crééent une sorte de constriction effective qui arrive plus tôt que prévu, générant un couloir de forts taux de cisaillements, mais dont les parois sont fluides (Fig.3.13). Ceci complique l'interprétation de la dégradation en terme d'histoire de la chaîne, notamment lorsque ces recirculations sont instationnaires. Un point important est que les structures secondaires observées ne génèrent jamais de zone de confinement supérieur au confinement maximal imposé par la géométrie du canal comme illustré sur la Fig.3.13. Cette dernière remarque implique qu'on puisse parler de taux de déformation maximal imposé en prenant pour référence celui imposé à l'intérieur de la constriction.

Pour interpréter le taux de dégradation des polymères en fonction de la géométrie, il faut se contenter d'une interprétation en terme de géométrie effective, contenant à la fois le rôle des parois solides et celui des recirculations, en conservant toutefois le critère quantitatif de taux de déformation maximal imposé sur l'ensemble de l'écoulement.

3.6.2 Cassure des chaînes et forme de constriction

Différentes zones d'écoulement liées à la constriction sont en mesure de jouer un rôle sur la cassure étant donné que les taux de déformations mis en jeu y sont du même ordre de grandeur. On peut jouer sur la géométrie pour tenter d'évaluer la contribution de ces différentes zones à la dégradation. Il est possible de rendre l'entrée ou la sortie plus ou moins progressives, de changer la longueur du canal rétréci formant la constriction ou de répéter un événement plusieurs fois. L'effet de ces différents changements sur la dégradation d'une solution particulière de polymères a été examiné pour les géométries décrites sur la Figure 3.14.

Résultats

Examinons tout d'abord l'effet de la longueur de la constriction. La baisse de viscosité d'une solution de PEO 8 MDa 4000 ppm suite au passage dans des constrictions d'entrée et sortie à angle droit et de longueur $20\,\mu m, 100\,\mu m$ et $1\,mm$ montre que cette longueur à une importance significative dans le phénomène de dégradation (Fig. 3.15).

A présent, l'effet d'entrée et de sortie peuvent être confrontés entre une entrée très progressive avec une sortie abrupte, le passage dans l'autre sens avec une entrée abrupte et une sortie progressive et enfin une entrée et une sortie abrupte. Dans tout les cas, le confinement maximal est conservé sur 100 microns. Le caractère progressif de l'entrée permet de diminuer significativement le taux de dégradation, bien que des zones de cisaillement plus élevés soient traversées plus longtemps que dans le cas abrupt. Il n'y par contre pas de fort écart entre le cas de la sortie progressive et abrupte (Fig. 3.16).

Enfin, la répétition d'un même événement de constriction 1, 2 ou 10 fois permet de multiplier d'autant les effets d'entrée sortie (Fig. 3.17). Pour le cas de constrictions à angle droit en entrée et sortie de longueur $100\mu m$, le taux de déformation imposé à partir duquel la baisse de viscosité devient significative ne semble pas varier tandis que le taux de dégradation de chaîne augmente avec le nombre de répétitions.

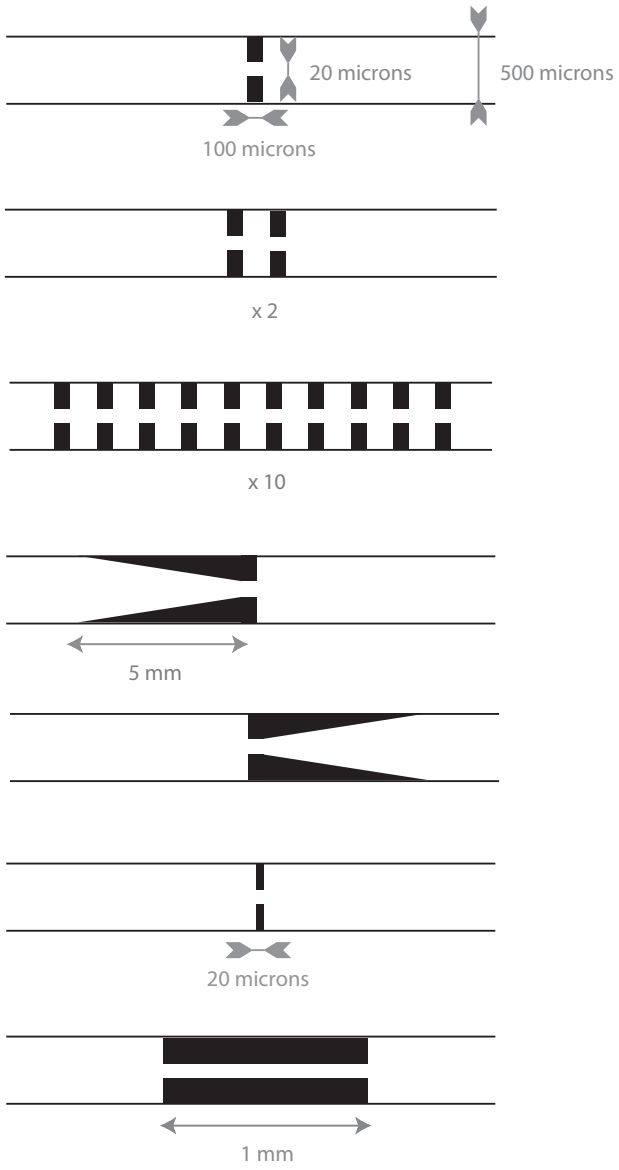


FIGURE 3.14 – Schémas indiquant les différentes géométries de cassure et leur dimensions. Notons que le rapport de contraction de 500 μm à 20 μm entre la largeur du canal amont et la largeur de la constriction a été conservé à travers toutes les géométries. De même, nous avons conservé le rapport d'aspect de la section rectangulaire de la constriction de 20 μm de large et 60 μm de haut.

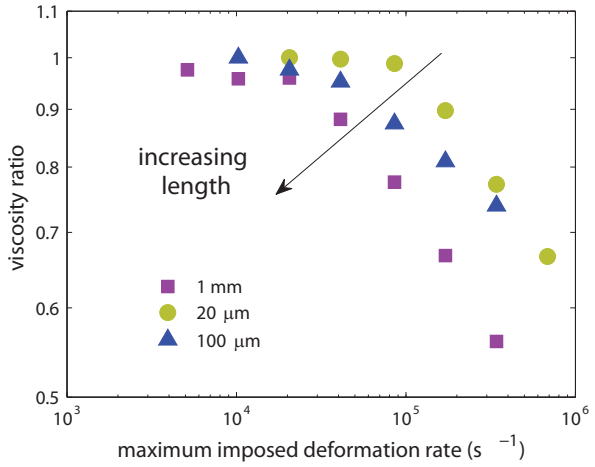


FIGURE 3.15 – Baisse de viscosité induite par le passage en constriction d'une solution de PEO 5 MDa 4000 ppm pour des constrictions abruptes de différentes longueurs.

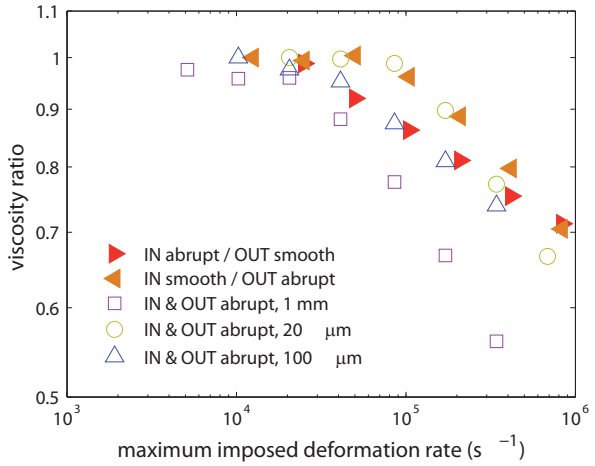


FIGURE 3.16 – Baisse de viscosité induite par le passage en constriction d'une solution de PEO 5 MDa 4000 ppm. Différentes géométries d'entrée et sortie plus ou moins progressives ont été testées. Les symboles creux sont rémanant de la FIG. 3.17 pour comparaison.

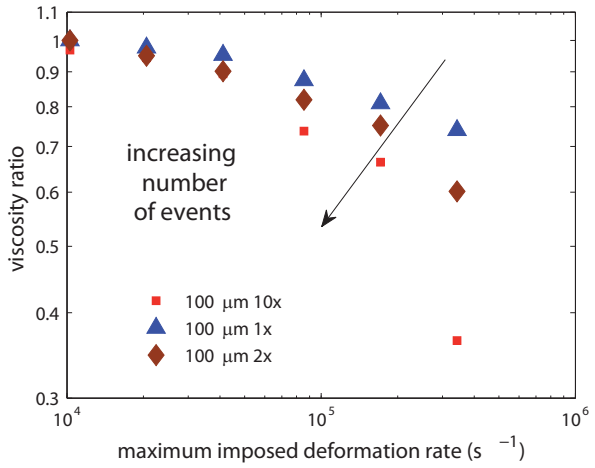


FIGURE 3.17 – Baisse de viscosité induite par le passage en constrictions répétées d'une solution de PEO 5 MDa 4000 ppm.

Discussion

Les mesures de baisse de viscosité en fonction du taux de déformation maximal imposé réalisées dans différentes géométries montrent plusieurs tendances. A géométrie d'entrée et de sortie conservée, la dégradation des chaînes augmente avec la longueur de la constriction. A longueur de constriction fixée, une entrée progressive diminuent le taux de cassure de chaînes. Enfin un même événement conduit à une dégradation des chaînes d'autant plus importante qu'il est répété un grand nombre de fois.

Cet ensemble d'observations est difficile à démêler au regard des recirculations d'entrée, dont la morphologie est aussi modifiée par la géométrie, mais on peut chercher à tirer quelques tendances.

Un premier point est que le taux de déformation maximal imposé $\dot{\epsilon}$ n'est pas le seul critère, et la géométrie contribue à modifier tant le seuil $\dot{\epsilon}_c$ à partir duquel la dégradation des chaînes devient significative que le taux de cassure au dessus de $\dot{\epsilon}_c$, conditonnant la forme de la baisse de viscosité.

Ensuite, la diminution de la cassure avec l'introduction d'une entrée progressive à constriction maximale fixée indique que cette zone d'élongation transitoire joue un rôle déterminant dans la dégradation des chaînes.

Enfin, la dégradation n'est pas conditionnée que par les phénomènes d'entrée, comme le montre l'influence de la longueur de la constriction. Une hypothèse d'interprétation est que le taux de déformation étant aussi élevé en entrée de constriction que dans le cisaillement à la paroi à l'intérieur de la constriction, cette zone contribue à pousuivre le dépliement de la chaîne, ou a maintenir la chaîne plus longtemps dépliée. Il s'agirait pour mieux comprendre ce phénomène de comparer le temps de passage en constriction au temps de

dépliement de la chaîne, qui équivaut typiquement à quelques temps de relaxation. S'il s'agit d'un problème de dépliement, il doit alors exister une longueur de constriction au bout de laquelle celle-ci contribue de moins en moins à l'augmentation du taux de cassure.

Au bilan, la brutalité de l'entrée et l'extension de la zone de confinement maximal contribuent significativement toutes deux à la baisse de viscosité. Par ailleurs, la répétition d'un élément contribue à augmenter le taux de cassure ce qui est conforme aux attentes (3.2.3 étant donné le caractère probabiliste de la cassure).

3.7 Conclusion

Nous avons réussi à intégrer dans un même microsystème un dispositif de constriction induisant la dégradation de polymères sous écoulement et la mesure de la baisse consécutive de viscosité. Etant donné le saut de plusieurs ordre de grandeur de taux de déformation à effectuer entre ces différentes étapes, ceci a été rendu possible grâce à un design particulier les découplant. Ce laboratoire sur puce nous a permis de réduire considérablement le volume et le temps d'analyse, ainsi d'acquérir une grande quantité de données.

Une telle approche haut débit est utile pour approcher un phénomène aussi complexe que la dégradation de polymères sous écoulements. En effet, elle permet de faire varier de nombreux paramètres. Ainsi, parmi les différents paramètres susceptibles de modifier la cassure évoqués en introduction, les expériences réalisées montrent que la chimie, la géométrie, le poids moléculaire et la concentration peuvent tous avoir une influence significative sur la dégradation. Grâce au dispositif de laboratoire sur puce réalisé, tous ces paramètres ont pu être abordés plus ou moins quantitativement sur de nombreux échantillons différents, explorant notamment un domaine de concentration et de masses de polymère s'étalant sur plus d'une décade dans les deux directions. Cet appareil founit donc un outil approprié pour des études systématiques de formulation.

A travers l'étude réalisée dans l'article 3.4, l'influence de la masse et de la concentration en régime semidilué sur des PEO dans une géométrie donnée donne lieu à une loi d'échelle prédisant la dépendance d'un seuil de cassure à géométrie donnée dans le cas d'une solution d'une certaine polydispersité [4]. Cette loi pourrait permettre à d'extrapoler à partir d'une mesure sur un échantillon dans une géométrie le comportement de solutions de chimie équivalente dans la même géométrie. D'après la courbe maîtresse de baisse de viscosité obtenue dans l'article, on peut modéliser de manière empirique la baisse de viscosité effective en considérant qu'il existe un seuil de taux de déformation imposé à partir duquel les chaînes sont dégradées de manière significative. La diminution consécutive de viscosité peut ensuite être approximée par une loi d'échelle près du seuil de cassure. Ainsi on aurait pour un taux de déformation maximal $\dot{\epsilon}$ imposé en constriction :

$$\frac{\eta_{final}}{\eta_{initial}} = \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{seuil}}\right]^{-\beta} \tag{3.8}$$

4. indice de polydispersité 1.8, conforme aux solutions d'utilisation industrielle

où $\beta > 0$ serait fixé par la géométrie. Dans l'exemple choisi dans l'article $\beta = 0.1$. $\dot{\epsilon}_{seuil}$ varie avec la masse et la concentration selon $\dot{\epsilon}_{seuil} \propto M^{-1.7} c^{-0.7}$.

Pour ce qui est de la physico-chimie de la solution, la salinité augmente la sucseptibilité à la cassure. Le taux d'hydrolyse ne semble pas important alors que le taux de sulfonation semble renforcer la résistance. Cependant les tests réalisés ne montrent pas de différences très conséquentes car la géométrie de dégradation est sans doute trop douce. Ces échantillons devraient donc être testé via une géométrie de dégradation plus efficace pour augmenter les contrastes de viscosité.

La géométrie quant à elle peut modifier considérablement le taux de cassure. A la fois la forme de l'entrée et la longueur de la zone où le confinement est maximal ont une influence sur la cassure. Ainsi une géométrie minimisant la dégradation des polymères devrait présenter des rétrécissements progressifs et minimiser la longueur des zones de confinement maximal. La répétition d'un événement conduit à abaisser la viscosité, ce qui est conforme à l'idée d'événements de cassure probabilistes. Il faut noter la présence de recirculations visco-élastique en entrée, phénomène assez complexe à aborder qui nous oblige à prendre en compte les effets d'entrée sous forme d'une géométrie effective.

Perspectives

Etant donné la complexité du phénomène de cassure de polymère sous écoulement, il existe de nombreuses pistes à approfondir. Une expérience essentielle pour une meilleure caractérisation de la dépendance en masse consiste en l'utilisation de polymères bien plus monodisperses, ce qui permettrait une comparaison de la loi d'échelle $\dot{\epsilon}_{seuil} \propto M^{\alpha}$ avec des expériences plus modèles [75, 76]. De ce point de vue, l'expérience microfluidique permettrait de tester pour la première fois des lois de cassure dans le cas laminaire, en réalisant par exemple les expériences avec des solutions diluées et des mesures de distribution de tailles de chaîne en sortie.

Le rôle complexe de la géométrie reste à explorer en profondeur. On peut en particulier se demander si les variations en masse et concentration du taux de déformation critique pour la cassure sont robustes à la géométrie, et dans quelle mesure la forme de la baisse de viscosité dépend de la géométrie. Dans la continuité de l'exploration du rôle de la géométrie, le taux de dégradation par passage dans un milieu étendu semble suivre une loi liée à l'extension du poreux [88].

D'une toute autre perspective expérimentale, une compréhension plus microscopique peut être apportée par l'observation de chaînes uniques fluorescentes en constrition ou en élongation. L'ADN s'est imposé comme un système modèle de ce point de vue.

Chapitre 4

Rhéologie de micelles géantes

Les systèmes de surfactants auto-assemblés présentent une grande richesse de phases à l'équilibre et de comportements sous écoulement 1.4.1. Nous nous concentrerons sur le phénomène de shear-banding dans les micelles géantes en régime semi-dilué. Ce phénomène étant relativement peu compris à l'heure actuelle, il s'agira tout d'abord de le connecter aux situations de shear-banding en général, puis de faire un état de l'art expérimental sur le cas particulier des micelles. Une fois la problématique établie, nous décrirons différents efforts expérimentaux dans le cadre microfluidique pour apporter de nouvelles informations sur ces systèmes. Nous donnerons et discuterons les résultats de notre étude sur les solutions de CTAB et CpCl. Quelques pistes seront proposées pour conclure.

4.1 Etat de l'art sur le shear-banding

4.1.1 Le shear-banding : étrangeté ou banalité ?

Le shear-banding, ou phénomène de bandes de cisaillements, désigne un écoulement dans lequel un fluide, alors qu'il est homogène au repos, se sépare en différentes zones ayant un comportement mécanique bien distinct. Plus précisément, dans un écoulement de cisaillement pur entre deux plaques, le fluide se sépare en deux phases de comportement rhéologique différent, subissant un taux de cisaillement différent, sous une contrainte comparable 4.2.

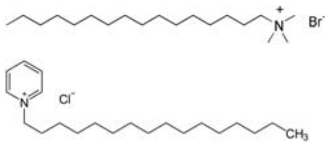


FIGURE 4.1 – Formules chimiques des molécules de CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) en haut et CpCl (Cetylpyridinium Chloride) en bas.

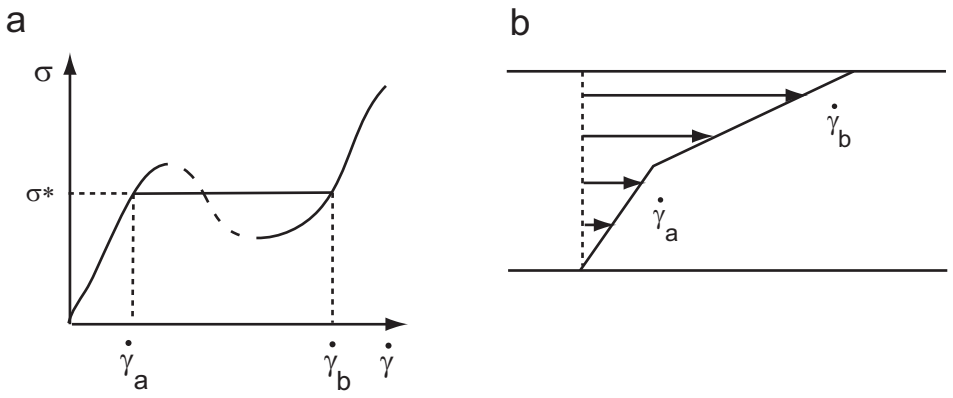


FIGURE 4.2 – (a) Relation constitutive non monotone donnant lieu à un écoulement en bandes de cisaillements (en Couette plan ici).

Parfois, une nouvelle phase est créée sous écoulement, par nature éloignée de la description de l'équilibre et du régime de déformation linéaire. Si les mécanismes des transitions de phases à l'équilibre semblent maintenant correctement décrits par les outils de la physique statistique, il n'existe pas aujourd'hui de schéma générique pour expliquer l'apparition d'un état existant uniquement hors équilibre [5]. Nous allons maintenant réaliser un portrait des différents systèmes physico-chimiques présentant le phénomène phénomène particulier du shear-banding, de manière évaluer à le caractère générique et l'origine de cet état hors équilibre particulier.

Systèmes présentant du shear-banding

Les solutions de micelles géantes sont le système de choix pour l'étude du shear-banding car elles représentent historiquement les premières observations fondées sur le sujet, qui ont donné lieu à de nombreux développements tant expérimentaux que théoriques. Le scénario initial est basé sur le modèle de Cates [29] qui donne lieu à un maximum de contrainte pour un certain taux de cisaillement. Alors dans un certain domaine de contraintes, plusieurs valeurs de taux de cisaillement sont admissibles et il a été montré que toute perturbation induit sous écoulement une instabilité mécanique [35]. Cette instabilité prédite dans les modèles initiaux d'écoulements de solutions de polymères [9] est à l'heure actuelle controversée expérimentalement [92].

D'autres phases de micelles génèrent de nouvelles phases sous écoulement. Les phases lamellaires de surfactants sont à même de former des phases dites " oignons ", qui elles-mêmes peuvent se déstabiliser entre différentes configurations d'orientation ou de tailles caractéristiques [27, 93].

Des systèmes auto-assemblés de nature encore différente, comme les polymères associatifs ou téléchéliques peuvent présenter du shear-banding dès que la contrainte due à l'écoulement entre en concurrence avec la force des liaisons hydrophobes [94].

Dans les systèmes colloïdaux, il est possible d'obtenir coexistence sous écoulement d'une phase solide et d'une phase liquide près des parois [95]. Ce type de comportement a aussi été repéré dans les micelles de copolymères-diblock [96] ou dans des solutions de polymères étoilés [97]. Enfin les cristaux liquides nématiques, dans lesquelles les particules sont plutôt rigides et anisotropes, présentent des écoulements complexes dans lesquelles l'orientation joue en rôle primordial [98].

Origines du shear-banding

Quittant le statut d'exception, il semble que les écoulements inhomogènes et en particulier les bandes de cisaillements, soient présents dans une grande variété de fluides complexes, de composition finalement assez classique. Chaque système présentant des caractéristiques microscopiques particulières, il existe par conséquent différentes explications plus ou moins évidentes du mécanisme de shear-banding [39].

Listons différents mécanismes microscopiques qui constituent potentiellement une origine du shear-banding :

- Un changement du mécanisme de relaxation des chaînes donne lieu à un maximum de la contrainte, à l'origine d'une instabilité mécanique, de manière similaire à ce que prévoit le modèle de Doi-Edwards pour les polymères monodisperses [29].
- Une orientation préférentielle des micelles géantes dans la bande de haut cisaillement a pu être mise en évidence dans des systèmes concentrés déjà proches de la transition à l'équilibre [99, 100, 101, 102], transition isotrope-nématique à l'origine du changement de phase [103], à l'instar des systèmes de critaux liquides [98].
- Des structures de relaxation lente dans les phases lamellaires de micelles [93] et les systèmes colloïdaux proche du jamming [97] peuvent constituer un ingrédient de shear-banding.
- Le caractère auto-assemblé présent dans les micelles géantes, lamellaires et les polymères associatifs [94] constitue une autre piste de couplage très non-linéaire entre forme de l'objet et contrainte générée par l'écoulement [104, 105].

Dès l'origine, le débat a pu s'installer [106] à propos du shear-banding dans les micelles géantes entre la vision d'une pure instabilité mécanique liée à un changement de mécanisme de relaxation [107] ou d'une transition de phase au sens thermodynamique liée à la minimisation d'une forme d'énergie libre hors équilibre [108]. Ces types de descriptions ne sont pas fondamentalement incompatibles puisque les deux phénomènes peuvent être associés [30, 39].

4.1.2 Approches expérimentales des micelles géantes

Historique des approches expérimentales

Jusqu'au début des années 90, les mesures rhéologiques étaient effectuées sous l'hypothèse systématique d'un écoulement homogène. Le doute s'est installé pour un système de micelles géantes montrant une rhéologie linéaire avec un plateau de contrainte sur deux

décades de taux de cisaillement alors qu'en parallèle la première différence de contrainte normale continue à augmenter linéairement [32].

Suite à la prédiction théorique de shear-banding et à des confirmations de sa seule signature rhéologique, de nouveaux moyens expérimentaux ont permis de se convaincre fermement de son existence. Ceux-ci consistent en des mesures locales dans l'écoulement. En premier lieu les dispositifs de vélocimétrie NMR [109, **?**] et des mesures localisées de biréfringence [33]. Plus récemment, de nombreuses autres techniques de vélocimétrie in situ mieux résolues ont été adaptées sur des rhéomètres : la vélocimétrie par image de particules (PIV) [110], la vélocimétrie ultra-sonore [111], la diffusion hétérodyne de la lumière [112].

La présence de bandes étant solidement établie, les investigations locales de l'écoulement ont dans un deuxième temps révélé le caractère profondément dynamique de ces systèmes, lié essentiellement à la dynamique de l'interface elle-même, notamment s'agissant de l'apparition des phases [113, 114] et de fluctuations de leur position [115, 116, 117]. Ce constat alimente l'intérêt pour le développement d'un côté de systèmes d'investigation locale mieux résolus spatialement et temporellement, d'un autre côté un meilleur contrôle spatial et temporel des conditions aux limites de l'écoulement.

Systèmes modèles de micelles géantes

Il est bon que les expériences concentrent leurs études sur des systèmes comparables [32], et la littérature du shear-banding donne beaucoup d'exemples de systèmes basés sur les surfactants cationiques CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) [101, 115] ou CpCl (Cetylpyridinium Chloride) [109] dont les formules chimiques sont indiquées sur la Fig. 4.1. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons seulement à des solutions semi-diluées éloignées du régime concentré, car dans ce cas la séparation de phase sous écoulement est à l'heure actuelle admise comme une transition isotrope nématique.

Un travail complet sur le rapport entre propriétés mécaniques et formulation est disponible dans le cas du CTAB à $0.3\,mol/L$ associé au sel $NaNO_3$ [118]. La substitution de Br^- par NO_3^- favorise l'allongement des micelles, dont la taille augmente donc avec la concentration en sels.

Dans la continuité des expériences en rhéomètre de Couette de Sandra Lerouge [119] et de la thèse de Guillaume Degré, le système que nous avons choisi comme référence est le $CTAB0.3\,MNaNO_3\,0.405\,M$ qui présente l'avantage de ne pas cristalliser à température ambiante ($25°C$) et de présenter un plateau de contrainte assez étendu sans toutefois dépasser les limites de mesure d'un rhéomètre de Couette standard.

4.1.3 Motivations pour l'étude de la phase à hauts cisaillements

Le régime de déformations linéaires de la solution de micelles géantes est expliqué de manière satisfaisante par le modèle de Cates. Bien que la transposition de cette réponse linéaire au régime non-linéaire par une équation constitutive indique le phénomène de shear-banding, de nombreuses interrogations subsistent quant à expliquer tant de manière

phénoménologique que microscopique l'apparition d'une structure nouvelle sous écoulement. Dans le régime semi-dilué notamment, le mystère reste pour le moment entier [30, 39].

Le caractère très instable de la phase à hauts taux de cisaillements limite toute caractérisation, notamment la plus macroscopique : la réponse mécanique. En effet, l'intensité des forces normales dans la phase hautement cisaillée est telle que lorsque cette phase a envahi l'intégralité de l'entrefer d'un rhéomètre de Couette, l'échantillon est éjecté de la géométrie. Dans le meilleur des cas, le fluide peut être confiné grâce à un bouchon mais la mesure en présence de ces instabilités conduit à un fort rhéo-épaississement apparent [119].

Par ailleurs, ce caractère très instable peut perturber la qualité des mesures de structures microscopiques de biréfringence ou de diffraction, d'où le manque de données permettant d'inférer puis vérifier de véritables modèles microscopiques.

Comme indiqué par [39], il existe une véritable nécessité d'apporter des informations sur cette phase pour faire progresser l'interaction entre expériences et modèles.

Nous allons voir comment le contexte microfluidique peut aider à obtenir de nouvelles informations sur cette phase. L'augmentation du confinement et la possibilité d'éviter toute courbure dans l'écoulement permettent de limiter l'influence des instabilités à la fois inertielles et visco-élastiques.

4.2 Dispositif expérimental de micro-PIV

Pour aller au-delà des limitations imposées par les rhéomètres commerciaux, une approche particulièrement intéressante consiste à mesurer les vitesses localement dans un écoulement donné, puis les interpréter en termes de rhéologie. Comme nous l'avons vu précédemment, cette approche a fait l'objet de développements dans les géométries de rhéomètre de Couette, stimulés par les problèmes de shear-banding (4.1.2). L'approche microfluidique basée sur des mesures en capillaires à quant à elle déjà fait ses preuves pour l'étude du glissement [120] ou de la rhéologie en volume [53, 43]. Dans la continuité de la thèse de Guillaume Degré, nous allons utiliser et étendre le dispositif de suivi de particules en microcanal, ou encore dispositif de micro-PIV (Particle Image Velocimetry).

La déduction de la rhéologie non-linéaire d'après des profils de vitesses de Poiseuille a été validée sur des solutions de polymères non-newtoniennes déjà connues [53]. Nous allons maintenant nous intéresser à des solutions moins classiques. Un prolongement certain de cette approche consiste à élargir la dynamique du domaine de mesure. La mesure en capillaire microfluidique est en effet prometteuse pour palier aux problèmes d'instabilités de manière générique, qu'ils soient liés à la courbure de la géométrie, à l'inertie ou à tout autre phénomène lié au confinement.

Disposant d'une nouvelle technologie de fabrication résistant à la pression, la gamme de taux de cisaillements accessibles est conditionnée par les performances du système de suivi de particules. Nous allons donc décrire en premier lieu le dispositif expérimental de détection de traceurs, en commentant sa résolution. Ensuite nous évaluerons le dimen-

sionnement de l'expérience. Enfin nous détaillerons quelques éléments de traitements des données pour arriver à la méthode de déduction de la rhéologie.

4.2.1 Environnement optique

Le principe général de la PIV est d'utiliser les variations de position de traceurs entre différents instants et d'évaluer à partir de là le déplacement du fluide. Ici nous observons des traceurs fluorescents ajoutés à la solution via un microscope inversé Leica.

Résolution spatiale

Il est essentiel d'optimiser la résolution spatiale pour avoir une mesure aussi précise que possible des gradients locaux de vitesses. Pour cette raison, un objectif 100X à immersion à grande ouverture numérique a été choisi, car il permet d'atteindre une épaisseur de plan focal ($0.7\,\mu m$) proche de la limite de diffraction. L'objectif est monté sur un dispositif piezo-électrique qui contrôle la position du plan focal à $10\,nm$ près. Ainsi la résolution en altitude z est d'environ $1\,\mu m$.

Dans le plan d'observation la résolution est également limitée par la diffraction et est donc de $1\,\mu m$, dans un champ d'observation total de $36 \times 36\,\mu m$. La table XY automatisée permet de se déplacer dans le plan focal avec un résolution de $1\,\mu m$. Au bilan la résolution est de $1\,\mu m$ dans toutes les directions.

Résolution temporelle

La résolution temporelle de l'expérience conditionne la gamme dynamique des taux de cisaillements accessibles. Un effort particulier a donc été porté à l'optimisation de ce paramètre. De manière à mesurer une vitesse, il faut évaluer la position d'un traceur à deux instants. L'image de ce traceur doit être ponctuelle et il est classique d'estimer que le temps de pose pour une acquisition d'image doit être au moins 10 fois plus petit que le temps entre deux images.

Le temps entre deux images est limité à la fois par la capacité de la caméra d'acquisition à saisir deux images à un intervalle donné et la quantité de signal de fluorescence émanant d'un traceur pendant le temps de pose. Il n'existe pas de caméra CCD (charged coupling device) en mesure d'effectuer l'acquisition de deux images très rapprochées avec un temps de pose approprié [1]. Nous avons donc cherché un système permettant de contrôler avec une bonne résolution temporelle la durée et le moment d'illumination du traceur. Nous avons également considéré la puissance d'illumination pour optimiser le signal émis par un traceur de manière à minimiser la durée d'une illumination.

1. Les caméras spéciales PIV ont une pose longue sur la deuxième image. Pour s'en passer, l'astuce consiste à illuminer pendant un temps $\delta t_{excitation}$ en fin de pose d'une première image et pendant une même durée en début de pose d'une seconde, si bien que le δt minimal est le temps entre deux poses, et est indépendant du temps de pose de la caméra.

Ainsi donc, l'utilisation d'une illumination de fluorescence puissante et contrôlée dans le temps est la technologie fondamentale qui permet de minimiser le temps inter-images. Les systèmes d'illumination les plus puissants étant les lasers, notre choix s'est porté sur un laser vert de 300 mW et de longueur d'onde 532 nm, correspondant à des traceurs commerciaux émettant dans le rouge-orange. Le contrôle temporel de l'illumination est réalisé grâce à un dispositif acousto-optique permettant de dévier le rayon avec un temps de réaction inférieur à la μs.

Au bilan, avec des traceurs submicrométriques et compte tenu des perfomances du dispositif acousto-optique et de la caméra CCD, il est possible d'atteindre des $\delta t = 30\,\mu s$. Il faut mentionner que notre équipement de PIV est original et d'un prix très raisonnable grâce au contexte de la micro-PIV.

4.2.2 Mise en œuvre de l'écoulement

Traceurs et champ d'observation

Maximiser la taille des traceurs permet à la fois d'obtenir plus de signal et de limiter la contribution du mouvement brownien, bien que cette dernière soit négligeable dans le cadre des fluides très visqueux étudiés. La résolution optique dans chaque direction est de l'ordre de la longueur d'onde émise, ainsi un diamètre de traceurs de 500 nm est optimal. Etant donnée l'illumination laser décrite ci-dessus, des traceurs de chez Duke de 500 nm excités dans le vert ont été choisis.

Ces traceurs sont intégrés à la solution de surfactant à une fraction volumique de quelques fois 10^{-4} de manière à avoir de l'ordre de 1 à 5 traceurs focalisés dans le champ d'observation (circulaire de $30\,\mu m$ de diamètre [2] et $1\,\mu m$ d'épaisseur), sans toutefois parturber la rhéologie.

Canal microfluidique

Différents paramètres rentrent en compte dans le choix de la hauteur du canal. Rappelons d'abord que cette hauteur conditionne taux de cisaillement et contrainte accessibles à travers les relations :

$$\sigma(z) = \nabla p(z - z_0) \tag{4.1}$$

où z_0 est l'altitude à laquelle le taux de cisaillement s'annule, soit la mi-hauteur du canal dans le cas de conditions aux limites identiques aux parois. Quant au taux de cisaillement, il s'évalue simplement par :

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{\partial v_x}{\partial z} \tag{4.2}$$

2. Cette extension de champ d'observation est obtenue en faisant passer le laser par un beam-expander qui permet de multiplier le diamètre du faisceau par 10.

Donc diminuer la hauteur du canal limite la gamme de contraintes accessibles à résistance en pression fixée mais augmente la gamme de taux de cisaillements accessibles à vitesse mesurable fixée. Notre choix s'est alors porté sur l'optimisation du domaine de contraintes accessibles, la gamme de vitesse mesurable ayant par ailleurs été optimisée via le système d'illumination et d'acquisition. Nous cherchons donc à maximiser la hauteur de notre système dans la limite de la contrainte de la profondeur d'observation permise avec l'objectif 100X à immersion, qui est de 80 microns au-dessus d'une lamelle de microscope de 170 microns d'épaisseur.

Par ailleurs, de manière à obtenir une physique aussi simple que possible, un canal de fort rapport d'aspect est préférable, où la hauteur h et la largeur w sont telles que $h << w$. Ceci est facilement réalisable dans la technologie de colle photoréticulable (NOA) présentée au chapitre 2, qui de plus apporte une résistance en pression du collage et une absence de déformation allant jusqu'à quelques dizaines de bars. Cependant la géométrie de fabrication sur lamelle limite ces performances puisque la lamelle devient la partie la plus déformable.

Au bilan, il faut maximiser h dans la limite de $80\,\mu m$, minimiser h/w et minimiser w. Ces trois contraintes ne peuvent être satisfaites simultanément et nous nous sommes plié au consensus d'une hauteur $h = 64\,\mu m$, une largeur $w = 1\,mm$, donnant lieu à un rapport d'aspect de 1/16 et un régime de travail en pression sans déformation du canal jusqu'à $6\,bars$.

Pilotage de l'écoulement

Comme nous l'avons vu au 2.2.2, le pilotage en pression permet d'éviter les temps de relaxation du système. Un réservoir centimétrique est pressurisé et directement vissé sur le canal via un système de connectique millimétrique, rendant négligeable la chute de pression hors canal, qui en sortie est relié de manière similaire à un réservoir de récupération (surmonté d'une épaisseur d'eau pour éviter tout phénomène d'évaporation). La pression est mesurée juste avant l'entrée du canal par rapport à la pression extérieure, égale à la pression en sortie de canal. En pratique des pressions allant de 0.1 à 4 bars ont été utilisées.

4.2.3 Protocole d'acquisition des profils de vitesse

L'acquisition d'une série de paires d'images est réalisée à une altitude z donnée. Chaque paire d'image donne lieu à un calcul de vecteur vitesse par une corrélation croisée ; c'est le principe de la PIV : les particules ne sont pas détectées individuellement mais c'est le déplacement global le plus cohérent avec la paire d'images qui est pris en compte. Dans notre cas, un seul vecteur vitesse est obtenu pour l'ensemble du champ d'observation. Les vitesses ainsi obtenues sont moyennées sur plusieurs centaines de mesures, donnant une vitesse $v(z)$ dont la barre d'erreur est l'écart-type. Cette procédure est réalisée à chaque altitude z voulue grâce au déplacement de l'objectif par le piezo.

Quelques procédures de filtrage sont réalisées lors des différentes étapes de traitement. A partir de l'image brute, le bruit de fond est soustrait et seuls les pixels dépassant un certain seuil d'intensité sont conservés : ceci permet de supprimer les données hors focus et donc d'assurer la résolution spatiale de 1 micron (si l'acquisition caméra n'a pas été faite en saturation). A partir du moment où la corrélation a été effectuée, les vitesses ayant des composantes latérales trop élevées ou s'écartant de la vitesse moyenne de plus d'une certaine tolérance sont éliminées : ceci permet de s'affranchir de corrélations erronées liées à l'apparition ou la disparition de particules entre les deux images.

4.3 High shear rheology of shear-banding fluids in microchannels

High shear rheology of shear banding fluids in microchannels

Philippe Nghe,[1,a] Guillaume Degré,[1] Patrick Tabeling,[1] and Armand Ajdari[2]
[1]*Microfluidique, MEMs et Nanostructures, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*
[2]*Physico-Chimie Théorique, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

(Received 3 October 2008; accepted 24 October 2008; published online 20 November 2008)

We characterize heterogeneous flows of a wormlike micelles solution in microchannels. Combining a pressure resistant microfabrication technology and a performant particle image velocimetry setup, we succeed in determining the nonlinear rheology of this fluid over 4 decades in shear rate and in particular more than 1 decade beyond the end of the stress plateau. We performed an independent measurement of the slip length with 1 μm resolution. © *2008 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.3026740]

Semidilute solutions of wormlike micelles, which are used for enhanced oil recovery, cosmetics, and other detergent formulations, exhibit heterogeneous shear-banded flow,[1–3] spatiotemporal complex dynamics,[4,5] and slippage at the wall.[6] Determining the rheology of such fluids in a broad range of shear rates is, however, important from the practical point of view and still challenging. The reason is the presence of various instabilities triggered by the onset of shear banding or induced by the presence of curvature in classical rheometers.[7] Recent improvement in velocimetry techniques inside of rheometers[8–10] and investigations in rectilinear geometries[6,11] did not reach shear rates well beyond the end of the stress plateau. To achieve this goal, we extend the method described in Ref. 11 by using a performant microparticle image velocimetry setup combined with a pressure resistant microfabrication technology. Applying this to a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solution, we are able to explore the second branch of the nonlinear rheology over more than 1 decade in terms of shear rates and under controlled flow conditions. The same experiment also provides information on the slippage at the wall. The technique we present here may also apply to complex fluids other than wormlike micelles, characterizing over a large dynamical range the nonlinear rheology.

The microsystem is a cross-rectangular channel of large aspect ratio (67 μm of height, 1 mm of width, and 4.5 cm of length) molded in a photocurable glue (NOA-81 Norland Products) on a glass slide, according to a microfabrication method described elsewhere.[12] As a result, the bottom surface is made of glass and the top and lateral walls are made of glue. This device can handle up to 6 bars of differential pressure without significant deformation (thickness variations of less than 1 μm). The inlet and the outlet are holes performed perpendicular to the extremities of the channel connected to pressurized reservoirs of centimeter scale. The channel can be moved in the x-y plane with an automated table (Marzhäuser) with a 1 μm resolution. The observation of the flow inside of the microchannel is realized through an inverted fluorescence microscope with a 100× oil immersion objective of large numerical aperture (NA=1.3), giving a focal depth of around 1 μm, mounted on a piezo to control its position in the height z with a 10 nm resolution. Illumination is made with a 300 mW laser of 532 nm wavelength, the beam going through an acousto-optic device used as a microsecond shutting system, and a 10× beam expander before entering into the optical microscope (Fig. 1). The data are acquired via a charged-coupled device camera (Allied), recorded with a direct-to-disk computer system (R&D Vision). In these conditions, the minimum time between two correlated images is 33 μs and the maximum measurable velocity in the microchannel is 0.1 m s^{-1}. At a given height z, 2000 images are captured (during several seconds), resulting in 1000 velocity measurements computed by intensity cross correlation between two images of 36×36 μm^2. The velocities and their error bars correspond, respectively, to the mean and the standard deviation of these measurements.

The fluid under study is a 0.3M CTAB solution in a 0.405M sodium nitrate ($NaNO_3$) brine. This solution is seeded with 500 nm fluorescent tracers (Duke) with a volume fraction below 10^{-4} to not perturb the flow behavior.

We perform velocity measurements across the height of the channel at different driving pressures (Fig. 2), ranging from 0.2 to 3.8 bars. The measurements shown in Fig. 2 are carried out in the middle of the width at 1 cm from the inlet of the channel. We observe a parabolic profile characteristic of Newtonian flow below 1.5 bars and shear bands become

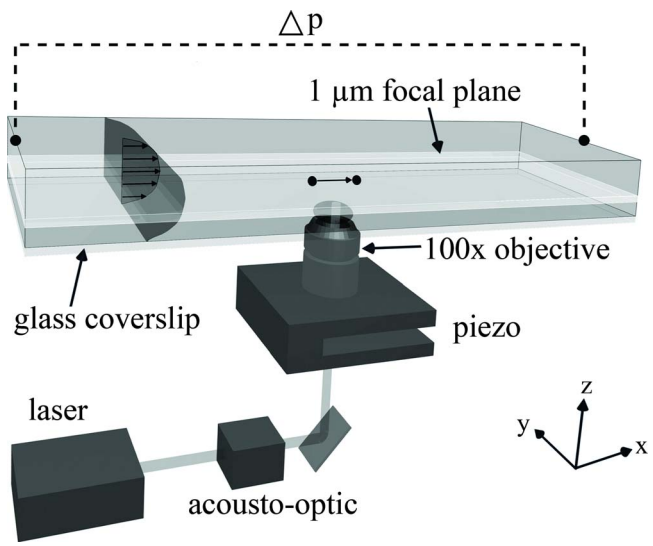


FIG. 1. (Color online) Sketch of the experimental setup.

[a]Electronic mail: philippe.nghe@espci.fr.

 © 2008 American Institute of Physics

Downloaded 08 Sep 2009 to 193.54.88.13. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

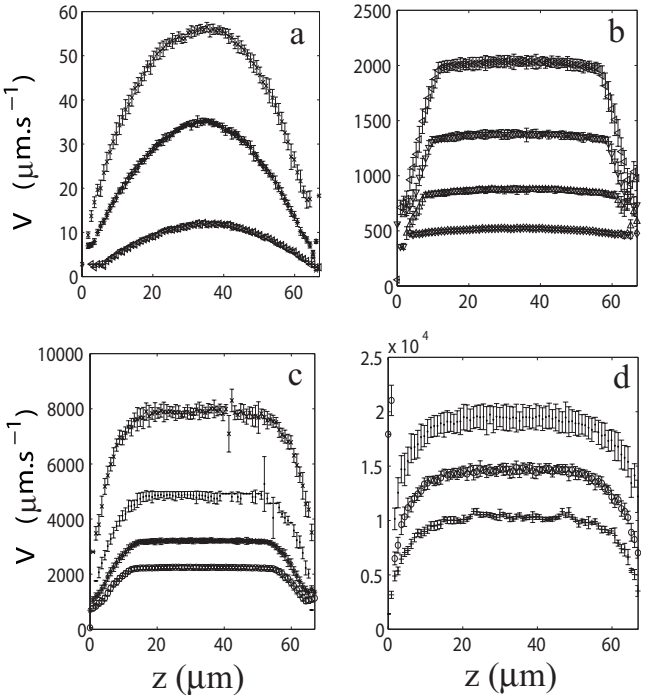


FIG. 2. Velocity profiles for a CTAB 0.3*M* in $NaNO_3$ 0.405*M* solution at a temperature of 26 °C measured in the middle of the width of the channel at 1 cm from the inlet in the flow direction. Increasing maximum velocities correspond to increasing pressures drops: (a) 0.4/1/1.4 bars, (b) 1.8/2/2.2/2.4 bars, (c) 2.5/2.7/2.9/3.1 bars, and (d) 3.2/3.4/3.8 bars.

visible close to the walls above this critical pressure. The stress at the wall at this pressure corresponds to the stress plateau value. The error bars are small and consistent with the absence of flow instability. We verify the invariances along x and y expected from the high aspect ratios and the absence of entry effects by performing series of velocity measurements at 1, 2, 3, and 3.8 bars in the middle of the width of the channel at different positions along the flow direction (1, 2, and 3 cm from the inlet), and in the first hundred microns around the channel symmetry axis in the direction of the side walls. The profiles obtained at these various locations collapse. Note however that approaching the channel end, the noise increases, perhaps a sign of spatiotemporal fluctuations that we wish to explore elsewhere. In any case the levels remain low and do not seem to affect the mean velocity profile.

In order to obtain the nonlinear rheology, we use, additionally to velocity measurements, the pressure differences Δp between the inlet and the outlet of the channel, neglecting the contribution of these two regions.[11,13] We extend the argument of Ref. 11 to a calculation in three dimensions, showing the result to be independent of the presence of lateral walls. At small Reynolds numbers, Stokes equation gives

$$\nabla p = \mathrm{div}(\sigma). \tag{1}$$

The experimentally observed invariance along the flow direction x of the velocity profile implies $\forall i,j,\ \partial_x \sigma_{ij}=0$. Applied to Stokes we get $\nabla(\partial_x p)=0$, in other words $\partial_x p$ is uniform through the whole channel of length L and equals $\Delta p/L$ by integration. The projection of the Stokes equation on the x axis is now

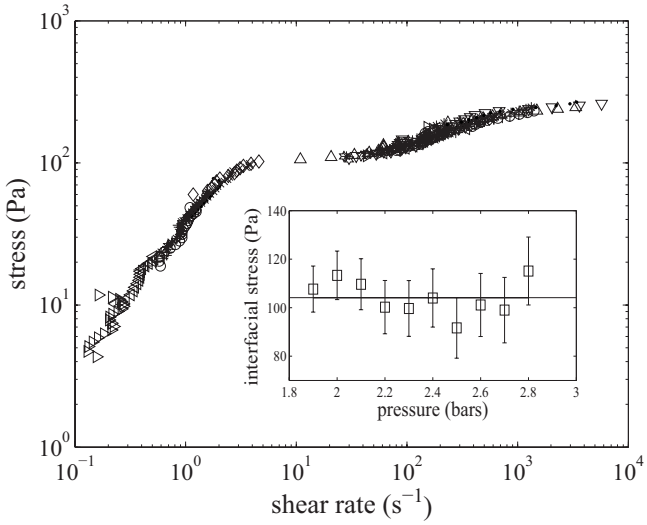


FIG. 3. Stress vs shear rate relation obtained from the velocity profiles of Fig. 2 with corresponding symbols and from velocity profiles at intermediary driving pressures (not represented on Fig. 2 for clarity). The insert represents the value of the stress at the interface between the shear bands extracted from the profiles of Figs. 2(b) and 2(c), the line representing the mean of these values.

$$\frac{\Delta p}{L} = \partial_y \sigma_{xy} + \partial_z \sigma_{xz}. \tag{2}$$

At this point, regardless of the aspect ratio of the channel and for symmetry reasons, the integration of Eq. (2) in the middle of the width results in

$$\sigma_{xz} = \frac{\Delta p}{L}(z - z_0) \tag{3}$$

with z_0 as the height at which the shear rate equal zero. In our case, the velocity profiles change very slowly along the width y in a large zone around the middle of the channel, therefore $\partial_y \sigma_{xy} \ll \partial_z \sigma_{xz}$ and Eq. (3) remains true in this zone by integration of Eq. (2). At a given driving pressure, we obtain a local shear rate by derivation of the velocity profile and finally map $\sigma(z)$ versus $\dot{\gamma}(z)$ for each z. Applying this method to the velocity profiles of Fig. 2, we succeed in collapsing the curves obtained for each driving pressure on a master curve that represents the nonlinear rheology of the CTAB solution (Fig. 3) for shear rates ranging from 0.1 to several 1000 s^{-1} under controlled conditions; let us underline that the rheology is obtained independently from the slippage at the wall, this estimate being purely local to each z value. The collapse of the different curves indicates that a local rheology accounts for describing the flow of this solution in our experiment. The master curve obtained has two branches separated by a stress plateau as expected for such shear-banding solution. The second branch is obtained over more than a decade of shear rates and indicates a strongly shear-thinning behavior.

We then characterize the wall slip by extrapolating the velocity profiles obtained over a few microns above the glass wall to the z value giving a zero velocity. The wall position is obtained separately by measuring the position of a tracer adsorbed on the glass surface with a submicrometric resolution.[14] We plot the measured slip length versus the wall shear rates obtained for driving pressures ranging from 1.8 to 3.2 bars (Fig. 4), which correspond to the shear-banding re-

Downloaded 08 Sep 2009 to 193.54.88.13. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

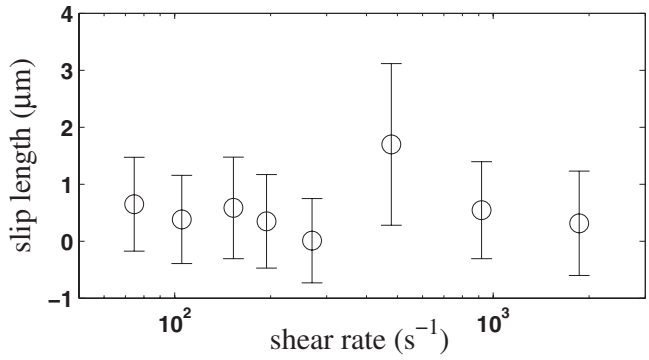


FIG. 4. Slip length vs shear rate at the wall in the shear-banding regime, for driving pressures ranging from 1.8 to 3.2 bars.

gime. These measurements indicate no significant slippage above our error and no evolution with the shear rate at the wall. The mean of all these data is 0.5 ± 0.9 μm of slip length.

We have been able to characterize the nonlinear rheology of a semidilute solution of wormlike micelles, measuring the stress over more than one order of magnitude of deformation rates for the branch above the stress plateau, estimating at the same time the slip length to be below the micron scale. More generally, this work shows how we can get under controlled conditions the nonlinear rheology for viscous fluids prone to unstable behavior in classical rheometers using (as in any microfluidic system) extremely small amounts of fluids.

To conclude, we make the following comments on some physical implications of these measurements. The shape of the second branch of the rheology on Fig. 3 shows that a simple power law is not sufficient to describe the behavior of the high shear phase of the CTAB solution. There is a need for theoretical models that could account for this yet uninterpreted behavior.[15] Interestingly, if we omit the curvature of the rheological curve and use a power law fit restricted to the proximity of the plateau region (from 100 to 300 s^{-1}), one obtains an exponent of 0.26 for a scaling law of stress versus shear rate, which is compatible with recent Couette rheometer measurements on the same fluid.[16]

At different pressures in the shear-banding regime, we measure directly on the velocity profiles the position of the interface between the two bands and deduce from relation (3) the corresponding stress (insert in Fig. 3). In a range of deformation rates up to 300 s^{-1}, this stress is located at a constant level consistently with the value of the stress plateau of the collapsed rheological curves. This provides no sign for the importance of nonlocal terms that could play a role in the rheology of our fluid. Nonlocal effects have been seen in experiments on the same fluids[6] in different microchannels. The compatibility of these observations needs further analysis.

A more detailed study of the velocity profiles along the width shows that secondary patterns with a wavevector in the y axis direction develop downstream, consistent with theoretical predictions[17] and observations made in a Couette geometry.[4] In our case, these instabilities have a very small amplitude and do not seem to affect the time averaged quantities we measure, from which rheology is inferred. We are now exploring the complex spatiotemporal behavior exhibited by such fluids in our particular rectilinear geometry.

The authors acknowledge Total Petrochemicals for funding this research.

[1] M. M. Britton and P. T. Callaghan, Phys. Rev. Lett. **78**, 4930 (1997).
[2] J. F. Berret, G. Porte, and J. P. Decruppe, Phys. Rev. E **55**, 1668 (1997).
[3] S. Lerouge, J. P. Decruppe, and C. Humbert, Phys. Rev. Lett. **81**, 5457 (1998).
[4] S. Lerouge, M. Argentina, and J. P. Decruppe, Phys. Rev. Lett. **96**, 088301 (2006).
[5] L. Becu, D. Anache, S. Manneville, and A. Colin, Phys. Rev. Lett. **93**, 018301 (2004).
[6] C. Masselon, J. B. Salmon, and A. Colin, Phys. Rev. Lett. **100**, 038301 (2008).
[7] J. F. Berret, D. C. Roux, and G. Porte, J. Phys. II **4**, 1261 (1994).
[8] M. M. Britton and P. T. Callaghan, Eur. Phys. J. B **7**, 237 (1999).
[9] S. Manneville, L. Becu, and A. Colin, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 361 (2004).
[10] J. B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino, Phys. Rev. Lett. **90**, 228303 (2003).
[11] G. Degre, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre, and A. Ajdari, Appl. Phys. Lett. **89**, 024104 (2006).
[12] D. Bartolo, G. Degre, P. Nghe, and V. Studer, Lab Chip **8**, 274 (2008).
[13] H. Mullermohnssen, D. Weiss, and A. Tippe, J. Rheol. **34**, 223 (1990).
[14] P. Joseph and P. Tabeling, Phys. Rev. E **71**, 035303 (2005).
[15] P. D. Olmsted, Rheol. Acta **47**, 283 (2008).
[16] S. Lerouge, M. A. Fardin, M. Argentina, G. Grégoire, and O. Cardoso, Soft Matter **4**, 1808 (2008).
[17] S. M. Fielding, Phys. Rev. E **76**, 016311 (2007).

Downloaded 08 Sep 2009 to 193.54.88.13. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

4.4 Quelques compléments à l'article

4.4.1 Rhéologie de CpCl

De manière à tester la généralité de notre rhéomètre et évaluer dans quelle mesure les nouvelles données rhéologiques obtenues sur la phase hautement cisaillée de $CTAB0.3NaNO_3 0.405$ se transposent à d'autres systèmes modèles, nous avons appliqué la méthode décrite dans l'article à une autre solution semi-diluée de micelles géantes présentant du shear-banding : le $CpCl$ 6.3%. Les profils de vitesse obtenus (Fig. 4.3) permettent d'obtenir la courbe d'écoulement de la Fig. 4.4. On retrouve le comportement très rhéofluidifiant de la deuxième branche observé dans la solution de CTAB.

En pratique, on peut mesurer des vitesses plus élevées et donc aller à des pressions plus grandes. Au-delà de 2 $bars$, un nouveau comportement rhéologique est observé. Un glissement géant au paroi (Fig. 4.5) est combiné à une non-superposition des branches de la courbe d'écoulement au-delà du plateau pour les différentes pressions supérieures à 2.2 $bars$ (Fig. 4.6). nous n'avons pas d'explication pour ce comportement très particulier. Une première piste est l'envahissement d'une grande partie de la géométrie par une instabilité de l'écoulement aux hauts taux de cisaillement, à la vue de l'amplification de la dispersion des vitesses, qui pourrait expliquer à la fois un profil de morphologie anormale et le rhéoépaississement. Quelques autres pistes pourraient être de fortes migrations de concentrations, la création de nouvelles phases ou des effets non-locaux à l'origine d'un décalage de la valeur du plateau de contraintes, comme suggéré par [43].

4.4.2 Rôle des forces normales

La méthode d'interprétation des profils de vitesse en terme de rhéologie repose essentiellement sur l'invariance dans la direction de l'écoulement $\partial_x \sigma_{ij} = 0$ pour tout ij. A partir de ce point, on sait que $\partial_x p = G$ est une constante dans l'ensemble du canal et la projection complète de l'équation de Stokes donne les relations suivantes :

$$\partial_y \sigma_{yx} + \partial_z \sigma_{zx} = G \tag{4.3}$$
$$\partial_y \sigma_{yy} + \partial_z \sigma_{zy} = \partial_y p \tag{4.4}$$
$$\partial_y \sigma_{yz} + \partial_z \sigma_{zz} = \partial_z p \tag{4.5}$$

Les deux dernières lignes du système indiquent que les forces normales et les contraintes dues au cisaillement latéral s'équilibrent avec les gradients de pressions dans le plan orthogonal à l'écoulement de manière découplée de la première ligne, utilisée pour la rhéologie. Dans le cadre du canal droit, ces forces normales n'ont donc pas de rôle quant à l'interprétation de l'écoulement en terme de rhéologie non-linéaire.

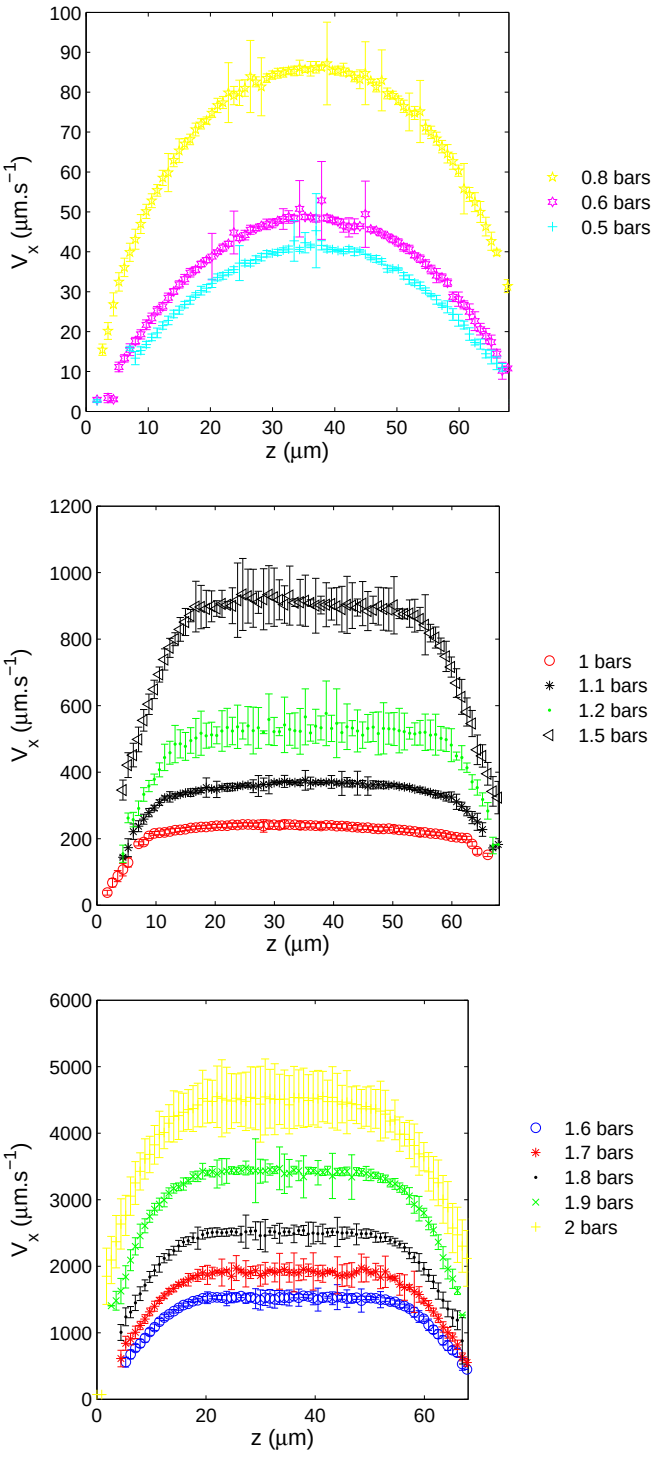


FIGURE 4.3 – Profils de vitesses d'une solution de $CpCl6.3\%$ obtenus avec le système expérimental décrit dans l'article 4.3 pour des pressions allant de 0.5 à 2 $bars$.

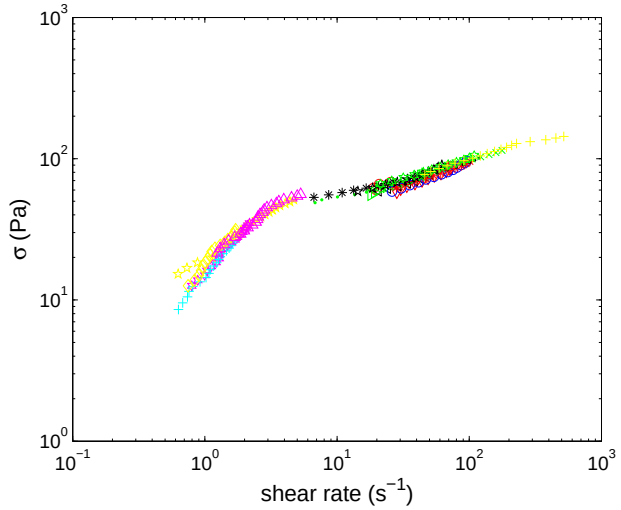


FIGURE 4.4 – Rheologie d'une solution de CpCl 6.3% obtenue par la méthode décrite dans l'article 4.3 avec les profils de vitesse de la Fig. 4.3.

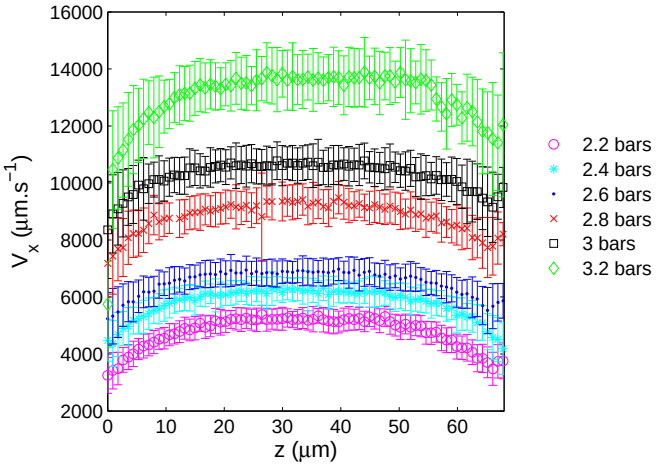


FIGURE 4.5 – Profils de vitesses d'une solution de *CpCl* 6.3% obtenus avec le système expérimental décrit dans l'article 4.3 pour des pressions allant de 0.5 à 2 *bars*.

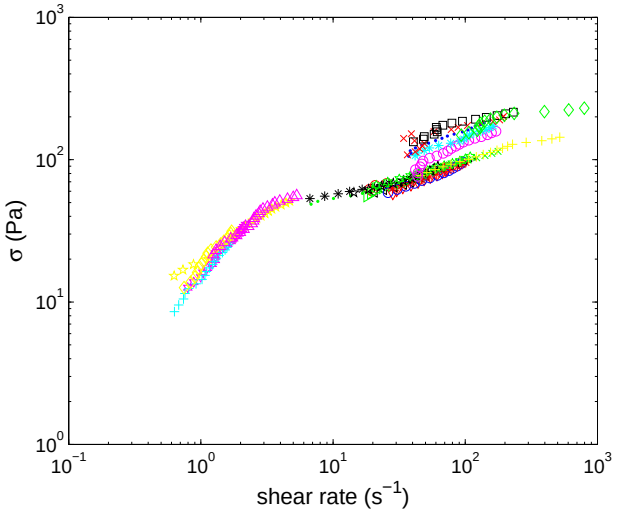


FIGURE 4.6 – Rheologie d'une solution de CpCl 6.3 % obtenue par la méthode décrite dans l'article 4.3 avec les profils de vitesse de la Fig. 4.3 et de la figure Fig. 4.5.

4.4.3 Contribution des instabilités à la rhéologie

Les structures secondaires évoquées à la fin de l'article correspondent aux instabilités décrites au chapitre suivant. Etant donnée leur faible amplitude dans les régimes étudiés (excepté les très hautes vitesses dans le cas de CpCl 4.4.1), leur contribution au profil de vitesse moyen consiste en une augmentation de la taille de la barre d'erreur (passant de 5 à 10% en moyenne) et ne modifie pas les valeurs moyennes. De manière générale, la conséquence de la présence d'instabilités est un rhéo-épaississement apparent lié à la surpression à imposer pour compenser la dissipation induite par des structures secondaires. Ce rhéoépaississement contribue de l'ordre de quelques pourcents au résultat, qui est contenu dans l'erreur de notre mesure de la courbe d'écoulement. Si une telle contribution était visible, on concluerait que les phases hautement cisaillées sont encore plus fortement rhéofluidifiantes que ce que nous observons.

4.5 Conclusion

Dans la continuité des développements expérimentaux de ces vingt dernières années pour caractériser localement l'écoulement de fluides à bandes de cisaillement (4.1.2), nous avons cherché à optimiser le concept de rhéométrie par mesures locales en capillaire microfluidique [53, 43], et en particulier à augmenter la gamme de taux de déformations accessibles dans le but de caractériser les phases hors-équilibre de systèmes de micelles géantes semi-dilués.

Notre effort technologique a porté à la fois sur le développement d'une technologie de fabrication de micro-canaux résistant aux hautes pressions (Chapitre 2) et la réalisation

d'une mesure de PIV performante en terme d'échelle de temps accessibles. Ces deux contributions nous ont permis respectivement d'imposer un fort confinement à des fluides très visqueux et de mesurer leur écoulement à des vitesses élevées. La combinaison de ces deux ingrédients nous apporte la possibilité d'effectuer des mesures locales à des taux de déformation très élevés.

Nous avons pu mesurer la courbe d'écoulement de la phase hautement cisaillée de solution semi-diluées de $CTAB$ et $CpCl$ pour la première fois sur plus d'une décade, montrant leur caractère extrêmement rhéofluidifiant. Cette mesure de rhéologie est possible grâce à plusieurs ingrédients liés à la géométrie de notre écoulement. Tout d'abord l'absence de courbure et le confinement évitent de déclencher de fortes instabilités visco-élastiques. Ensuite l'étude en écoulement ouvert permet d'observer le fluide dans une zone de son histoire où le profil moyen est établi de manière stationnaire mais les instabilités ont une contribution négligeable par rapport à l'extension totale de l'écoulement et le profil moyen.

Le comportement mécanique de la phase hautement cisaillée suggère l'utilisation de modèles constitutifs capables de reproduire une forte rhéofluidification. Par ailleurs, certains éléments expériementaux restent cependant en suspens. En particulier le caractère potentiellement non local de l'écoulement des solutions que nous avons étudié comparé à des résultats obtenus dans d'autres travaux dans des conditions similaires [43]. Approfondir la question consisterait à étudier précisément le rôle de la nature (chimique ou géométrique) des parois. Une question intéressante qui pourrait être envisagée dans ce rhéomètre est celle du shear-banding dans les solutions de longues chaînes monodisperses de polymères, résultat expérimental très discuté en rhéomètres axisymétriques [19]. Un dernier aspect concerne les instabilités que nous avons évoqué au 4.4.3. Dans le chapitre suivant, nous avons poussé les développements de la technique de mesure de vitesse dans une autre direction pour caractériser plus finement et plus extensivement ces instabilités.

Chapitre 5

Structure tridimensionnelle d'un écoulement de micelles géantes en microcanal

Dans le chapitre précédent, nous avons pu déterminer la courbe d'écoulement d'une solution de micelles géantes, élargissant le domaine de taux de cisaillement accessibles comparé aux résultats obtenus dans une géométrie de Couette. L'ingrédient essentiel est le maintient du fluide dans un état stable dans un microcanal droit. Cependant il a été remarqué que, bien que le profil moyen soit conservé, la dispersion des vitesses augmente dans la direction de l'écoulement. Ce phénomène, ajouté à l'observation par Sandra Lerouge d'ondulations de l'interface dans le même fluide en rhéomêtre de Couette [116] nous ont amené a étudier plus précisément la structure de l'écoulement. Nous avons pour cela développé un système de cartographie tridimensionnelle des profils de vitesses. L'étude de tels profils de vitesse révèle le développement d'une instabilité liée à une déformation de l'interface, de manière similaire au cas du rhéomêtre de Couette. Par ailleurs, nous avons mesuré un suprenant phénomène d'effet de confinement amplifié.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire les approches physiques des instabilités et replacer notre expérience dans la continuité de travaux antérieurs. Ensuite nous décrirons les développements expérimentaux et succintement des aspects de modélisation du problème. Puis sera décrit l'état de base de l'écoulement, à travers l'analyse de l'effet de confinement amplifié. Enfin nous décrirons l'étude sur l'instabilité interfaciale, qui sera en particulier discutée au regard de simulations numériques réalisées par Suzanne Fielding. Enfin des perspectives de travail pour des progrès dans la compréhension de ce type d'instabilité seront proposées.

5.1 Instabilités dans les fluides à bandes de cisaillement

La plupart des expériences récentes réalisées sur des fluides à bandes de cisaillement ont révélé des dynamiques spatio-temporelles complexes [30]. On peut se demander si ces comportements dynamiques ont un caractère générique tant du point de vu du scénario d'instabilité que de celui des mécanismes invoqués. Le concept de rhéo-chaos [121] a pu être proposé pour regrouper des dynamiques spécifiques aux fluides complexes. Il existe cependant différentes hypothèses : le caractère chaotique de l'écoulement pourrait provenir par exemple d'un désordre structurel lié à une non-unicité de la réponse à la déformation, ou bien de scénarios de type hydrodynamique liés la présence de non-linéarités dans les relations constitutives ou encore à la présence d'une interface.

5.1.1 Approches des instabilités en écoulement

Non-linéarités et hydrodynamique

Les phénomènes d'instabilité sont intimement lié à la physique non-linéaire. De nombreux outils de description ont été développés dans ce cadre et permettent de classifier les comportements des systèmes en fonction de différents scénarios d'évolution [122]. Des situations d'étude de choix ont conduits les développements de ces concepts, comme par exemple les interfaces hors équilibre, les problèmes de convections et les instabilités hydrodynamiques inertielles. Décrivons d'abord quelques concepts génériques à tous ces systèmes puis concentrons nous sur les phénomènes en écoulement.

Des concepts fondamentaux sont les notions de paramètre de contrôle et de paramètre d'ordre [122]. Ils décrivent l'espace de travail dans lequel les phénomènes sont envisagés. Les paramètres de contrôle sont les conditions imposées au système, par exemple la valeur du gradient de température entre deux plaques dans un problème de convection et les paramètres d'ordres sont mesurés, comme le diamètre des rouleaux dans ce même exemple. Ceci permet de décrire un paysage dont la forme caractérise la nature de l'instabilité. Connaître les paramètres de contrôle et d'ordre sont la première étape d'une description appropriée de l'expérience. Un examen dimensionnel du problème donne souvent beaucoup d'informations sur sa physique et permet de construire des paramètres adimensionnés, réduisant du coup la dimensionnalité de l'espace d'étude.

Une fois ce travail réalisé, la forme de la relation entre paramètre de contrôle et d'ordre permet de classifier les phénomènes. Le concept de bifurcation est essentiel : le système est dans un état de repos pour une certaine valeur du paramètre de contrôle, c'est-à-dire que le paramètre d'ordre est nul, puis en variant continuement le paramètre de contrôle, plusieurs valeurs de paramètre d'ordre non nulles deviennent accessibles indiquant à la fois une brisure de symétrie et l'apparition d'une dynamique dans le système (Fig. 5.1). Des équations phénoménologiques dites de Landau décrivent et classifient les formes de bifurcations près du seuil d'apparition de la dynamique du système par le truchement d'un développement limité de la relation entre paramètre d'ordre et de contrôle près du seuil.

Outre la forme de la bifurcation, on doit s'intéresser à la stabilité des nouveaux états. Ceci peut être fait en regardant si de petites perturbations autour de l'état considéré convergent vers cet état ou en divergent.

Utilisation des concepts non-linéaires

Dans notre travail, nous ne nous intéresseront ici qu'au stade de la bifurcation près du seuil et deux classes de bifurcations nous intéressent dans nos expériences, selon la nature de la perturbation. Les instabilités supercritiques (Fig. 5.1) décrivent des états stables à la bifurcation et sont en général faciles à observer étant donné que toute perturbation infinitésimale au seuil déclenche la dynamique du système de manière reproductible . Si par contre le déclenchement de la dynamique requiert une perturbation d'amplitude finie, on parlera alors d'instabilité sous-critique (Fig. 5.1), qui présentent une hystérésis selon la manière dont on varie le paramêtre d'ordre.

On peut mentionner la notion de bifurcation imparfaite (Fig. 5.1), qui correspond souvent à la présence de défauts dans le système expérimental, ou tout simplement la présence de conditions aux limites dans la réalité alors que la théorie considère un problème invariant sans bords. La présence d'imperfections guide le système vers des états déterminés au lieu de laisser le choix au bruit lors d'une bifurcation. Il s'agit d'une situation générale qui ne doit pas être prise comme invalidante considérant l'interprétation en terme de scénario idéal d'instabilité du système.

La généricité des bifurcations et leur classification permet de caractériser la nature d'une instabilité expérimentalement en mesurant les paramêtres appropriés dans une expérience : vecteurs d'onde ou spectre, amplitude des modes, vitesse de croissance des modes et bien sûr nature de la dynamique. En parallèle, si l'on dispose d'une modélisation du système, en l'occurence une équation constitutive pour un fluide complexe, l'analyse de la stabilité peut être effectuée en intégrant des perturbations sous la forme de modes dans une forme linéarisée de l'équation. Cette analyse dite linéaire permet de connaitre la susceptibilité du système à une instabilité super-critique et de repérer les modes qui doivent apparaître comme ceux ayant le plus grand taux de croissance positif. L'état effectivement observé dans l'expérience (par exemple la valeur de l'amplitude d'une oscillation) est issu de l'analyse non-linéaire, qui requiert la plupart du temps une simulation numérique.

5.1.2 Le cas du shear-banding

Expériences dans les systèmes de micelles géantes

Des observations d'instabilités dans les systèmes de micelles géantes ont été réalisées dans des dispositifs de Couette dans le cadre de mesures globales [123, 124]. Ces études diagnostiquent la présence d'instabilités par les fluctuations temporelles de la contrainte à taux de déformation donné. L'interprétation de telles séries temporelles a pu amener l'hypothèse de routes vers un chaos de basse dimensionnalité, hypothèse dont la confirmation nécessiterait des mesures plus résolues [125].

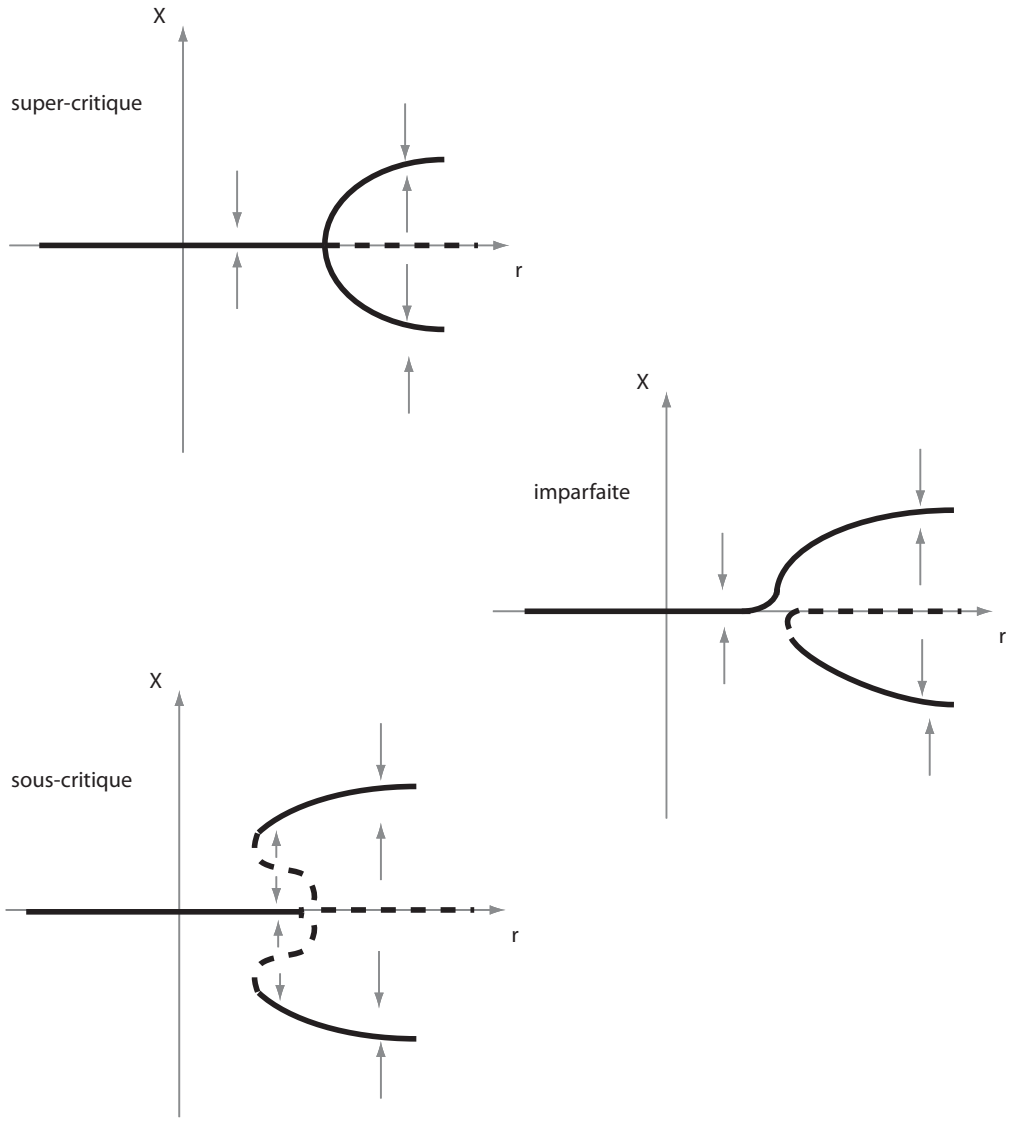


FIGURE 5.1 – Bifurcations super-critique, sous-critique et imparfaite de paramêtre de contrôle r et de paramêtre d'ordre X. Les branches pleines indiquent les valeurs d'équilibre stables de X et les branches pointillées les valeurs d'équilibre instable. La connaissance de la stabilité est issue de l'analyse de petite perturbations au voisinage de la valeur d'équilibre, perturbations qui sont soit atténuées soit amplifiées exponentiellement, selon le sens donné par les flèches.

Les études plus locales mettant en œuvre différents moyens d'investigation de l'écoulement montrent les fluctuations temporelles de domaines structuraux dans le cas de la NMR [126, 127], de diffusion de la lumière [115], de la biréfringence [128] ou une dispersion des vitesses dans les dispositifs de vélocimétrie [129, 28, 130]. Enfin, on peut par diffusion de la lumière par une nappe laser observer directement les fluctuations de l'interface entre les deux bandes [116, 119], car la phase hautement cisaillé est bien plus turbide que l'autre. Ainsi donc, fluctuations de vitesses, de structure et la déstabilisation de l'interface semblent intriquées. De plus, l'ensemble de ces observations a été produit dans différents fluides montrant l'ubiquité d'instabilités en présence de bandes de cisaillement.

Cependant les différentes pièces du puzzle ne sont pas forcément aisées à rassembler, car chaque technique expérimentale montre un aspect particulier du problème. Une difficulté particulière est d'effectuer une mesure à la fois résolue et étendue, car il faut pouvoir échantillonner les fluctuations à une fréquence bien inférieure aux longueurs d'ondes mises en jeu tout en observant suffisamment de longueurs d'ondes à la fois. Ceci n'est pas évident dans le cadre de moyens d'investigation expérimentaux utilisant un balayage de différentes zones dans un contexte d'instabilités spatio-temporelles. Comme nous l'avons décrit précédemment, tout progrès sur la question nécessite un couplage entre le modèle et l'expérience, de manière à donner une idée de la phénoménologie et du scénario mis en jeu et ceci impose à l'expérience d'atteindre un niveau de description tel que nous venons de le définir.

Ondulations d'interface en géométrie de Couette : expériences et modèles

Décrivons donc à présent les expériences réalisées par Sandra Lerouge [116, 119], qui donnent une mesure en temps réel sur la totalité d'un plan de l'échantillon avec une très bonne résolution spatiale et temporelle de la position de l'interface. Elles constituent par ailleurs une base essentielle pour notre étude car elles sont réalisées sur un fluide similaire à celui que nous étudions et ont motivé la comparaison directe avec des modèles produisant le type de dynamique observée.

Considérons la solution de micelles géantes de $CTABNaNO_3$. Une nappe Laser illumine l'ensemble d'un plan orthogonal à l'écoulement dans une géométrie de Couette. La turbidité de la phase hautement cisaillée permet de suivre la dynamique l'interface avec une résolution temporelle de $25\,Hz$ sur la hauteur totale de l'échantillon, correspondant à la direction du gradient de vorticité, et la largeur de l'entrefer, correspondant à la direction du gradient de cisaillement. Lorsque l'écoulement est mis en route à taux de déformation fixé, la phase hautement cisaillée met quelques dizaines de secondes à nucléer, puis, une fois qu'elle a atteint la proportion de l'entrefer prévue par la courbe d'écoulement, l'interface commence à se destabiliser avec une longueur d'onde bien fixée, de l'ordre du confinement imposé par l'entrefer.

Les situations de shear-banding correspondent à des points sur le plateau de contrainte de la courbe d'écoulement et l'évolution spatio-temporelle de l'interface dépend la position envisagée sur ce plateau (Fig. 5.2). Les descriptions qui suivent correspondent à une analyse du plan illuminé mais ne donnent pas d'indication sur d'éventuelles modulations

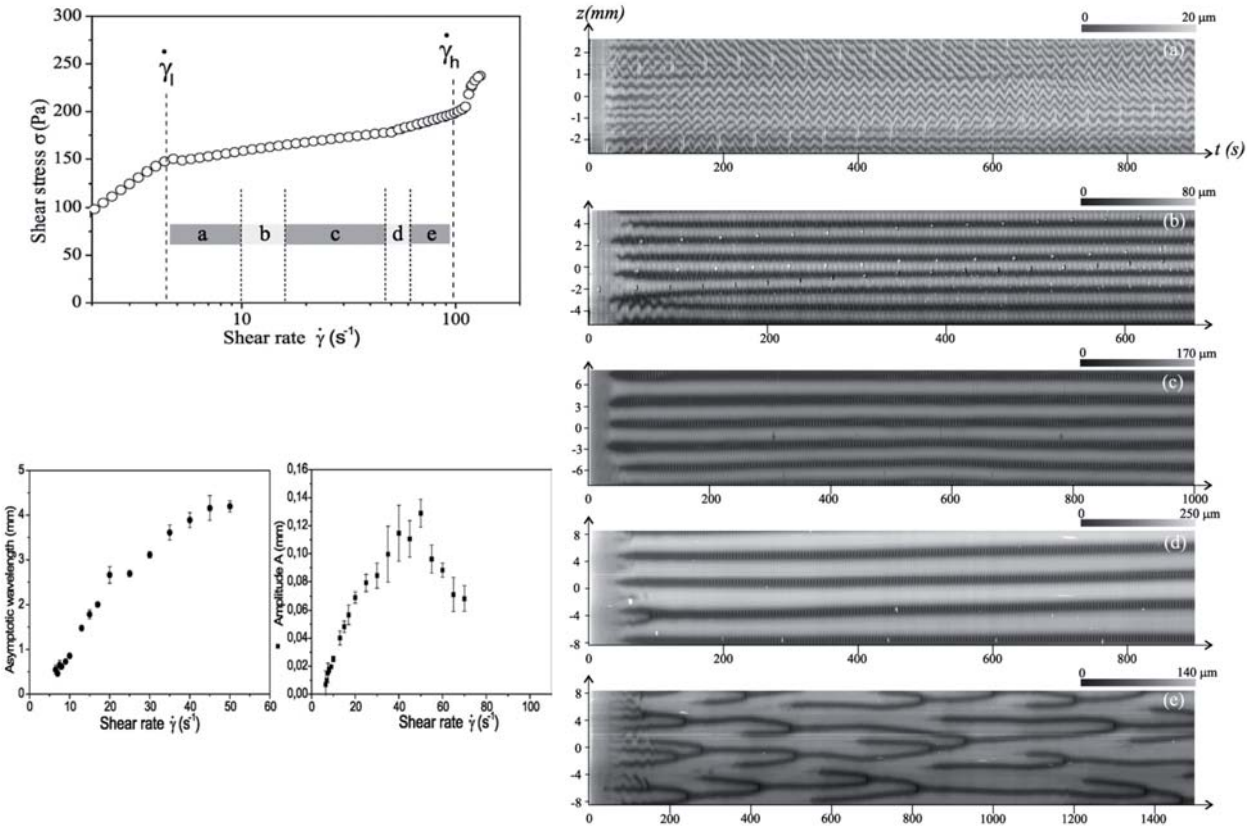


FIGURE 5.2 – Observation d'une ondulation d'interface dans un système de micelles géantes (CTAB) en rhéomètre de Couette [119]. A taux de cisaillement fixé, selon la position sur le plateau de contrainte (courbe d'écoulement en haut à gauche), on observe différents motifs spatio-temporels (à droite, diagrammes temporels de la proportion d'entrefer occupée par la phase hautement cisaillée). Il est possible de mesurer dans certaines de ces situations longueur d'onde et amplitude de l'instabilité (en bas à gauche).

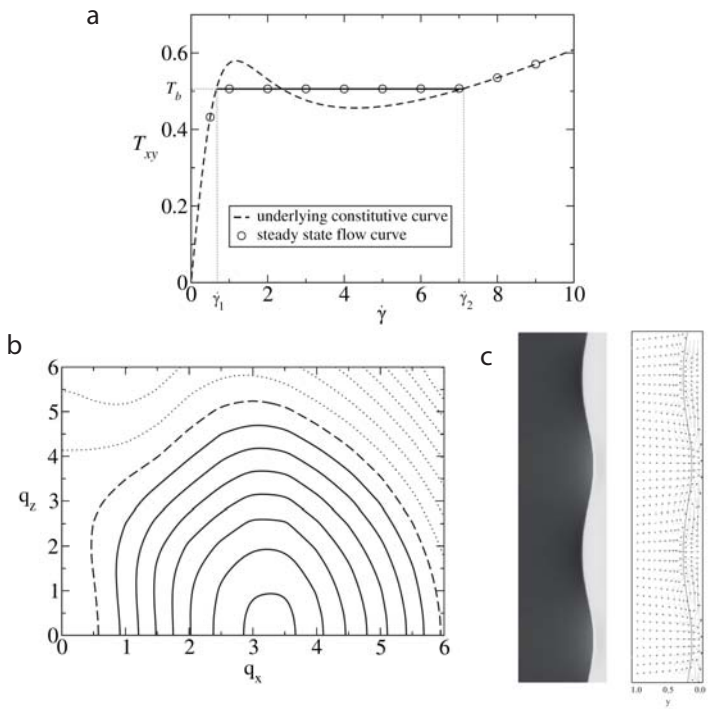


FIGURE 5.3 – Analyse de stabilité dans le cadre d'un écoulement de Couette planaire avec le modèle Johnson-Segalman Diffusif [117, 131]. (a) Ce modèle est en mesure de produire une relation constitutive non-monotone. (b) Tiré de l'analyse linéaire, dans le plan q_x q_z, isolignes du taux de croissance maximal à $l = 0.01$ et $\dot{\gamma}$ fixés. Les lignes pleines représentent les valeurs positives et les pointillés fin les valeurs négatives. (c) Etat stationnaire tiré de l'analyse non-linéaire dans la seule direction de la vorticité, pour $\dot{\gamma} = 2$ et $l = 0.00375$.

dans la direction de l'écoulement. A l'entrée du plateau, des ondes de longueur d'onde bien définie ont dynamique transversale. Cette dynamique disparaît, laissant place à des ondes stationnaires de longueur d'onde croissante à mesure que le taux de cisaillement est augmenté. Lorsqu'on s'approche de la sortie du plateau, le motif devient instationnaire avec des branchements chaotiques.

Du côté de la théorie, une analyse du modèle de Johnson-Segelman Diffusif en écoulement de cisaillement a été effectuée tant du point de vue perturbatif linéaire que de l'état non-linéaire [117, 132, 131]. Ceci montre l'existence de modes instables dans la direction de l'écoulement comme dans celle du gradient de vorticité (Fig. 5.3b). Deux paramêtres de contrôle sont envisagés dans cette théorie : le taux de cisaillement imposé et une longueur caractéristique l/L, avec L le confinement et l épaisseur de l'interface. Les modes instables naissent lorsque le taux de cisaillement imposé est suffisamment grand, pour une valeur très proche du seuil d'apparition du shear-banding, et ceci du moment que l/L est suffisamment petit. Dans cette analyse, le mode q_x apparaît avant le mode q_z en terme de l décroissant et $\dot{\gamma}$ croissant [117].

Ces faits sont confirmés par l'analyse non-linéaire, qui montre par ailleurs que l'amplitude des modes q_x est atténuée par le cisaillement contrairement à celle du mode q_z [132, 131]. Ces deux modes sont orthogonaux et indépendants dans l'analyse linéaire mais on ne peut tirer aucune conclusion de leur interaction sans effectuer l'analyse complète non-linéaire dans les deux directions en même temps, ce qui est pour le moment difficilement accessible numériquement en terme de capacités de calcul.

Seuls les modes q_z peuvent être concrètement comparés à l'expérience en géométrie de Couette. Il est de fait possible de trouver un valeur de l/L pour laquelle l'amplitude et la longueur d'onde sont similaires dans la simulation non-linéaire et l'augmentation expériementale de la longueur d'onde avec le taux de cisaillement est vérifiée qualitativement par les simulations. Ces dernières donnent par ailleurs une structure d'écoulement de rouleaux envahissant l'ensemble de l'entrefer, couplés à la destabilisation de l'interface (Fig. 5.3c). Ainsi certains faits qualitatifs semblent capturés par le modèle DJS, mais il reste des zones d'ombre du point de vue de la comparaison entre expérience et théorie, notamment concernant l'existence de mode dans la direction de l'écoulement et la structure du champ de vitesse [133].

Ces considérations amènent à se poser des questions importantes sur les mécanismes de l'instabilité et leur description dans le cadre d'une équation constitutive. L'hypothèse d'interprétation principale de cette déstabilisation est un mécanisme lié à la discontinuité de forces normales à travers l'interface entre les deux phases [132]. A ce titre, la limite $l = 0$ peut être rapprochée d'un calcul mettant en jeu une interface entre deux fluides visco-élastiques différents [134].

Intérêt du cadre d'un écoulement de Poiseuille microfluidique

La courbure joue un rôle fondamental dans le mécanisme d'instabilités visco-élastiques : des rouleaux de Taylor-Couette se développent de manière super-critique en présence de courbure [20, 21] alors qu'un écoulement planaire est absolument stable [135]. [1]

Dans le cas des micelles, les instabilités purement visco-élastiques que nous venons de décrire et le mécanisme mettant en jeu un contraste de forces normales (partie précédente) sont deux explications théoriques concurrentes de ce qui a pu être observé expérimentalement. Cependant, il est important de noter que l'ensemble des observations décrites jusqu'à présent ont été effectuées dans des géométries de rhéomêtre mettant en jeu un écoulement courbé, alors que les calculs sur des modèles constitutifs présentant du shear-banding et montrant des instabilités d'interface ont effectués jusqu'à présent dans un écoulement planaire.

Le rôle de la courbure doit donc être élucidé dans le cas des instabilités dans les fluides à bandes. Notre expérience en canal microfluidique étant la première en géométrie planaire, on peut espérer en tirer des informations quant à la nature de l'instabilité, notamment favoriser le rôle de l'interface, explication qui ne nécessite pas de courbure, contrairement à l'instabilité de type Taylor-Couette visco-élastique.

1. Il existe une prédiction d'instabilité sous-critique dans le cas de l'écoulement plan d'un fluide visco-élastique [6], mais cette hypothèse n'a pas encore été vérifiée expérimentalement.

Outre la courbure, d'autres aspects importants diffèrent entre les rhéomêtres de Couette et un Poiseuille microfluidique. La plus petite dimension L est typiquement un ordre de grandeur inférieure. Ceci conduit à des valeurs du paramêtre de contrôle l/L d'autant plus petites. Un autre élément important est le caractère ouvert de l'écoulement alors que l'écoulement de Couette est fermé. Dans le canal microfluidique, observer à un endroit donné dans l'écoulement permet de mesurer continuement un état issu d'une histoire déterminée en terme de conditions aux limites, alors qu'en écoulement fermé, l'expérience doit être recommencée N fois pour effectuer N mesures un instant donné t.

5.2 Bases pour l'étude de la structure de l'écoulement en microcanal : expérience et théorie

On a déjà fait remarquer que les progrès notables dans le domaine de la caractérisation des écoulements hétérogènes ont étés réalisés grâce au développement de mesures locales de l'écoulement. La plupart de ces moyens expérimentaux permettent d'envisager un profil de vitesse unidimensionnel, une projection sur un plan ou de scanner de petits éléments de volumes. Cependant aucune carte tridimensionnelle de ce type d'écoulement n'a pu être réalisée pour le moment. Ceci motive le développement d'un protocole permettant ce type de carte, dans la continuité du dispositif présenté au chapitre 4. Dans un deuxième temps nous introduirons des éléments de théorie et une brève description des codes numériques développés par Suzanne Fielding sur le modèle Johnson Segalman diffusif qui nous servirons ensuite de base pour l'interprétation des expériences.

5.2.1 Développements expérimentaux de micro-vélocimétrie 3D

Le dispositif expérimental utilisé ici est essentiellement identique à celui décrit au chapitre 4. Nous nous concentrons donc sur les différences qui permettent des mesures efficaces de profils étendus dans les trois dimensions. L'effort consiste en effet à rendre le temps d'une telle mesure raisonnable tout en consommant une quantité d'échantillon accessible.

Canal et système d'axes

Le canal est le même que celui du chapitre 4 (article 4.3 Fig.1) mais la désignation des axes est modifiée de manière à effectuer une comparaison aisée avec les descriptions théoriques indiquant historiquement l'axe z comme hauteur de l'écoulement de Couette en rhéomêtre, c'est-à-dire la direction du gradient de vorticité, alors que l'axe y est celui du gradient de cisaillement. L'axe du gradient de vorticité correspond à la largeur du canal, que nous nommons maintenant z, et l'axe du gradient de cisaillement correspond à sa hauteur que nous nommons y. x reste la direction de l'écoulement principal 5.4.

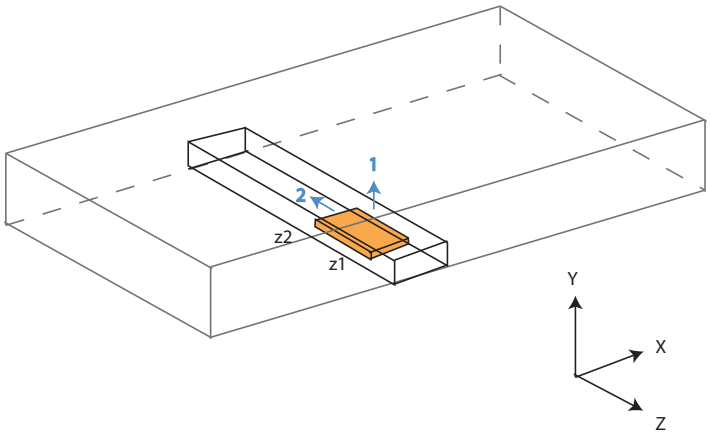


FIGURE 5.4 – Géométrie du canal. Le parallélépipède transparent cerclé de noir représente une zone explorée par vélocimétrie. Le protocole consiste à acquérir environ 1000 images dans dans une fenêtre d'observation représentée en orange et à déplacer cette fenêtre d'abord dans la direction 1 pour explorer la portion de hauteur (y) désirée puis, dès que la hauteur maximale est atteinte, recommencer depuis le bas après déplacement dans la direction 2 de la largeur (z).

Protocole d'acquisitions des données et étendue de la mesure

Le principe de notre cartographie 3D consiste simplement à effectuer des acquistions de suites d'images à un endroit donné et à se déplacer pour réaliser l'acquisition à un autre endroit (Fig. 5.4). L'utilisation du laser shutté par un système acousto-optique nous a permis d'atteindre des δt de PIV petits. Malheureusement l'illumination laser donne lieu à une zone d'observation circulaire de diamètre 30 μm environ, trop petite. C'est pourquoi nous utilisons maintenant simplement une lampe à mercure qui permet d'illuminer l'ensemble du champ de la caméra soit une fenêtre de $\Delta x = 36\,\mu m$ par $\Delta z = 72\,\mu m$ (Fig. 5.4 volume orange). Avec l'objectif 100X à immersion, une telle fenêtre intègre le signal sur 1 μm selon l'axe y. Ce volume d'acquisition est déplacé grâce à la table XY (qui devrait être renommée XZ ici !) et au piezo avec une résolution submicrométrique du positionnement. La résolution temporelle et le δt de PIV sont conditionnés par les performances de la caméra, soit $20ms$.

Tous ces appareils sont pilotés et coordonnés. Ainsi le protocole automatisé typique utilisé dans les expériences suivantes consiste à se placer à une position z_1 dans la largeur du canal sur le bord (Fig. 5.4), à scanner selon la hauteur y du canal de bas en haut micron par micron en acquérant 1000 images à chaque altitude, puis à recommencer l'opération à une autre position $z_2 = z_1 + 72\,\mu m$ et ainsi de suite jusqu'à l'autre bord du canal. Au final on récupère des données de déplacement de traceurs sur une fenêtre $\Delta Y \times \Delta Z = [0..14\mu m] \times [0..1000\mu m]$ (Fig. 5.4 entourage noir) en environ 2 heures. Enfin un tel protocole peut être réalisé à différentes positions x le long de l'écoulement.

Traitement des données et résolution

La direction principale de l'écoulement étant l'axe x, on peut sans problème découper les fenêtres d'acquisition en sous-fenetres dans la direction z. Ainsi les corrélations sont effectuées entre images consécutives de taille $\Delta X \times \Delta Z = [0..36\ \mu m] \times [0..9\ \mu m]$. Pour chaque position XYZ , les 500 vitesses mesurées issues des corrélations de 1000 images sont moyennées. La résolution finale de la mesure de vitesse est donc $36\,\mu m$ en x, $1\,\mu m$ en y et $9\,\mu m$ en z.

Une analyse plus précise de l'écoulement dans la direction x requiererait bien plus de performance que celle d'un motif stationnaire développé selon l'axe z tel que nous la pratiquons ici. En effet x est la direction de l'écoulement et la mesure d'une vitesse nécessite un déplacement suffisamment grand sans quoi elle est trop bruitée. Il en découle que les fluctuations éventuelles selon x sont intégrées par la mesure par PIV. En outre la résolution temporelle est conditionnée à la fois par la fréquence d'acquisition de la caméra et par le taux de présence d'un traceur dans le champ d'observation qui est aléatoire et en moyenne fixé par la densité de traceurs. Cette densité est en pratique limitée car une concentration trop élevée risque de modifier la rhéologie du fluide, augmente le bruit de fond (les solutions de micelles diffusent plus la lumière que l'eau) et la distance caractéristique entre deux traceurs ne doit pas être plus petite que le déplacement pour le calcul de vélocimétrie. En pratique il est impossible d'évaluer quantitativement des variations de la vitesse selon x de longueur d'onde inférieure à $72\,\mu m$ ou des variations temporelles localisées de fréquence supérieure à $25\,Hz$.

Bilan

Ces développements du système d'observation nous permettent d'espérer détailler le profil de vitesse avec une résolution de $1\mu m$ en y et $9\mu m$ en z suffisamment rapidement pour parcourir toute la largeur du canal ($1\,mm$ soit 16 fois la hauteur) en un temps raisonnable (2 heures), grâce à la maximisation de la largeur de la fenêtre d'acquistion dans la direction z et l'automatisation du dispositif de déplacement. Ceci nous permet d'envisager l'étude d'instabilités dans la direction z avec à la fois une résolution et une étendue du domaine de mesure suffisantes au regard à la longueur d'onde attendue du phénomène (partie suivante), ce dont nous avons souligné l'importance dans la partie 5.2.1.

5.2.2 Eléments de comparaison avec le modèle de Johnson-Segalman Diffusif

Il existe plusieurs modèles constitutifs présentant la propriété de shear-banding, notamment ceux issus de modèles microscopiques comme le modèle original de Doi-Edwards ou de Cates [9, 29]. Cependant des modèles phénoménologiques sont plus tractables numériquement [39]. Le plus simple d'entre eux est le modèle de Johnson-Segalman [136]. Il présente une relation non-monotone entre contrainte et déformation à l'origine des bandes de cisaille-

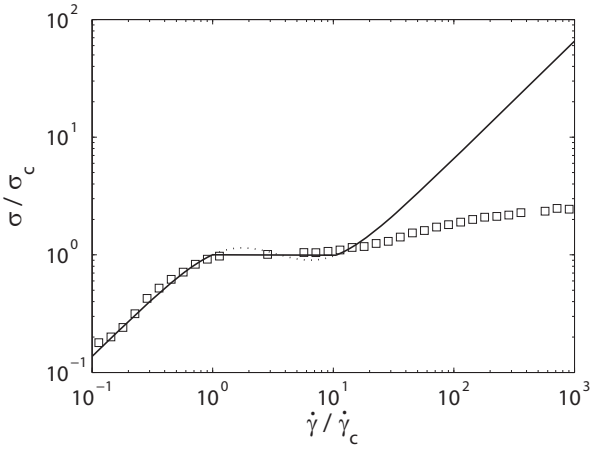


FIGURE 5.5 – Courbe d'écoulement expériementale (carrés) issue de la moyenne des points obtenus dans l'article 4.3 et courbe obtenue avec le modèle de Johnson-Segalman diffusif avec $\eta = 0.05$, les deux courbes étant renormalisées par les taux de cisaillement de déclenchement du shear-banding et la contrainte plateau, de valeurs expérimentales $\dot{\gamma} = 5\ s^{-1}$ et $\sigma = 105\ Pa$ d'après 4.3.

ment (Fig. 5.3a). Une modification fondamentale est nécessaire : l'ajout d'un terme de "diffusion" de la contrainte qui permet de rendre l'interface non singulière en termes de variation de la vitesse et surtout une sélection unique de la position de l'interface dans les écoulements de cisaillement [42]. Dans ce modèle dit "diffusive Johnson Segalman" (DJS) la relaxation du tenseur des contraintes Σ a la forme suivante :

$$\check{\Sigma} = 2G.D - \frac{\Sigma}{\tau} + \frac{l^2}{\tau}\nabla^2\Sigma \tag{5.1}$$

où la dérivée temporelle $\check{\Sigma}$ signifie :

$$\check{\Sigma} = (\partial_t + V\nabla)\Sigma - a(D.\Sigma + \Sigma.D) - (\Sigma.\Omega + \Omega.\Sigma) \tag{5.2}$$

où D et Ω sont les parties symétriques et antisymétrique du tenseur gradient de vitesse $(\nabla V)_{\alpha\beta} = \partial_\alpha v_\beta$. Les paramêtres mis en jeu sont τ et G, temps et module de relaxation linéaire, a, dit paramêtre de glissement qui permet d'introduire le caractère non-monotone de la relation constitutive quand il est de module < 1, et enfin l, épaisseur de l'interface. Il donne lieu à la courbe d'écoulement non monotone suivante :

$$\sigma = \frac{G_0\tau\dot{\gamma}}{(1 + (1-a^2)(\dot{\gamma}\tau)^2) + \eta\dot{\gamma}} \tag{5.3}$$

Les codes utilisés dans l'étude de stabilité d'un écoulement de Couette planaire [117, 132, 131] ont pu être adaptés simplement à la géométrie de l'écoulement de Poiseuille. τ et G sont arbitrairement fixés à 1, ce qui n'a pas d'importance particulière sachant que tous les

résultats sont renormalisés par le gradient de pression de déclenchement du shear-bading G_b. Le paramêtre l conditionne la présence de l'instabilité et doit être pris suffisamment petit pour qu'elle existe, la valeur choisie étant $l/L = 0.0015$ avec $L = 1$ le confinement. Nous commenterons plus loin les aspects de l'instabilité qui sont robustes ou non aux variations de cette valeur. Enfin a est pris égal à 0.3 pour des raisons historiques et car cette valeur ne doit pas changer significativement les résultats du moment que a est suffisamment petit pour obtenir du shear-banding. La comparaison des courbes d'écoulement issues de l'expérience du chapitre 4 et du modèle DJS renormalisées en taux de déformation par le taux de cisaillement de début de plateau et en contrainte par la contrainte du plateau se superposent correctement pour la première phase et le plateau, mais diffèrent largement pour ce qui est de la seconde branche de la courbe. Plus généralement, le modèle représente bien la première phase quasi-newtonienne et la présence d'une séparation de phase (Fig. 5.5), mais décrit très mal la seconde phase tant en termes de viscosité que de visco-élasticité, notamment sous-estime largement les forces normales élevées présentes dans les fluides de micelles en représentant cette deuxième phase par un autre fluide encore quasi-newtonien.

En pratique, il ne s'agit pas d'ajuster le modèle sur la réalité, mais de capturer des aspects génériques de la présence de shear-banding. Les aspects liés à la nature spécifique de la deuxième phase ne pourront pas être rendus par le modèle DJS.

5.3 Analyse d'un effet de confinement amplifié dans l'écoulement d'un fluide à bandes de cisaillement

L'étude de l'instabilité montre que l'interface est déstabilisée en aval de de l'écoulement et, comme nous l'avons remarqué à propos du profil de vitesse moyen et de la dispersion des vitesses (Chap. 4), il existe une zone près de l'entrée du canal telle que l'écoulement a atteint une rhéologie locale stationnaire sans que toutefois l'écoulement soit instable. On peut donc considérer l'écoulement à $1\,cm$ de l'entrée du canal comme un "état de base" de l'écoulement ensuite déstabilisé. C'est à partir de cet état de base que nous allons effectuer l'analyse de l'effet de confinement.

Nous utilisons un canal de fort rapport d'aspect (1 :16) de manière à pouvoir envisager l'écoulement comme essentiellement unidimensionnel dans le cadre de l'analyse de rhéologie du chapitre 4. Nous allons voir ici que les bords latéraux ont un effet d'amplitude inattendue en raison des spécificités rhéologiques du fluide. L'interprétation de cet effet amène à penser qu'il se transpose plus généralement à des situations d'écoulement hétérogène.

5.3.1 Définition et mesure d'une longueur de pénétration

Cas du fluide newtonien

Le cas de référence est celui du fluide newtonien. L'équation de Stokes décrivant l'écoulement a alors la forme suivante :

$$\partial_y^2 v + \partial_z^2 v = G/\eta \tag{5.4}$$

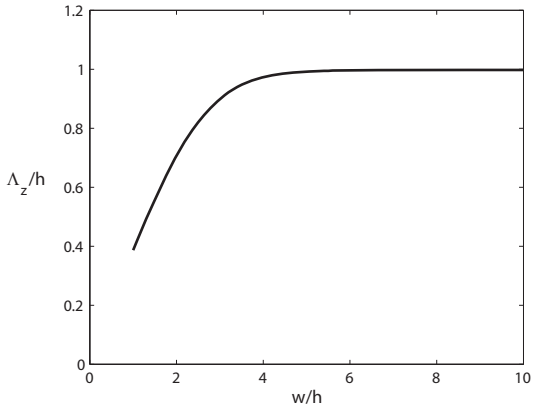


FIGURE 5.6 – Dans un canal invariant dans la direction de l'écoulement et de section rectangulaire ayant pour hauteur h et pour largeur w, Λ_z est la distance d'un mur latéral à partir de laquelle la vitesse à mi-hauteur $v(h/2, \Lambda_z)$ a atteint 0.955 de la vitesse maximale à mi-hauteur $v(h/2, w/2)$, ceci en fonction du rapport d'aspect du canal w/h.

La caractère "laplacien" de cette équation indique qualitativement qu'on ne peut pas créer de distance caractéristique autre que le confinement imposé. Dans la situation du canal de fort rapport d'aspect de hauteur h et de largeur w, on s'attend donc à ce que le profil de vitesse soit invariant et unidimensionnel dans une large zone autour du centre et que le raccordement aux conditions aux limites de vitesse nulle sur les murs latéraux s'effectue sur une distance h.

La résolution exacte du profil de Poiseuille dans une section de canal pour un écoulement supposé invariant dans la direction de l'écoulement a la forme suivante :

$$v(y,z) = \frac{4h^2\Delta p}{\pi^3 \eta L} \sum_{n=1,3,\ldots}^{\infty} \frac{sin(n\pi y/h)}{n^3} \left(1 - \frac{cosh(n\pi y/h)}{cosh(n\pi w/2h)}\right) \tag{5.5}$$

qui indique qu'à une distance h des bords latéraux, en considérant un profil de vitesse à mi-hauteur en fonction de la position latérale, on atteint dans la limite $h/w \gg 1$ une fraction de 0.955 de la vitesse maximale au centre du canal, distance au mur au-delà de laquelle on peut considérer le profil comme essentiellement invariant dans la direction latérale (Fig. 5.6). Il est important de noter que ceci ne dépend pas de la valeur du gradient de pression G.

Cas d'un fluide à bandes de cisaillement

De manière à évaluer l'effet des bords latéraux dans l'écoulement de la solution de micelle, on mesure le profil de vitesse à mi-hauteur en fonction de la position latérale z, soit la donnée $v_c(z) = v(h/2, z)$ (Fig. 5.7a). On remarque tout d'abord que ce profil latéral dépend du gradient de pression imposé et qu'il existe des pressions auxquelles sa forme est étonnamment proche d'une parabole.

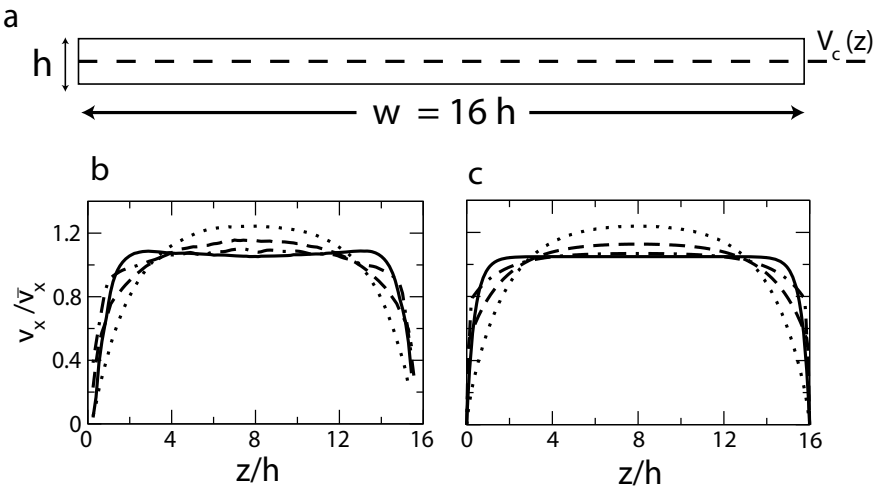


FIGURE 5.7 – (a) Les profils de vitesse sont mesurés le long de la direction latérale à mi-hauteur soit $v_c(z) = v(h/2, z)$. (b) Profils expérimentaux pour $G/G_b = 0.9, 1.06, 1.3, 1.6$, G étant le gradient de pression et G_b celui auquel se déclenche le shear-banding. Une barre d'erreur typique de 5% n'étant pas montrée par souci de clarté. (c) Profils correspondant aux mêmes conditions physiques obtenus numériquement dans le cadre du modèle DJS avec les paramêtres indiqués dans 5.2.2. Les vitesses sont renomalisées de manière à ce que l'aire en dessous de la courbe soit constante.

Plus quantitativement, on définit une longueur de pénétration Λ_z, distance caractéristique au bord latéral au-delà de laquelle le profil de vitesse peut être considéré comme latéralement invariant. Par analogie au cas newtonien, Λ_z est la distance telle que

$$v(h/2, \Lambda_z) = 0.96 v(h/2, w/2). \tag{5.6}$$

Avant le déclenchement du shear-banding, l'écoulement est quasi-newtonien et $\Lambda_z = h$ comme espéré (Fig. 5.7 et Fig. 5.8). A l'apparition de la nouvelle bande cisaillement, Λ_z effectue un bond à $5h$, donnant lieu au profil de vitesse latéral le plus courbé. Ensuite, Λ_z diminue progressivement.

Dans le cas du fluide à bandes, Λ_z/h varie avec le gradient de pression $G/G_b = 0.9, 1.06, 1.3, 1.6$, G étant le gradient de pression et G_b celui auquel se déclenche le shear-banding et atteint des valeurs beaucoup plus élevées qu'un liquide newtonien. Nous allons à présent interpréter ce phénomène à la lumière de simulations numériques sur le modèle DJS.

5.3.2 Interprétation de l'effet de confinement amplifié

Cadre de la simulation et comparaison avec l'expérience

Le champ de vitesse est calculé dans une section de canal en supposant la vitesse invariante selon la direction de l'écoulement x et les vitesses orientées uniquement dans

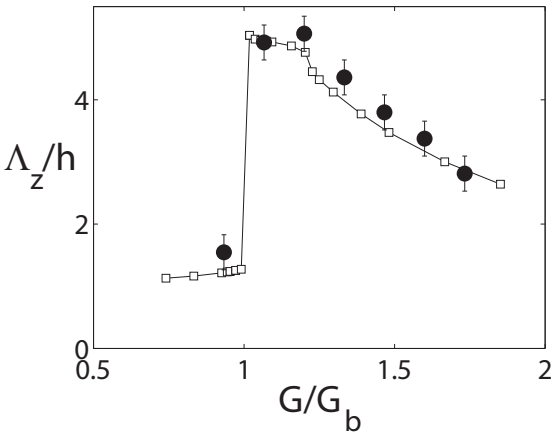


FIGURE 5.8 – Longueur de pénétration Λ_z issue de mesure similaires à celles représentées sur la Fig. 5.7 pour l'expérience (cercles) et la théorie (carrés).

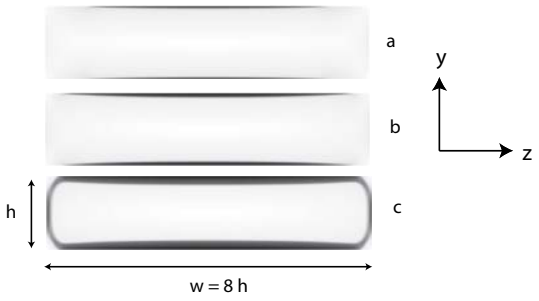


FIGURE 5.9 – Module du taux de déformation local calculé avec le modèle DJS dans un canal de section rectangulaire pour $G/G_b = 1.08, 1.18, 1.4$ (de haut en bas) et un rapport d'aspect de 8.

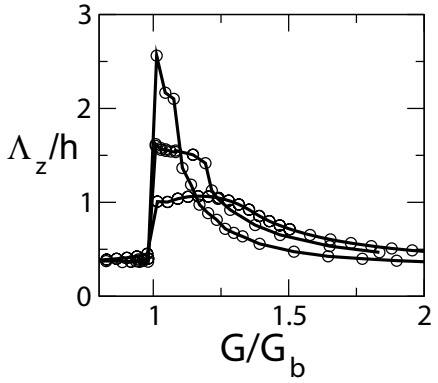


FIGURE 5.10 – Longueur de pénétration Λ_z calculée avec le modèle DJS pour différents contrastes de viscosité $\eta = 0.02, 0.05, 0.1$ (dans l'ordre des maxima décroissants) pour un rapport d'aspect, ou encore largeur renormalisée par la hauteur $w/h = L_z = 8$.

cette direction. Sont extraits comme dans l'expérience les profils de vitesses à mi-hauteur. Avec le jeu de paramêtres indiqué dans 5.2.2, à gradient de pression renormalisé, ces profils latéraux se comparent de manière frappante avec les profils expérimentaux (Fig. 5.7). La mesure de Λ_z est également en accord quantitatif avec la mesure expérimentale (Fig. 5.8).

Une compréhension du phénomène est apportée par la structure du module du taux de cisaillement local, soit $\sqrt{\dot{\gamma}_y^2 + \dot{\gamma}_z^2}$ (Fig. 5.9). On détermine alors trois régimes liés aux conditions aux limites.

- Régime 1 : la phase newtonienne donne lieu à un $\Lambda_z = h$ indépendant de la pression.
- Régime 2 (Fig. 5.9a,b) : au déclenchement du shear-banding, la nouvelle bande nucléée uniquement au centre du canal. En effet, malgré le fort rapport d'aspect, la contrainte reste maximale dans la zone centrale du canal et la contrainte plateau est dépassée seulement très localement. Il ne s'agit alors pas réellement d'un effet de bord, mais d'un effet de nucléation de la nouvelle bande restant localisée. Le raccordement des bords latéraux à cette nouvelle phase localisée a alors pour conséquence un saut de la longueur de pénétration Λ_z (Fig. 5.8). Quand on augmente le gradient de pression, la nouvelle phase envahit petit à petit toute la largeur du canal et Λ_z diminue doucement. Au point où la nouvelle bande a envahit toute la largeur du canal, on peut parler réellement d'effet de bord et Λ_z reste toujours particulièrement élevée.
- Régime 3 (Fig. 5.9c) : après ce dernier point, la bande nucléée aussi sur les murs latéraux et Λ_z diminue assez rapidement, les conditions aux limites étant devenues plus homogènes.

Contraste de viscosité et rapport d'aspect

On commence à percevoir le rôle de l'inhomogénéité des conditions aux limites dans ce phénomène. Ceci est confirmé par le rôle du contraste de viscosité entre les phases. Ainsi

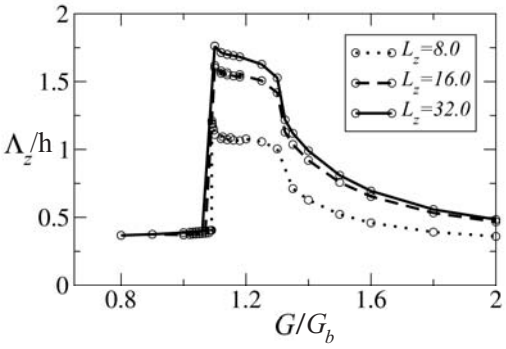


FIGURE 5.11 – Longueur de pénétration Λ_z calculée avec le modèle DJS pour un contraste de viscosité de $\eta = 0.05$pour des rapports d'aspect, ou encore largeur renormalisée par la hauteur $w/h = L_z = 8, 16, 32$.

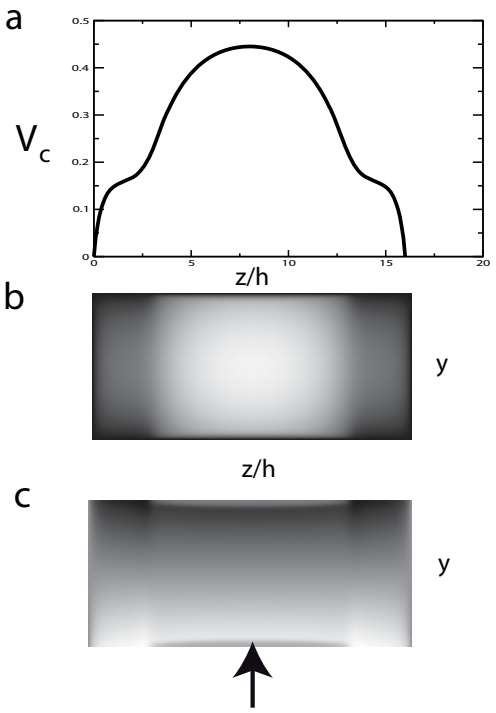


FIGURE 5.12 – (a) Vitesse à mi-hauteur $v_c(z)$ pour $G/G_b = 1.11562$ montrant l'effet de nucléation : le shear-banding apparaît au milieu du canal alors qu'il n'y qu'une phase newtonienne sur les côtés. (c) Profil de vitesse complet dans le plan yz en niveau de gris. (c) Carte de contrainte σ_{xy} en niveau de gris, la flèche indiquant la zone localisée de nucléation de la nouvelle phase.

l'amplitude du saut de Λ_z au déclenchement du shear-banding est augmentée lorsque le rapport de viscosité entre les deux phases $\eta = \eta_2/\eta_1$ diminue (Fig. 5.10), c'est-à-dire que leur contraste de viscosité augmente, amplifiant d'autant plus les inhomogénéités de contraintes.

On peut maintenant se demander à quel point les variations de Λ_z peuvent être interprétées comme un effet de bord. Précisément, on pourra parler d'effet de bord si Λ_z/h sature dans la limite $h/w \gg 1$. Ceci signifie que Λ_z varie comme h seul et ne dépend pas du rapport d'aspect h/w. Alors, du moment que le rapport d'aspect est suffisamment élevé, il existe une zone pouvant être considérée invariante dans la largeur excepté près des bords latéraux.

Dans notre cas, il faut bien distinguer le début et la fin du régime 2. Au déclenchement du shear-banding, où l'effet d'augmentation de Λ_z est lié à un événement de nucléation de la nouvelle phase au milieu du canal (Fig. 5.12). En ce point précis, mesurer Λ_z consiste à mesurer la largeur w du système et on ne peut donc pas parler d'effet de bord.

A la fin du régime 2, le shear-banding à lieu sur toute la longueur des murs horizontaux mais pas sur les murs verticaux. Il n'y alors plus de singularité ponctuelle. En augmentant le rapport d'aspect numériquement, on constate que Λ_z (mesuré en dehors du domaine de gradient de pressions localisé autour du déclenchement du shear-banding) sature et que de plus un rapport d'aspect 1 : 16 est proche du régime asymptotique (Fig. 5.11). Il ici s'agit bien d'un effet de bord et que la valeur de Λ_z sur ce domaine de pressions varie comme h et non comme w.

Pour conclure, bien qu'étant à l'origine du saut de Λ_z, le point de nucléation au centre du canal ($z = w/2$) au démarrage du régime 2 représente une singularité dans le domaine de pressions, point inaccessible en pratique, le domaine de travail étant dominé par la partie du régime 2 pouvant être considérée comme un effet de bord.

5.3.3 Bilan et extension potentielle à des systèmes hétérogènes

Grâce à la comparaison entre modèle expérience et modèle numérique, nous avons pu caractériser un phénomène d'effet de confinement dû à l'inhomogénéité des conditions de bord de l'écoulement. Ici l'accord entre le modèle DJS et la réalité est particulièrement bon car ce phénomène dépend principalement du contraste de viscosité entre la phase en début de plateau et la phase en fin de plateau, et non essentiellement de la rhéologie détaillée de la seconde phase loin de la fin du plateau de contrainte.

Une expérience de l'esprit permet de se faire une idée intuitive du lien entre conditions aux limites inhomogènes et amplification de l'effet de bord. Dans un canal de fort rapport d'aspect, un cas limite consiste à envisager des parois de confinement infiniment glissantes et des parois latérales non glissantes. Alors la dissipation doit être assumée dans la direction latérale uniquement, donnant lieu à un Poiseuille renversé orthogonalement.

Cet effet doit pouvoir se transposer à des situations dans lesquelles les conditions aux limites sont non homogènes, ou bien comme dans le cas des micelles, lorsqu'il existe une dépendance fortement non-linéaire de la viscosité avec une contrainte dont la carte ne serait pas homogène dans la géométrie considérée. En poussant ce dernier aspect géométrique, on

peut se demander comment se transpose le couplage entre géométrie inhomogène et fluide inhomogène dans un milieu complexe tel qu'un milieu poreux par exemple, donnant lieu à des structures d'écoulement contre-intuitives du point de vue newtonien. Le questionnement s'étend aussi du côté d'autres fluides très non-linéaires, comme dans le cas de fluides à seuil.

5.4 Déstabilisation d'interface entre bandes de cisaillement

Maintenant que nous avons analysé l'état non déstabilisé de l'écoulement en canal, nous nous intéressons au développement d'une instabilité indiquée par des modulations de la position de l'interface dans la direction du gradient de vorticité z, soit la largeur du canal. Comme indiqué dans la description du système expérimental et de ses limitations techniques, malgré son importance, une étude suffisamment précise de la structure de l'écoulement dans sa direction moyenne x n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse en raison d'une résolution spatiale insuffisante (5.2.1). Ainsi nous nous focalisons sur la caractérisation de profils de vitesses établis en détail selon la largeur (axe z) du canal, sur une tranche d'altitudes allant de la paroi inférieure $y = 0$ à $y = 14\,\mu m$, couche suffisamment épaisse pour contenir au moins la phase de haut cisaillement et l'interface entre les deux phases, profil réalisé à différentes positions x distinctement séparées dans l'écoulement.

L'effet de confinement analysé précédemment tend à courber le profil de vitesse le long de la direction z pour un certain domaine de gradients de pressions proches du déclenchement du shear-banding. Grâce au fort rapport d'aspect de notre géométrie (1 :16), il existe une zone autour du milieu du canal le long de laquelle la courbure du profil de vitesse liée à l'effet de confinement amplifié reste négligeable devant les modulations liées aux instabilités que nous observons. L'extension de cette zone est telle que, dans la gamme de pressions étudiée, l'analyse peut être faite sur des motifs d'une dizaine de longueur d'onde.

Etant donné l'existence de cette zone de fort rapport d'aspect, nous confronterons l'expérience avec la théorie dans le cadre d'une géométrie invariante selon z, avec des conditions aux limites périodiques. Il s'agit là d'un premier pas, sachant qu'une étude complètement satisfaisante consisterait à modéliser l'effet des parois latérales. Cependant, il faut garder à l'esprit que l'apparition d'une instabilité repose sur la susceptibilité intrinsèque du système et que la présence de conditions expérimentales brisant inévitablement des invariances (qu'il s'agisse de bords ou de défauts) et pouvant aider à déclencher l'instabilité en dehors du seul bruit, n'invalide pas le scénario envisagé. Le concept de bifurcation imparfaite (5.1.1) est un archétype de ces situations et indique que l'effet essentiel de défaut est de causer une observation expérimentale plus reproductible que dans un cas sans défaut explorant aléatoirement différents scénarios. Les mesures essentielles caractérisant l'instabilité tels que paramêtres d'ordre, longueur d'onde et autres ne doivent quant à elles pas être affectés par la présence de ces défauts.

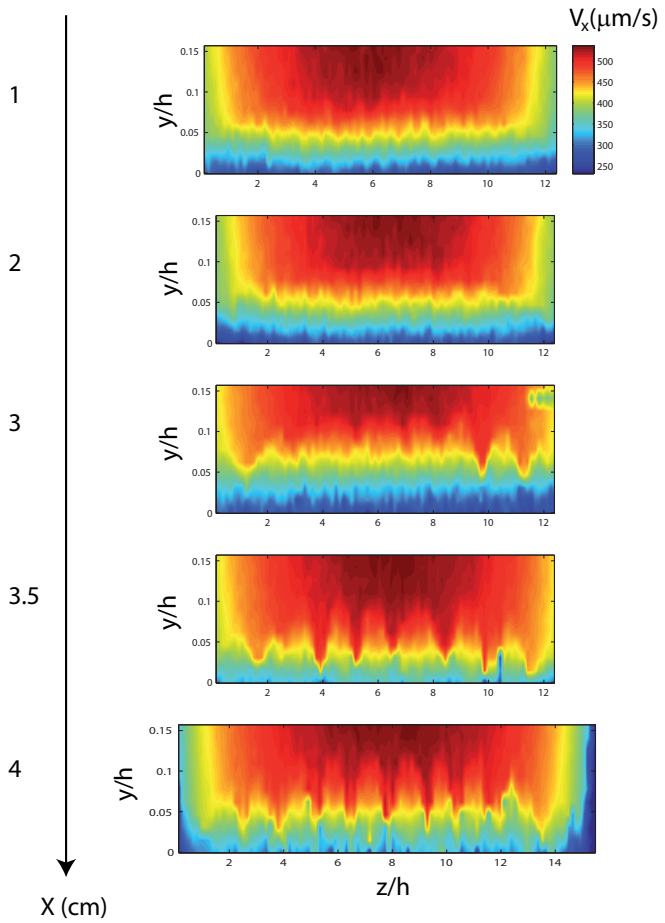


FIGURE 5.13 – Profils de vitesse $V_x(y,z)$ (échelle de couleur en $\mu m.s^{-1}$) pour $(y,z) = [014\mu m]*[01mm]$. Ces profils ont étés obtenus à $\Delta p = 1.95 bars$ correspondant à un gradient de pression renormalisé $G/G_b = 1.3$, à différentes positions x le long de l'écoulement dans le micro-canal.

5.4.1 Evolution spatio-temporelle de l'interface

Nous avons effectués les mesures de v_x et v_y sur la fenêtre $\Delta Y \times \Delta Z = [0..14\,\mu m] \times [0..1000\,\mu m]$ tel qu'indiqué au 5.2.1 à différentes positions x le long de l'écoulement à pression fixée. Comme nous l'avons mentionné, ces différentes positions x sont envisagées comme différents moments de l'histoire du fluide. Il faut rester prudent quant à une équivalence directe entre position et temps car dans le Poiseuille, les différentes parties du fluides n'avancent pas à la même vitesse.

De l'état de base à l'interface pleinement déstabilisée

Prenons pour référence $\Delta p = 1.95\,bars$ correspondant à $G/G_b = 1.3 = \Delta p/\Delta p_b$, $\Delta p_b = 1.5\,bars$ étant la pression d'apparition du shear-banding. Le profil de vitesse à été mesuré

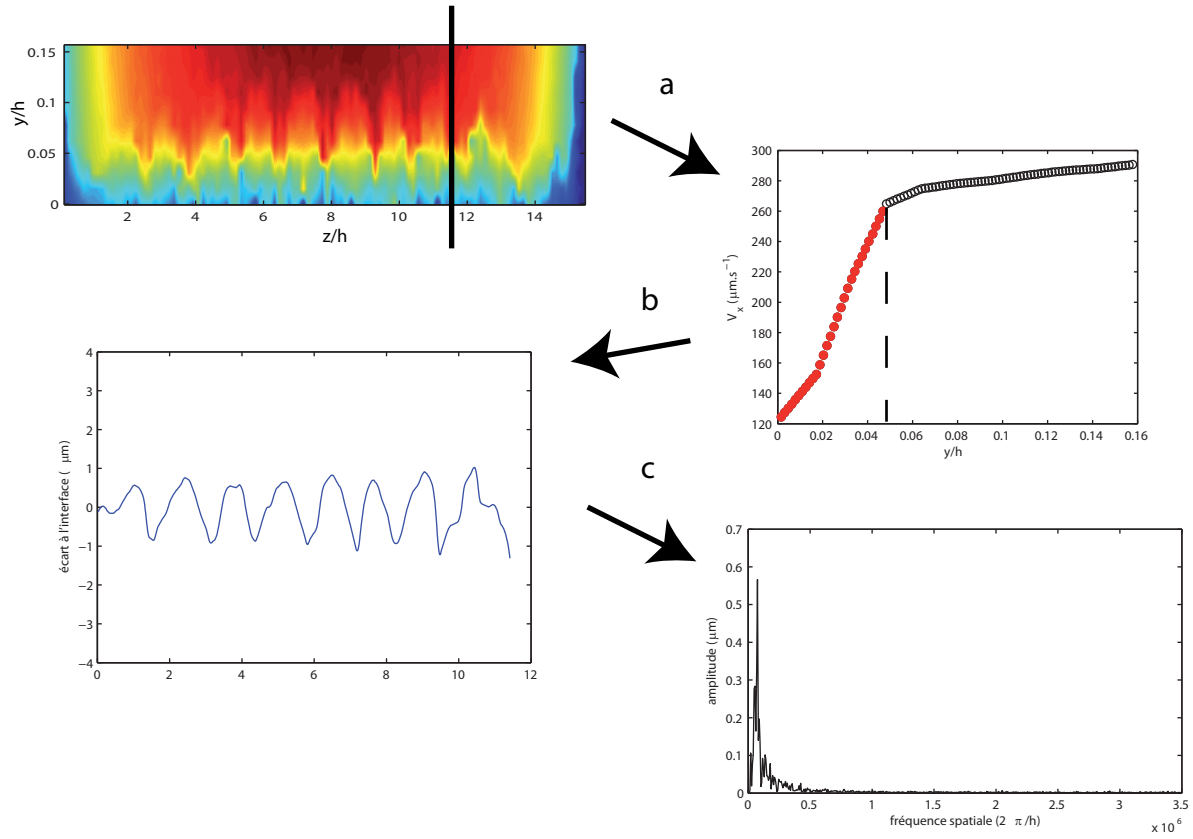


FIGURE 5.14 – A partir d'un profil de vitesse 2D, on extrait à chaque z la position de l'interface (étape a). L'écart de l'interface à sa position moyenne peuvent ainsi être reconstitué en fonction de z (étape b). A partir des fluctuations de l'interface, on obtient par transformée de Fourier la fréquence et l'amplitude du mode dominant. Les mesures présentées sur cette figure sont réalisée pour $\Delta p = 1.95 bars$ (ou $G/G_b = 1.3$) en $x = 4\,cm$.

en $x = 1, 2, 3, 3.5, 4\,cm$. On observe près de l'entrée du canal l'état décrit au 5.2.1, soit ce que nous avons dénommé "état de base". Lorsqu'on considère des valeurs des positions plus avancées dans le canal, apparaît petit à petit un motif de variation des vitesses v_x dans la direction z, originellement supposée invariante (Fig. 5.13). Finalement en $x = 4\,cm$ l'ensemble de la largeur a été envahi par des modulations ayant apparemment une longueur d'onde bien définie. Dans ce cas particulier, la vitesse maximale est de 500 $\mu m.s^{-1}$ ce qui donne une estimation de temps de développement de l'instabilité de 80 s.

Détection de l'interface

Pour une caractérisation plus quantitative du phénomène, on détecte l'interface entre les deux bandes (Fig. 5.14). Etant donné le fort contraste de viscosité entre les deux phases et l'aspect de profil bouchon en présence de shear-banding, la vitesse de la bande faiblement

cisaillée est à peu près constante et égale à la vitesse maximale de l'écoulement dans l'erreur de la mesure. La méthode la plus robuste pour déceler l'interface consiste donc à considérer à un z fixé la position Y_i telle que $v(Y_i, z) = \alpha v_m(z)$, où v_m est la vitesse maximale sur l'ensemble des hauteurs y à z donné et α est une valeur arbitraire proche de 1 mais représentant un écart significatif à l'erreur sur la mesure de v_m, prise ici à $\alpha = 0.95$. $Y_i(z)$ donne finalement la position de l'interface avec une erreur de 5% (Fig. 5.14a).

On obtient ainsi pour le cas étudié ci-dessus l'évolution de l'interface en fonction de z (Fig. 5.14b). Réalisant une transformée de Fourier de ce signal, on peut tirer l'intensité du mode principal (Fig. 5.14c).

Influence de la pression et interprétation de la dynamique d'apparition de l'instabilité

L'étude réalisée en détail pour $\Delta p = 1.95\, bars$ et $x = 4\, cm$ est répétée à différentes pressions et à différentes positions x dans l'écoulement (Fig. 5.15). La dynamique d'envahissement par les bords latéraux du canal est similaire dans tous les cas. La perturbation apportée par les bords contribue donc certainement à nucléer l'instabilité.

Une question naturelle est de savoir si la dynamique d'envahissement consécutive est pilotée par un certain paramêtre de l'instabilité. L'intensité du mode considéré à un x fixé et intégré selon z tel que nous la mesurons par transformée de Fourier ne renseigne pas de manière évidente sur le taux de croissance du mode. Ce taux de croissance serait plutôt donné par une analyse de l'amplitude locale $A(Z, x)$ à Z fixé en fonction de x.

En effet le paramêtre mis en jeu pour l'envahissement latéral (selon z) de la perturbation est n'est pas contenu dans l'analyse de stabilité linéaire. Cette analyse peut seulement nous renseigner sur l'évolution selon x à z fixé par équivalence avec t. Nous nous contentons finalement de considérer que l'évolution spatiale de l'intensité du mode nous indique qu'on atteint en $x = 4\, cm$ un état dans lequel les modes peuvent être considérés comme développés.

5.4.2 Analyse de l'ondulation d'interface en fonction du gradient de pression

On réalise une série de mesures de profils de vitesse à $x = 4\, cm$, là où l'instabilité est la plus développée possible, pour différentes pressions allant de $1.75\, bars$ à $2.15\, bars$ correspondant à G/G_b allant de 1.15 à 1.45 (Fig. 5.16). De fait, pour toutes les pressions étudiées, les modulations de l'interface ont envahi l'ensemble de la largeur du canal. L'idéal eût été de produire une mesure à partir de $\Delta p = 1.5\, bars$ à l'apparition du shear-banding. Ceci n'est pas possible en raison d'un phénomène de déplétion de traceurs de la phase hautement cisaillée. Nous commenterons cet effet de déplétion plus en détail dans la suite du texte, en montrant qu'il n'a pas d'influence détectable sur la mesure locale de vitesse.

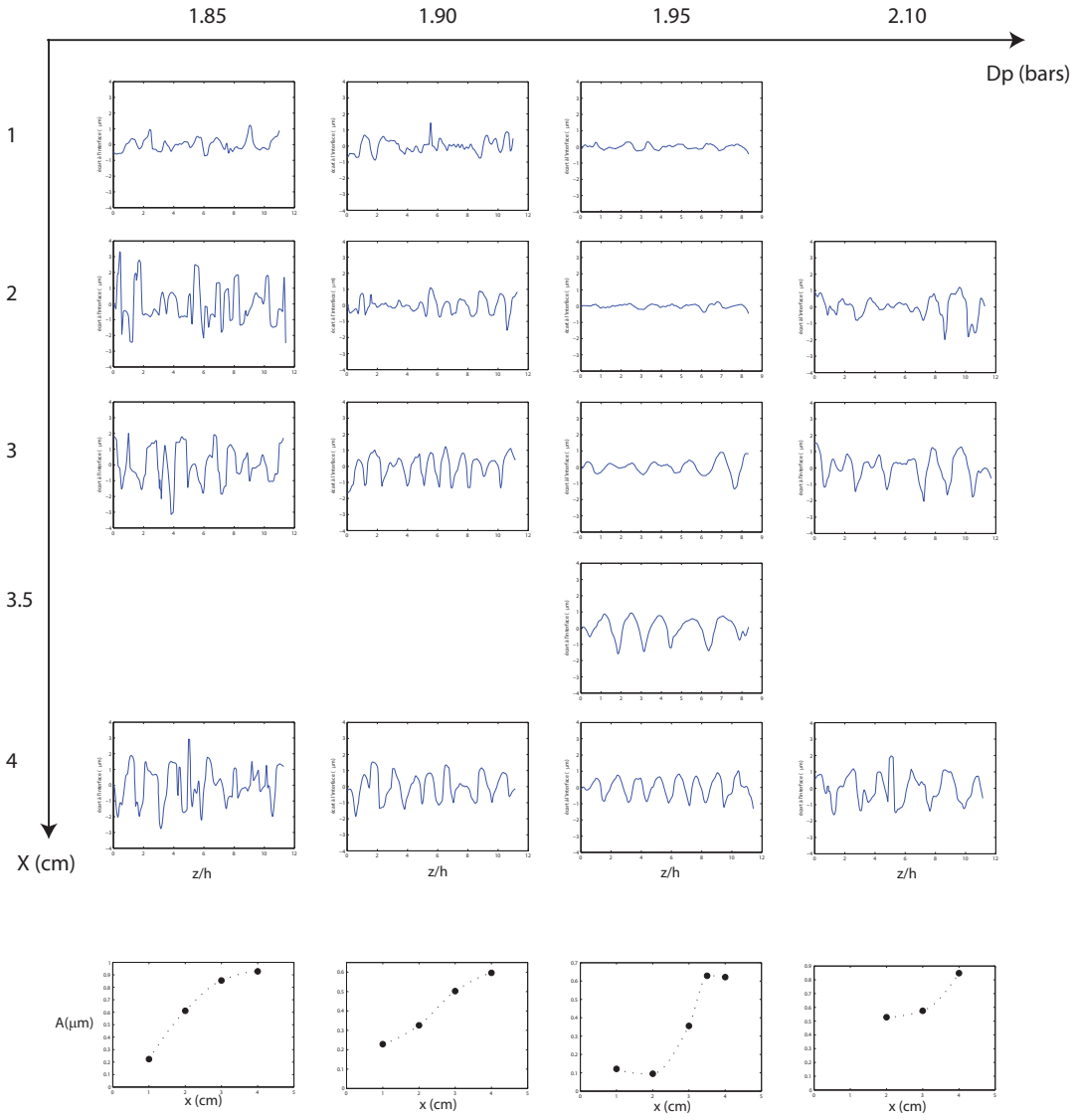


FIGURE 5.15 – A différentes pressions, on observe l'évolution des fluctuations de l'interface pour différentes positions x le long du canal, d'après la méthode décrite Fig. 5.14. Pour chaque pression Δp considérée, l'analyse des fluctuations d'interface permet de mesurer l'amplitude du mode dominant en fonction de x.

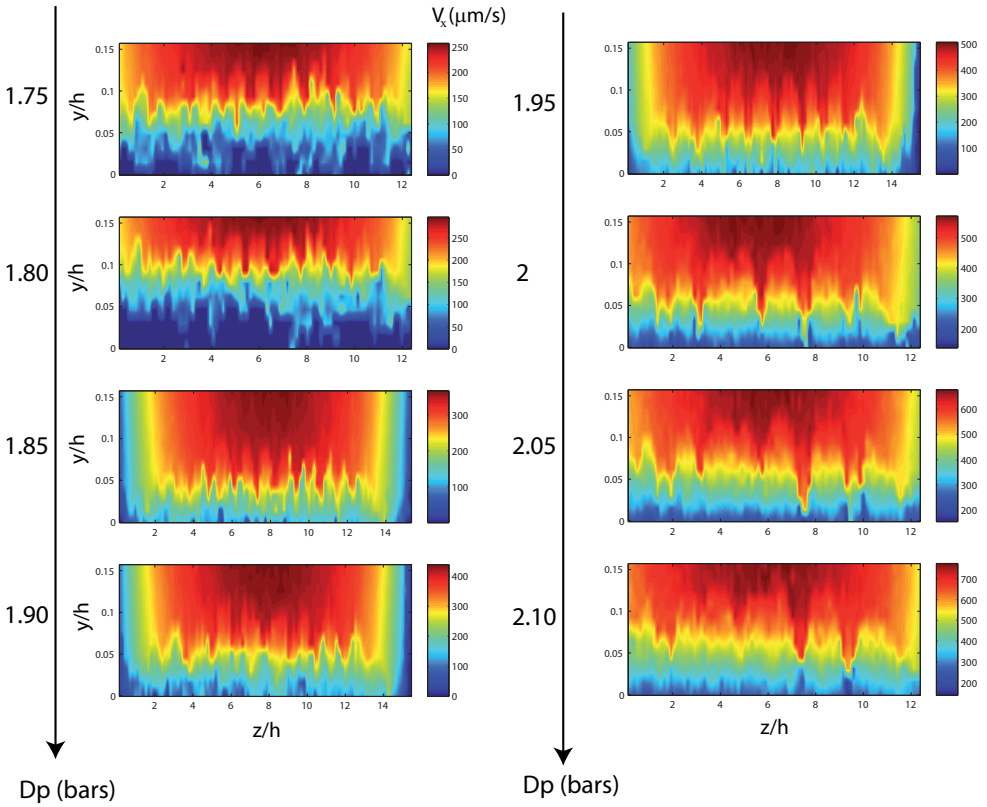


FIGURE 5.16 – Profils de vitesse mesurés en $x = 4\,cm$ pour différentes pressions, montrant l'évolution des fluctuations de position de l'interface.

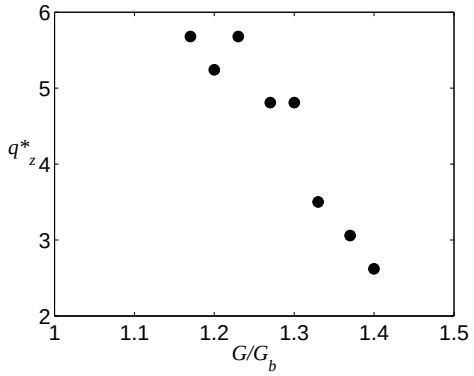


FIGURE 5.17 – Module du vecteur d'onde q_z en fonction du grandient de pression renormalisé $G/G_b = \Delta p/1.5$ issu de l'analyse des profils de vitesse de la Fig. 5.16.

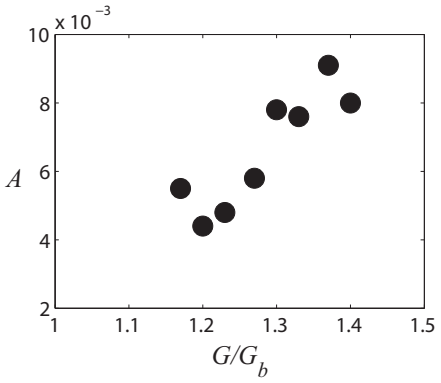


FIGURE 5.18 – Amplitude du mode dominant de vecteur d'onde donné sur la Fig. 5.17 A (exprimé en fraction de la hauteur) en fonction du grandient de pression renormalisé $G/G_b = \Delta p/1.5$ issu de l'analyse des profils de vitesse de la Fig. 5.16.

Les spectres Fourier extraits de l'analyse de position de l'interface présentée précédemment indiquent l'évolution de la longueur d'onde (Fig. 5.17) et de l'amplitude (Fig. 5.18) de l'instabilité. Sur le domaine de pressions envisagé, un mode se distingue nettement des autres à une pression donnée. La longueur d'onde augmente avec le gradient de pression passant globalement de h pour la plus petite pression étudiée à $2h$ pour la plus grande. L'amplitude est donnée par le module de la composante de Fourier à la longueur d'onde dominante et correspond à l'amplitude d'ondulation de l'interface entre les deux phases dans la hauteur du canal y. Cette amplitude est de l'ordre du pourcent de la hauteur du canal et augmente avec la pression (Fig. 5.18).

Confrontation à la théorie

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus avec le modèle DJS dans la plan YZ. Tout d'abord l'analyse de stabilité linéaire montre que l'interface est bien linéairement instable pour des valeurs de l suffisamment petites et qu'il existe un seuil de gradient de pression d'apparition de l'instabilité G_i, supérieur mais très proche du gradient de pression d'apparition du shear-banding G_b. La longueur d'onde augmente en fonction du gradient de pression G et est robuste à la valeur de l (Fig. 5.19). Le changement de l n'affecte donc que les taux de croissance tout en conservant la même longueur d'onde pour le mode dominant.

Dans un second temps, Suzanne Fielding a effectué la simulation numérique de la même situation avec des conditions aux limites périodiques en z sur un domaine d'extension $L_z = 2$ (la hauteur L_y étant fixée à 1) dans le cas pleinement non-linéaire, en imposant l'invariance du champ de vitesse dans la direction x de l'écoulement. Les valeurs obtenues confirment l'analyse linéaire en terme de longueur d'onde. La comparaison avec l'expérience est quasiment quantitative en terme de vecteur d'onde (Fig. 5.19). La comparaison de l'amplitude est qualitative (Fig. 5.20), puisqu'elle augmente aussi en fonction de G et est

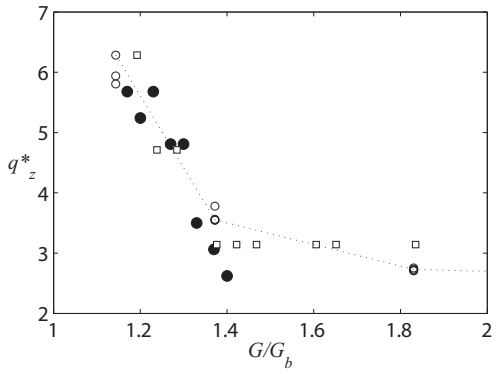


FIGURE 5.19 – Module du vecteur d'onde q_z en fonction du grandient de pression renormalisé G/G_b issu de l'expérience (cercles pleins), de l'analyse non-linéaire avec le modèle DJS (carrés) pour $w/h = L_z = 2$ (imposant une quantification $q_z = 2n\pi/L_z$) et pour l'analyse linéaire (cercles vides) à différentes valeurs de l quasi non distinguables.

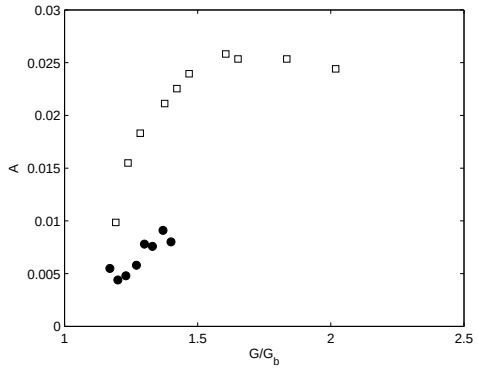


FIGURE 5.20 – Amplitude du mode dominant issue de l'expérience (carrés) et de l'analyse non-linéaire avec le modèle DJS (cercles pleins) pour $w/h = L_z = 2$.

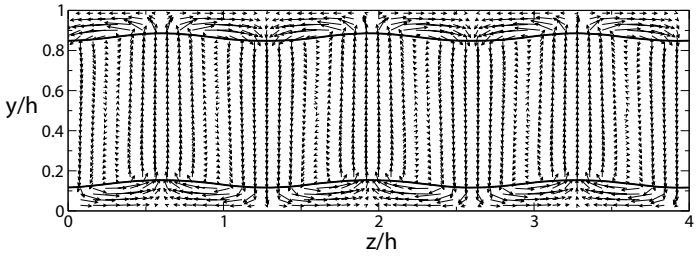


FIGURE 5.21 – Champ de vitesses latérales issu de l'analyse non-linéaire avec le modèle DJS (cercles pleins) pour $w/h = 4$.

de l'ordre de quelques pourcents de la hauteur du canal. Si le modèle DJS est la bonne description de cette instabilité, des causes possibles du facteur de différence de l'amplitude sont que la déstabilisation n'a pas atteint son état pleinement développé en $x = 4\,cm$ ou que l nécessite d'être ajusté, puisque le taux de croissance dépend de l dans l'analyse linéaire, ce qui peut avoir un retentissement non prévisible sur l'amplitude dans l'analyse non-linéaire.

5.4.3 Observations expérimentales complémentaires : vitesses latérales et migration de traceurs

Sont reportées ici des observations complémentaires appuyant l'existence de l'instabilité mais dont l'interprétation n'est pas encore complète.

Analyse des vitesses latérales

L'instabilité a été jusque là discutée uniquement en fonction des modulations spatiales de v_x. La simulation numérique de l'écoulement effectuée ci-dessus indique pour tous les gradients de pression examinés, le champ de vitesses latéral correspondant à des rouleaux contra-rotatifs parcourant l'ensemble de la hauteur (Fig. 5.21). La mesure expérimentale donne également accès aux composantes v_y. Cependant celles-ci sont de l'ordre de quelques pourcents des vitesses v_x et leur moyenne est comparable à leur propre dispersion. On peut tout de même tenter d'extraire un signal par sommation. Considérons y_1 l'altitude maximale considérée et définissons la fonction suivante :

$$S_z(z) = \int_{y_m}^{y_1} v_z(y,z)dy - \int_0^{y_m} v_z(y,z)dy \tag{5.7}$$

Elle consiste à fabriquer un signal fonction de z en sommant les vitesses sur certains intervalles de hauteurs Δy. Par analogie avec l'expérience de Sandra Lerouge, qui observe

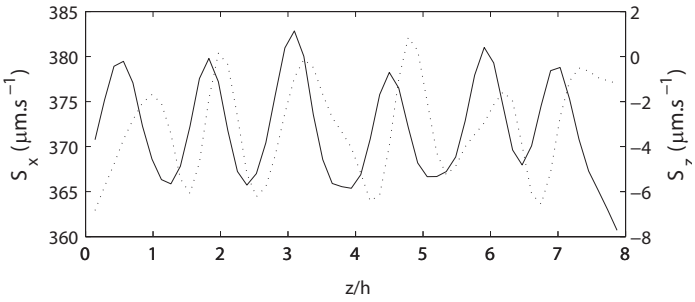


FIGURE 5.22 – Fonction intégrales S_x et S_z définies dans 5.4.3 représentatives respectivement des modulations de vitesse en x et en z, obtenues expérimentalement à partir du profil de vitesse à $\Delta p = 1.95\,bars$ et $x = 4\,cm$. Elles sont présentées avec des axes renormalisés de manière à mettre en valeur essentiellement la similarité de longueur d'onde et le décalage de phase de $\pi/4$.

des rouleaux contra-rotatifs confinés à la phase hautement cisaillée, on a d'abord cherché à analyser la fonction $S_z(z)$ en prenant y_m comme la mi-hauteur de la phase hautement cisaillé, ce qui devrait maximiser le signal correspondant à ce type de structure. On obtient un signal de même longueur d'onde et en quadrature de phase avec la fonction correspondante pour les variations de v_x :

$$S_x(z) = \int_0^{y_1} v_x(y, z)dy \tag{5.8}$$

qui retrace de manière équivalente les modulations de l'interface. La quadrature de phase obtenue est caractéristique de rouleaux contrarotatifs dans la direction de l'écoulement (Fig. 5.22). Le phénomène est particulièrement frappant pour le gradient de pression pour lequel l'instabilité est la plus proprement mesurée, mais se transpose aux autres pressions. Dans un deuxième temps, la simulation numérique nous indique une structure d'écoulement de rouleaux contra-rotatifs occupant l'ensemble de la hauteur et traversant les phases. Le signal expérimentalement obtenu est également compatible avec ce type de structure.

Malheureusement, l'analyse n'est pas robuste au changement de valeur de y_m alors que des structures simples envisagées tant dans l'expérience de Couette que dans le modèle DJS le laisserait supposer. Il existe donc des recirculations locales dans l'écoulement, cependant leur structure précise dans le Poiseuille de solutions de micelles reste à élucider plus clairement, sachant que des modulations selon x ou des modulations temporelles sont envisageables.

Migration de traceurs

L'ensemble des études de vélocimétrie a été réalisé avec des traceurs de diamètre $500nm$. Dans le but d'observer globalement l'écoulement, nous avons introduit des traceurs de $3\mu m$. En observant cette fois l'écoulement avec un objectif 10X, on peut capturer la largeur

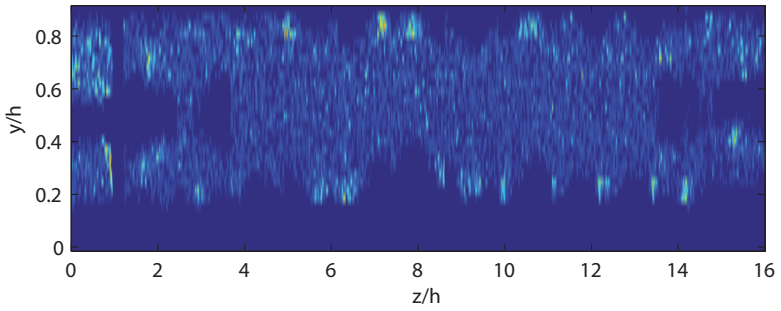


FIGURE 5.23 – Carte du flux de traceurs de 3 μm à travers une section de canal à $\Delta p = 1.95\, bars$ en $x = 4\, cm$. Les zones bleu foncé sont complètement déplétée en traceurs et la frontière de cette zone déplétée correspond à l'interface entre les deux phases. On observe près des bords latéraux d'autres zones de déplétion sans doute liées à l'effet de bord commenté au 5.3.

totale du canal, le signal étant intégré sur toute sa hauteur étant donné l'épaisseur du plan focal Δy. Une moyenne du signal de fluorescence le long de l'axe z effectuée sur la durée de l'acquisition Δt à un x donné mesure le flux de traceur $D(z) = \int_{\Delta t} \int_{\Delta y} \delta(traceur)$ (Fig. 5.24). $D(z)$ indique des variations tout à fait similaires aux modulations d'interface détectées par PIV : une densité uniforme selon z près de l'entrée du canal et l'apparition de motifs de longueur d'onde équivalente à la hauteur du canal pour des x de plus en plus proche de la sortie.

Une carte du flux de traceurs de 3 μm détaillée selon y et z éclaire la cause du phénomène : ces traceurs se déplètent progressivement de la phase hautement cisaillée jusqu'à en disparaitre complètement, montrant les variations de position de l'interface (Fig. 5.23). Les variations d'intensités observées sur $D(z)$ (Fig. 5.24) témoignent de zones d'accumulation des traceurs (Fig. 5.23). Le signal $D(z)$ le plus clair est obtenu pour $\delta p = 1.95\, bars$, les autres valeur de pressions indiquant des signaux plus bruités, peut-être signe de phénomènes plus instationnaires en x ou en t.

Cette déplétion est toujours présente avec de plus petits traceurs, mais de manière plus restreinte en terme de domaine de pression et d'amplitude. L'inhomogénéité de densité de traceurs à travers une section à différents x permet d'évaluer une vitesse typique de migration de $100\, nm.s^{-1}$ très inférieure aux vitesses d'écoulement. Ce phénomène semblant dépendre à la fois de la taille et de la chimie de surface des traceurs, des causes possibles du phénomène sont les gradients de cisaillement, des gradients de forces normales [137] ou bien encore des gradients de potentiel chimique. Bien que l'effet soit impressionnant, il est extrèmement complexe de démêler l'effet de l'écoulement sur le traceur et d'en tirer des conclusion sur la physique ou la physico-chimie locale.

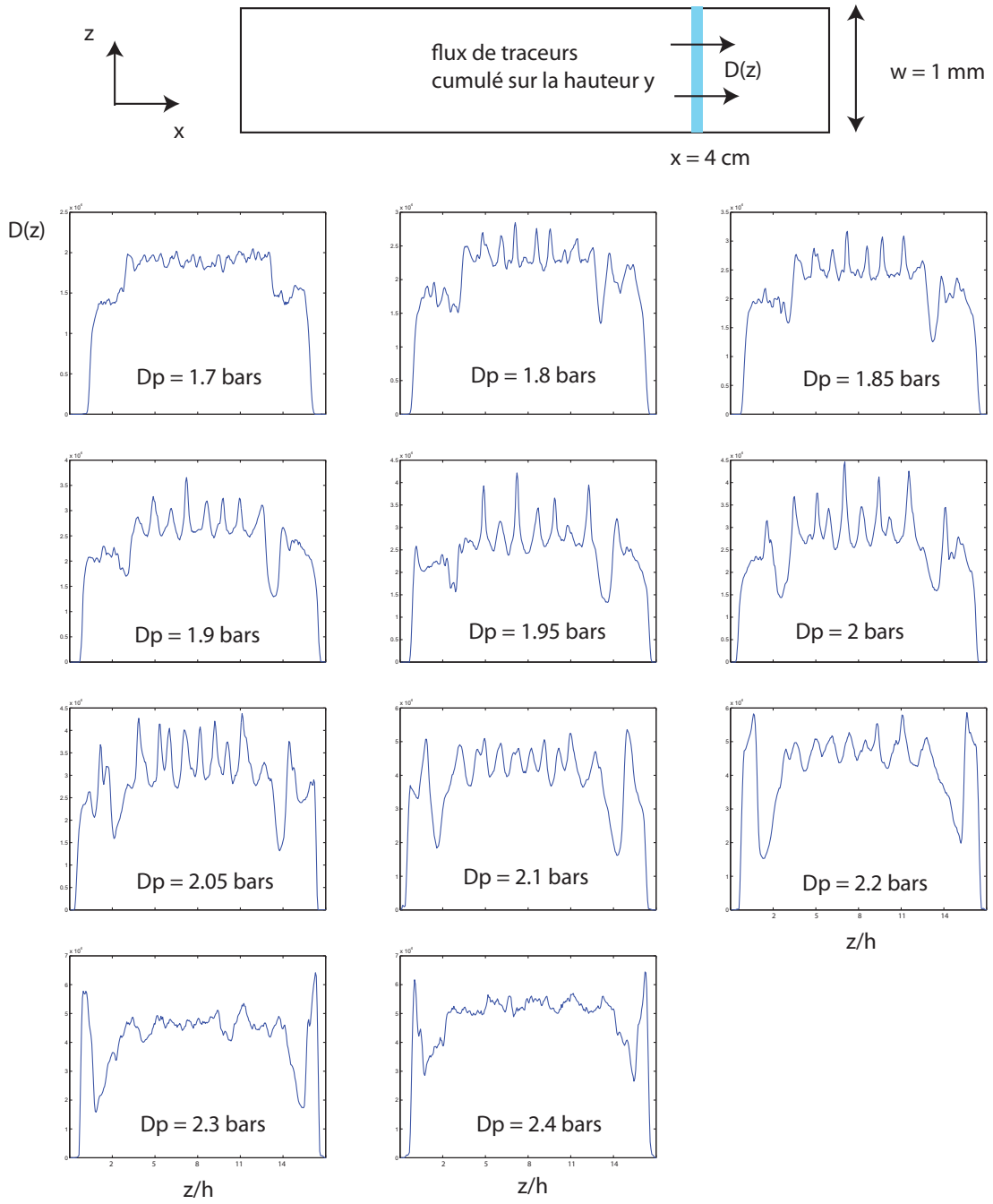


FIGURE 5.24 – En haut : principe de la mesure : on compte le flux $D(z)$ de traceurs de $3\,\mu m$ cumulé sur la hauteur y. Courbes : $D(z)$ en fonction de z en $x = 4\,cm$ pour différentes pressions. Les modulations de flux en fonction de z témoignent des variations de position de l'interface d'après la Fig. 5.23.

5.4.4 Bilan sur l'instabilité

Une étude expérimentale détaillée des variations latérale de v_x dans un écoulement de micelles révèle la présence d'une instabilité, notamment visible par des ondulations de l'interface entre les deux bandes. Cette instabilité se développe le long du courant, l'interface étant stable près de l'entrée du canal et se déstabilisant depuis les parois latérales jusqu'à envahir l'intégralité de la largeur z pour des positions x suffisamment élevées. La longueur d'onde et l'amplitude de cette instabilité augmentent avec le gradient de pression imposé G le long du canal. Il y a un excellent accord en terme de longueurs d'ondes avec l'analyse linéaire et non-linéaire du modèle Johnson-Segalman diffusif, et un accord qualitatif pour l'amplitude.

5.5 Conclusion et perspectives

Nous avons développé un système de vélocimétrie adapté à l'exploration spatiale de profils de vitesses dans micro-canaux. Ce système permet de cartographier des vitesses sur toute l'étendue du microcanal avec une résolution optimisée dans la direction de la largeur z (ou direction du gradient de vorticité). De plus la technologie de colles photo-réticulable (NOA) que nous avons décrite au Chapitre 2 et utilisée ici, à l'instar des expériences des Chapitres 2 et 3, nous assure un parfait contrôle géométrique associé à une résistance en pression assurant une déformation de la géométrie invisible à l'échelle de nos mesures, malgré la viscosité élevée de la solution étudiée.

L'exploration détaillée de profils de vitesses dans une solution de micelles géantes en canal droit microfluidique nous a permis de découvrir deux nouveaux effets, pour lesquels a été effectuée une comparaison avec un modèle constitutif phénoménologique (DJS) présentant essentiellement la caractéristique de shear-banding, c'est-à-dire d'une relation non-monotone entre contrainte et déformation.

Tout d'abord nous avons caractérisé un effet de confinement amplifié qui est vraisemblablement lié à l'inhomogénéité des écoulements au niveau des parois. Cet effet est parfaitement capturé par le modèle et semble robuste aux détails rhéologiques, dans la mesure où il existe un plateau de contrainte de taille définie dans la courbe d'écoulement. Nous avons donné des perspectives quant à l'extension de cet effet à tout liquide présentant une relation très non-linéaire entre contrainte et déformation dans une géométrie présentant des inhomogénéités de contrainte, ou pour des liquides plus simples avec des conditions aux limites inhomogènes, comme un glissement non-uniforme.

L'étude de cet effet de confinement nous a permis de caractériser l'état de base de l'écoulement de shear-banding, observé en entrée de canal, avant déstabilisation de l'interface. Celle-ci intervient de manière tout à fait similaire à ce qui a pu être mesuré en géométrie de Couette en terme d'échelle de temps et de longueur d'onde renormalisée par la hauteur. Le modèle DJS et l'expérience montrent tous deux l'existence d'une telle instabilité dans un écoulement planaire, l'absence de courbure limitant l'importance du scénario visco-élastique de type Taylor-Couette, ce qui montre l'importance de la présence l'interface dans ce phénomène.

Si l'accord entre expérience et théorie est très satisfaisant du point de vue des caractéristiques de l'ondulation d'interface, des questions majeures restent en suspens. L'interaction entre le mode observé dans la largeur du canal et celui dans la direction de l'écoulement, prédit par le calcul comme étant nécessairement présent, est inconnue. La problématique est similaire à la situation dans l'écoulement de Couette et la résolution du problème nécessite à la fois une étude expérimentale plus détaillée dans la direction de l'écoulement et une simulation de l'écoulement tridimensionnel total. Il serait également indispensalbe d'avoir une connaissance des structures de recirculation, notamment savoir si elles sont confinées à la phase hautement cisaillée ou bien si elles envahissent l'intégralité du canal. Dans ce sens, une étude mieux résolue temporellement permettrait de clarifier la nature du motif de vitesses latérales évoqué dans la partie 5.4.3. De tels progrès permettraient de savoir s'il est nécessaire de prendre en compte plus fidèlement la structure de la bande hautement cisaillée, notamment en termes de propriétés visco-élastiques, ce qui encouragerait à employer d'autres modèles constitutifs tels Giesekus ou Rolie-Poly. L'ensemble de ces études pourraient clarifier plus définitivement les rôles particuliers de la courbure et de l'interface.

Il serait intéressant de perséverer dans l'étude de cette instabilité en micro-canal, notamment en variant la hauteur, puisqu'elle joue à la fois un rôle en tant que paramêtre de contrôle et dans la détermination de la longueur d'onde (5.2.2). Enfin, si la comparaison avec un modèle phénoménologique simple de shear-banding nous assure une forme de généricité des comportements observés, il serait bon de s'intéresser aux phénomènes d'effet de confinement et d'instabilité interfaciale dans d'autres systèmes modèles présentant du shear-banding.

Conclusion

La microfluidique associée à des caractérisations optiques des écoulements nous a permis d'obtenir des informations nouvelles sur des questions actuelles de fluides complexes, en lien avec l'utilisation de polymères et de micelles géantes dans les procédés de récupération assistée du pétrole. Nous avons en particulier bénéficié du contrôle géométrique, de la miniaturisation et des mesures locales pour aborder les questions d'écoulements à hauts taux de déformations dans le cas de la dégradation de polymères et de la rhéologie de la phase hors équilibre de micelles géantes, ainsi que des problèmes de structuration spatiale de fluides à bandes de cisaillement.

Partant d'une innovation technologique de microfabrication avec des colles photo-réticulables résistant aux pressions élevées, nous avons pu développer de nouveaux dispositifs de mesures, les appliquer à des fluides d'intérêt et obtenir des informations fondamentales sur leur comportement en écoulement, laissant cependant de nombreuses interrogations ouvertes.

En guise de conclusion, nous synthétisons ci-dessous les apports réalisés et les perspectives associées chapitre par chapitre. Nous terminons par une ouverture focalisée sur un nouveau problème ouvert lié à l'utilisation de fluides complexes dans les applications de récupération assistée du pétrole, à l'image des motivations industrielles de notre travail.

Ainsi, le premier pas ayant permis la réalisation de tous les dispositifs de ce travail est la technique de fabrication en colles photo-réticulables. Outre ses propriétés optiques, sa résolution et sa rapidité de fabrication, nous avons utilisé ses capacités de résistance en pression pour aborder les fluides visqueux et les taux de déformations élevés.

Cette technologie très versatile se prête à de nombreuses autres applications dans le domaine de la chimie (résistance aux solvants organiques) ou la biologie (fabrication en phase aqueuse), et a permis par ailleurs l'implantation de géométries microfluidiques en tant que micromodèles pour l'étude des milieux poreux dans le cadre de notre collaboration avec le site de recherche de Lacq de Total Petrochemicals. Les voies d'amélioration de cette technologie que sont la réduction vers des échelles submicrométriques et le traitement de surface par la chimie thiol sont en cours d'exploration au laboratoire MMN.

Le premier dispositif de mesure que nous avons réalisé est un laboratoire sur puce intégrant une zone imposant des taux de déformations très élevés aux fluides et une mesure consécutive de viscosité. Ce dispositif a nécessité un design spécifique découplant débit et pression entre les deux étapes évoquées, incompatibles en raison de variations extrêmes

des conditions d'écoulement. Une fois cette difficulté franchie, nous avons réduit le volume et le temps de mesure de plus d'un ordre de grandeur, ce qui nous a permis d'acquérir des données sur la dégradation en constriction de solutions de polymères en faisant varier de nombreux paramètres. Dans l'idéal, ce dispositif peut constituer un nouvel outil de formulation de solutions pour l'injection de fluides complexes en milieu poreux.

Nous avons étudié l'accroissement de la dégradation de solutions de PEO avec l'augmentation de masse et de concentration. Nous avons ensuite effectué des mesures liées à la formulation potentielle de PolyAcrylamides pour les applications de récupération du pétrole, montrant que la diminution de la salinité du solvant et la sulfonation des chaînes augmente leur résistance. Enfin nous avons évalué l'influence de la géométrie de dégradation, indiquant que la brutalité de l'entrée d'une constriction et sa longueur contribuent toutes deux à augmenter significativement le taux de dégradation.

Etant donné la complexité du problème, de nombreuses voies restent à explorer, notamment pour comprendre le lien entre la géométrie imposée, les recirculations viscoélastiques et la dégradation. Ce dispositif se prêterait d'ailleurs à l'étude d'autres problèmes de transformations irréversibles (émulsions) ou lentement réversibles (phase micellaires rhéo-épaississantes, polymères téléchéliques) de fluides complexes.

Nous avons ensuite repris le concept de rhéométrie par vélocimétrie locale en capillaire en étendant le domaine de taux de déformations accessibles. Cette extension a nécessité la conception d'un système optique permettant d'accéder à des temps de mesure courts. Nous avons alors pu caractériser la phase hors équilibre de solutions semi-diluées de micelles géantes, et ce pour la première fois sur plus d'une décade de taux de déformations, démontrant son caractère hautement rhéo-fluidifiant. Nous avons pour cela bénéficié du confinement et de la géométrie simple et planaire du canal pour limiter l'influence d'instabilités visco-élastiques. Indépendamment nous avons mesuré le glissement à la paroi pour ces mêmes solutions et détecté la présence d'instabilités de faible amplitude se développant le long de l'écoulement, qui sont l'objet du Chapitre 5.

Ce type de rhéomètre reste relativement simple et versatile, ayant pour qualités essentielles l'indépendance de la caractérisation de la rhéologie, du glissement et des instabilités. Des questions particulièrement intéressantes à aborder dans la continuité de ce travail sont la dépendance entre conditions aux limites et la présence éventuelle d'effets non-locaux. Par ailleurs, cette géométrie permettrait de tester l'hyposthèse de shear-banding dans les solutions de polymères parfaitement monodisperses, supprimant des artefacts possibles d'expériences à l'heure actuelle discutées.

Enfin, nous avons développé un système de cartogaphie 3D de vitesses en microcanal, suffisamment résolu et efficace pour aborder l'étude de la structuration de l'écoulement en bandes de cisaillement de solutions de micelles géantes. Nous avons tout d'abord constaté l'existence d'un effet de confinement amplifié, lié à l'interaction entre de petites variations de la contrainte et une réponse très non-linéaire du fluide. Nous avons ensuite révélé l'existence d'une instabilité d'interface dans une géométrie planaire, ce qui, envisagé dans le cadre de modèles théoriques de fluides à bandes, conforte le rôle des discontinuités à

l'interface entre les bandes dans ces phénomènes dynamiques.

Il reste malgré tout des points à appronfondir pour envisager le rôle particulier de l'interface et des propriétés de volume de la phase hors équilibre dans la dynamique de ces systèmes. En particulier améliorer la résolution temporelle et spatiale dans la direction de l'écoulement devrait permettre d'établir plus précisément la structure des recirculations liées à l'instabilité. Modifier le confinement, paramètre de contrôle de l'instabilité, permettrait également de confronter l'évolution expérimentale des modes instables avec les prédictions de différents modèles.

L'effet de confinement amplifié montre qu'on peut s'attendre à des écoulements particulièrement contre-intuitifs lorsqu'on combine une géométrie telle qu'un poreux, générant un champ de contrainte inhomogène et complexe, avec un fluide ayant une réponse très non-linéaire comme les solutions de micelles géantes que nous avons étudié, ou encore des fluides à seuil. Ces interrogations s'étendent dans le cas de fluides avec des conditions de glissement ou de rhéologie aux parois inhomogènes. L'effet de nucléation que nous avons mis en valeur dans le canal droit est déterminé et reproductible, mais il se peut que de tels systèmes, susceptibles d'amplifier de petites variations de contrainte, présentent des comportements instables et des solutions multiples dans des géométries branchées par exemple.

Les structures secondaires, recirculations et instabilités sont également une source potentielle de couplages très non-linéaires en débit et en pression dans une géométrie connectée, pouvant donner lieu à des chemins préférentiels inattendus et des variations spatio-temporelles du motif d'écoulement.

Le couplage entre fluides complexes et géométries hétérogènes, qui est une problématique d'intérêt fort pour la récupération assistée du pétrole, promet de révéler nombre de phénomènes spectaculaires.

Annexe A

Compléments de fabrication en colles photoréticulables.

Cette annexe est consécutive au Chapitre 2 sur la technologie microfluidique et appuie certains aspects pratiques qui, certes relèvent de l'astuce, mais facilitent l'appropriation de cette technologie. Nous utilisons uniquement la colle de Norland Optique NOA81 dans ces projets de fluides complexes car un recuit final à 150°C pendant 30 min apporte un collage tenant typiquement les 30 bars, sauf brisure de la lamelle de verre.

Avant le moulage de la colle, il s'agit de réaliser un moule en PDMS du motif appelé le timbre. En général, on part du moule en SU-8 sur wafer de silicium, sur lequel on coule un négatif en PDMS, qu'on utilise lui-même comme moule pour refaire un positif en PDMS, le timbre. Cette procédure assure la parfaite planéité de la surface de NOA moulée sur laquelle est amenée la surface finale de fermeture, puisque la surface en question est l'image de la surface de silicimum à travers les différents moulages, et non l'image d'une résine étalée par spin-coating parfois irrégulière (Fig. A.1).

Le moulage du PDMS sur lui-même est possible moyennant un traitement de surface. Le PDMS réticulé exposé à un plama à oxygène à 300 mTorr pendant 30 s ne réticulera pas avec du PDMS liquide versé dessus. Cependant il faudra veiller à ne pas excéder 45 min

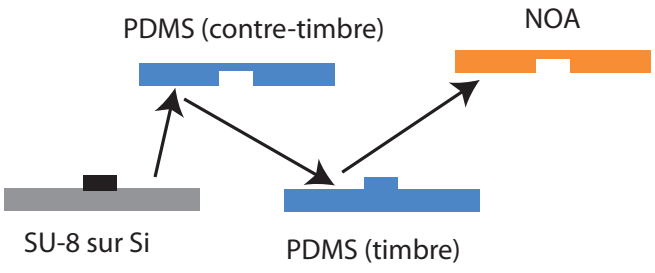


FIGURE A.1 – Moulages successifs SU-8 + wafer / PDMS / PDMS / NOA. La surface adhésive de la NOA est ainsi l'image de la surface de silicium du wafer.

de cuisson à 72°C du PDMS liquide sur le moule de PDMS réticulé. Cette procédure est suffisante en présence de motifs simples et tels que la largeure des canaux soit supérieure à 50 microns. Dans le cas de motifs comportant beaucoup d'angles ou de petite largeur, on pourra silaniser le PDMS en phase gazeuse juste après le plasma en disposant une goutte de silane à quelques centimètres du moule en PDMS dans un environnement fermé et dépourvu d'humidité. Après rinçage à l'isopropanol, ce traitement est définitif, mais mal effectué, peut facilement amener à créer des reliefs parasites irréversibles dès la moindre déformation ou au contact de corps étranger avec la surface.

Une fois le timbre de PDMS obtenu, apporter le timbre sur une goutte de colle photoréticulable liquide peut amener à capturer de nombreuses bulles d'air. Mettre le PDMS sous vide moyen (300 mTorr) pendant 5 min ou sous vide primaire pendant 2 h, résulte en l'absoption dans la matrice de PDMS de bulles typiques de 1 mm de diamètre en quelques minutes.

On peut s'intéresser à modifier les propriétés de surfaces de la NOA. Le traitement au plasma la rend hydrophile, hydrophilie conservée en l'absence de recuit à haute température et si le circuit est conservé au contact de l'eau. Comme dans le cas du PDMS, il faut envisager de greffer des chaînes hydrophiles en surface pour obtenir cette propriété de mouillage de manière robuste.

Annexe B

Caractérisation du PEO

Sont données ici des informations sur la rhéologie du poly(ethylen oxide) (PEO préféré en anglais) ou polyoxyethylene (POE) acheté chez Sigma-Aldrich, que nous avons mesurées ou qui proviennent de la litérature. Ces informations ont un intérêt particulier dans le cadre du Chapitre 3 de cette thèse et notamment de l'étude de la dégradation du PEO.

Il est bon de savoir que la seule donnée indiquée par le fabricant dans le cas de Sigma - Aldrich est une masse moyenne nominale, c'est-à-dire qu'essentiellement, la viscosité à taux de déformation nul respecte la prédiction théorique de $\eta_0 \propto M^3 c^{15/4}$ indiquée dans la partie 1.3.2 à partir d'une masse de référence. Ceci implique que les chaînes ne sont pas nécessairement monodisperses, comme nous allons le mesurer, et les très grandes masses peuvent souffrir de branchements. Ces polymères peuvent donc être appropriés pour des études utilisant les propriétés macroscopiques des solutions, mais se prêterons difficilement à des interprétations microscopiques modèles. Pour atteindre un meilleur niveau de caractérisation, il est bon de s'adresser à d'autres fournisseurs (Polymer Source par exemple).

Rhéologie de solutions de PEO

Nous avons effectué des mesures de rhéologie non-linéaire au rhéomètre Anton Paar MCR 501 pour des solutions de PEO de différentes masses et concentrations (Fig. B.1). Un fit grâce au modèle de Cross :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\tau\dot{\gamma})^n} \tag{B.1}$$

permet d'obtenir les temps de relaxations τ pour ces solutions indiqués dans la Table B et les viscosités à taux de déformation nul η_0, complétées par des mesures au rhéomètre Low Shear 30 pour les solutions les moins visqueuses, exprimées en $mPa.s$ (Table B).

Pour évaluation, on peut tracer les variations des temps de relaxation (Fig. B.2) et η_0 (Fig. B.3) avec la concentration ou la masse, ce qui permet d'évaluer l'adéquation avec les scalings $\eta_0 \propto M^3 c^{15/4}$ et $\tau \propto M^3 c^{3/2}$.

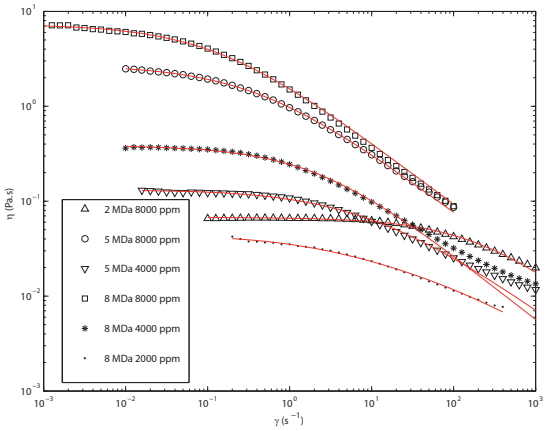


FIGURE B.1 – Viscosité non-linéaire de solutions de PEO de différentes tailles et concentrations. Le tracé rouge représente le fit selon le modèle de Cross pour chaque solution.

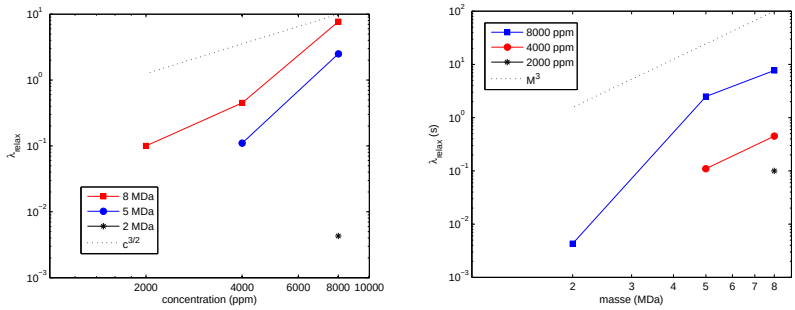


FIGURE B.2 – Temps de relaxation de solutions de PEO obtenus à partir d'un fit de la viscosité non-linéaire par un modèle de Cross, en fonction de la concentration et de la masse.

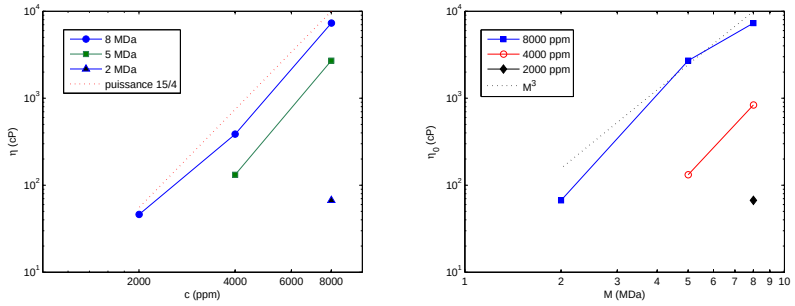


FIGURE B.3 – Viscosité à taux de déformation nul η_0 pour solutions de PEO en fonction de la concentration et de la masse.

polymère	8000 ppm	4000 ppm	2000 ppm
8 MDa	7.7 s	0.45 s	0.1 s
5 MDa	2.5 s	0.11 s	
2 MDa	0.043 s		

TABLE B.1 – Temps de relaxation de solutions de PEO en fonction leur masse et leur concentration, obtenu à partir d'un modèle de Cross appliqué aux courbes de la Fig. B.1.

polymère	8000 ppm	4000 ppm	2000 ppm	1000 ppm	500 ppm
8 MDa	7311	386	46	9.7	4.7
5 MDa	2709	132	19	9.3	
2 MDa	67	15	3.8		
1 MDa	20.5	6.1			
0.6 MDa	3				

TABLE B.2 – Viscosité η_0 en mPa.s de solutions de PEO en fonction leur masse et leur concentration, mesurée en rhéomètre de Couette Paar MCR501 ou Low Shear 30.

Concentration d'enchevêtrement

Ainsi qu'indiqué au paragraphe 1.3.1, il existe une concentration $c^\star$ à partir de laquelle les chaînes sont enchevêtrées. Outre le calcul théorique proposé, une des signatures de cette transition est le passage d'une viscosité linéaire dépendant linéairement de c en-dessous de $c^\star$ et en $c^{15/4}$ au-dessus. En fait cette transition est progressive, si bien que le $c^\star$ du calcul théorique donne le moment à partir duquel on quitte l'évolution linéaire de la viscosité avec c, et le $c^\star$ d'enchevêtrement proprement dit marque le démarrage du régime suivant.

Dans le cas de nos solutions Sigma-Aldrich, la transition se fait progressivement sur une décade de concentrations. Les valeurs de $c^\star$ ont pu être déterminées sur des solutions identiques dans d'autres articles de la litérature [138, 139], qui se regroupent bien selon la loi théorique en $c^\star \propto M^{4/5}$ (Fig. B.4). A l'aide de ces valeurs, on peut ramener nos courbes de η_0 en fonction de la concentration sur une courbe maîtresse en renormalisant c par $c^\star$ (Fig. B.5), s'extrapolant raisonnablement à $\eta_0 = 2mPa.s$ comme donné par une règle du pouce à $c^\star$ indiquée dans une note du paragraphe 1.3.2.

Polydispersité

Des mesures de chromatographie (GPC) sur les échantillons de PEO Sigma-Aldrich de $0.6\,MDa$ ((Fig. B.6)) et $1\,MDa$ indiquent des indices de polydispersité respectifs M_w/M_n de 2 et 1.8, en accord avec les valeurs reportées par [139].

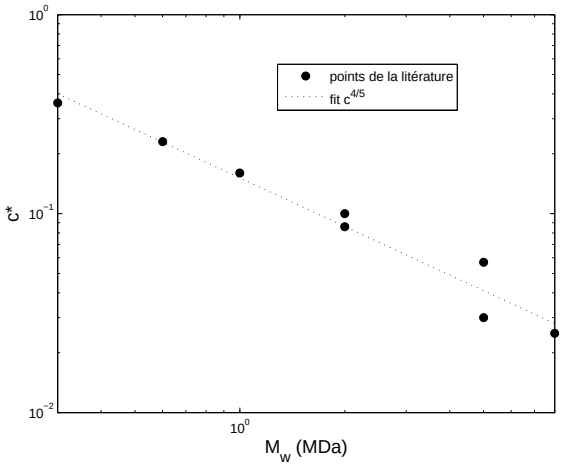


FIGURE B.4 – Valeurs de $c^\star$ en fonction de la masse pour des PEO, extraites des références [138, 139].

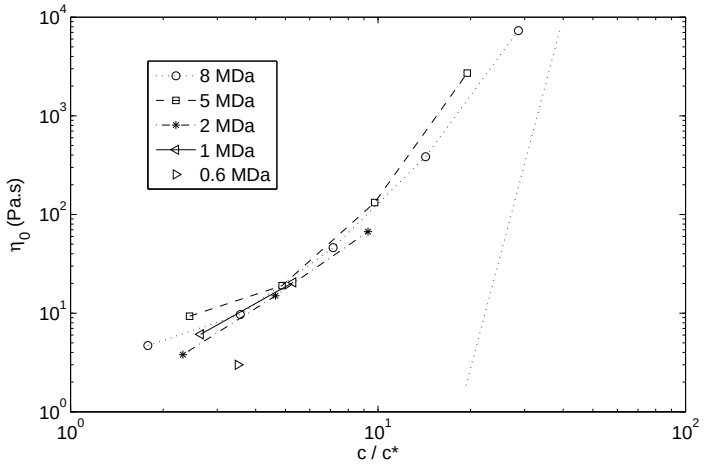


FIGURE B.5 – η_0 pour des solutions de différentes tailles moyenne en fonction de la concentration renormalisée par les valeurs de $c^\star$ déduites de la Fig. **??**.

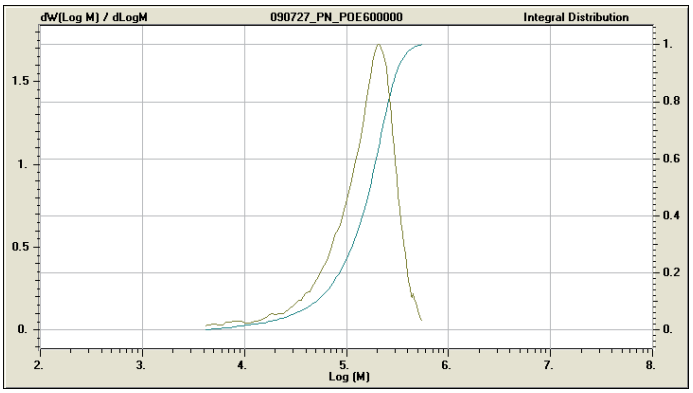


FIGURE B.6 – GPC effectuée sur un échantillon de PEO de masse moyenne 0.6 MDa de Sigma-Aldrich indiquant un indice de polydispersité de 2.

Données microscopiques

Ici sont récapitulées à titre indicatif un certain nombre de données sur les chaînes de PEO qui ont pu être récoltées dans la litérature.

Ainsi la force d'une liaison $C-O$ évaluée d'après les expériences de cassures de polymères [81] est de $2.30 \pm 0.22\, nN$.

Un monomère $CH_2 - 0 - CH_2$ lié à un autre représente $n_0 = 3$ liaisons atomiques, chacune d'une longueur de l'ordre de $l_0 = 1.54\, \mathring{A}$ (longueur d'une liaison $C-C$) et a une masse d'environ $M_0 = 45\, Da$. Pour une chaîne de masse M_w, le nombre de monomères dans une chaîne est $n = n_0 M_w / M_0$ et sa longueur totale étendue L est de l'ordre de $L = 0.82 n l_0$ [3]. Ainsi L pour un polymère typique de $1\, MDa$ utilisé dans nos expériences est de $8.5\, \mu m$.

Le rayon d'une pelote semble varier comme $R_g \propto M_w^{\nu}$ avec $\nu = 0.55$ dans l'eau et les mélanges eau/glycérol à température ambiante [139]. On reporte ici une valeur de rayon de gyration de la litérature : $R_g = 10.4\, nm$ pour $M_w = 10^5\, Da$ [140].

Enfin, la formation possible d'aggrégats dans les solutions aqueuses de PEO est discutée extensivement dans la litérature [140].

Annexe C

Recirculations à l'entrée d'une constriction.

Cette annexe est liée au Chapitre 3 sur la dégradation des polymères en écoulement et fait plus particulièrement echo à l'article 34 et à la partie 3.6 consacrée à la géométrie de l'écoulement, qui comme nous le voyons ici plus en détail, est perturbée par les structurations du fluide lui-même.

Introduction

La visco-élasticité est à l'origine de nombreuses structures secondaires, notamment en présence de courbure et d'élongation, et ces deux ingrédients sont présents à l'entrée d'une constriction [25, 58]. Des recirculations vont se développer, dont la structure va dépendre des propriétés de la solution, de la géométrie et du nombre de Weissenberg. Il est étonnant de remarquer que des recirculations inertielles sont déclenchées en sortie de constriction à $Re > 10$, alors que les recirculations visco-élastiques ont lieu en entrée tandis que le champ de vitesse est stabilisé en sortie.

Ce type de structure a été étudié assez extensivement dans la littérature des écoulements non-newtoniens, sans donner lieu à une compréhension claire du phénomène. En effet la morphologie des structures est sensible à de nombreux paramètres [40]. Dans le cas de constrictions planaires qui nous concerne, à un certain Weissenberg des rouleaux apparaissent symétriquement de part et d'autre des angles entrants de la constrictions, rouleaux dont le diamètre augmente progressivement avec Wi. Puis apparaît une instabilité oscillante d'alternance régulière de rouleaux asymétriques, puis une même alternance intermittente. Au final les motifs deviennent très instationnaires et chaotiques. L'extension des zones de recirculation augmente avec le Wi [58] et peut dépasser la taille de l'ensemble du micro-système.

Ces recirculations sont un obstacle au contrôle de la géométrie de l'écoulement. Nous avons donc évalué si le changement de géométrie pouvait affecter le seuil et la morphologie des rouleaux. Il s'agit d'une première approche exploratoire étant donné la complexité du problème.

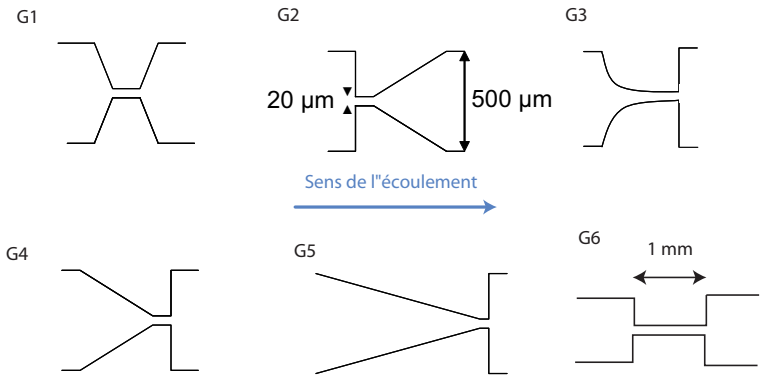


FIGURE C.1 – Géométrie de constrictions planaires de hauteur $h = 60\mu m$.

Résultats

Les motifs de recirculations ont été observés dans différentes géométries de constrictions avec des formes plus ou moins progressives représentées (Fig. C.1), durant l'écoulement de solutions aqueuses semi-diluées de PEO 5 MDa de différentes concentrations. Les motifs en constriction planaire avec une géométrie d'entrée orthogonale sont similaires à ceux reportés dans un cas très similaire [58]. Le fluide, ensemencé de traceurs fluorescents, est piloté en débit dans la constriction. L'observation est réalisée à un grossissement 10X sous binoculaire et éclairage à fluorescence. Une fois le régime stationnaire atteint, on identifie la forme du champ de vitesse. Ce champ de vitesse est instationnaire ou non.

Les morphologies typiques d'écoulement en augmentant le débit sont dans l'ordre :

- l'apparition de petits rouleaux transitoires ("lip vortices") sur les parois latérales juste en amont de la constriction (Fig. C.2b) ;
- des rouleaux stables, symétriques ou non, dont le diamètre typique augmente (Fig. C.2d)
- le diamètre des rouleaux devient instationnaire et intermittent.

En rendant la forme entrante de plus en plus progressive, on peut repousser le seuil d'apparition de l'instabilité de quasiment un ordre de grandeur (Fig. C.3). On remarque dès à présent que le seuil d'apparition des rouleaux est parfois différent du seuil de disparition. Le seuil d'apparition décroît avec la concentration (Fig. C.4), ce qui doit être lié à l'augmentation du temps de relaxation de la solution, donc l'augmentation du nombre de Weissenberg à débit donné.

On mesure le diamètre des rouleaux lorsqu'on augmente progressivement le débit. Ce diamètre augmente avec le débit et la morphologie de l'augmentation est liée à la forme de la constriction (Fig. C.5). L'augmentation de concentration ramène l'augmentation du diamètre des rouleaux à de plus bas débit, conformément à l'augmentation du nombre de Weissenberg. Enfin, nous avons déjà remarqué une différence entre le seuil d'apparition et de disparition des rouleaux. Plus en détail, en mesurant le diamètre des rouleaux dans des cycles de montée et descente en débit, on note une hystérésis (Fig. C.6). Ceci tend à indiquer un caractère sous-critique de l'instabilité 5.1.1.

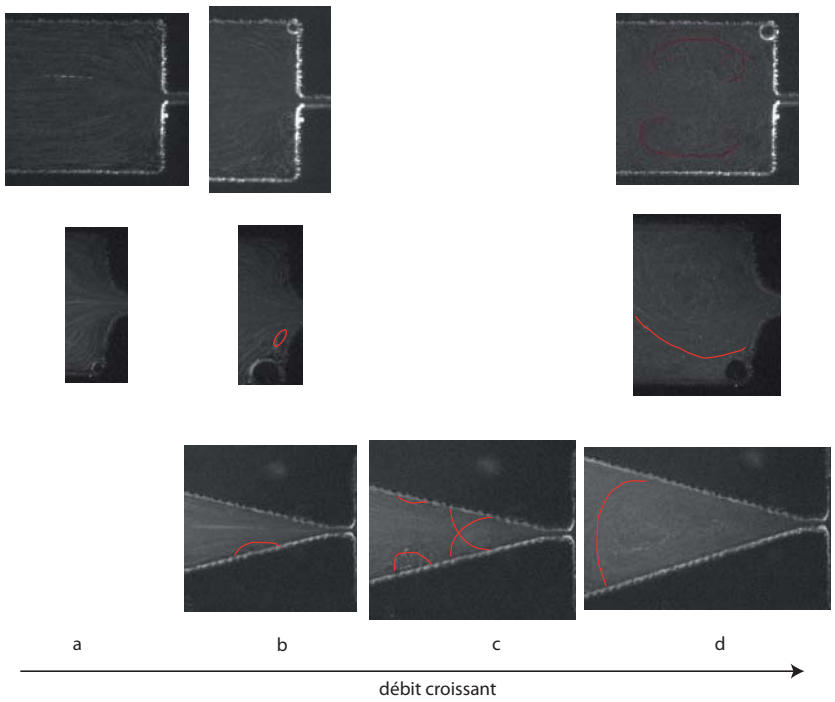


FIGURE C.2 – Morphologies de recirculations en amont de différentes constrictions pour du PEO 5 MDa 1000 ppm : (a) régime laminaire ; (b) "lip vortex" ou rouleau intermittent accroché à la paroi ; (c)parfois plusieurs localisations instationnaires des "lip vorticies" ; (d) rouleau permanent. Le régime instationnaire à plus haut débit n'est pas représenté.

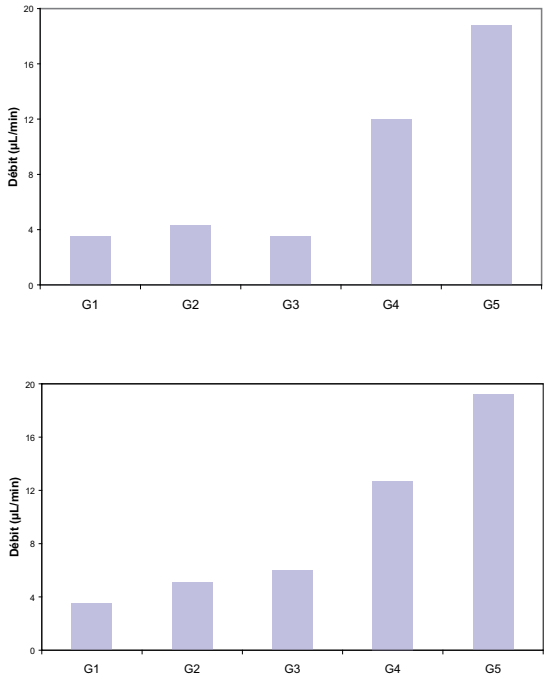


FIGURE C.3 – Seuils d'apparition(en haut) et de disparition (en bas) des rouleaux stables (correspondant à Fig. C.2d) avec du PEO 5 MDa 1000 ppm.

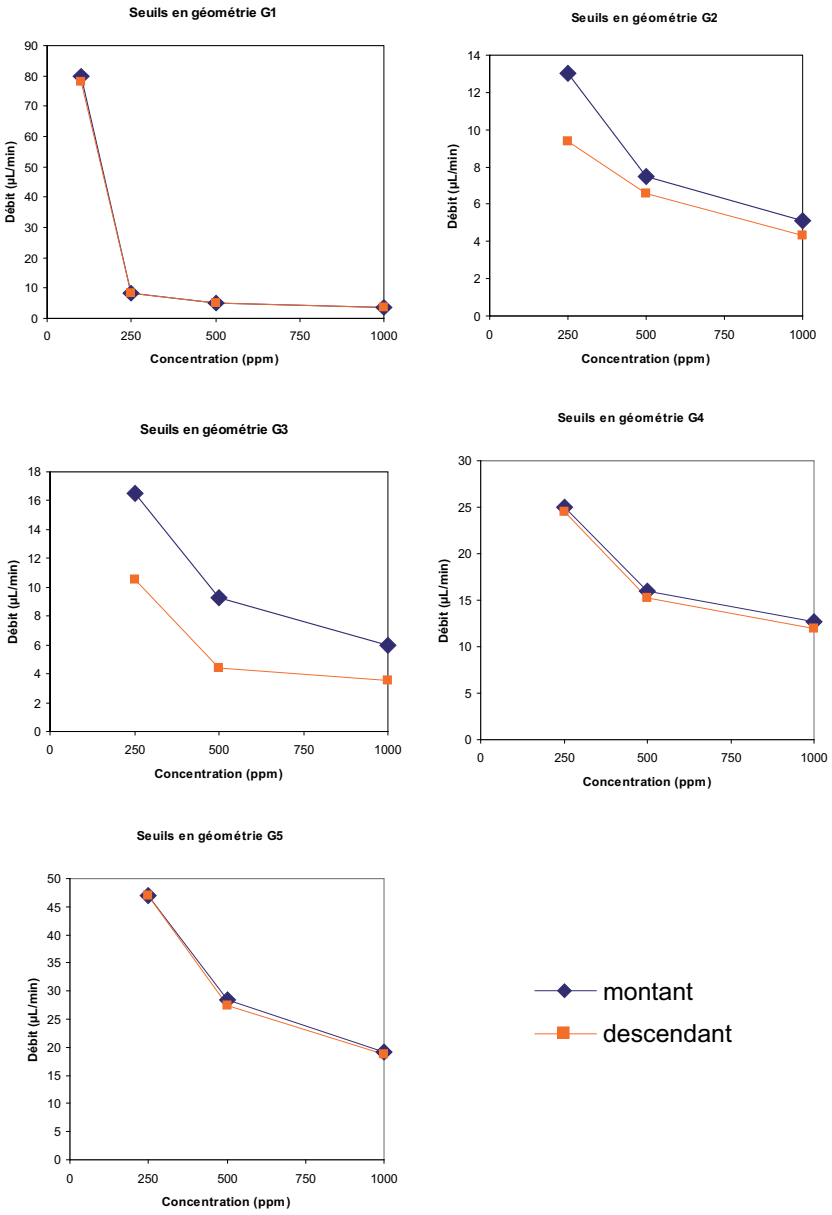


FIGURE C.4 – Seuils d'apparition(en haut) et de disparition (en bas) des rouleaux stables (correspondant à Fig. C.2d) avec du PEO 5 MDa à différentes concentrations.

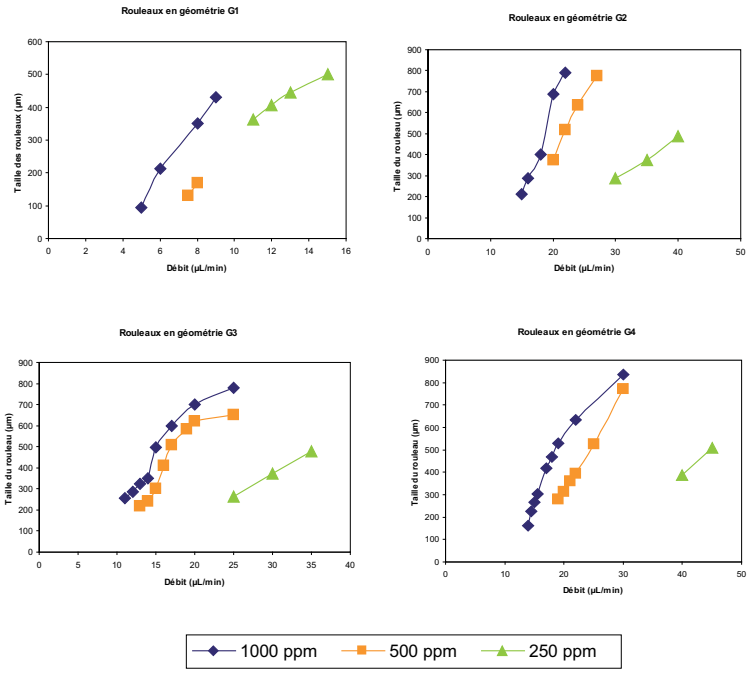


FIGURE C.5 – Diamètre mesuré de rouleaux stables à l'entrée d'une constriction en fonction du débit, pour plusieurs géométries et concentration de PEO 5 MDa.

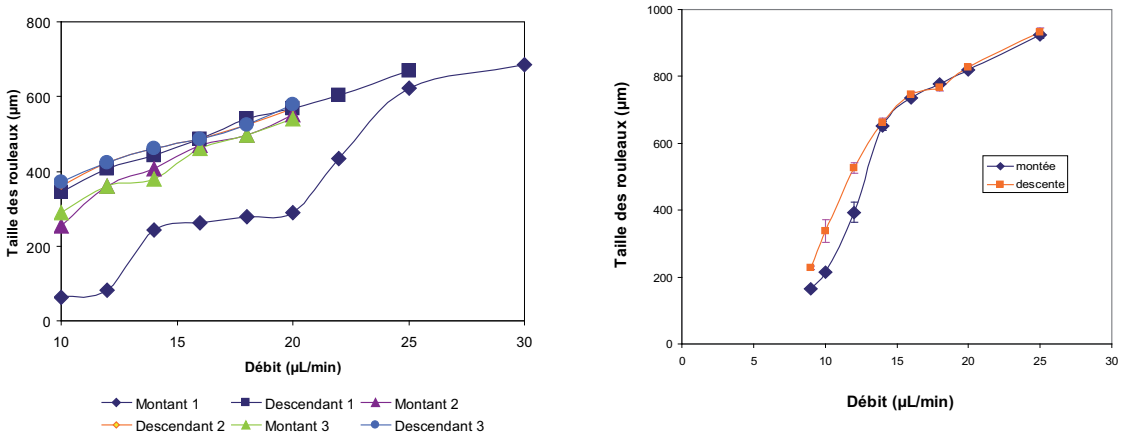


FIGURE C.6 – Diamètre mesuré de rouleaux stables à l'entrée d'une constriction G2 en fonction du débit pour du PEO 5 MDa 1000 ppm lors de cycle successifs de montée et de descente sans retrouver l'état laminaire (exploration de la branche sous-critique après déclenchement en haut), et valeur moyenne en retrouvant l'état laminaire (exploration de l'hystérésis.

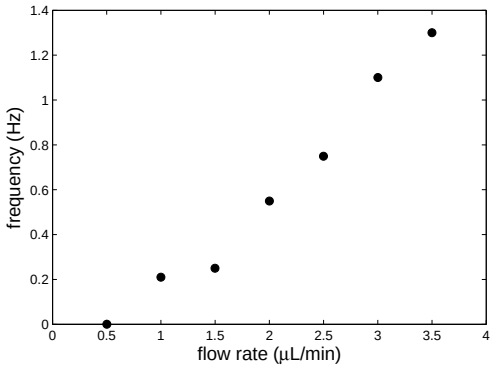


FIGURE C.7 – Fréquence d'oscillation entre deux rouleaux à l'entrée de la géométrie G6 pour une solution de PEO 5MDa 1000 ppm.

Enfin, pour illustrer l'instationnarité des rouleaux, dans la géométrie G6, on observe une oscillation de fréquence bien déterminée (Fig. C.7) entre les rouleaux de part et d'autre de la constriction : le diamètre d'un rouleau diminue jusqu'à sa disparition alors que l'autre rouleau atteint un diamètre maximal, puis le phénomène s'inverse.

L'ensemble de l'étude devrait être interprété en terme de nombre de Weissenberg. L'hystérésis de la taille des rouleaux entre la montée et la descente en débit, les différentes morphologies obtenues dans chaque géométrie et l'analyse temporelle du motif instationnaire constituent pour le moment de nouvelles informations, intéressantes à approfondir dans ce type d'étude.

Pour ce qui est du lien avec l'étude de l'influence de la géométrie sur la cassure, deux conclusions semblent importantes. Premièrement, il est possible que le couloir créé par les recirculations en amont de la constriction contribuent, si ce n'est à la cassure des chaînes, au moins à leur dépliement. Le deuxième point, étant donné les observations réalisées jusqu'à présent, est que ces recirculations créent une zone de confinement plus élevé, stationnaire ou non, qui impose au fluide des taux de déformation comparables à ceux imposés dans la constriction. Ainsi on peut parler de taux de déformation nominal imposé par la géométrie globale en considérant celui imposé à l'intérieur de la constriction.

Cependant, pour réellement comprendre le sort d'une chaîne en régime semi-dilué à travers une constriction, il reste à faire une étude réellement quantitative de la morphologie des recirculations et de leur influence sur le dépliement d'une chaîne (l'observation de molécule unique étant bien sûr la caractérisation la plus complète), notamment aux Weissenberg très élevés (10^{3-4})nécessaires à la cassure des chaînes.

Bibliographie

[1] L. Petit E. Guyon, J.P. Hulin. *Hydrodynamique physique*. CNRS Editions, 2001.

[2] J.-L. Grossiord P. Coussot. *Comprendre la rhéologie*. EDP Sciences, 2002.

[3] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1998.

[4] C. Ancey P. Coussot. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Sciences, 1999.

[5] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. Wiley-Interscience, 1998.

[6] A. N. Morozov and W. van Saarloos. Subcritical finite-amplitude solutions for plane couette flow of viscoelastic fluids. *Physical Review Letters*, 95(2) :024501, July 2005.

[7] D. V. Boger. Highly elastic constant-viscosity fluid. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 3(1) :87–91, 1977.

[8] Pierre giles De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.

[9] Edwards S.F. Doi M. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1988.

[10] G. Jannink J. des Cloizeaux. *Les polymères en solutions : leur modélisation et leur structure*. Edp Sciences, 1995.

[11] Paul J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.

[12] S. F. Edwards. Statistical mechanics of polymerized material. *Proceedings Of The Physical Society Of London*, 92(575P) :9–&, 1967.

[13] P. G. DeGennes. Reptation of a polymer chain in presence of fixed obstacles. *Journal Of Chemical Physics*, 55(2) :572–&, 1971.

[14] Fox TG Berry GC. The viscosity of polymers and their concentrated solutions. *Advanced Polymer Science*, 5 :261, 1968.

[15] W. W. Graessley. Some phenomenological consequences of the doi-edwards theory of viscoelasticity. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 18(1) :27–34, 1980.

[16] S. T. Milner and T. C. B. McLeish. Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers. *Physical Review Letters*, 81(3) :725–728, July 1998.

[17] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, and A. E. Likhtman. Microscopic theory of convective constraint release. *Journal Of Rheology*, 45(2) :539–563, March 2001.

[18] J. M. Adams and P. D. Olmsted. Nonmonotonic models are not necessary to obtain shear banding phenomena in entangled polymer solutions. *Physical Review Letters*, 102(6) :067801, February 2009.

[19] S. Ravindranath, S. Q. Wang, M. Ofechnowicz, and R. P. Quirk. Banding in simple steady shear of entangled polymer solutions. *Macromolecules*, 41(7) :2663–2670, April 2008.

[20] R. G. Larson, E. S. G. Shaqfeh, and S. J. Muller. A purely elastic instability in taylor-couette flow. *Journal Of Fluid Mechanics*, 218 :573–600, September 1990.

[21] A. Groisman and V. Steinberg. Elastic turbulence in a polymer solution flow. *Nature*, 405(6782) :53–55, May 2000.

[22] P. G. De Gennes. Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity-gradients. *Journal Of Chemical Physics*, 60(12) :5030–5042, 1974.

[23] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu. Single polymer dynamics in an elongational flow. *Science*, 276(5321) :2016–2021, June 1997.

[24] G. H. McKinley and T. Sridhar. Filament-stretching rheometry of complex fluids. *Annual Review Of Fluid Mechanics*, 34 :375–415, 2002.

[25] A. Mongruel and M. Cloitre. Extensional flow of semidilute suspensions of rod-like particles through an orifice. *Physics Of Fluids*, 7(11) :2546–2552, November 1995.

[26] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press Inc, 1992.

[27] O. Diat, D. Roux, and F. Nallet. Effect of shear on a lyotropic lamellar phase. *Journal De Physique Ii*, 3(9) :1427–1452, September 1993.

[28] J. B. Salmon, S. Manneville, and A. Colin. Shear banding in a lyotropic lamellar phase. i. time-averaged velocity profiles. *Physical Review E*, 68(5) :051503, November 2003.

[29] M. E. Cates. Reptation of living polymers - dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20(9) :2289–2296, September 1987.

[30] M. E. Cates and S. M. Fielding. Rheology of giant micelles. *Advances In Physics*, 55(7-8) :799–879, November 2006.

[31] M. E. Cates. Nonlinear viscoelasticity of wormlike micelles (and other reversibly breakable polymers). *Journal Of Physical Chemistry*, 94(1) :371–375, January 1990.

[32] H. Rehage and H. Hoffman. Viscoelastic surfactant solutions - model systems for rheological research. *Molecular Physics*, 74(5) :933–973, December 1991.

[33] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi, and E. Cappelaere. Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a ctab solution. *Colloid And Polymer Science*, 273(4) :346–351, April 1995.

[34] M. M. Britton and P. T. Callaghan. Shear banding instability in wormlike micellar solutions. *European Physical Journal B*, 7(2) :237–249, January 1999.

[35] N. A. Spenley, M. E. Cates, and T. C. B. McLeish. Nonlinear rheology of wormlike micelles. *Physical Review Letters*, 71(6) :939–942, August 1993.

[36] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Physical Review Letters*, 94(5) :056102, February 2005.

[37] 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, March 1995.

[38] F. Brochard and P. G. De Gennes. Shear-dependent slippage at a polymer solid interface. *Langmuir*, 8(12) :3033–3037, December 1992.

[39] P. D. Olmsted. Perspectives on shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 47(3) :283–300, April 2008.

[40] J. P. Rothstein and G. H. McKinley. The axisymmetric contraction-expansion : the role of extensional rheology on vortex growth dynamics and the enhanced pressure drop. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 98(1) :33–63, March 2001.

[41] J. K. G. Dhont, M. P. Lettinga, Z. Dogic, T. A. J. Lenstra, H. Wang, S. Rathgeber, P. Carletto, L. Willner, H. Frielinghaus, and P. Lindner. Shear-banding and microstructure of colloids in shear flow. *Faraday Discussions*, 123 :157–172, 2003.

[42] C. Y. D. Lu, P. D. Olmsted, and R. C. Ball. Effects of nonlocal stress on the determination of shear banding flow. *Physical Review Letters*, 84(4) :642–645, January 2000.

[43] C. Masselon, J. B. Salmon, and A. Colin. Nonlocal effects in flows of wormlike micellar solutions. *Physical Review Letters*, 100(3) :038301, January 2008.

[44] J. Goyon, A. Colin, G. Ovarlez, A. Ajdari, and L. Bocquet. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(7200) :84–87, July 2008.

[45] B. Zheng, L. S. Roach, and R. F. Ismagilov. Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets. *Journal Of The American Chemical Society*, 125(37) :11170–11171, September 2003.

[46] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews Of Modern Physics*, 77(3) :977–1026, July 2005.

[47] J. B. Salmon, C. Dubrocq, P. Tabeling, S. Charier, D. Alcor, L. Jullien, and F. Ferrage. An approach to extract rate constants from reaction - diffusion dynamics in a microchannel. *Analytical Chemistry*, 77(11) :3417–3424, June 2005.

[48] D. E. Smith, H. P. Babcock, and S. Chu. Single-polymer dynamics in steady shear flow. *Science*, 283(5408) :1724–1727, March 1999.

[49] S. Manneville, P. Cluzel, J. L. Viovy, D. Chatenay, and F. Caron. Evidence for the universal scaling behaviour of a freely relaxing dna molecule. *Europhysics Letters*, 36(6) :413–418, November 1996.

[50] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu. Direct observation of tube-like motion of a single polymer-chain. *Science*, 264(5160) :819–822, May 1994.

[51] K. Kang, L. J. Lee, and K. W. Koelling. High shear microfluidics and its application in rheological measurement. *Experiments In Fluids*, 38(2) :222–232, February 2005.

[52] J. Lee and A. Tripathi. Intrinsic viscosity of polymers and biopolymers measured by microchip. *Analytical Chemistry*, 77(22) :7137–7147, November 2005.

[53] G. Degre, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre, and A. Ajdari. Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels. *Applied Physics Letters*, 89(2) :024104, July 2006.

[54] A. Groisman and S. R. Quake. A microfluidic rectifier : Anisotropic flow resistance at low reynolds numbers. *Physical Review Letters*, 92(9) :094501, March 2004.

[55] P. Guillot, P. Panizza, J. B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C. H. Bruneau, and T. Colin. Viscosimeter on a microfluidic chip. *Langmuir*, 22(14) :6438–6445, July 2006.

[56] J. A. Pathak and S. D. Hudson. Rheo-optics of equilibrium polymer solutions : Wormlike micelles in elongational flow in a microfluidic cross-slot. *Macromolecules*, 39(25) :8782–8792, December 2006.

[57] C. J. Pipe and G. H. McKinley. Microfluidic rheometry. *Mechanics Research Communications*, 36(1) :110–120, January 2009.

[58] L. E. Rodd, J. J. Cooper-White, D. V. Boger, and G. H. McKinley. Role of the elasticity number in the entry flow of dilute polymer solutions in micro-fabricated contraction geometries. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 143(2-3) :170–191, May 2007.

[59] P. E. Arratia, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Polymeric filament thinning and breakup in microchannels. *Physical Review E*, 77(3) :036309, March 2008.

[60] R. J. Poole, M. A. Alves, and P. J. Oliveira. Purely elastic flow asymmetries. *Physical Review Letters*, 99(16) :164503, October 2007.

[61] J. A. Pathak, D. Ross, and K. B. Migler. Elastic flow instability, curved streamlines, and mixing in microfluidic flows. *Physics Of Fluids*, 16(11) :4028–4034, November 2004.

[62] A. Groisman, M. Enzelberger, and S. R. Quake. Microfluidic memory and control devices. *Science*, 300(5621) :955–958, May 2003.

[63] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21(1) :27–40, January 2000.

[64] S. Quake. Biological large scale integration. *Molecular & Cellular Proteomics*, 5(10) :1428, October 2006.

[65] M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, and S. R. Quake. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288(5463) :113–116, April 2000.

[66] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75(23) :6544–6554, December 2003.

[67] D. Bartolo, G. Degre, P. Nghe, and V. Studer. Microfluidic stickers. *Lab On A Chip*, 8(2) :274–279, 2008.

[68] D. Dendukuri, K. Tsoi, T. A. Hatton, and P. S. Doyle. Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics. *Langmuir*, 21(6) :2113–2116, March 2005.

[69] M. Morel, D. Bartolo, J. C. Galas, M. Dahan, and V. Studer. Microfluidic stickers for cell- and tissue-based assays in microchannels. *Lab On A Chip*, 9(7) :1011–1013, 2009.

[70] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, and T. Roper. Thiol-enes : Chemistry of the past with promise for the future. *Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 42(21) :5301–5338, November 2004.

[71] R. Combescot, T. Dombre, V. Hakim, Y. Pomeau, and A. Pumir. Shape selection of saffman-taylor fingers. *Physical Review Letters*, 56(19) :2036–2039, May 1986.

[72] Bestul AB. Energy requirements of mechanical shear degradation in concentrated polymer solutions. *Journal of chemical physics*, 32 :350, 1960.

[73] Zimm BH Harrington RE. Degradation of polymers by controlled hydrodynamic shear. *Journal of physical chemistry*, 69 :161, 1965.

[74] M. Ballauff and B. A. Wolf. Degradation of chain molecules .2. thermodynamically induced shear degradation of dissolved polystyrene. *Macromolecules*, 17(2) :209–216, 1984.

[75] J. A. Odell, A. Keller, and Y. Rabin. Flow-induced scission of isolated macromolecules. *Journal Of Chemical Physics*, 88(6) :4022–4028, March 1988.

[76] J. A. Odell, A. J. Muller, K. A. Narh, and A. Keller. Degradation of polymer-solutions in extensional flows. *Macromolecules*, 23(12) :3092–3103, June 1990.

[77] M. T. Islam, S. A. Vanapalli, and M. J. Solomon. Inertial effects on polymer chain scission in planar elongational cross-slot flow. *Macromolecules*, 37(3) :1023–1030, February 2004.

[78] Carrington S Muller AJ, Odelle JA. Degradation of semidilute polymer solutions in elongational flows. *Polymer*, 33 :12, 1992.

[79] C. C. Hsieh, S. J. Park, and R. G. Larson. Brownian dynamics modeling of flow-induced birefringence and chain scission in dilute polymer solutions in a planar cross-slot flow. *Macromolecules*, 38(4) :1456–1468, February 2005.

[80] L. Xue, U. S. Agarwal, and P. J. Lemstra. Shear degradation resistance of star polymers during elongational flow. *Macromolecules*, 38(21) :8825–8832, October 2005.

[81] S. A. Vanapalli, S. L. Ceccio, and M. J. Solomon. Universal scaling for polymer chain scission in turbulence. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 103(45) :16660–16665, November 2006.

[82] T. Q. Nguyen and H. H. Kausch. Chain scission in transient extensional flow kinetics and molecular-weight dependence. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 30(2-3) :125–140, November 1988.

[83] T. Q. Nguyen and H. H. Kausch. Effects of solvent viscosity on polystyrene degradation in transient elongational flow. *Macromolecules*, 23(24) :5137–5145, November 1990.

[84] J. D. Clay and K. W. Koelling. Molecular degradation of concentrated polystyrene solutions in a fast transient extensional flow. *Polymer Engineering And Science*, 37(5) :789–800, May 1997.

[85] B. A. Buchholz, J. M. Zahn, M. Kenward, G. W. Slater, and A. E. Barron. Flow-induced chain scission as a physical route to narrowly distributed, high molar mass polymers. *Polymer*, 45(4) :1223–1234, February 2004.

[86] K. D. Knudsen, J. G. H. Cifre, and J. G. delaTorre. Conformation and fracture of polystyrene chains in extensional flow studied by numerical simulation. *Macromolecules*, 29(10) :3603–3610, May 1996.

[87] Muller G. Noik C., Delaplace P. Physico-chemical characteristics of polyacrylamide solutions after mechanical degradation through a porous medium. *SPE journal*, 28954 :93, 1995.

[88] Maerker J.M. Shear degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *SPE journal*, August :311, 1975.

[89] J. A. Odell and S. J. Haward. Viscosity enhancement in non-newtonian flow of dilute aqueous polymer solutions through crystallographic and random porous media. *Rheologica Acta*, 45(6) :853–863, August 2006.

[90] H. J. Choi, S. T. Lim, P. Y. Lai, and C. K. Chan. Turbulent drag reduction and degradation of dna. *Physical Review Letters*, 89(8) :088302, August 2002.

[91] T. T. Perkins, S. R. Quake, D. E. Smith, and S. Chu. Relaxation of a single dna molecule observed by optical microscopy. *Science*, 264(5160) :822–826, May 1994.

[92] P. Tapadia and S. Q. Wang. Direct visualization of continuous simple shear in non-newtonian polymeric fluids. *Physical Review Letters*, 96(1) :016001, January 2006.

[93] D. C. Roux, J. F. Berret, G. Porte, E. Peuvreldisier, and P. Lindner. Shear-induced orientations and textures of nematic wormlike micelles. *Macromolecules*, 28(5) :1681–1687, February 1995.

[94] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, and D. Whittlestone. The rheology of solutions of associating polymers - comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal Of Rheology*, 37(4) :695–726, July 1993.

[95] I. Cohen, T. G. Mason, and D. A. Weitz. Shear-induced configurations of confined colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 93(4) :046001, July 2004.

[96] E. Eiser, F. Molino, G. Porte, and O. Diat. Nonhomogeneous textures and banded flow in a soft cubic phase under shear. *Physical Review E*, 61(6) :6759–6764, June 2000.

[97] W. M. Holmes, P. T. Callaghan, D. Vlassopoulos, and J. Roovers. Shear banding phenomena in ultrasoft colloidal glasses. *Journal Of Rheology*, 48(5) :1085–1102, September 2004.

[98] P. T. Mather, A. Romo-Uribe, C. D. Han, and S. S. Kim. Rheo-optical evidence of a flow-induced isotropic-nematic transition in a thermotropic liquid-crystalline polymer. *Macromolecules*, 30(25) :7977–7989, December 1997.

[99] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, and D. Roux. Flow behavior and shear-induced transition near an isotropic-nematic transition in equilibrium polymers. *Langmuir*, 10(3) :955–961, March 1994.

[100] J. F. Berret, D. C. Roux, G. Porte, and P. Lindner. Shear-induced isotropic-to-nematic phase-transition in equilibrium polymers. *Europhysics Letters*, 25(7) :521–526, March 1994.

[101] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, and P. Lindner. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system : Evidence of a shear-induced phase transition. *Physical Review E*, 56(2) :1869–1878, August 1997.

[102] E. Fischer and P. T. Callaghan. Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles. *Physical Review E*, 64(1) :011501, July 2001.

[103] M. E. Cates and S. T. Milner. Role of shear in the isotropic-to-lamellar transition. *Physical Review Letters*, 62(16) :1856–1859, April 1989.

[104] J. Castillo-Tejas, J. F. J. Alvarado, G. Gonzalez-Alatorre, G. Luna-Barcenas, I. C. Sanchez, R. Macias-Salinas, and O. Manero. Nonequilibrium molecular dynamics of the rheological and structural properties of linear and branched molecules. simple shear and poiseuille flows ; instabilities and slip. *Journal Of Chemical Physics*, 123(5) :054907, August 2005.

[105] J. I. Escalante, E. R. Macias, F. Bautista, J. H. Perez-Lopez, J. F. A. Soltero, J. E. Puig, and O. Manero. Shear-banded flow and transient rheology of cationic wormlike micellar solutions. *Langmuir*, 19(17) :6620–6626, August 2003.

[106] G. Porte, J. F. Berret, and J. L. Harden. Inhomogeneous flows of complex fluids : Mechanical instability versus non-equilibrium phase transition. *Journal De Physique Ii*, 7(3) :459–472, March 1997.

[107] Yerushal.J, S. Katz, and R. Shinnar. Stability of steady shear flows of some viscoelastic fluids. *Chemical Engineering Science*, 25(12) :1891–&, 1970.

[108] F. Bautista, J. F. A. Soltero, E. R. Macias, J. E. Puig, and O. Manero. Irreversible thermodynamics approach and modeling of shear-banding flow of wormlike micelles. *Journal Of Physical Chemistry B*, 106(50) :13018–13026, December 2002.

[109] P. T. Callaghan, M. E. Cates, C. J. Rofe, and J. B. A. F. Smeulders. A study of the "spurt effect" in wormlike micelles using nuclear magnetic resonance microscopy. *Journal De Physique Ii*, 6(3) :375–393, March 1996.

[110] Y. T. Hu and A. Lips. Kinetics and mechanism of shear banding in an entangled micellar solution. *Journal Of Rheology*, 49(5) :1001–1027, September 2005.

[111] S. Manneville, L. Becu, and A. Colin. High-frequency ultrasonic speckle velocimetry in sheared complex fluids. *European Physical Journal-Applied Physics*, 28(3) :361–373, December 2004.

[112] J. B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Physical Review Letters*, 90(22) :228303, June 2003.

[113] O. Radulescu, P. D. Olmsted, and C. Y. D. Lu. Shear banding in reaction-diffusion models. *Rheologica Acta*, 38(6) :606–613, December 1999.

[114] O. Radulescu, P. D. Olmsted, J. P. Decruppe, S. Lerouge, J. F. Berret, and G. Porte. Time scales in shear banding of wormlike micelles. *Europhysics Letters*, 62(2) :230–236, April 2003.

[115] J. B. Salmon, A. Colin, and D. Roux. Dynamical behavior of a complex fluid near an out-of-equilibrium transition : Approaching simple rheological chaos. *Physical Review E*, 66(3) :031505, September 2002.

[116] S. Lerouge, M. Argentina, and J. P. Decruppe. Interface instability in shear-banding flow. *Physical Review Letters*, 96(8) :088301, March 2006.

[117] S. M. Fielding. Linear instability of planar shear banded flow. *Physical Review Letters*, 95(13) :134501, September 2005.

[118] E. Cappelaere and R. Cressely. Shear banding structure in viscoelastic micellar solutions. *Colloid And Polymer Science*, 275(5) :407–418, May 1997.

[119] S. Lerouge, M. A. Fardin, M. Argentina, G. Gregoire, and O. Cardoso. Interface dynamics in shear-banding flow of giant micelles. *Soft Matter*, 4(9) :1808–1819, 2008.

[120] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J. M. Benoit, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Physical Review Letters*, 97(15) :156104, October 2006.

[121] M. E. Cates, D. A. Head, and A. Ajdari. Rheological chaos in a scalar shear-thickening model. *Physical Review E*, 66(2) :025202, August 2002.

[122] Manneville Paul. *Instabilités, chaos et turbulence*. Ecole Polytechnique, 2004.

[123] R. Bandyopadhyay, G. Basappa, and A. K. Sood. Observation of chaotic dynamics in dilute sheared aqueous solutions of ctat. *Physical Review Letters*, 84(9) :2022–2025, February 2000.

[124] R. Bandyopadhyay and A. K. Sood. Chaotic dynamics in shear-thickening surfactant solutions. *Europhysics Letters*, 56(3) :447–453, November 2001.

[125] Salmon J.B. *Ecoulement d'une phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétrie locale*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2003.

[126] W. M. Holmes, M. R. Lopez-Gonzalez, and P. T. Callaghan. Fluctuations in shear-banded flow seen by nmr velocimetry. *Europhysics Letters*, 64(2) :274–280, October 2003.

[127] M. R. Lopez-Gonzalez, W. M. Holmes, P. T. Callaghan, and P. J. Photinos. Shear banding fluctuations and nematic order in wormlike micelles. *Physical Review Letters*, 93(26) :268302, December 2004.

[128] E. K. Wheeler, P. Fischer, and G. G. Fuller. Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 75(2-3) :193–208, March 1998.

[129] Y. T. Hu, P. Boltenhagen, E. Matthys, and D. J. Pine. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. ii. slip, fracture, and stability of the shear-induced phase. *Journal Of Rheology*, 42(5) :1209–1226, September 1998.

[130] L. Becu, D. Anache, S. Manneville, and A. Colin. Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles. *Physical Review E*, 76(1) :011503, July 2007.

[131] S. M. Fielding. Vorticity structuring and velocity rolls triggered by gradient shear bands. *Physical Review E*, 76(1) :016311, July 2007.

[132] S. M. Fielding and P. D. Olmsted. Nonlinear dynamics of an interface between shear bands. *Physical Review Letters*, 96(10) :104502, March 2006.

[133] M. A. Fardin, B. Lasne, O. Cardoso, G. Gregoire, M. Argentina, J. P. Decruppe, and S. Lerouge. Taylor-like vortices in shear-banding flow of giant micelles. *Physical Review Letters*, 103(2) :028302, July 2009.

[134] E. J. Hinch, O. J. Harris, and J. M. Rallison. The instability mechanism for 2 elastic liquids being coextruded. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(2-3) :311–324, July 1992.

[135] M. RENARDY and Y. RENARDY. Linear-stability of plane couette-flow of an upper convected maxwell fluid. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 22(1) :23–33, October 1986.

[136] M. W. Johnson and D. Segalman. Model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2(3) :255–270, 1977.

[137] A. M. Leshansky, A. Bransky, N. Korin, and U. Dinnar. Tunable nonlinear viscoelastic "focusing" in a microfluidic device. *Physical Review Letters*, 98(23) :234501, June 2007.

[138] L. E. Rodd, T. P. Scott, D. V. Boger, J. J. Cooper-White, and G. H. McKinley. The inertio-elastic planar entry flow of low-viscosity elastic fluids in micro-fabricated geometries. *Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 129(1) :1–22, August 2005.

[139] V. Tirtaatmadja, G. H. McKinley, and J. J. Cooper-White. Drop formation and breakup of low viscosity elastic fluids : Effects of molecular weight and concentration. *Physics Of Fluids*, 18(4) :043101, April 2006.

[140] D. L. Ho, B. Hammouda, and S. R. Kline. Clustering of poly(ethylene oxide) in water revisited. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 41(1) :135–138, January 2003.

Résumé

Des mesures optiques en microcanaux permettent d'obtenir de nouvelles informations sur différents fluides complexes, en lien avec des procédés de récupération assistée du pétrole. Nos expériences reposent sur une méthode de microfabrication innovante en colle photoréticulable résistante en pression.

Nous concevons un laboratoire sur puce pour l'étude de la dégradation des polymères sous écoulement. Intégrant une zone d'écoulement violent et un viscosimètre dans un même microsystème, nous caractérisons l'influence de la masse, de la concentration, de la chimie et de la géométrie.

Par ailleurs, un système de vélocimétrie en microcanal nous permet de caractériser la rhéologie d'une phase hors équilibre de solutions semi-diluées de micelles géantes sur plus d'une décade de taux de cisaillements, mesurant indépendamment le glissement. Par des cartographies tridimensionnelles de cet écoulement, nous étudions ensuite l'apparition de structurations spécifiques à ces fluides à bandes de cisaillement : un effet de confinement amplifié et une instabilité d'interface, confrontés à un modèle théorique avec un accord quantitatif.

Mots Clés : rhéologie, microfluidique, fluides complexes, micelles géantes, polymères, shear-banding, instabilités, récupération assistée du pétrole.

Abstract

We develop optical measurements inside microchannels of varying geometries and perform new characterizations of different complex fluids of interest for enhanced oil recovery. Our work relies on a new pressure resistant microfabrication technique based on photocurable materials.

We design first a lab on a chip to study polymer degradation under flow. Integration of a zone of extreme flows and a viscosimeter helps us to get a lot of data on the role of mass, concentration, chemistry and flow geometry.

Thanks to local velocity measurements inside a microchannel, we are able to characterize the out of equilibrium phase of a semi-dilute wormlike micelles solution over more than one decade of shear rates and measure independently the slippage. Finally three dimensional imaging of the same flow reveals structures specific to shear-banding fluids : an amplified confinement effect and an interface instability. These observations compare to a theoretical model with good agreement.

Keywords : rheology, microfluidics, complex fluids, wormlike micelles, polymers, shear-banding, instabilities, enhanced oil recovery.